

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

DANIELA MAFFI RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PARA CAPTURA E  
UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Porto Alegre

2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PARA  
CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX  
POUR LA CAPTURE ET L'UTILISATION DU CO<sub>2</sub>**

**DANIELA MAFFI RODRIGUES**

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

**Porto Alegre**

**Janeiro, 2023**



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PARA  
CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX  
POUR LA CAPTURE ET L'UTILISATION DU CO<sub>2</sub>**

**DANIELA MAFFI RODRIGUES**

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. FRANÇOIS MARTIN

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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Janeiro, 2023**

## Ficha Catalográfica

R696s Rodrigues, Daniela Maffi

Síntese e caracterização de novos materiais para captura e utilização de CO<sub>2</sub> / Daniela Maffi Rodrigues. – 2023.

170 p.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

Coorientador: Prof. Dr. François Martin.

1. Líquidos Iônicos. 2. Xerogéis. 3. SSMMP. 4. Captura e Separação de CO<sub>2</sub>. 5. Utilização de CO<sub>2</sub>. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Martin, François. III. , . IV. 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

**ATA Nº 128**

Aos vinte e sete dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte e três, no Prédio 32, do Campus Universitário da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, realizou-se a 128ª sessão de defesa de tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. A candidata Daniela Maffi Rodrigues apresentou a tese, "Síntese e Caracterização de Novos Materiais para Captura e Utilização de CO<sub>2</sub>", sendo orientada na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft e orientada na l'Université Toulouse III-Paul Sabatier pelo Prof. Dr. François Martin, para obtenção de grau de Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais e Docteur in physico-chemistry of composite materials. A comissão esteve constituída pelos professores, Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft, que a presidiu, Dr. François Martin da l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, Dra. Cécile Quantin, UMR8148 GEOPS, da Université Paris Saclay, Dra. Jocelyne Brendlé, UMR CNRS, da Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Dra. Katia Bernardo Gusmão, do Instituto de Química, da UFRGS e Dr. Carlos Alexandre dos Santos, PGETEMA, da PUCRS. A comissão aprovou a candidata neste requisito parcial e último para obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Cotutela com dupla titulação, desde que as correções sugeridas pela banca examinadora sejam efetuadas no prazo de sessenta dias. Nada mais havendo a constar, eu, Sandra Mara Oliveira Einloft, na qualidade de presidente da comissão examinadora, lavrei a presente ata que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão de Avaliação.

*Sandra Einloft*

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA**

**DR. FRANÇOIS MARTIN - ORIENTADOR**

**BANCA EXAMINADORA**

*Cécile Quantin*

**DRA. CÉCILE QUANTIN - UMR 8148 GEOPS - UNIVERSITÉ PARIS SACLAY**

**DRA. JOCELYNE BRENDELÉ - UMR CNRS - INSTITUT DE SCIENCE DES MATÉRIAUX DE MULHOUSE**

*Katia Gusmão*  
**DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS**

*Carlos Alexandre dos Santos*  
**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900  
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

*“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar”  
(Paulo Freire)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família, principalmente a minha mãe, que sempre esteve ao meu lado me incentivando e me dando todo o suporte necessário para que eu pudesse concluir este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família, em especial a minha mãe. Sem o apoio e incentivo dela, eu nunca teria chegado até aqui.

Ao Albi, meu companheiro nos últimos anos desta jornada. Obrigada por me desconstruir e me por me transformar em uma pessoa melhor. Tudo isso foi essencial para que eu conseguisse chegar até o fim.

A minha amiga e colega de doutorado Bárbara. Sua presença e amizade foram essenciais para que eu pudesse passar por diversos momentos difíceis e de incerteza durante todo o doutorado (mesmo longe). Obrigada pela força, pelo apoio, pelo incentivo, pela troca de conhecimento e pelos momentos de descontração.

Ao meu amigo e colega de trabalho Henrique, pelos momentos de descontração, pela troca de conhecimento diária, pelo teu apoio e almoços no roxinho.

Aos meus colegas de trabalho Rafael, Ingrid, Evandro, Guilherme, Douglas, Leonardo e Murilo, pelo compartilhamento de conhecimento e pelos momentos de descontração.

A Luciane e ao Betinho do Almo, por toda disponibilidade e assistência prestada durante todos estes anos.

A Profa. Franciele, por todos os conselhos, ideias e observações/apontamentos realizados nos nossos trabalhos, eles sempre foram de estimável importância para o desenvolvimento do meu trabalho. Seu trabalho e dedicação a pesquisa, sempre me servirão de referência e grande inspiração.

Ao Christophe Le Roux, por ter me recepcionado em Toulouse e por ter me dado todo o suporte necessário para que eu pudesse desenvolver com sucesso meu trabalho no laboratório do GET e posteriormente, por continuar a me acompanhar na finalização do meu trabalho no Brasil.

A minha orientadora Sandra pelas oportunidades oferecidas (que foram essenciais para o meu desenvolvimento profissional e pessoal) e pela orientação fornecida. Obrigada por não seguir o estereótipo comum dados aos orientadores.

Agradeço também ao meu coorientador François Martin, por ter aceitado me orientar e me receber em Toulouse.



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>16</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	30
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
3.1. Aquecimento Global.....	31
<b>3.2. Tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) .....</b>	<b>37</b>
3.2.1. Captura de CO <sub>2</sub> .....	38
3.2.2. Processos de separação do CO <sub>2</sub> .....	41
<b>3.3. Tecnologia de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) .....</b>	<b>44</b>
3.3.1. Conversão do CO <sub>2</sub> em produtos químicos e combustíveis .....	45
3.3.2. Síntese de carbonatos cíclicos para fixação do CO <sub>2</sub> .....	48
<b>3.4. Líquidos Iônicos .....</b>	<b>52</b>
3.4.1. Líquidos iônicos suportados em materiais a base de sílica para captura e separação de CO <sub>2</sub> .....	53
3.4.2. Líquidos iônicos suportados como catalisadores para síntese de carbonatos cíclicos .....	57
<b>3.5. Aerogéis e Xerogéis de Sílica .....</b>	<b>60</b>
<b>3.6. Filossilicatos.....</b>	<b>62</b>

<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>68</b>
4.1. Xerogéis de Sílica Enxertados com LI como Catalisadores Heterogêneos	68
4.2. SSMMP para captura de CO <sub>2</sub> e separação de misturas CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> .....	68
4.3. Novas SSMMP Mg/Ni enxertadas com LIs para captura e conversão de CO <sub>2</sub>	68
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>69</b>
5.1. Xerogéis de Sílica Enxertados com LI como Catalisadores Heterogêneos	69
5.2. SSMMP para captura de CO <sub>2</sub> e separação de misturas CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> .....	81
5.1. Novas SSMMP Mg/Ni enxertadas com LIs para captura e conversão de CO <sub>2</sub>	93
<b>6. DISCUSSÃOES GERAIS .....</b>	<b>133</b>
<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>136</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>144</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>163</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>169</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Aumento na concentração dos GEE CO <sub>2</sub> (a), N <sub>2</sub> O (b) e CH <sub>4</sub> (c) na atmosfera entre os anos 1975 e 2022. (Adaptação de NOAA, 2022) .....	33
Figura 3.2 Gráfico do aumento da temperatura média da terra com o aumento da concentração do CO <sub>2</sub> na atmosfera do início da era industrial até o dia de hoje. (Adaptação de TRENBERTH, 2018) .....	35
Figura 3.3 Representação esquemática simplificada das CCS e CCUS. (adaptação de CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).....	38
Figura 3.4 Representação esquemática dos principais processos de captura de CO <sub>2</sub> . (Adaptado de CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015) .....	40
Figura 3.5 Produtos químicos formados utilizando CO <sub>2</sub> como reagente de partida. (Adaptação de ALPER, 2017) .....	46
Figura 3.6 Nível energético para reações com CO <sub>2</sub> como reagente de partida. (Adaptação de ALPER, 2017) .....	48
Figura 3.7 Representação da reação geral de ciclo adição do CO <sub>2</sub> em epóxidos.....	50
Figura 3.8 Rota catalítica geral de acoplamento do CO <sub>2</sub> em epóxidos. (Adaptação de COMEFORD, 2015) .....	51
Figura 3.9 Principais cátions e ânions utilizados para formação de LIs. (Adaptação de AZOV, 2018) .....	53
Figura 3.10 Visão lateral da estrutura de um filossilicato (2:1) (A), visão lateral da lamela de silicato tetraédrico (T) (B) e a visão superior de uma lamela [(Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>2-</sup> ] e o anel hexagonal formado pelos tetraedros de sílica (C). ..	64
Figura 3.11 Representação da estrutura do talco. (Adaptação de CLAVERIE, 2018) .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Capacidade da sorção/seletividade de alguns materiais a base de sílica com ou sem LIs suportados. ....	55
Tabela 3.2 Desempenho catalítico de catalisadores com LIs suportados.....	59
Tabela 6.1- Relação dos melhores resultados e principais indicadores de desempenho .....	133

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Classificação dos minerais silicatos de acordo com o arranjo do $\text{SiO}_4$ . (Adaptação de BADSHAH, 2011).....	63
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMO <sup>+</sup>	Cátion amônio
BMIM-Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIM-TF <sub>2</sub> N	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
CG	Cromatografia Gasosa
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês, Carbon Capture and Storage)
CCU	Captura e Utilização de Carbono (do inglês, Carbon Capture and Utilization)
DEA	Dietanolamina
DRX	Difração de Raio-X (do inglês, X-Ray Diffraction)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
EMIM-CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metil-imidazólio
EMIM-MSO <sub>3</sub>	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metil-imidazólio
EMIM-TF <sub>2</sub> N	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metil-imidazólio
GEE	Gases do Efeito Estufa
IMI <sup>+</sup>	Cátion imidazólio
Im(Me) <sup>+</sup>	Cátion 1-metil-imidazólio
Im(Bu) <sup>+</sup>	Cátion 1-butil-imidazólio
LI	Líquidos Iônicos
MBMIM-TF <sub>2</sub> N	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-2-metil-butil-imidazólio
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Etanolamina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN	Ressonância magnética nuclear
SSMMP	Partículas minerais sílico-metálicas sintéticas
TBAB	Brometo de tetra-n-butilamônio
TEA	Trietilamina
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric Analysis)

## RESUMO

MAFFI RODRIGUES, Daniela. **Síntese e caracterização de novos materiais para captura e utilização de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2023. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O uso das tecnologias que envolvem a captura, armazenamento e utilização de CO<sub>2</sub>, são apontadas como fundamentais para diminuir as concentrações do CO<sub>2</sub> na atmosfera. Entretanto, alguns desafios ainda precisam ser vencidos para o uso eficiente destas tecnologias, como por exemplo o desenvolvimento de novos materiais que envolvam baixo custo de produção e gasto energético, recicláveis e eficientes, para serem aplicados na etapa de captura/separação de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos eficientes na transformação química do CO<sub>2</sub>. Neste contexto, o presente trabalho traz a síntese e caracterização de xerogéis de sílica e de partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP), puras e enxertadas com LIs, aplicadas como adsorventes na captura e separação de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos nas reações de conversão de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos. Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, TGA, IV, RAMAN, BET, MEV e RMN. A seletividade dos sorventes sólidos e a seletividade das reações de ciclo adição foram analisadas por CG. Dos materiais sintetizados neste trabalho as amostras SSMMP-M1 (2,07 mmol<sub>CO2</sub>/g<sub>ads</sub>) e SSMMP-Ni50%-AMO Br (1,63 mmol<sub>CO2</sub>/g<sub>ads</sub>), apresentaram maior capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e as amostras SSMMP- 5%Im(nBu)-I (16,9) e SSMMP-Ni 50%-IMI Br (14,4) as melhores capacidade seletividade para o CO<sub>2</sub> em misturas de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Como catalisadores heterogêneos, os melhores rendimentos de carbonato cíclicos foram observados para as amostras SX- EMIM MSO<sub>3</sub> 4 e SSMMP-Ni 50% com rendimentos de carbonato de propileno de 91,4% e 90,4%, respectivamente. Para ambas as aplicações, as amostras apresentam excelente capacidade de reciclabilidade, sem perda de atividade catalítica e capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> por até 10 ciclos consecutivos.

Palavras-Chaves: Líquidos Iônicos, Xerogéis, SSMMP, Captura de CO<sub>2</sub>, Separação de CO<sub>2</sub>, Utilização de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

MAFFI RODRIGUES, Daniela. **Synthesis and characterization of new materials for CO<sub>2</sub> capture and utilization.** Porto Alegre. 2022. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The use of technologies that involve the CO<sub>2</sub> capture, storage and utilization, is pointed out as fundamental to reduce the concentrations of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. However, some challenges still need to be overcome for the efficient use of these technologies, such as the development of new materials that involve low production cost and energy expenditure, are recyclable and efficient in the CO<sub>2</sub> capture/separation step as well as heterogeneous catalysts in the chemical transformation of CO<sub>2</sub>. In this context, the present work brings the synthesis and characterization of silica xerogels and synthetic silica-metallic mineral particles (SSMMP), pristine and grafted with ILs. These new materials were tested as adsorbents in the CO<sub>2</sub> capture and separation and as heterogeneous catalysts in the reactions of CO<sub>2</sub> conversion into cyclic carbonates. The synthesized materials were characterized by XRD, TGA, FTIR, RAMAN, BET, SEM and NMR. The selectivity of solid sorbents and the selectivity of the cycloaddition reactions were analyzed by GC. SSMMP-M1 (2,07 mmolCO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub>) and SSMMP-Ni50%-AMO Br (1,63 mmolCO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub>), presented higher CO<sub>2</sub> sorption capacity and SSMMP-5%Im(nBu)-I (16,9) and SSMMP-Ni 50%-IMI Br (14,4) the best selectivity capacity for CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. As heterogeneous catalysts, the best yields of cyclic carbonate were observed for samples SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 and SSMMP-Ni 50% with yields of propylene carbonate of 91.4% and 90.4%, respectively. For both applications, the samples have excellent recyclability, without loss of catalytic activity and CO<sub>2</sub> sorption for up to 10 consecutive recycles.

Keywords: Ionic Liquids, Xerogels, SSMMP, CO<sub>2</sub> capture, CO<sub>2</sub> separation, CO<sub>2</sub> utilization.



## RÉSUMÉ

MAFFI RODRIGUES, Daniela. **Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux pour le capture et l'utilisation du CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2023. Thèse. Programme d'études supérieures en ingénierie et technologie des matériaux, UNIVERSITÉ PONTIFICALE CATÓLICA RIO GRANDE DO SUL.

Il est indéniable que le climat de la planète Terre subit divers changements, qui ont un impact négatif sur la vie et l'existence de tous les êtres vivants et les écosystèmes terrestres. Plus indéniables encore, ces changements sont dus aux actions humaines, provoquées principalement par la combustion des combustibles fossiles, pour la production d'énergie, et ceci de façon plus importante depuis le début de la révolution industrielle. L'utilisation des technologies de capture, stockage et d'utilisation du CO<sub>2</sub> (CCS et CCUS) est considérée comme essentielle pour réduire les concentrations de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Cependant, certains défis doivent encore être surmontés pour l'utilisation efficace de ces deux technologies, le développement de nouveaux matériaux qui impliquent des coûts de production et des dépenses énergétiques faibles, recyclables et efficaces, pour être appliqués à l'étape de capture/séparation du CO<sub>2</sub> et comme catalyseurs hétérogènes efficaces dans la transformation chimique du CO<sub>2</sub>.

L'application de liquides ioniques (LI) a déjà été largement étudiée à la fois comme solution de capture et de séparation du CO<sub>2</sub>, et comme catalyseurs homogènes dans la synthèse des carbonates cycliques. Les résultats indiquent que l'utilisation des LI pour les deux applications est prometteuse, mais leur viscosité élevée entraîne de faibles taux d'absorption de CO<sub>2</sub>. Pour une application comme catalyseurs, l'homogénéité du catalyseur avec les réactifs et le produit final de la réaction, se traduit par des dépenses énergétiques élevées pour la séparation catalytique produite et l'obtention d'un produit final de plus grande pureté. Une alternative intéressante pour résoudre ces problèmes est l'utilisation de ces LIs pris en charge, qui, en plus d'augmenter les taux d'absorption du CO<sub>2</sub> par les LIs et de faciliter la séparation entre catalyseurs produits, favorise encore l'économie dans la quantité d'utilisation de LI.

Les matériaux à base de silice comme support pour les LIs sont intéressants en raison de leur surface spécifique élevée, de leur stabilité thermique et chimique élevée. Ils sont faciles à régénérer et présentent une structure riche en groupes -SiOH, ce qui facilite l'insertion des LIs. Ainsi, nous rapportons dans ce travail la production de trois matériaux à base de silice, testés comme supports solides pour les LIs et testés dans la capture, la séparation et la transformation chimique du CO<sub>2</sub>.

Tout d'abord, la synthèse de xérogels de silice (SX) greffée avec différents LI à base d'imidazole (EMIM-CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, EMIM-MSO<sub>3</sub>, BMIM-Cl, mBMIM-TF<sub>2</sub>N, BMIM-TF<sub>2</sub>N et EMIM-TF<sub>2</sub>N) a été rapportée pour être utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans la synthèse de carbonate cyclique par des réactions de cycle d'addition de CO<sub>2</sub> dans les époxydes. Les tests ont montré que les xérogels greffés avec les LI EMIM-MSO<sub>3</sub> et BMIM-Cl présentaient de meilleures performances catalytiques lors des greffes à des concentrations optimales dans la matrice SX. La séparation facile entre les catalyseurs-produits et la possibilité de recyclabilité indiquent que ces matériaux ont un bon potentiel d'utilisation comme catalyseurs hétérogènes dans la transformation chimique du CO<sub>2</sub>.

Les talcs synthétiques et les particules minérales silico-métalliques synthétiques (SSMMP) pures et fonctionnalisées avec des LI à base d'imidazole ont été synthétisés afin d'être appliqués comme sorbant solide pour la capture et la séparation du CO<sub>2</sub>. Les tests de sorption de CO<sub>2</sub>, associés aux analyses XRD et BET, ont montré que les échantillons à structure amorphe (SSMMP-M1 et M2) et à surface spécifique plus grande ont une capacité plus élevée à capter le CO<sub>2</sub> à basse pression (1 bar de CO<sub>2</sub>) en raison de la plus grande quantité de groupes réactifs (-SiOH et -MgOH) sur leurs surfaces, en raison de la grande interaction de ces groupes avec le CO<sub>2</sub>. Pour la séparation du CO<sub>2</sub> en mélanges CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la présence de LIs dans la matrice SSMMP est cruciale, ce qui entraîne une augmentation de 124 % de la sélectivité de SSMMP 5 %-Im(Bu)-I par rapport à l'échantillon SSMMP-M1 pur. Les tests de sorption/désorption du CO<sub>2</sub> ont démontré le fort potentiel de recyclabilité de ces particules, qui s'est avérée stable pendant jusqu'à 10 cycles consécutifs de recyclabilité.

Enfin, des particules minérales silico métalliques synthétiques (SSMMP) ont été synthétisées en remplaçant totalement ou partiellement le Mg par le Ni (SSMMP-Ni 100 % et SSMMP-Ni 50 %). En outre, des échantillons contenant 20% de LI base

ammonium et d'imidazole a également été synthétisé (SSMMP-Ni 50%- LI). L'objectif de la synthèse des SSMMP-Ni X % et des SSMMP-Ni 50 %-LI était de les utiliser comme sorbants solides dans la capture et la séparation du CO<sub>2</sub> et comme catalyseurs hétérogènes dans la synthèse des carbonates cycliques par le cycle addition de CO<sub>2</sub> aux époxydes. Les tests utilisant des particules comme adsorbants solides indiquent que la présence de LIs dans la matrice des SSMMP-Ni 50% favorise la sorption de CO<sub>2</sub> par ces matériaux. Entre les cations et les anions testés, le cation ammonium et l'anion Br<sup>-</sup> (SSMMP-Ni 50%-AMO Br), ont montré de meilleures performances pour le capturer du CO<sub>2</sub>, tandis que dans la séparation du CO<sub>2</sub> en mélanges CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, les SSMMP-Ni 50% fonctionnalisées avec le LI composé par le cation imidazole et l'anion Br<sup>-</sup> (SSMMP-Ni 50%-IMI Br), ont obtenu de meilleurs résultats. Les tests de sorption / désorption du CO<sub>2</sub> soulignent la grande recyclabilité de ces matériaux sans perte de capacité de sorption, ni lixiviation des LIs. Dans l'application comme catalyseurs hétérogènes SSMMP-Ni X% et SSMMP-Ni 50% -LI, les résultats montrent que les LI n'ont pas été capables d'agir comme un agent nucléophile dans les réactions, provoquant une faible activité catalytique pour les SSMMP-Ni 50%-LI. Cependant, l'utilisation d'un agent nucléophile (cocatalyseur/TBAB) en conjonction avec les échantillons SSMMP-Ni X% entraîne une augmentation considérable du rendement du carbonate de propylène des réactions. La synthèse d'autres carbonates cycliques utilisant le catalyseur SSMMP-Ni 50%, a atteint des rendements compris entre 85% et 92,9%. L'échantillon SSMMP-Ni à 50 % a également montré une stabilité sans perte significative d'activité catalytique après 10 cycles réactionnels consécutifs.

Ainsi, l'objectif de la synthèse de ces matériaux à base de silice (purs ou fonctionnalisés avec des LIs) était le développement de matériaux produits à partir de méthodes simples, à faible coût et n'impliquant pas de dépenses énergétiques élevées, pour être utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans les synthèses de transformation chimique du CO<sub>2</sub> en carbonates cycliques et/ou dans la sorption et la séparation du CO<sub>2</sub> en mélanges CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. L'insertion des LIs dans les SX, SSMMP et SSMMP-Ni 50 % a été confirmée par les analyses structurales de FTIR, RAMAN, XRD et NMR (pour les SSMMP). Les tests de sorption et de sélectivité du CO<sub>2</sub> ont montré que les SSMMP, SSMMP-LI, SSMMP-Ni X% et SSMMP-Ni 50%- LI présentent non seulement une excellente capacité de sorption et de séparation du CO<sub>2</sub>, mais sont également des matériaux hautement recyclables sans perte de capacité de sorption

CO<sub>2</sub>. Les tests utilisant les SX-IL et SSMMP-Ni X% comme catalyseurs hétérogènes ont montré que les deux matériaux sont aptes à être utilisés comme catalyseurs, atteignant des conversions et une sélectivité élevées du carbonate cyclique. En outre, les SSMMP-Ni X% ont toujours présenté une excellente capacité de recyclabilité, sans perte significative d'activité catalytique pendant 10 cycles d'utilisation consécutifs.

Mots Clés: Liquides Ioniques, Xérogels, SSMMP, Capture du CO<sub>2</sub>, Séparation du CO<sub>2</sub>, Utilisation du CO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

A queima descontrolada de combustíveis fósseis desde o início da revolução industrial, principalmente para geração de energia, é apontada como principal responsável pelas mudanças climáticas que o planeta terra vem passando nas últimas décadas (IPCC, 2021). A queima destes combustíveis causa o aumento nas concentrações atmosféricas dos chamados gases do efeito estufa (GEE), provocando a intensificação do efeito estufa. O efeito estufa é um fenômeno natural e de extrema importância para a existência da vida na terra (Anderson et al., 2016; Tapia et al., 2018). No entanto, o acúmulo dos GEE na atmosfera terrestre, principalmente do gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), fez com que uma grande quantidade de energia em forma de calor se acumulasse na superfície da terra, provocando o aumento nas temperaturas médias do planeta. De acordo com o sexto relatório (AR6) divulgado pelo IPCC (2021), entre o período de 2011 a 2020, o aumento na temperatura média do planeta foi de 1,09°C em comparação ao período pré-industrial (1850-1990). Destes 1,09°C, é provável que 1,07°C seja em decorrência das atividades humanas e da destruição dos sumidouros naturais de CO<sub>2</sub> terrestres e oceânicos.

O aquecimento global já vem impactando de forma negativa a vida dos seres vivos e ecossistemas do planeta. Só em 2018 acredita-se que 315 casos de desastres naturais estariam ligados às mudanças climáticas. Aproximadamente 68,5 milhões de pessoas teriam sido afetadas por incêndios florestais, tempestades, inundações e secas. Os setores identificados como os mais vulneráveis a estes “eventos climáticos” foram os de alimentação, saúde, fornecimento de água, ecossistemas, moradia e infraestrutura humana (Fawzy et al., 2020). Além disso, nas últimas décadas o derretimento de geleiras, o aumento no nível dos oceanos, as mudanças de correntes marinhas, a intensificação na frequência de ondas de calor e chuvas torrenciais, tornou imperativa a busca por meios de mitigação dos GEE e dos impactos ambientais causados pelo acúmulo destes na atmosfera (ONU, 2020). Em decorrência disso, nos últimos 30 anos diversos acordos e tratados foram firmados por inúmeros países que se comprometeram a diminuir suas emissões de GEE, e de ajudar financeiramente os países em desenvolvimento, para que estes também pudessem atingir as metas

prometidas, sem prejudicar o seu desenvolvimento econômico (ONU, 2020; Timperley, 2021).

Em 2015, o acordo de Paris foi apresentado com o principal objetivo de limitar o aumento da temperatura média do planeta em no máximo 2°C até 2100, ou se possível não passar dos 1,5°C (Fawzy et al., 2020). Entretanto, os últimos estudos publicados apontam que mesmo no melhor dos cenários, é muito provável que a temperatura média do planeta chegará à 1,5°C entre os anos de 2021 e 2040, passando de 1,6°C até a metade do século 21 e poderá baixar para 1,4°C até 2100. Porém, para que este último cenário seja alcançado, grandes esforços precisão ser realizados ainda nesta década (IPCC, 2021).

Na busca de atingir emissões líquidas zero de carbono, para limitar o aumento da temperatura média em 1,5°C, o uso de fontes de energia renováveis e o aumento da eficiência energética, terão um papel decisivo. No entanto, os combustíveis fósseis ainda serão a principal fonte de geração de energia nas próximas décadas. Conseqüentemente a emissão do CO<sub>2</sub> ainda ocorrerá em grande escala, tornando necessário o uso de tecnologias que capturem este gás, antes que este seja liberado para atmosfera (Alper & Yuksel Orhan, 2017). Neste âmbito, a Captura e Armazenamento de Carbono (sigla do Inglês, CCS), é reconhecida como uma tecnologia promissora, e que pode ser uma aliada importante para diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> emitido e mudança para um sistema de baixo carbono (Younas et al., 2020). Alguns estudos apontaram que o uso da CCS, poderia contribuir para uma redução de até 14% nas emissões anuais do CO<sub>2</sub> (IEA, 2014). Assim, uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> puro estaria disponível em um primeiro momento para o armazenamento e num segundo, para a possibilidade de valorização do CO<sub>2</sub> capturado, por meio da sua transformação em combustíveis e/ou em produtos químicos de valor agregado. Tal possibilidade, torna atrativo o uso das tecnologias de Captura, Utilização e Armazenamento do Carbono (sigla do Inglês- CCUS). Esta, é considerada uma alternativa interessante a fim de se abater em parte os custos tecnológicos da etapa de captação do CO<sub>2</sub>, pela sua valorização (Meylan et al., 2015).

Embora, ambas as alternativas citadas acima, sejam atraentes e promissoras para redução na emissão do CO<sub>2</sub>, elas também trazem alguns desafios a serem superados. Na CCS, o principal foco de atenção dos pesquisadores tem sido a busca por materiais que capturem e separem o CO<sub>2</sub> dos demais gases dos efluentes gasosos, que apresentem boa capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>, boa reciclabilidade, estabilidade térmica e de baixo custo de produção.

Atualmente o processo mais utilizado comercialmente para separação de CO<sub>2</sub>, envolve o uso de solventes a base de amina. Estes solventes apresentam uma boa capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>, porém seu uso envolve grandes desafios, como a corrosão de equipamentos, altos gastos energéticos para regeneração, degradação das aminas, etc (Tan et al., 2016). Uma opção ao uso das soluções de amina, é o uso de líquidos iônicos. As boas propriedades apresentadas por eles os tornaram atraentes para aplicação em diversas áreas. Para uso na captura de CO<sub>2</sub>, as características mais relevantes destes materiais são a baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e química, alta flexibilidade sintética e regenerabilidade. Entretanto a alta viscosidade apresentada pelos LIs, resulta em baixa transferência de massa, e por consequência, baixas taxas de captura de CO<sub>2</sub> (Boot-Handford et al., 2014; Park et al., 2015).

Uma alternativa para solucionar a alta viscosidade dos LIs, é a impregnação ou enxerto destes compostos em suportes sólidos como os materiais a base de sílica. O uso destes como adsorventes sólidos, ou como suportes funcionalizados para captura de CO<sub>2</sub>, é interessante pois estes apresentam elevada área superficial, boa estabilidade térmica e química, são fáceis de funcionalizar devido a grande quantidade de grupos silanóis (-SiOH) presentes na sua superfície e a excelente capacidade de regeneração (Ren et al., 2017). Muitos trabalhos já foram publicados demonstrando as vantagens do uso de LIs suportados em sílicas mesoporosas comercial, aluminossilicatos, xerogéis e aerogéis de sílica, minerais silicatos e sílicas extraídas de resíduos agrícolas, como adsorventes físicos e químicos para captura e separação de CO<sub>2</sub> (dos Santos et al., 2020; Duczinski et al., 2018a; Ruckart et al., 2015; Zhou et al., 2016; Zhu et al., 2018a). Entretanto, a maior parte destes envolve sínteses de alto custo energético, em várias etapas, uso de solventes tóxicos, capacidade de sorção

de CO<sub>2</sub> abaixo do esperado (quando comparados com as soluções de amina) e baixa reciclabilidade pela lixiviação do LIs. Assim, a busca por suportes para enxerte/impregnação de LIs, com síntese de baixo custo energético, com poucas etapas, boa capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e boa reciclabilidade, ainda é pertinente.

Na CCUS, após o CO<sub>2</sub> ser capturado, o principal desafio a ser superado, está ligado a elevada estabilidade termodinâmica e química do CO<sub>2</sub>, tornando necessário o uso de espécies catalíticas para que as reações de transformação deste em produtos químicos ocorra em condições reacionais amenas. Muitos catalisadores homogêneos já foram apontados como eficientes para tal fim, mas a dificuldade na etapa de separação entre o catalisador e os produtos finais, resulta em produtos com menor pureza e alto custo energético (Roshan et al., 2013). Assim, o uso de catalisadores heterogêneos é preferível. Entre os catalisadores heterogêneos amplamente estudados, os LIs suportados se mostraram vantajosos pois combinam as boas propriedades dos LIs com as do material de suporte. Além disso, estudos já relataram que a boa sinergia entre os LIs e os materiais de suporte, podem provocar o aumento na atividade catalítica final dos catalisadores. Na literatura, entre os materiais mais relatados para uso como suportes de LIs estão: as sílicas mesoporosas e amorfas, polímeros sintéticos ou naturais, estruturas de carbono, MOFs e partículas magnéticas (Calabrese et al., 2019; Cheng et al. 2013a; Chen, et al., 2013; Comès et al., 2020; Qiao et al., 2009; Rodrigues et al., 2019). Embora a aplicação destes materiais como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos, tenha demonstrado ser vantajosa e alcançado resultados promissores, ainda existem desafios (como baixa atividade, alto custo de produção, baixa reciclabilidade e sensibilidade a umidade) a serem superados para boa aplicabilidade destes materiais.

Deste modo, o presente trabalho relata a síntese e aplicação de três diferentes materiais a base de sílica, obtidos a partir de dois métodos diferentes. O primeiro são xerogéis de sílica enxertados com diferentes LIs a base de imidazólio (SX-LI), que foram testados como catalisadores heterogêneos na transformação química do CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos. O segundo são partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP), puras e funcionalizadas com diferentes LIs a base de imidazólio (SSMMP-LI), testadas como adsorventes sólidos físicos na captura e separação de CO<sub>2</sub>. Por



fim, o terceiro são partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) com substituição total ou parcial de Mg por Ni na camada octaédrica (SSMMP-Ni X%) puras e funcionalizadas com LI a base de imidazólio e amônio (SSMMP-Ni 50%-LI), testadas como adsorventes sólidos físicos na captura e separação de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos na transformação química do CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos. Estes materiais foram caracterizados por DRX, MEV, IV, TEM, TGA, NRM, RAMAN e BET.

## INTRODUCTION

La combustion incontrôlée de combustibles fossiles depuis le début de la révolution industrielle, principalement pour générer de l'énergie, est considérée comme la principale cause des changements climatiques que la planète Terre subit au cours des dernières décennies (GIEC, 2021). La combustion de ces combustibles entraîne une augmentation des concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre (GES) et une intensification de l'effet de serre. L'effet de serre est un phénomène naturel extrêmement important pour l'existence de la vie sur terre (Anderson et al., 2016)(IPCC, 2021). Cependant, l'accumulation des GES dans l'atmosphère terrestre, principalement du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), a provoqué (Anderson et al., 2016; Tapia et al., 2018) accumulation d'une grande quantité d'énergie thermique à la surface de la terre, provoquant une augmentation des températures moyennes de la planète. Selon le sixième rapport (AR6) publié par le GIEC (2021), entre la période 2011-2020, l'augmentation de la température moyenne de la planète a été de 1,09°C par rapport à la période préindustrielle (1850-1990). Sur ces 1,09°C, il est probable que 1,07°C résulte des activités humaines et de la destruction des puits naturels de CO<sub>2</sub> terrestres et océaniques.

Le réchauffement climatique a déjà un impact négatif sur la vie des êtres vivants et des écosystèmes de la planète. Rien qu'en 2018, on estime que 315 cas de catastrophes naturelles seraient liés au changement climatique. Environ 68,5 millions de personnes auraient été touchées par les incendies de forêt, les tempêtes, les inondations et les sécheresses. Les secteurs identifiés comme les plus vulnérables à ces "événements climatiques" étaient l'alimentation, la santé, l'approvisionnement en

eau, les écosystèmes, le logement et les infrastructures humaines (Fawzy et al., 2020). En outre, au cours des dernières décennies, la fonte des glaciers, l'augmentation du niveau des océans, les changements des courants marins, l'intensification de la fréquence des vagues de chaleur et des pluies torrentielles, ont rendu impérative la recherche de moyens d'atténuation des GES et des impacts environnementaux causés par leur accumulation dans l'atmosphère (ONU, 2020). Par conséquent, au cours des 30 dernières années, de nombreux accords et traités ont été conclus par de nombreux pays qui se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et à aider financièrement les pays en développement afin qu'ils puissent également atteindre les objectifs promis, sans nuire à leur développement économique (ONU, 2020; Timperley, 2021).

En 2015, l'accord de Paris a été présenté avec l'objectif principal de limiter l'augmentation de la température moyenne de la planète à un maximum de 2°C d'ici 2100, ou si possible de 1,5°C (Fawzy et al., 2020). Cependant, les dernières études publiées indiquent que même dans le meilleur des cas, la température moyenne de la planète atteindra probablement 1,5 °C entre 2021 et 2040, passant de 1,6 °C à la moitié du 21e siècle et pourrait baisser à 1,4 °C d'ici 2100. Cependant, pour que ce dernier scénario soit atteint, de grands efforts doivent être réalisés dans cette décennie (GIEC, 2021).

La recherche d'une empreinte carbone nulle pour limiter l'augmentation de la température moyenne de 1,5 °C, l'utilisation de source d'énergies renouvelables et l'augmentation de l'efficacité énergétique joueront un rôle décisif. Cependant, les combustibles fossiles resteront la principale source de production d'énergie dans les décennies à venir. Par conséquent, l'émission de CO<sub>2</sub> se produira toujours à grande échelle, ce qui rend nécessaire l'utilisation de technologies qui capturent ce gaz avant qu'il ne soit libéré dans l'atmosphère (Alper & Yuksel Orhan, 2017). Dans ce contexte, le captage et le stockage du carbone (CCS) sont reconnus comme une technique prometteuse, qui peut être un allié important pour réduire la quantité de CO<sub>2</sub> émise et passer à un système à faible teneur en carbone (Younas et al., 2020). Certaines études ont montré que l'utilisation de CCS pourrait contribuer à une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> pouvant atteindre 14% par an (IEA, 2014). Ainsi, une grande quantité de CO<sub>2</sub>

pur serait disponible dans un premier temps pour le stockage et dans un second, pour la possibilité de valoriser le CO<sub>2</sub> capturé, par sa transformation en combustibles et/ou en produits chimiques à valeur ajoutée. Cette possibilité rend attractif l'utilisation des technologies de capture, d'utilisation et de stockage du carbone (CCUS). La recherche d'une empreinte carbone nulle pour limiter l'augmentation de la température moyenne de 1,5 °C, l'utilisation de source d'énergies renouvelables et l'augmentation de l'efficacité énergétique joueront un rôle décisif (Meylan et al., 2015).

Bien que les deux alternatives citées ci-dessus soient attrayantes et prometteuses pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, elles soulèvent également certains défis à relever. Chez CCS, l'attention principale des chercheurs a été la recherche de matériaux qui capturent et séparent le CO<sub>2</sub> des autres gaz des effluents gazeux, et qui présentent une bonne capacité de sorption de CO<sub>2</sub>, mais aussi une bonne recyclabilité, une stabilité thermique et un faible coût de production.

Actuellement, le procédé le plus utilisé dans le commerce pour la séparation du CO<sub>2</sub>, implique l'utilisation de solvants à base d'amine. Ces solvants présentent une bonne capacité d'absorption du CO<sub>2</sub>, mais leur utilisation présente de grands défis tels que la corrosion des équipements, les dépenses énergétiques élevées pour la régénération, la dégradation des amines, etc (Tan et al., 2016). Une option pour l'utilisation des solutions amines, est l'utilisation de liquides ioniques (LIs). Leurs bonnes propriétés les ont rendus attrayants pour une application dans divers domaines. Pour une utilisation dans le captage du CO<sub>2</sub> (Tan et al., 2016) les caractéristiques les plus pertinentes de ces matériaux sont la basse pression de vapeur, la stabilité thermique et chimique élevée, la flexibilité synthétique élevée et la régénération. Cependant, la viscosité élevée présentée par les LI entraîne un faible transfert de masse et, par conséquent, de faibles taux de captage du CO<sub>2</sub> (Booth-Handford et al., 2014; Park et al., 2015).

Une alternative pour résoudre la viscosité élevée des LI est l'imprégnation ou la greffe de ces composés sur des supports solides tels que les matériaux à base de silice. L'utilisation de ceux-ci comme adsorbants solides, ou comme supports fonctionnalisés pour capturer le CO<sub>2</sub>, est intéressante car ils présentent une surface

spécifique élevée, une bonne stabilité thermique et chimique, sont faciles à fonctionnaliser en raison de la grande quantité de groupes silanols (-SiOH) présents sur leur surface et leur excellente capacité de régénération (Ren et al., 2017). De nombreux travaux ont déjà été publiés démontrant les avantages de l'utilisation de LI pris en charge dans les silices méso-poreux commerciales, les aluminosilicates, les xérogels et les aérogels de silice, les minéraux silicatés et silices extraits de déchets agricoles, comme adsorbants physiques et chimiques pour la capture et la séparation du CO<sub>2</sub> (dos Santos et al., 2020; Duczinski et al., 2018 a; Polesso et al., 2019b; Ruckart et al., 2015; Zhou et al., 2016; Jiamei Zhu et al., 2018 a; Ren et al., 2017) Cependant, la plupart d'entre eux impliquent des synthèses à haut coût énergétique, en plusieurs étapes, l'utilisation de (dos Santos et al., 2020; Duczinski et al., 2018a; Ruckart et al., 2015; Zhou et al., 2016; Jiamei Zhu et al., 2018a) capacité de sorption de CO<sub>2</sub> plus faible que celle attendue (par rapport aux solutions d'amine) et une faible recyclabilité par lixiviation des Ni. Ainsi, la recherche de supports pour la greffe / imprégnation de LI, avec une synthèse à faible coût énergétique, avec peu d'étapes, une bonne capacité de sorption de CO<sub>2</sub> et une bonne recyclabilité, est toujours pertinente.

Dans la CCUS, une fois le CO<sub>2</sub> capturé, le principal défi à surmonter est lié à la stabilité thermodynamique et chimique élevée du CO<sub>2</sub>. Cela rend nécessaire l'utilisation d'espèces catalytiques pour que les réactions de transformation en produits chimiques se produisent dans des conditions réactionnelles douces. De nombreux catalyseurs homogènes ont déjà été désignés comme efficaces à cette fin, mais la difficulté dans l'étape de séparation entre le catalyseur et les produits finis se traduit par des produits avec une pureté moindre et un coût énergétique élevé (Roshan et al., 2013). Ainsi, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes est préférable. Parmi les catalyseurs hétérogènes largement étudiés, les LIs supportés se sont avérés avantageux car ils combinent les bonnes propriétés des LIs avec celles des supports. En outre, des études ont déjà indiqué qu'une bonne synergie entre les LIs et les matériaux de support peut entraîner une augmentation de l'activité catalytique finale des catalyseurs. Dans la littérature, les matériaux les plus couramment utilisés comme supports de Ni sont les silices mésoporeuses et amorphes, les polymères synthétiques ou naturels, les structures de carbone, les MOFs et les particules magnétiques

(Calabrese et al., 2019; Cheng et al., 2013a; Comès et al., 2020; Qiao et al., 2009; Rodrigues et al., 2019). Bien que l'application de ces matériaux comme catalyseurs hétérogènes dans la synthèse des carbonates cycliques se soit avérée avantageuse et ait donné des résultats prometteurs, il reste des défis (comme une faible activité, un coût de production élevé, une faible recyclabilité et une sensibilité à l'humidité) à relever pour une bonne applicabilité de ces matériaux

Ainsi, le présent travail rapporte la synthèse et l'application de trois matériaux différents à base de silice, obtenus à partir de deux méthodes différentes. Les premiers sont des xérogènes de silice greffés avec différents LIs à base d'imidazole (SX-LI), qui ont été testés comme catalyseurs hétérogènes dans la transformation chimique du CO<sub>2</sub> en carbonates cycliques. Le second est constitué de particules synthétiques de minéraux silico métalliques (SSMMP), purs et fonctionnalisés avec différents LIs à base d'imidazole (SSMMP-LI), testés comme adsorbants solides physiques lors de la capture et de la séparation du CO<sub>2</sub>. Enfin, le troisième est constitué de particules minérales silico métalliques synthétiques (SSMMP) avec remplacement total ou partiel de Mg par Ni dans la couche octaédrique (SSMMP-Ni X%) pure et fonctionnelle avec LI à base d'imidazole et d'ammonium (SSMMP-Ni 50%-LI). Ils seront testés comme adsorbants solides physiques dans la capture et la séparation du CO<sub>2</sub> et comme catalyseurs hétérogènes dans la transformation chimique du CO<sub>2</sub> en carbonates cycliques. Ces matériaux ont été caractérisés par XRD, SEM, FTIR, TEM, MNR, TGA, RAMAN et BET.

## **2. OBJETIVOS**

O principal objetivo do presente trabalho é a síntese de novos materiais a base de sílica, puras ou enxertados com diferentes líquidos iônicos (LI), para serem testados como adsorventes na captura/separação de CO<sub>2</sub> e/ou como catalisadores heterogêneos nas sínteses de transformação química do CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Sintetizar materiais a base de sílica (xerogéis e filossilicatos sintéticos) como suportes sólidos para LIs a base de imidazólio e amônio;
- Avaliar a capacidade de sorção e separação de CO<sub>2</sub> dos filossilicatos sintéticos puros e enxertados com LIs;
- Avaliar a atividade catalítica dos xerogéis de sílica e filossilicatos sintéticos, na transformação química do CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos, analisando diferentes condições reacionais;
- Avaliar a capacidade de reciclabilidade dos materiais sintetizados como sorventes sólidos de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos na transformação química de CO<sub>2</sub>.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aquecimento Global

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um composto químico formado por dois átomos de oxigênio e um átomo central de carbono. Este em sua forma gasosa está presente na atmosfera de forma natural pela respiração dos organismos aeróbicos, pela decomposição de animais e plantas, pelas queimadas naturais de florestas e pela eliminação de gases vulcânicos. De forma não natural este gás é produzido em decorrência das ações antropogênicas, principalmente pela queima dos combustíveis fósseis e pelas práticas agrícolas e industriais (Ahmed et al., 2020).

O  $\text{CO}_2$ , juntamente com os gases óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), são considerados os principais gases do efeito estufa (GEE) (Tapia et al., 2018; Wang et al., 2017). Porém, quando comparado ao  $\text{N}_2\text{O}$  e ao  $\text{CH}_4$ , o  $\text{CO}_2$  é considerado o mais nocivo em decorrência da sua maior persistência na atmosfera, sendo de aproximadamente 100-300 anos para o  $\text{CO}_2$  e de 12,4 e 121 anos para os gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , respectivamente (IPCC, 2019; Mustafa et al., 2020). Além disso, de todo o montante dos GEE emitido para atmosfera, aproximadamente 72% é composto pelo  $\text{CO}_2$ , sendo o restante de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , e outros gases (19%, 6% e 3%, respectivamente) (Oliver & Peters, 2020).

O efeito estufa é um fenômeno natural, de extrema importância para existência de vida no planeta da forma como conhecemos hoje, sem este fenômeno a temperatura média da Terra seria de aproximadamente  $-21^\circ\text{C}$ . O fenômeno do efeito estufa ocorre porque uma parte da radiação emitida pelo sol, é refletida pela superfície da terra e reemitida para atmosfera em forma de raios de infravermelho (energia térmica). Uma parte destes raios refletidos saem da atmosfera terrestre, e a outra parte, interage com os GEE e com o vapor d'água que está presente na atmosfera,

de modo que, parte desta irradiação é absorvida na atmosfera terrestre, atuando como uma cobertura natural de calor em torno da terra, mantendo a temperatura da terra “agradável” (aproximadamente 14°C) (Kweku et al., 2018).

As atividades antropogênicas são apontadas como as principais responsáveis pelo aumento nas concentrações dos GEE na atmosfera nas últimas décadas, principalmente a partir do início da era industrial. Desde então a emissão dos GEE tem ocorrido de forma descontrolada, provocando o acúmulo destes gases na atmosfera, ocasionando a intensificação do efeito estufa e conseqüentemente, elevando as temperaturas médias do planeta terra (Anderson et al., 2016). A queima dos combustíveis fósseis, principalmente com a finalidade gerar energia, é inequivocadamente apontada como uma das principais fonte para o aumento nas emissões do CO<sub>2</sub> (IPCC, 2018, 2021).

O *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) é um centro de pesquisa de alta confiabilidade, que a mais de 50 anos realiza e analisa os registros das medições das concentrações à longo prazo dos GEE em escala regional e global, permitindo assim, quantificar os fatores mais importantes que podem estar ligados as mudanças climáticas. A Figura 3.1, apresenta os gráficos com o aumento da concentração média dos três principais GEE, medidos a partir de 1979 até o período atual, registrados pelo Laboratório de Monitoramento Global (GML, sigla do inglês) do NOAA. De acordo com os dados fornecidos pelo GML, , em outubro de 2022 as concentrações médias dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O na atmosfera atingiram 415,78 ppm (partes por milhão), 1904,52 ppb (partes por bilhão) e 335,55 ppb (partes por bilhão) respectivamente (NOAA, 2022). De acordo com o último Relatório produzido pelo Programa de Meio Ambiente da Organização das Nações Unidas (ONU) de 2019, na última década o aumento nas emissões dos GEE foi de aproximadamente 1,5% e em 2018 as emissões dos GEE atingiram números recordes de 55,3 Gt CO<sub>2eq.</sub> (giga toneladas equivalentes em CO<sub>2</sub>) (ONU, 2019). Além disso, as concentração atuais dos gases CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O são consideradas as maiores dos últimos 800 mil anos (IPCC, 2021).



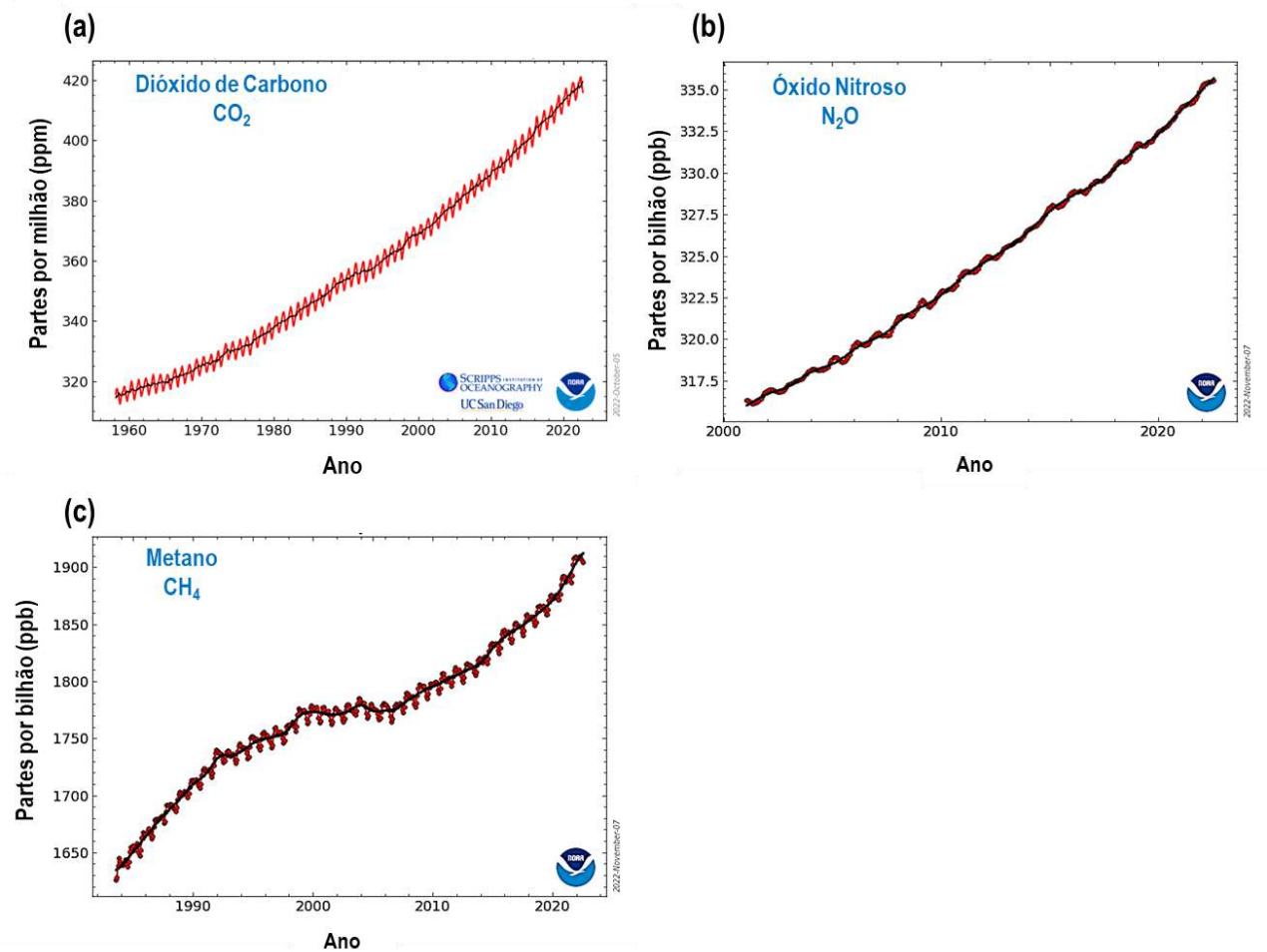


Figura 3.1 Aumento na concentração dos GEE  $\text{CO}_2$  (a),  $\text{N}_2\text{O}$  (b) e  $\text{CH}_4$  (c) na atmosfera entre os anos 1975 e 2022. (Adaptação de NOAA, 2022)

Conforme o último Índice Anual dos GEE (AGGI, sigla do inglês) publicado pelo NOAA em 2020, entre os anos de 1979 e 2018, a concentração do  $\text{CO}_2$  na atmosfera teve um aumento anual médio de 1,8 ppm. Este aumento oscilou durante as décadas de 80 e 90 entre 1,6 ppm e 1,5 ppm, respectivamente. Porém na última década houve um aumento significativo da concentração média de  $\text{CO}_2$  anual, chegando a 2,3 ppm (NOAA, 2020).

Em 2020, as emissões globais de  $\text{CO}_2$  diminuíram cerca de 5,8% (quase 2 Gt  $\text{CO}_2$ ), este declínio é considerado o maior observado de toda a história, sendo 5 vezes maior que o de 2009, decorrente da crise financeira global daquele ano. Mesmo assim, as emissões globais de  $\text{CO}_2$  relacionadas a geração de energia permaneceram em 31,5 Gt, contribuindo assim para que as concentrações de  $\text{CO}_2$  chegassem a maior

média anual na atmosfera de 412,5 ppm, uma concentração de CO<sub>2</sub> 50% maior em comparação com as concentrações deste gás no início da era industrial (IEA, 2021). As concentrações atuais de CO<sub>2</sub> na atmosfera são as maiores dos últimos 2 milhões de anos (IPCC, 2021).

A inquietação com a emissão dos GEE (e principalmente com a do CO<sub>2</sub>), relacionadas principalmente ao uso dos combustíveis fósseis e ao aumento no desmatamento, vem crescendo a cada dia em decorrência dos efeitos climáticos adversos provocados pela intensificação do aquecimento global. Atualmente, diversos trabalhos teóricos já ligam as mudanças climáticas ao aquecimento global provocado pelo aumento das emissões dos GEE desde à era pré-industrial (Alper & Yuksel Orhan, 2017; IPCC, 2013, 2014, 2021; NOAA, 2020). Além disso, como já foi relatado anteriormente, o monitoramento da relação entre o aumento das concentrações do CO<sub>2</sub> na atmosfera e da elevação das temperaturas médias da terra, também ajudam a chegar nesta mesma conclusão. A Figura 3.2 apresenta um gráfico relacionando o aumento nas concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera, com o aumento da temperatura média anual entre os anos 1880 e 2018, utilizando os dados fornecidos pelo NOAA (Trenberth, 2018).

As mudanças climáticas vêm se apresentando como um dos maiores desafios dos novos tempos, tornando-se tema dos maiores debates da comunidade científica sobre as possíveis causas e possíveis impactos futuros. Nos últimos anos, acredita-se que seus impactos, afetaram desde a produção alimentar até o aumento do nível do mar, desestabilizando diversas sociedades e o meio ambiente de forma global (Varotsos & Efstathiou, 2019).

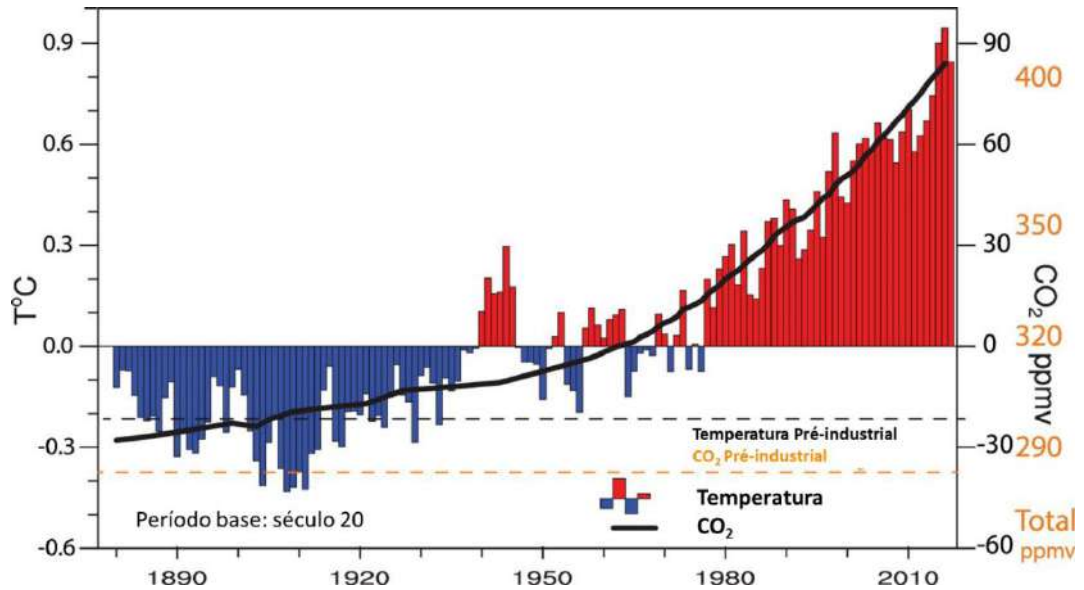


Figura 3.2 Gráfico do aumento da temperatura média da terra com o aumento da concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera do início da era industrial até o dia de hoje. (Adaptação de TRENBERTH, 2018)

As mudanças climáticas vêm se apresentando como um dos maiores desafios dos novos tempos, tornando-se tema dos maiores debates da comunidade científica sobre as possíveis causas e possíveis impactos futuros. Nos últimos anos, acredita-se que seus impactos, afetaram desde a produção alimentar até o aumento do nível do mar, desestabilizando diversas sociedades e o meio ambiente de forma global (Varotsos & Efstathiou, 2019).

A liberação dos GEE pelas atividades antropogênicas nas últimas décadas foi suficiente para reter uma quantidade energética capaz de modificar a composição da atmosfera terrestre, resultando no aquecimento global pelo acúmulo de calor na superfície da terra. O feedback dado pelo clima na terra foi de temperaturas médias globais mais altas nos oceanos e na terra, o derretimento de geleiras, a acidificação dos oceanos, mudança das correntes marinhas, aumento do nível do mar, mudança nos ecossistemas e dos eventos climáticos extremos como: ondas de calor, incêndios florestais, chuvas fortes e inundações (Trenberth, 2018; Varotsos & Efstathiou, 2019).

Para muitos o aumento de 1,09 °C na temperatura média global não é suficientemente importante, no entanto, este calor se acumula na superfície da Terra. Aproximadamente 92% deste acúmulo ocorre nos oceanos e o restante na superfície

terrestre, no entanto este aquecimento é mais sentido na superfície da terra do que nos oceanos devido a maior capacidade térmica dos oceanos. Entre 2011-2020, o aquecimento da temperatura sobre os continentes foi de 1,59°C em média, contra 0,88°C sobre o oceano. (IPCC, 2018, 2021; Trenberth, 2018). Acredita-se que este aumento na temperatura da superfície dos oceanos, desde os anos 1970, vem provocando a evaporação de água e aumentando de 5% à 10% na quantidade de vapor d'água na atmosfera. Um ambiente mais úmido e mais quente pode ter elevado a frequência de tempestades em 20%, que embora não pareçam representativas, quando somadas a um evento natural como El Niño pode provocar efeitos muito maiores e extremos. Os efeitos do calor que se acumula na terra, são mitigados em geral pela água, através do resfriamento evaporativo, mas em tempos de extrema seca, este calor acumulado pode ser observado pelo aumento das queimadas que ocorrem de forma natural (Trenberth, 2018). Conforme o sexto relatório do IPCC, publicado em 2021, cada uma das quatro últimas décadas foram mais quentes que todas as anteriores desde 1850. Também foi relatado que nos últimos 117 anos o nível do mar subiu 20 cm, e a taxa na elevação dos níveis do mar aumentaram de 1,35mm ao ano entre os anos 1901 e 1990 para 3,7 mm ao ano entre 2006 e 2018. Desde 1900 a elevação no nível do mar também foi a maior dos últimos 3 mil anos(IPCC, 2021).

Frente a essas mudanças climáticas, durante as últimas três décadas, alguns eventos reunindo chefes de estado e estudiosos da área, foram realizados para discutir-se sobre aquecimento global. Medidas foram tomadas para alertar o mundo sobre o aquecimento global, e a intensificação deste decorrente do aumento das emissões dos GEE para atmosfera, e quais seriam os impactos futuros para o desenvolvimento humano e dos ecossistemas, caso essas emissões não fossem controladas. Além disso, dois destes eventos resultaram no “Protocolo de Kyoto” e no “Acordo de Paris”. Em ambos os tratados, diversos países (desenvolvidos e subdesenvolvidos) se comprometeram a diminuir os impactos causados pelas ações do homem ao meio ambiente, principalmente pela diminuição da emissão do CO<sub>2</sub> e dos outros GEE (Castanho, 2019; ONU, 2020; Tapia et al., 2018).

Observando o cenário atual de crescimento populacional e econômico, incluindo não apenas a produção industrial e de energia, mas também o uso da terra

e a agricultura, prevê-se que os níveis de emissão dos GEE continuarão aumentando nas próximas décadas, e para se alcançar as exigências das metas climáticas internacionais, há a necessidade do uso e desenvolvimento de diferentes estratégias e tecnologias, visando a redução eficiente das emissões de CO<sub>2</sub> (Davis et al., 2018). Entre as principais estratégias para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> estão, (1) uso eficiente da energia pela geração eficiente de eletricidade; (2) o uso de fontes de energia de baixo carbono (como a energia nuclear e renovável) substituindo de forma alternativa o uso dos combustíveis fósseis; e (3) a captura do CO<sub>2</sub> emitido pelo uso dos combustíveis fósseis (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Davis et al., 2018; Meylan et al., 2015). No cenário econômico e social atual, o uso massivo das energias renováveis e nuclear para geração de eletricidade ainda não são usuais, no entanto elas ainda terão um papel significativo no futuro (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Davis et al., 2018). Deste modo, a maior parte da produção de energia ainda virá da queima de combustíveis fósseis, tornando imperativo o uso e desenvolvimento de tecnologias de captura, armazenamento e utilização de carbono, que permitam o uso destes em um cenário com restrições de carbono (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Meylan et al., 2015; Tapia et al., 2018).

### **3.2. Tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS)**

Frente as ambiciosas metas que foram estabelecidas durante a COP21, de reduzir as emissões dos GEE, para atingir o objetivo de manter o aumento na temperatura média do planeta abaixo de 2°C até o fim deste século, o uso das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS, sigla do inglês) são amplamente discutidas e avaliadas como essenciais para que essa meta seja cumprida, podendo contribuir com a redução de até 14% das emissões do CO<sub>2</sub> totais (Bui et al., 2018; Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Scott et al., 2015; IEA, 2014).

As tecnologias de CCS são divididas em quatro etapas principais, onde o CO<sub>2</sub> é inicialmente capturado de uma fonte de emissão estacionária (por exemplo, termoelétricas, refinarias de petróleo, enriquecimento de biogás, Indústria de cimento, ferro e aço, produção de amônia e óxido de etileno, entre outras), condicionado, transportado por meio de gasodutos, navios, ferrovias e rodovias, e por fim,

armazenado em formações geológicas seguras, como aquíferos salinos ou em campos de petróleo e gás empobrecido, por tempo indeterminado (Bui et al., 2018; Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Markewitz et al., 2012; Tan et al., 2016; Yaumi et al., 2017). A Figura 3.3 apresenta as diferentes opções de captura, armazenamento e utilização de CO<sub>2</sub>.

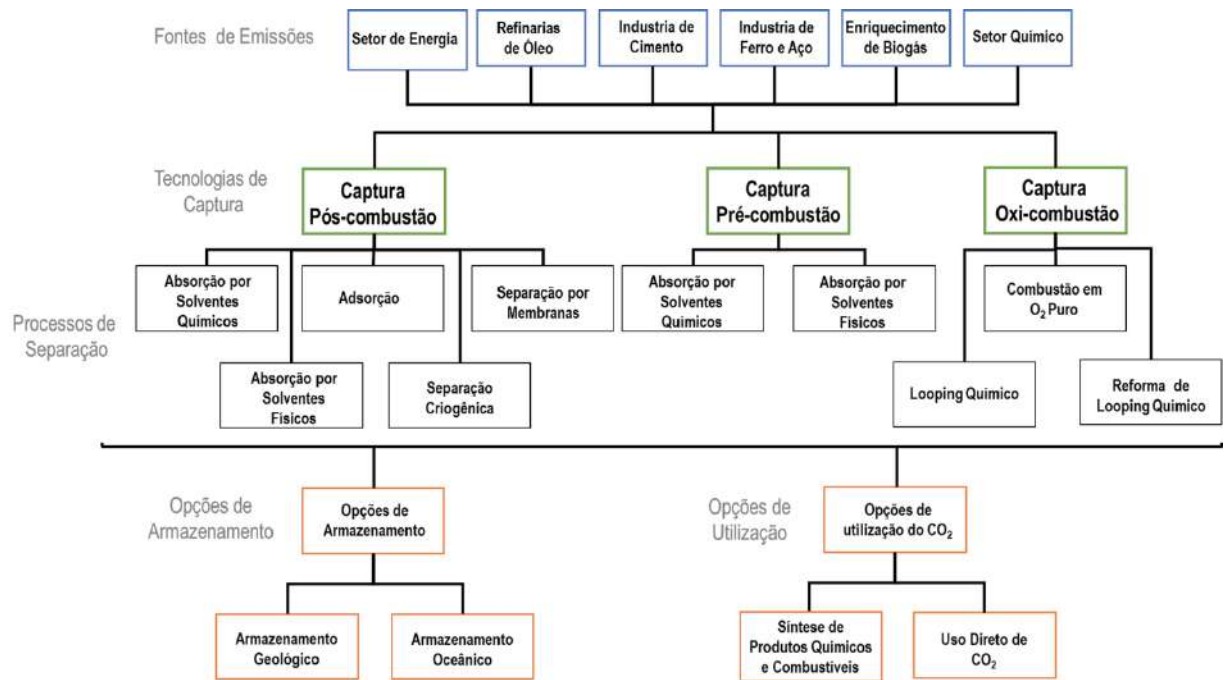


Figura 3.3 Representação esquemática simplificada das CCS e CCUS. (adaptação de CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015)

### 3.2.1. Captura de CO<sub>2</sub>

As principais tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> podem ser divididas em três categorias distintas: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (Figura 3.4) (Tan et al., 2016; Yaumi et al., 2017). A escolha da melhor tecnologia de captura para ser utilizada depende de algumas características do processo como: a concentração e a pressão de CO<sub>2</sub> na corrente de fluxo do gás e a fase do combustível de origem (sólido ou gás) (Rodrigues, 2018; Yaumi et al., 2017).

A captura de CO<sub>2</sub> na pós-combustão, quando comparada as outras duas tecnologias de captura, ainda é considerada dominante, principalmente devido a sua

flexibilidade e facilidade de implementação e adaptação, na modernização de plantas já existentes, sem ser necessário a ampliação ou grandes modificações nestas plantas (Song et al., 2017; Tan et al., 2016). A captura pós-combustão (Figura 3.4) é conhecida com uma tecnologia de “fim de tubo”, pois envolve a remoção do CO<sub>2</sub> de um fluxo de gás de combustão (após a combustão esse fluxo passa por um resfriamento e um pré-tratamento para remoção de outras impurezas como SO<sub>x</sub>, vapor d’água, NO<sub>x</sub>, HCl, HF e partículas). A concentração de CO<sub>2</sub> no fluxo de saída da câmara de combustão é de 5 a 15%, e sua pressão se aproxima da atmosférica. Em consequência destas baixas concentrações, é preciso um grande volume de gás para que a captura do CO<sub>2</sub> seja eficiente, o que implica na necessidade de equipamentos grandes e de altos custo de capital, tornando-a um desafio tecnológico para o desenvolvimento de processos de captura avançados e rentáveis (Rodrigues, 2018; Song et al., 2017). Entretanto, após superar essas dificuldades, essa se torna uma das tecnologias mais auspiciosa entre todas (Song et al., 2017; Yaumi et al., 2017). As principais tecnologias de separação que englobam a captura pós-combustão são: absorção química ou física, adsorção, membranas e criogênica (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Freeman et al., 2014; Song et al., 2017; Song et al., 2012; Wang et al., 2011).

Na captura de pré-combustão, o CO<sub>2</sub> é recuperado do fluxo de exaustão, antes que o combustível seja queimado, por um processo que resulta na produção de um fluxo de gás rico em hidrogênio (H<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub>. Em um processo típico de captura de pré-combustão, vapor e oxigênio (O<sub>2</sub>) são adicionados ao combustível primário, resultando em uma mistura de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO). Em seguida o gás de síntese passa através de um reator de deslocamento de vapor d’água, e grande parte do CO é convertido em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> adicional é produzido. O CO<sub>2</sub> deve então ser separado do H<sub>2</sub> (este, pode ser utilizado como combustível em muitas outras aplicações) (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Rodrigues, 2018; Singh et al., 2011). As principais tecnologias de separação utilizadas na captura pré-combustão são: absorção por solvente químico ou físico e adsorção por estruturas porosas (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Nwaoha et al., 2017; Rodrigues, 2018; Yaumi et al., 2017). O fluxo de saída deste processo, apresenta elevada pressão e concentração de CO<sub>2</sub> (de 15 a 60%), de modo que, diferentemente da pós-combustão, na pré-combustão, a etapa de compressão e condicionamento para transporte e armazenamento envolve

menores gastos de energia, diminuindo assim o custo desta etapa do processo. O processo de captura de pré-combustão é um processo de captura de  $\text{CO}_2$ , incorporado normalmente em novas plantas industriais (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

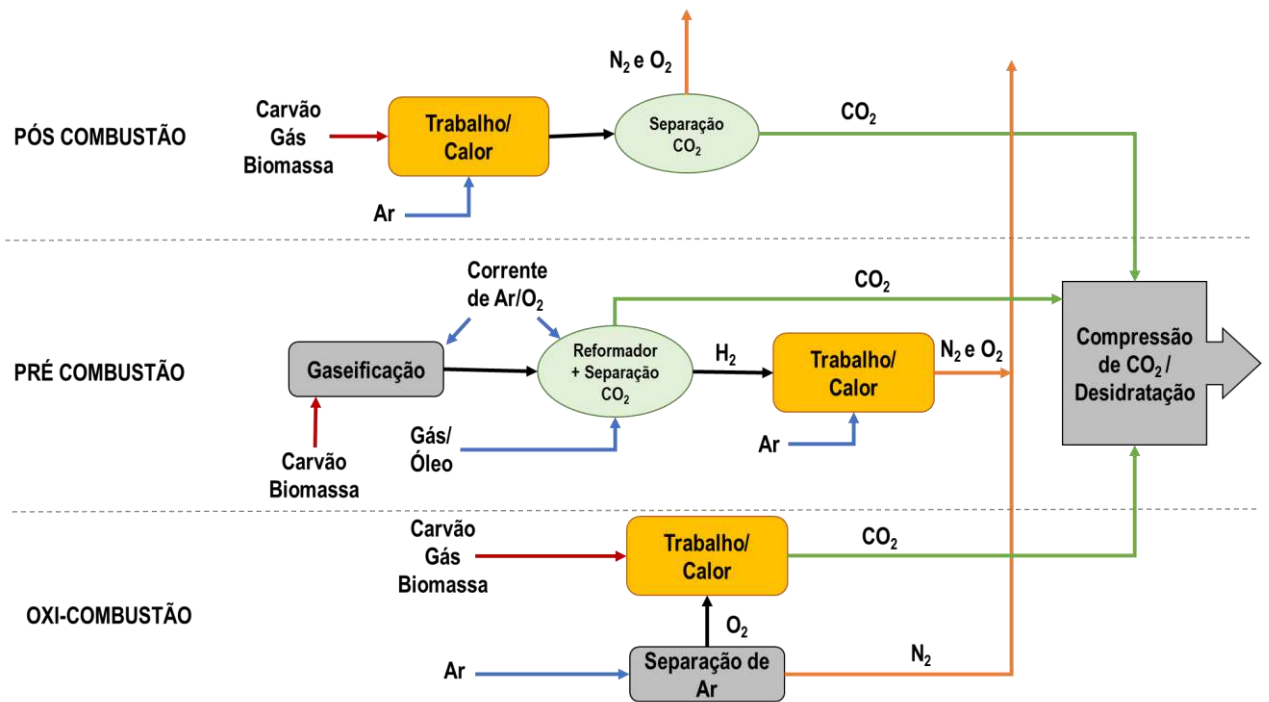


Figura 3.4 Representação esquemática dos principais processos de captura de  $\text{CO}_2$ . (Adaptado de CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015)

A oxi-combustão (figura 3.4) ocorre com a queima de um combustível com oxigênio ( $\text{O}_2$ ) de alta pureza, produzindo gases de combustão contendo apenas vapor d'água e  $\text{CO}_2$  em alta concentração (70 a 95%), sem a presença do nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) ou compostos nitrogenados como  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ . A concentração de  $\text{CO}_2$  alcançada nos gases de combustão, dependerá apenas do combustível fóssil utilizado e da pureza do  $\text{O}_2$  utilizado. Algumas vantagens ligadas a esta tecnologia são: possibilidade de reutilização do calor produzido no momento da queima do composto carbonoso com o  $\text{O}_2$  em outras etapas do processo, a possibilidade de reutilização do próprio  $\text{CO}_2$  produzido na reação de oxi-combustão para diminuir o calor produzido em excesso na reação de oxi-combustão e assim diminuir as emissões deste, e pôr fim a facilidade para separar o  $\text{CO}_2$  da  $\text{H}_2\text{O}$  na etapa final. O problema desta tecnologia está no elevado custo para purificação do ar e obtenção do  $\text{O}_2$  com alta pureza (Cuéllar-



Franca & Azapagic, 2015; Rodrigues, 2018; Yaumi et al., 2017). Segundo Cuéllar-Franca e Azapagic (2015), a tecnologia de oxi-combustão ainda deve ser melhor desenvolvida e implementada até 2030.

### **3.2.2. Processos de separação do CO<sub>2</sub>**

A etapa de separação é considerada uma das etapas mais desafiadoras quando se pensa no processo CCS. Isso porque esta etapa costuma ser a com maior gasto energético e econômico. Sendo um ponto crucial para certos projetos de implementação de um processo CCS. Desta forma, a busca por desenvolver novas técnicas e materiais para separação do CO<sub>2</sub>, e de melhorar os já existentes, se tornou o objetivo de muitos pesquisadores que visam diminuir as emissões do CO<sub>2</sub> para atmosfera, e frear os impactos ambientais causados por este. Atualmente os processos de separação mais conhecidos e utilizados são: Absorção química e física, adsorção, separação criogênica e por membranas.

A absorção química por solventes envolve principalmente o uso de solventes a base de aminas, solventes alcalinos e líquidos iônicos (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Tan et al., 2016; Wang et al., 2011). Entre estas, a absorção por solventes a base de aminas (como MDEA, MEA, DEA e TEA) é a mais utilizada e comercializada hoje, principalmente em plantas químicas para o tratamento de grandes emissões de gases, devido à sua alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, alta estabilidade térmica e alta capacidade de absorção (Aghaie et al., 2018; Hasib-ur-Rahman et al., 2010). Apesar disso, o uso das soluções a base de amina enfrenta inúmeros desafios, como a necessidade de uma grande quantidade de energia na etapa de regeneração do CO<sub>2</sub> (que contribui com 75-80% do consumo total de energia do processo de CCS), a alta taxa de corrosão dos equipamentos pelas aminas, a degradação das aminas por outros componentes presentes nos gases de combustão e a sua alta volatilidade, tornando o uso destas extremamente danoso para o meio ambiente (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Song et al., 2017; Tan et al., 2016).

Uma alternativa para substituir a utilização de solventes a base de aminas é o uso de líquidos iônicos (LIs) funcionalizados ou de função específica (TS-ILs). Estes

apresentam grupos funcionais que reagem quimicamente com o CO<sub>2</sub>. Normalmente estes grupos são aminas que são introduzidas no cátion ou no ânion do LIs. O uso de LI na absorção química traz algumas vantagens em relação ao uso das soluções de aminas, como o menor gasto energético na etapa de regeneração do CO<sub>2</sub>, menor volatilidade do solvente, maior estabilidade térmica e química, e a reciclabilidade do solvente (Boot-Handford et al., 2014; Hasib-ur-Rahman et al., 2010; Park et al., 2015).

A absorção física de CO<sub>2</sub>, compreende solventes com base na Lei de Henry, de modo que, após a absorção do CO<sub>2</sub>, o material pode ser regenerado usando apenas calor e/ou redução de pressão. Um pré-requisito desta técnica é a necessidade de altas pressões parciais de CO<sub>2</sub>, pois de acordo com a Lei de Henry, quanto maior a pressão parcial do CO<sub>2</sub> e menor a temperatura na fase gás, mais fácil será sua captura na fase líquida. Assim, para que a separação por absorção física seja eficiente, os gases de combustão precisam passar por uma etapa de compressão, tornando essa técnica economicamente pouco viável para uso em fluxo de gases de combustão com concentrações de CO<sub>2</sub> menores que 15%. Os solventes mais comuns usados nesta técnica de separação, são o Selexol e Rectisol (Tan et al., 2016; Wang et al., 2011).

Os LIs convencionais também ganharam espaço entre os possíveis solventes para absorção física. Estes LIs são caracterizados por não apresentarem grupos funcionais capazes de reagir quimicamente com o CO<sub>2</sub>, de modo que a interação dos LIs com o CO<sub>2</sub> ocorre exclusivamente pela interação física entre o CO<sub>2</sub> e os ânions e cátions dos LIs, logo a solubilidade do CO<sub>2</sub> varia de acordo com o ânion e o cátion que compõe o LI e uma boa combinação entre cátions e ânions pode aumentar significativamente a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub> pelos LIs convencionais (Aghaie et al., 2018; Park et al., 2015).

O uso de membranas para separação de gases ocorre principalmente devido as diferentes propriedades seletivas da membrana, e a diferença da permeabilidade existente entre os próprios componentes do gás. A taxa de permeabilidade de cada componente do gás está na diferença de tamanho das moléculas ou nos coeficientes de difusão do material da membrana. A força motriz da permeabilidade aqui é a diferença de pressão parcial dos componentes em ambos os lados da membrana. O

desafio técnico, até então, no uso das membranas se encontra na baixa seletividade e permeabilidade dos materiais, resultando em um fluxo de CO<sub>2</sub> com menor pureza e baixa concentração de CO<sub>2</sub>. Além disso, a operação em larga escala é restrita. Geralmente membranas utilizadas consistem em filmes poliméricos finos (como, poliimida, polisulfona e polietersulfona), inorgânicas a base de sílica e mistas (Olajire, 2018; Wang et al., 2011; Wang et al., 2017; Yang et al., 2008).

Na separação por criogenia o CO<sub>2</sub> é separado de um fluxo de gás de combustão por um processo de condensação. Quando o CO<sub>2</sub> é submetido à temperaturas abaixo de -56°C sob pressão atmosférica, ele condensa. Para que esta técnica de separação seja eficiente, o CO<sub>2</sub> deve estar presente em altas concentrações no fluxo de combustão (Wang et al., 2017). A técnica de separação por criogenia envolve custos elevados de aplicação devido os elevados custos dos equipamentos necessários e da dificuldade de manuseio (Wang et al., 2011).

Embora a absorção ainda seja o processo comercialmente prevalecente na remoção do CO<sub>2</sub> em efluentes gasosos de combustão, o gasto energético e tecnológico associado a ele, fez com que a busca e desenvolvimento de processos que utilizem adsorventes sólidos se tornasse predominante (Abd et al., 2020). De modo geral, a adsorção é um processo de transferência de massa onde se avalia a capacidade de um sólido em remover um componente, presente em fluidos líquidos ou gasosos, pela concentração destes em sua superfície, permitindo assim a separação ou remoção deste componente dos demais componentes do fluido. De acordo com ADB et al. (2020), quando as moléculas de CO<sub>2</sub> se aproximam da superfície do adsorvente sólido, estas são atraídas para zona interfacial por forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Logo, adsorção está diretamente relacionada a interação entre a superfície (ou a parede dos poros, quando o adsorvente é um material poroso) e do fluido adsorvente (Ben-Mansour et al., 2016). A adsorção do CO<sub>2</sub> na superfície do sólido pode ocorrer de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção). A primeira ocorre pela interação de forças intermoleculares (forças de Van der Waals) entre a molécula de CO<sub>2</sub> e as moléculas do material adsorvente, não existindo assim nenhuma ligação ou quebra de ligação de nenhuma das partes, fazendo com que a etapa de regeneração do CO<sub>2</sub> ocorra com uma menor penalidade energética, tornando a captura por adsorventes sólidos mais

vantajosa que por absorção (Abd et al., 2020; Ben-Mansour et al., 2016; Gouveia, 2020). A segunda, envolve a formação de ligações químicas (Iônicas ou covalentes) mais fortes entre a superfície do adsorvente e as moléculas de CO<sub>2</sub>, levando a formação de estruturas moleculares baseadas em CO<sub>2</sub>. No caso da quimissorção, a interação entre o gás e o material adsorvente precisa ser muito específica, de modo que o material que compõe o adsorvente precisa ser muito bem selecionado. Além disso, diferente da adsorção física, na adsorção química a regeneração do CO<sub>2</sub> e do material adsorvente, pode ser lenta ou irreversível (Ben-Mansour et al., 2016; Gouveia, 2020). De acordo com Ben-Marseur et al. (2016), quando a regeneração do CO<sub>2</sub> e do adsorvente químico é possível, ele geralmente ocorre pelo aumento de temperatura por aquecimento, consumindo a maior parte da energia necessária do processo de CCS.

Diversos adsorventes físicos já foram relatados na literatura, e entre eles o carvão ativado e as zeólitas são considerados materiais de destaque na captura de CO<sub>2</sub> por apresentarem expressiva capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>, porém o primeiro sofre com a baixa seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e o segundo com a instabilidade à humidade e elevado custo de produção (Abd et al., 2020). Outros materiais como nanotubos de carbono (Jena et al., 2019), grafeno (Meng & Park, 2012), Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Xu et al., 2013), MOFs (Li et al., 2012) e materiais à base de sílica (Loganathan & Ghoshal, 2017; Duczinski, et al., 2019; Wang et al., 2015), estão entre os materiais mais conhecidos e estudados para uso como adsorventes físicos (Abd et al., 2020).

### **3.3. Tecnologia de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS)**

As tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, sigla do Inglês), vêm para atualizar o conceito da CCS. A necessidade de adequação deste conceito vem da possibilidade e da conveniência de se utilizar o CO<sub>2</sub> capturado gerando a possibilidade de se abater parte dos custos gerados na captura e na separação do CO<sub>2</sub>, ao mesmo tempo que gera uma nova finalidade para o CO<sub>2</sub> capturado com grande potencial econômico (Alper & Yuksel Orhan, 2017; Meylan et al., 2015; Olajire, 2018). Além disso, algumas incertezas ligadas ao armazenamento à longo prazo do CO<sub>2</sub>, como possíveis vazamentos de CO<sub>2</sub> concentrado, riscos potenciais de acidificação do oceano devido ao armazenamento oceânico e a

ausência, ou limitação na capacidade de armazenamento apresentada por alguns países, tornando a utilização do CO<sub>2</sub> capturado seja uma alternativa ainda mais atraente para o futuro (Olajire, 2018; Styring et al., 2011).

Ao mesmo tempo, como já foi dito anteriormente (na secção 3.2), estima-se que o uso das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> poderá ajudar a diminuir a emissão de CO<sub>2</sub> em 14%, de modo que haverá uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> disponível para ser destinada a síntese de produtos químicos de valor agregado e de combustíveis pela redução e carboxilação deste, ou ainda, para seu uso direto na indústria alimentar (na carbonatação de bebidas, ou como solvente para extração de aromas, gás para embalar etc.), na indústria farmacêutica (como intermediário para síntese de drogas), e na indústria de petróleo e gás (na EOR e EGR) (Alper & Yuksel Orhan, 2017; Meylan et al., 2015; Rodrigues, 2018)

### **3.3.1. Conversão do CO<sub>2</sub> em produtos químicos e combustíveis**

A utilização do CO<sub>2</sub> como reagente rico em C1 para produção de produtos químicos começou a ser desenvolvida em meados da década de 70, antes mesmo do início das grandes discussões em torno dos impactos ambientais causados pela liberação do mesmo na atmosfera entrarem em questão. Por muitos anos o uso do petróleo na indústria química e na produção de produtos, foi um recurso preferido. Entretanto, o aumento da competitividade do custo de uso dos combustíveis fósseis e também com as preocupações ligadas aos impactos ambientais causados pela queima destes combustíveis, fez com que o interesse por outras alternativas não convencionais de obtenção de carbono crescesse (Bruhn et al., 2016).

O CO<sub>2</sub> como fonte de carbono para síntese de produtos químicos é atraente, pois este é uma fonte de C1 abundante, de baixo custo, não tóxico, não inflamável e renovável. Além disso o uso do CO<sub>2</sub> como reagente substituto de outros reagentes tóxicos, como por exemplo, o fosgênio na síntese de carbonatos e policarbonatos, atende bem aos princípios de química verde (Meylan et al., 2015).

A Figura 3.5 apresenta alguns alvos sintéticos possíveis para utilização do CO<sub>2</sub> como reagente de partida. Atualmente são utilizados cerca de 130 Mt

(megatoneladas) de CO<sub>2</sub> ao ano. Em particular interesse temos os carbonatos orgânicos e os policarbonatos, que possuem uma demanda de mercado global de algumas centenas de kt/ano (quilo tonelada por ano) e 4 Mt/ano, respectivamente. Os carbonatos inorgânicos com demanda de aproximadamente 60Mt/ano, a uréia de 160 Mt/ano, o poliuretano 18 Mt/ano e o ácido acrílico e acrilatos com demanda 10 Mt/ano (Alper & Yuksel Orhan, 2017; Boot-Handford et al., 2014). Devido à alta demanda do mercado, a produção de uréia é responsável pelo maior montante de CO<sub>2</sub> utilizado, representando o uso de aproximadamente 112 Mt/ano do total de 130Mt/ano utilizados na produção de produtos químicos (Alper & Yuksel Orhan, 2017). Além dos produtos químicos já mencionados acima, o uso de CO<sub>2</sub> na síntese de combustíveis, também é considerado relevante e ocorre a partir da decomposição do CO<sub>2</sub> em monóxido de carbono (CO), como por exemplo, a partir do processo Fischer-Tropsch (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015; Markewitz et al., 2012).

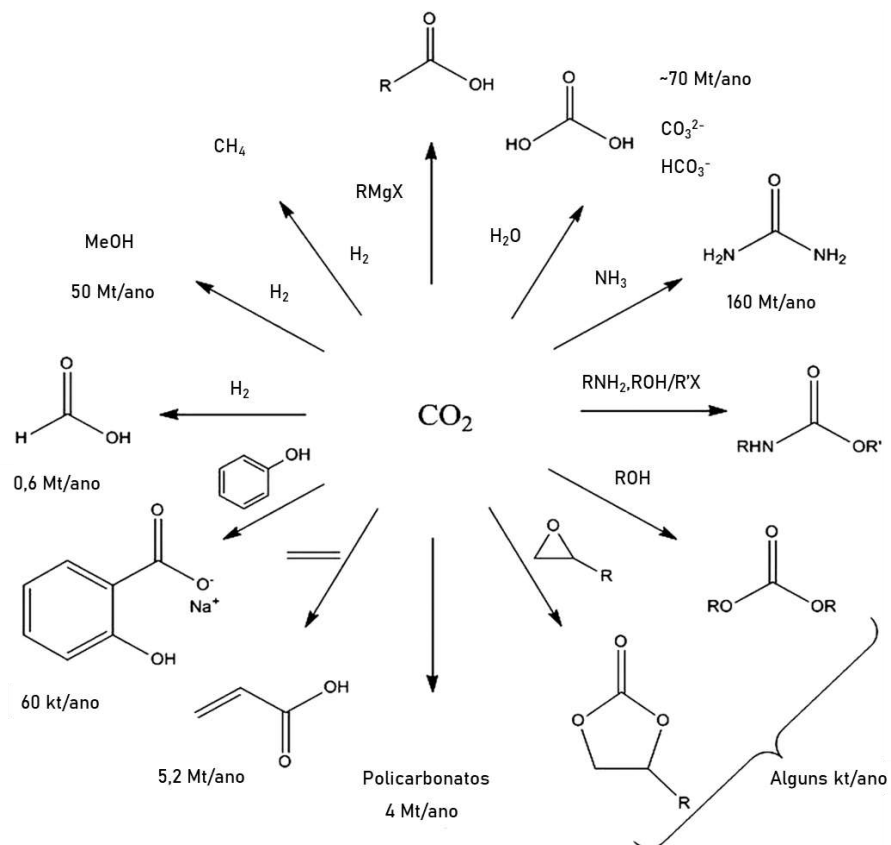


Figura 3.5 Produtos químicos formados utilizando CO<sub>2</sub> como reagente de partida. (Adaptação de ALPER, 2017)

As dificuldades relacionadas ao uso do CO<sub>2</sub> estão ligadas a sua estabilidade térmica e inércia cinética. A primeira implica no fornecimento de uma quantidade considerável de energia térmica e pressão de CO<sub>2</sub> e a segunda no uso de catalisadores para ativar o CO<sub>2</sub> (Calmanti et al., 2020).

Segundo Alper et al. (2017), as reações que utilizam CO<sub>2</sub> como reagente de partida, podem ser divididas em duas partes: (I) Reações que produzem a forma reduzida do CO<sub>2</sub>, e formam produtos como formiatos, oxilatos, monóxidos de carbono, metanol, metano e eteno, e que são reações que necessitam de grandes energias externas para acontecerem. Essa energia externa pode ser fornecida através de: calor, elétrons ou por irradiação/fótons, e podem ser utilizadas independentemente ou combinadas. (II) Reações em que o CO<sub>2</sub> é totalmente adicionado (ou fixado) em outro reagente, que são conhecidas como reações de carboxilação e/ou de reações de adição. Estas reações não precisam de grandes quantidades de energia para síntese dos produtos desejados (como por exemplo, carboxilatos, carbamatos, lactonas, ureias, isocianatos e carbonatos). Isto ocorre porque (Figura 3.6) nas reações de carboxilação, o CO<sub>2</sub> reage com substâncias de alta energia e tem como alvo a síntese de produtos de baixa energia (Alper & Yuksel Orhan, 2017; Rodrigues et al., 2019). Assim, parte da energia necessária para que a reação ocorra é fornecida pelo correagente (fornecimento de energia química). Embora, essa etapa seja um pré-requisito para que as reações de carboxilação e/ou de ciclo adição ocorram, o nível de energia necessário não é alcançado, sendo indispensável o uso de catalisadores, de altas temperaturas e pressões de CO<sub>2</sub>, para diminuir a barreira energética fazendo com que estas reações ocorram (Alper & Yuksel Orhan, 2017).

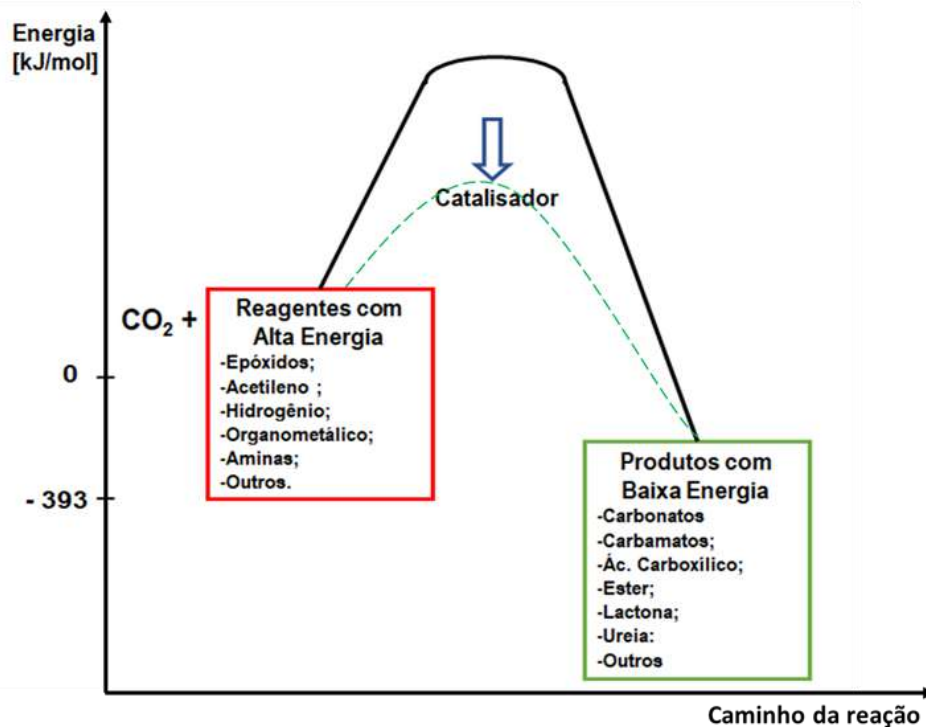


Figura 3.6 Nível energético para reações com CO<sub>2</sub> como reagente de partida. (Adaptação de ALPER, 2017)

O uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos nestas reações de fixação de CO<sub>2</sub>, fazem com que a quantidade de energia necessária para que estas ocorram sejam menores, o que consequentemente faz com que essas reações aconteçam em condições reacionais mais amenas (Figura 3.6). Nas últimas décadas, muitos estudos para encontrar e desenvolver catalisadores eficientes e seletivos para essas reações foram realizados, com a finalidade de se obter produtos com elevado valor agregado de forma eficiente (Q. Chen et al., 2015; Olajire, 2018; Rodrigues et al., 2019; Rojas et al., 2014; Styring et al., 2011).

### 3.3.2. Síntese de carbonatos cíclicos para fixação do CO<sub>2</sub>

A transformação química do CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos tem recebido muita atenção em termos de “economia de átomos” e da “química verde”. Este último termo, tem como objetivo o desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos que promovam a redução ou eliminação do uso e geração de substâncias nocivas aos seres humanos e ao meio ambiente. Além disso, carbonatos cíclicos são produtos de elevado valor econômico por apresentarem um grande espectro de aplicação e



possibilitarem a substituição de reagentes perigosos em alguns processos orgânicos de maneira seletiva e mais eficiente. Os carbonatos cíclicos são conhecidos por sua estrutura simples, alta polaridade, baixa viscosidade, baixa toxicidade e fácil degradabilidade (MacDowell et al., 2010). Os carbonatos cíclicos podem ser utilizados como intermediários na produção de químicos finos, na produção de produtos farmacêuticos e cosméticos, eletrólitos em baterias secundárias, que alimentam uma grande parte de dispositivos eletrônicos portáteis, e são cada vez mais usados em veículos elétricos, solventes polares apróticos, que são capazes de substituir solventes tradicionais, como DMF (Dimetilformamida), DMSO (sulfóxido de dimetilo), NMP (Metilpirrolidona) e ACN (acetonitrila), que são solventes que ao serem incinerados geram NO<sub>x</sub> ou SO<sub>x</sub> e ainda como reagente de partida para produção de policarbonatos e outras moléculas pequenas (Chaugule et al., 2016; Q. Chen et al., 2015; MacDowell et al., 2010; Rodrigues et al., 2019; Rojas et al., 2014).

A síntese dos carbonatos cíclicos ocorre a partir da reação de ciclo adição do CO<sub>2</sub> em epóxidos, como mostra a Figura 3.7. Mesmo o epóxido sendo um reagente de alta energia e o carbonato de baixa energia, estas reações não ocorrem de forma espontânea em condições ambientais, necessitando condições reacionais severas (altas temperatura e pressão de CO<sub>2</sub>). Para que essas reações ocorram em condições reacionais mais amenas, o uso de catalisadores se torna essencial. Embora essas reações sejam altamente exotérmicas, uma reação não catalisada necessita de uma energia de ativação bastante alta, em torno de 50-60 kcal/mol (valor varia de acordo com o correagente de partida e da base de cálculo). O uso de uma espécie catalítica pode diminuir esta energia de ativação para 25-35 kcal/mol (Comerford et al., 2015).

Deste modo, nos últimos anos grandes esforços vêm sendo feitos na busca de catalisadores homogêneos, heterogêneos e sistemas bifuncionais, para que estas reações ocorram em condições reacionais mais amenas e de forma eficiente.

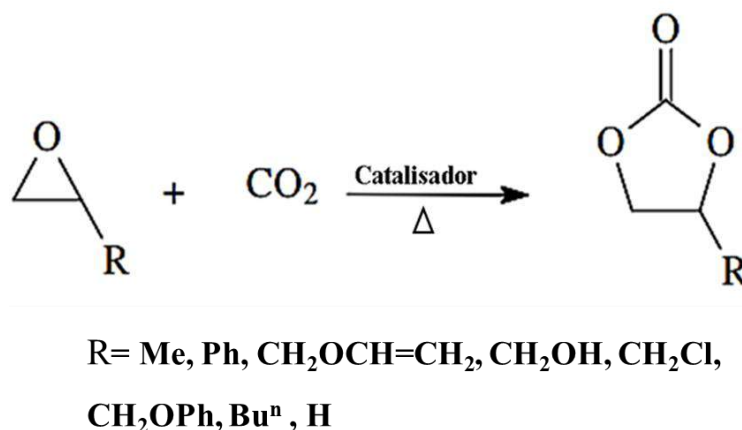


Figura 3.7 Representação da reação geral de ciclo adição do CO<sub>2</sub> em epóxidos.

Conforme Comeford et al. (2015), independentemente do sistema catalítico utilizado, existe um mecanismo catalítico geral (embora também exista variações deste mecanismo) para a inserção do CO<sub>2</sub> em epóxidos e formação dos carbonatos cíclicos. Como podemos observar no esquema da Figura 3.8, o catalisador deve fornecer um ácido de Lewis ou Brønsted para ativar o epóxido (A), em seguida o catalisador fornece uma espécie nucleofílica que provoca a abertura do anel do epóxido já ativado (A), formando assim um alcóxido (B) que reage com o CO<sub>2</sub> levando a formação do ânion carbonato (C). Na sequência ocorre então o fechamento do anel intermolecular do intermediário ânion carbonato levando a formação do carbonato cíclico (D). Na etapa final do mecanismo, após a inserção do CO<sub>2</sub>, o nucleófilo é deslocado intramolecularmente pelo carbonato para o fechamento do anel de cinco membros, sendo muito importante que a espécie nucleofílica do catalisador seja um bom grupo de saída.

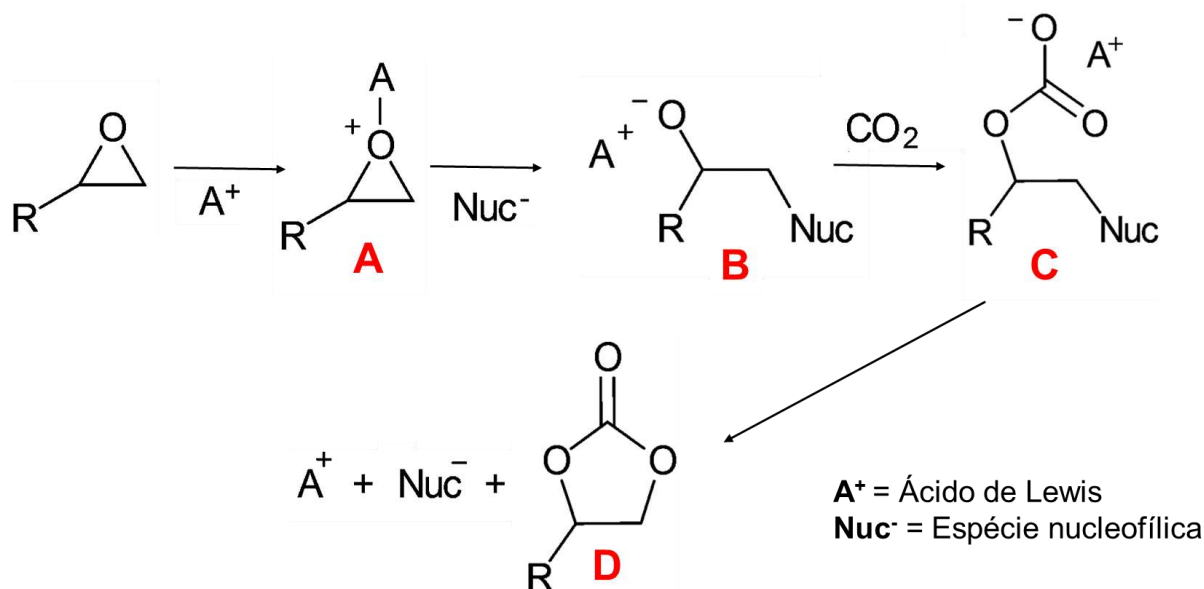


Figura 3.8 Rota catalítica geral de acoplamento do  $CO_2$  em epóxidos. (Adaptação de COMEFORD, 2015)

Os catalisadores homogêneos como: sais metálicos (Ma et al., 2012), líquidos iônicos (Rojas et al., 2014), bases orgânicas (Jiang & Hua, 2006; Yano et al., 1997) e complexos metálicos (Mart et al., 2015; J. Wang et al., 2007), são descritos na literatura como catalisadores eficientes e seletivos para estas reações de acoplamento do  $CO_2$  em epóxidos. Entretanto, existem grandes desvantagens relacionadas ao uso destes catalisadores, como a baixa estabilidade do catalisador, a sensibilidade ao ar, necessidade do uso de um cossolvente e a dificuldade de separação entre o catalisador e o produto final da reação, resultando em produtos finais de menor pureza e elevando o gasto energético da etapa de separação produto/catalisador (Aini et al., 2012; Roshan et al., 2013).

Os catalisadores heterogêneos aparecem como uma opção para solucionar os problemas ligados ao uso dos catalisadores homogêneos, sendo hoje os sistemas catalíticos preferidos para uso em sínteses orgânicas. Entre as principais vantagens do uso dos catalisadores heterogêneos está a fácil separação entre o produto e o catalisador, a facilidade de manuseio e a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador em um novo ciclo, tornando o uso dos catalisadores heterogêneos vantajoso economicamente (Alper & Yuksel Orhan, 2017). Nos últimos anos diversos

trabalhos foram realizados na busca de catalisadores heterogêneos que unissem a boa atividade catalítica dos catalisadores homogêneos, com as vantajosas características dos catalisadores heterogêneos. Entre os materiais já desenvolvidos e testados, que apresentaram resultados promissores como catalisadores heterogêneos, em reações de fixação de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos estão os materiais híbridos metal-orgânicos MOFs (Metal Organic Frameworks), óxidos metálicos (como MgO) (Bhanage et al., 2003), óxidos de metais mistos (como MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Yamaguchi et al., 1999), LIs poliméricos reticulados e suportados em polímero (PSILs) (Leng et al., 2016), organocatalisadores (Bai et al., 2011), entre outros materiais porosos e/ou poliméricos usados como suporte para catalisadores homogêneos (Alkordi et al., 2016; A. Chen et al., 2016; Kohrt & Werner, 2015; Rodrigues et al., 2019; Saptal et al., 2016). Embora quase todos esses catalisadores heterogêneos citados apresentem atividade catalítica considerável, quando comparados aos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos ainda apresentam atividade catalítica e seletividade inferiores e ainda necessitam de condições reacionais severas. Além disso, muitos desses catalisadores apresentam alto custo de produção e baixa reciclabilidade. Deste modo, a busca por novos materiais para serem empregues como catalisadores na fixação eficiente de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos, ainda é de grande interesse.

### 3.4. Líquidos Iônicos

Os Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos normalmente fundidos em temperaturas inferiores à 100°C, compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos (Figura 3.9). A possibilidade de ajuste das propriedades físico-químicas dos LIs pela combinação adequada entre diferentes pares de ânions e cátions e/ou pela funcionalização da sua estrutura, tornou os LIs materiais atraentes para diversas aplicações na indústria e os tornou conhecidos como “design solvents” (Aini et al., 2012; Hafidz et al., 2012; Hasib-ur-Rahman et al., 2010). Os LIs também apresentam outras propriedades vantajosas, como boa estabilidade térmica, alta condutividade iônica, boa solubilidade, ampla janela de potencial eletroquímico, alta flexibilidade sintética, não são inflamáveis, são recicláveis e apresentam baixa pressão de vapor. Esta última propriedade é o que lhes confere o título de “solventes verdes” quando comparado a outros solventes orgânicos tradicionais (Aini et al., 2012;

Hafiidz et al., 2012). Os LIs apresentam um elevado poder de dissolução, dissolvendo diversos compostos como proteínas, surfactantes, sais, aminoácidos, polissacarídeos e moléculas orgânicas (como plásticos, DNA e petróleo bruto) (Azov et al., 2018; Hafiidz et al., 2012). Além disso, nas últimas décadas a utilização dos LIs vem se mostrando promissor, principalmente nas áreas de catálise, síntese orgânica, biologia celular, ciência dos materiais, eletroquímica, físico-química, química medicinal e muitas outras, tanto em escala industrial quanto laboratorial [73].

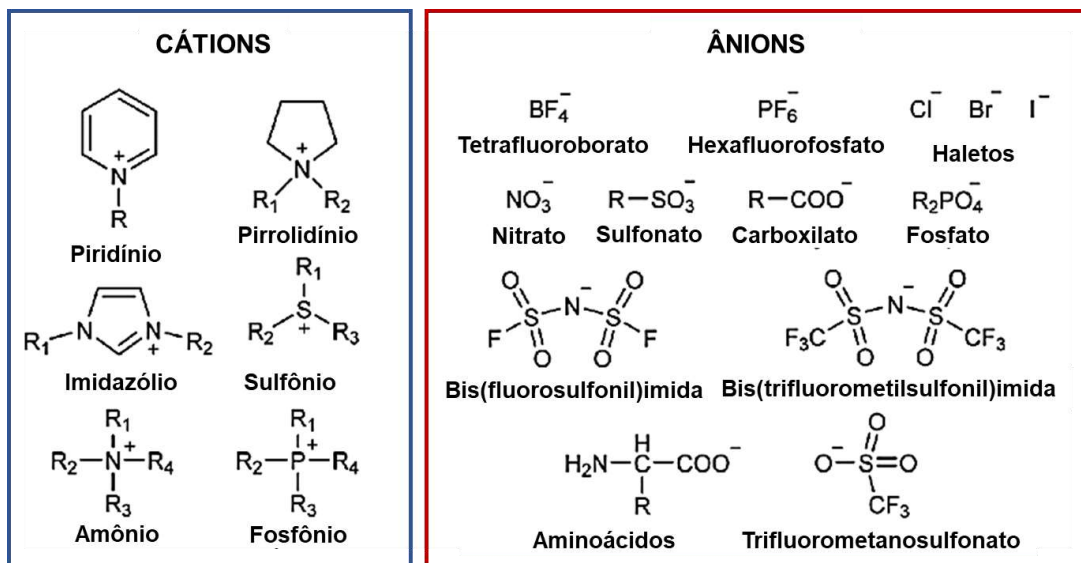


Figura 3.9 Principais cátions e ânions utilizados para formação de LIs. (Adaptação de AZOV, 2018)

Em um estudo publicado por Blanchard et al. (1999) (Blanchard & Hancu, 1999), relatou-se que o  $\text{CO}_2$  se dissolve relativamente bem na fase líquida de alguns LIs, o que facilita a interação do  $\text{CO}_2$  com os LIs. Esta propriedade combinada com a alta flexibilidade sintética e possibilidade de ajuste de propriedades físico-químicas para determinadas funções apresentadas pelos LIs, fez com que eles emergissem como potenciais candidatos para aplicação em processos de captura e conversão do  $\text{CO}_2$ . Além disso, os LIs apresentam boa seletividade para o  $\text{CO}_2$ , quando comparado a outros gases, tornando ainda mais promissora a aplicação destes em sistemas de captura e separação de  $\text{CO}_2$  (Polesso et al., 2019a).

### 3.4.1. Líquidos iônicos suportados em materiais a base de sílica para captura e separação de $\text{CO}_2$

Como já foi relatado, os LIs convencionais e de função específica (TSILs), podem ser empregues tanto na absorção física quanto na química, respectivamente. Nestes processos de separação, os LIs trazem aspectos ambientalmente vantajosos, quando comparados ao uso de soluções de aminas, principalmente pela volatilidade desprezível. Entretanto, no ponto de vista de aplicação industrial, a alta viscosidade dos LIs dificulta a transferência de massa no sistema, provocando baixas taxas de absorção/dessorção de CO<sub>2</sub> e restringindo seu uso na captura de CO<sub>2</sub>. Além disso, os LIs também apresentam elevado custo de produção (Duczinski et al., 2020; Lemus et al., 2011; Loganathan & Ghoshal, 2017; Zhou et al., 2016).

Uma alternativa para solucionar estes desafios, é a imobilização dos LIs em suportes sólidos. De acordo com Lian et al. (2021), o uso de LIs suportados pode trazer como vantagem: (I) a maior facilidade de regeneração quando comparado ao uso como absorvente líquido e conseqüentemente diminuição do gasto energético desta etapa; (II) A redução da quantidade de LIs necessária; (III) A diminuição da fluidez do LI, reduzindo assim problemas ligados à sua alta viscosidade (como a baixa taxa de transferência de massa do CO<sub>2</sub> nos LIs); (IV) A combinação das vantajosas propriedades apresentadas pelos LIs com as do suporte sólido selecionado. De modo geral, existem duas formas de suportar o LI em um material adsorvente, a primeira envolve a impregnação do LI no adsorvente sólido, nesta o LI está ligado fisicamente ao adsorvente. A segunda forma, o LI é enxertado no adsorvente, e fica ligado a ele de forma química, por ligações covalentes (Lian et al., 2021).

Materiais mesoporosos a base de sílica têm despertado um interesse considerável para uso como adsorventes sólidos e/ou como materiais de suporte devido as suas boas características como: elevada área superficial e volume de poros, boa estabilidade térmica e química, excelente capacidade de regeneração e boa seletividade para misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, (Ren et al., 2017; Wang et al., 2014; Zhang et al., 2006). Materiais silicatos apresentam como unidade básica um grupo aniônico em forma de tetraedro com quatro cargas negativas, que podem se ligar de diferentes modos e formas para formação de estruturas como correntes, unidades simples, unidades duplas, lamelas, anéis, zeólitas entre outras (Pastore, 2018; Ren et al., 2017; Wang et al., 2008). Esta estrutura, é o que confere aos adsorventes de silicatos boas propriedades físicas, como a capacidade de adsorção em decorrência das forças

intermoleculares existentes entre o CO<sub>2</sub> e o adsorvente (Pastore, 2018; Wang et al., 2008). Os materiais a base de sílica apresentam uma grande quantidade de grupos silanóis (-SiOH) em sua superfície. Estes grupos além de apresentarem afinidade com o CO<sub>2</sub>, também tornam estes materiais adequados para funcionalização (Dindi et al., 2019).

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram publicados relatando o uso de LIs suportados em materiais a base de sílica para captura e separação de CO<sub>2</sub>. A Tabela 3.1 apresenta alguns resultados de testes de captura de CO<sub>2</sub> utilizando LIs suportados em materiais à base de sílica como adsorventes, assim como, dos adsorventes sólidos sem o LI suportado. Podemos observar que para maioria dos materiais apresentados na Tabela 3.1, a sorção de CO<sub>2</sub> é maior no adsorvente sem LIs, porém a presença dos LIs é essencial para aumentar a seletividade do CO<sub>2</sub> em relação a outros gases e para aumentar a resistência dos materiais à umidade. A explicação apontada para tal comportamento seria que ao imobilizar o LI no adsorvente (principalmente por impregnação), ocorre a diminuição da porosidade do adsorvente pelo preenchimento/bloqueio dos poros do material pelo LI, acarretando a diminuição na transferência de CO<sub>2</sub>. Além disso, a diminuição da área superficial também é apontada como uma possível causa para menor adsorção do CO<sub>2</sub> nos adsorventes (Duczinski et al., 2018b, 2020; Zhu et al., 2014, 2018b).

Tabela 3.1 Capacidade da sorção/seletividade de alguns materiais a base de sílica com ou sem LIs suportados.

Amostra	Condições de adsorção	Sorção (mmol CO <sub>2</sub> /g)	Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (1) / CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (2)	Ref.
SiO <sub>2</sub> pura	1 bar, 40°C	1.15	~3 (1)	(Jiamei Zhu et al., 2018b)
Si-[P8883] TFSI/SiO <sub>2</sub>	1 bar, 40°C	0.99	~6.0 (1)	(Zhu et al., 2018b)
[Omim]TFSI/SiO <sub>2</sub> (0,25/1)	1 bar, 40°C	0.63	~15 (1)	(Zhu et al., 2018b)
SX	1 bar, 25°C	1.13	4.3 (2) <sup>(a)</sup>	(dos Santos et al., 2020)
SX-TBPB	1 bar, 25°C	~1.30	4.5 (2) <sup>(a)</sup>	(dos Santos et al., 2020)
SIL	4 bar, 25°C	1.68	2.2 (2) <sup>(a)</sup>	(Polesso et al., 2019a)

<b>SIL-CI</b>	4 bar, 25°C	1.07	3.0 (2) <sup>(a)</sup>	(Polesso et al., 2019a)
<b>SBA</b>	4 bar, 25°C	2.85	2.2 (2) <sup>(a)</sup>	(Polesso et al., 2019a)
<b>SBA-CI</b>	4 bar, 25°C	2.25	3.3 (2) <sup>(a)</sup>	(Polesso et al., 2019a)
<b>Sílica comercial</b>	4 bar, 45°C	~1.85	2.3(1)	(Polesso et al., 2019b)
<b>S-mbmim [TF<sub>2</sub>N]-30</b>	4 bar, 45°C	~1.02	7.9(1)	(Polesso et al., 2019b)
<b>Sílica mesoporosa</b>	4 bar, 45°C	1.86	2.3 (1) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2020)
<b>SIL-15% - [C<sub>4</sub>TPIIm] [CI]</b>	4 bar, 45°C	1.45	2.7 (1) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2020)
<b>SIL-15% - [i-C<sub>5</sub>TPIIm] [CI]</b>	4 bar, 45°C	1.50	4.5 (1) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2020)
<b>Sílica pura</b>	1 bar, 25°C	0.69	3.0 (1) <sup>(b)</sup>	(Zhu et al., 2014)
<b>SiO<sub>2</sub> -Si - P 4443 BF<sub>4</sub></b>	1 bar, 25°C	~0.6	8.0 (1) <sup>(b)</sup>	(Zhu et al., 2014)
<b>SiO<sub>2</sub> -Si - P 8883 BF<sub>4</sub></b>	1 bar, 25°C	~0.61	6.0 (1) <sup>(b)</sup>	(Jiamei Zhu et al., 2014)
<b>M-SiO<sub>2</sub> -P [VBTMA] [BF<sub>4</sub>]</b>	1 bar, 30°C	0.40	-	(Cheng et al., 2015)
<b>M-SiO<sub>2</sub> -P [VBTMA] [BF<sub>6</sub>]</b>	1 bar, 30°C	0.38	-	(Cheng et al., 2015)
<b>MCM-RH (Sílica casca de arroz)</b>	4 bar, 25°C	1.93	4.4 (2) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2018b)
<b>MCMRH-IL-A20 <sup>(c)</sup></b>	4 bar, 25°C	1.25	3.4 (2) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2018b)
<b>MCMRH-IL-B10 <sup>(d)</sup></b>	4 bar, 25°C	1.77	5.6 (2) <sup>(a)</sup>	(Duczinski et al., 2018b)
<b>MCM-41</b>	1 bar, 25°C	0.62	-	(Aquino et al., 2015)
<b>ILCIM50 <sup>(d)</sup></b>	1 bar, 25°C	0.75	-	(Aquino et al., 2015)
<b>SBA-15-B4</b>	1 bar, 25°C	0.69	-	(Ruckart et al., 2015)
<b>CASIL-SBA-B4-[TEA] [Tau]-55 <sup>(e)</sup></b>	1 bar, 25°C	1.30	-	(Ruckart et al., 2015)
<b>MMT/BMIMCI</b>	1 bar, 30 °C	0.40	-	(Zhou et al., 2016)

<sup>(a)</sup>Testes de seletividade realizados na pressão de equilíbrio de 20 bar; <sup>(b)</sup> Teste de seletividade realizados a 1 bar e 40°C;

<sup>(c)</sup> Cloreto de 1,3-bis (3-trimetoxissililpropil) imidazólio; <sup>(d)</sup> Cloreto de 1-metil-3- (3-trimetoxissililpropil) imidazólio;

<sup>(e)</sup> Tetraethylammonium taurinate



### 3.4.2. Líquidos iônicos suportados como catalisadores para síntese de carbonatos cíclicos

Peng e Deng (2001), foram os primeiros pesquisadores a publicar estudos relacionados a utilização dos LIs como catalisadores em sínteses de carbonatos cíclicos, observando o efeito que ânions e cátions diferentes tem sobre a eficiência da reação (Cheng et al., 2013b). Posteriormente Kawanami et al. (2003), investigaram a síntese de carbonato cíclico utilizando vários LIs a base de imidazólio ( $[C_n\text{-mim}^+]^-X$ ). Os resultados demonstraram que tanto o tipo de ânion, quando o comprimento da cadeia alquílica do cátion, apresentam efeitos expressivos na eficiência catalítica dos LIs. De acordo com os resultados, quando o cátion  $[C_2\text{-mim}^+]$  foi testado com diferentes ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ ), o ânion  $\text{BF}_4^-$  foi considerado o mais eficaz. Quando os testes foram realizados variando o tamanho da cadeia alquil ( $C_2$  a  $C_8$ ), os resultados demonstraram que o aumento da cadeia provocou um aumento na conversão da reação. Acredita-se que o melhor desempenho catalítico apresentado pelo LI com cátion de maior cadeia alquil, se deve a melhor solubilidade do  $\text{CO}_2$  em cátions com comprimento de cadeia maiores.

Durante as duas últimas décadas diversos LIs contendo cátions baseados em amônia quaternária, fosfônio, imidazólio, piridínio com seus contra ânions inorgânicos, foram descritos na literatura como materiais promissores como catalisadores na síntese de carbonatos cíclicos na reação de fixação química do  $\text{CO}_2$  em epóxidos (Chaugule et al., 2016; Hafiidz et al., 2012; Rojas et al., 2014; Yue et al., 2019). Muitos esforços concentrados na melhoria do desempenho catalítico dos LIs também foram realizados nas últimas décadas, sendo a maior parte direcionada para a adição de compostos metálicos em sistemas catalíticos com LIs, no desenvolvimento de líquidos iônicos de tarefa específica (TSILs) e na síntese de LIs suportados (SILP). A eficiência catalítica do LI está fortemente ligada ao meio onde ele é inserido (Cheng et al., 2013b). O uso de espécies metálicas pode aumentar de forma significativa o desempenho do LI na reação (Qiao et al., 2009; Ramin et al., 2006; J. Sun et al., 2004). A funcionalização de LIs com grupos funcionais inseridos nos cátions do LI, como hidroxila ( $-\text{OH}$ ) e carboxila ( $-\text{COOH}$ ), em combinação com diferentes ânions, podem acelerar a reação de ciclo adição (Anthofer et al., 2015; T. Y. Shi et al., 2013). Da mesma forma, a presença destes grupos funcionais ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) nos materiais de

suporte dos LIs suportados, podem resultar em um efeito sinérgico com o LI, auxiliando na abertura do anel dos epóxidos melhorando o desempenho catalítico dos LIs (Cheng et al., 2013b).

A preferência crescente pelo uso de LIs suportados como catalisadores nas sínteses de carbonatos cíclicos, ocorre pela possibilidade de combinação das boas propriedades catalíticas dos LIs com as dos catalisadores heterogêneos. Além do efeito sinérgico decorrente de uma boa combinação entre um LI e o material de suporte, os catalisadores heterogêneos baseados em LIs suportados possibilitam diminuição da quantidade de LIs empregado e a fácil recuperação e reutilização do catalisador, o que é desejável do ponto de vista econômico e industrial (Comès et al., 2020; Han et al., 2009; Kawanami et al., 2003). Portanto, diversos sistemas catalíticos com LIs suportados já foram propostos. Entre os materiais mais utilizados nestes sistemas estão incluídos a sílica amorfa e mesoporosa (Calabrese et al., 2019; Cheng et al. 2013a; Chen, et al., 2013; Comès et al., 2020; Han et al., 2009; Kim et al., 2014; Meléndez et al., 2007; Nelsonz et al., 2013; Peng & Deng, 2001; Udayakumar, Lee, et al., 2009; J. Q. Wang et al., 2007; Yao et al., 2021; Zhang & Zhiani, 2020), polímeros sintéticos e naturais (Rodrigues et al., 2019; Roshan et al., 2012; Zhang et al., 2016), MOFs (Sun et al., 2018), nano estruturas de carbono (Baj et al., 2014; Calabrese et al., 2017) e partículas magnéticas (Feng et al., 2015). A Tabela 3.2, mostra o desempenho catalítico de alguns dos materiais como suporte de LIs.

Embora uma ampla gama de materiais tenha sido designada para uso na imobilização de LIs, o uso de materiais a base de sílica aparece com grande destaque, principalmente na aplicação destes na área da catálise heterogênea. Materiais a base de sílica apresentam boa estabilidade térmica, elevada área superficial, fácil controle de tamanho de poros e uma grande quantidade de grupos hidroxilas (-SiOH) em sua superfície. Tais grupos (-SiOH), não apenas auxilia na funcionalização ou imobilização dos LIs nestes materiais, mas também podem exercer uma função sinérgica junto ao LI e melhorar o desempenho catalítico do LI (Hardman-baldwin & Mattson, 2014; Shi et al., 2020). De acordo com Lagarde et al.(2019), a imobilização de LIs em materiais a base de sílica, não só facilitou a recuperação do catalisador, como também provocou um efeito benéfico no desempenho catalítico quando comparados ao uso de LIs solúveis (análogo ao suportado). O aumento da atividade catalítica do sistema

heterogêneo foi atribuído a presença dos grupos Si-OH na superfície do suporte sólido, que podem atuar como locais fracamente ácidos que ativam o anel epóxido através da ligação de H. De acordo com os pesquisadores, os grupos Si-OH da superfície, se assemelham a ação dos ativadores de ácidos de Brønsted (interagindo com espécies básicas ou ricas em elétrons), como os polifenóis, álcoois fluorados e amino álcoois.

Tabela 3.2 Desempenho catalítico de catalisadores com LIs suportados.

Catalisador	Substrato	Condições Reacionais	Conversão (%)	Seletividade (%)	Ref.
SBA-15-IL1Br	OP	110 °C, 20 bar, 2h	85	99	(Cheng et al., 2013)
MCM-41-Imi/Br	OE	100°C, 30 bar, 4h	98.6	91.1	(Nelsonz et al., 2013)
IMIS-6	AGE	110°C, 7,5 bar, 3h	77.8	100	(Han et al., 2009)
n-BImBr-MS41	AGE	110°C, 16,5 bar, 6h	99.3	98.2	(Udayakumar et al., 2009)
BPyBr-ZnCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	OP	120 °C, 12,7 bar, 4h	89.8	97.8	(Kim et al., 2014)
IL/DFNS NPs	OP	120°C, 15 bar, 4h	98	100	(Zhang & Zhiani, 2020)
[C4-mim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	OP	140°C, 80 bar, 4h	96	99	(Wang et al., 2007)
CILBr-Si	OP	110°C, 16,2 bar, 3h	99	-	(Han et al., 2011)
BMMs / Zn-ILs	OP	100°C, 12,5 bar, 8h	77	98	(Yao et al., 2021)
Zn / PS-IL [Br]	OE	120°C, 30 bar, 8h	97.5	>95	(Qiao et al., 2009)
n -BImBr_ SiO <sub>2</sub>	AGE	110°C, 35,5 bar, 6h	97.7	91.1	(Udayakumar et al., 2009)
Sn-A-imi(II)-I	OE	125°C, 25 bar, 3h	69	>95	(Comès et al., 2020)
PDVB-HEIMBr	OP	140°C, 20 bar, 4h	97.6	99.6	(Calabrese et al., 2019)
PS-ImElmECO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	OP	120°C, 20 bar, 2h	98	99	(Wang et al., 2015)
CPIL-PBP	OP	110°C, 40 bar, 6h	81.9	95.3	(Rodrigues et al., 2019)
PDmBr	OP	110°C, 10 bar, 4h	97.8	99.9	(Wang et al., 2015)

CMIL-4-I	OP	110°C, 18 bar, 2h	98.8	>99	(Roshan et al., 2012)
Zn <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> /TBAB	OE	120°C, 3,7 bar, 6h	97	99	(Dharman et al., 2009)

A imobilização de LIs em suportes de sílica mesoporosa, como a MCM-41 e a SBA-15, produz um bom desempenho catalítico destes materiais nas reações de fixação de CO<sub>2</sub> em epóxidos. Entretanto, o uso de direcionadores de poros na síntese destes materiais, encarece significativamente o uso destes materiais, tornando o uso em escala comercial inviável (Udayakumar, Raman, et al., 2009). Deste modo, a busca por materiais semelhantes aos materiais à base de sílica, que envolvam métodos de síntese de baixo custo, eficientes e de baixo gasto energético, se tornou indispensável para o contorno destes problemas.

### 3.5. Aerogéis e Xerogéis de Sílica

As sílicas aerogéis e xerogéis são materiais porosos compostos por nanopartículas de sílica que formam uma rede tridimensional (altamente reticulada) (Nazriati et al., 2014). Estes materiais são sintetizados a partir de precursores moleculares por processamento sol-gel. Este processo de síntese é utilizado para produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos, e não exige altas temperaturas para que ocorra a fusão dos precursores (Jianjun Zhu et al., 2009). A síntese dos xerogéis e aerogéis pelo processo sol-gel, ocorre em três etapas principais: (I) formação da sílica gel, (II) envelhecimento da sílica gel e (III) secagem da sílica gel. A terceira etapa da síntese, é considerada a etapa decisiva para distinguir as sílicas xerogéis, das sílicas aerogéis. Isto porque, na síntese dos aerogéis, a etapa (III) é realizada a partir de um processo de secagem supercrítico e na síntese dos xerogéis a secagem é realizada em pressões e temperaturas ambiente, o que tornou estes materiais desejáveis no ponto de vista econômico e operacional (Guzel Kaya & Deveci, 2020). Entretanto, a superfície da sílica-gel é rica em grupos silanóis (-SiOH), que fazem com que a estrutura da sílica-gel entre em colapso durante a secagem à pressão ambiente. Uma forma de evitar o colapso destas estruturas durante a secagem, é pela sililação dos grupos silanóis utilizando agentes sililantes, também conhecidos como organossilanos, que podem ser comerciais ou sintetizados em laboratório (Nazriati et

al., 2014). Além disso, o uso dos agentes de sililação possibilitam que a superfície dos xerogéis e aerogéis, passe de hidrofílica para hidrofóbica (Zhu et al., 2009).

Os materiais de sílica xerogéis e aerogéis foram descritos na literatura como materiais que apresentam propriedades promissoras como: estrutura altamente porosa, baixa densidade, grande área superficial, elevada estabilidade térmica, baixa condutividade térmica e hidrofobicidade controlável (Guzel Kaya & Deveci, 2020; Jianjun Zhu et al., 2009). As propriedades únicas apresentadas por estes materiais, os tornam atraentes para diferentes aplicações na ciência de materiais, como por exemplo como catalisadores, suportes para catalisadores, encapsulamento enzimático, materiais biomédicos, sensores, moldes para materiais nano estruturados e adsorventes de gases, entre outros (Donato et al., 2009; dos Santos et al., 2020; Takahashi et al., 2006; Vidinha et al., 2006).

Nas duas últimas décadas, a síntese de xerogéis e aerogéis contendo LIs, foi explorada e os resultados relatam que estes materiais apresentam grande área superficial, elevada porosidade, aumento no raio médio dos poros e tamanho médio de poros bem centrados (Donato et al., 2009; dos Santos et al., 2020; Karout & Pierre, 2007). Além disso, Dai et al. (2000) relataram que a baixa tensão superficial apresentada pelos LIs tornou desnecessária a secagem supercrítica, para obtenção de materiais de sílica com porosidade semelhante aos aerogéis submetidos ao processo de secagem supercrítico. Donato et al. (2009) também relataram o sucesso na síntese de xerogéis utilizando LIs a base de imidazólio, como controlador de estrutura. Recentemente, dos Santos et al. (2020) apresentaram a síntese de xerogéis contendo LIs enxertados, e a sua aplicação como adsorventes sólidos na captura e separação de CO<sub>2</sub>. De acordo com os resultados, os xerogéis com LIs enxertado, sintetizados à 35°C e sob pressão atmosférica, apresentaram porosidade maior que o xerogel sintetizado sem LI. De modo geral, os pesquisadores concluíram que o bom desempenho dos materiais na captura e separação do CO<sub>2</sub>, está relacionada com as propriedades texturais dos xerogéis, que são resultado da sinergia entre o volume de poro, a reticulação do material e a natureza dos LIs. Em outro estudo publicado por Aquino et al. (2019), também foi relatado o uso de LIs enxertados em xerogéis para aplicação como adsorventes na captura de CO<sub>2</sub>. Os resultados demonstraram que os xerogéis enxertados com LIs, apresentaram maior capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>

quando comparados ao uso destes LIs como solventes. Segundo os pesquisadores, estes bons resultados se devem a boa contribuição do suporte. Eles também relatam que o uso dos LIs enxertados em xerogéis, diminui a quantidade de LIs necessária no processo de captura de CO<sub>2</sub>.

Os resultados sinérgicos apresentados acima, pela combinação entre os LIs e os xerogéis de sílica, tornou interessante a investigação da aplicação destes materiais em outras áreas, como, por exemplo, na área da catálise na síntese de compostos orgânicos, visto que o uso dos LIs suportados em materiais porosos a base de sílica, já foram amplamente empregados com sucesso para tal fim.

### **3.6. Filossilicatos**

Os silicatos são considerados a classe de minerais mais importante e predominante encontrados na crosta terrestre. Acredita-se que cerca de 75% de todos os minerais conhecidos são silicatos e que estes constituem cerca de 80-90% da superfície da terra (Gottfried et al., 2009). Os silicatos são formados por unidades básicas de tetraedros de sílica (SiO<sub>4</sub>), que estão polimerizados entre si de diferentes formas, resultando em diferentes compostos. Os minerais silicatos estão classificados de acordo com o grau de polimerização entre tetraedros de sílica e da quantidade de oxigênios compartilhados entre dois ou mais tetraedros adjacentes. O grau de polimerização dos tetraedros de sílica (SiO<sub>4</sub>), resulta das condições de formação (cristalização) destes. Eles podem estar isolados, em duplas, ou em arranjos múltiplos formando cadeias simples ou duplas, folhas, anéis etc. O Quadro 3.1 apresenta a classificação dos minerais silicatos naturais de acordo com sua estrutura (Badshah, 2011; Calabrese et al., 2019; Da Fonseca & Aioldi, 2003; Gottfried et al., 2009).

Entre os minerais silicatos apresentados no Quadro 3.1, os filossilicatos têm grande destaque na ciência dos materiais. Os filossilicatos podem ser classificados como TO (1:1), TOT (2:1) ou TOTO (2:1:1), com base no arranjo formado entre as folhas de silicato tetraédricas (T) e folhas de hidróxido octaédricas (O) (Claverie et al., 2018). A carga presente nas camadas e o tipo de materiais presentes entre as camadas, causam diferenças nas propriedades destes materiais, e por isso também criam subdivisões dentro dos filossilicatos. Mesmo assim, a folha de silicato

tetraédrica é a principal responsável por algumas propriedades particulares apresentadas por estes minerais, como por exemplo: a organização lamelar em camadas, a presença de hábito planar, presença de uma única clivagem pronunciada e possível flexibilidade (Badshah, 2011).

As folhas de sílica tetraédrica (T), são fundamentalmente compostas por tetraedros de sílica que compartilham covalentemente três de seus átomos de oxigênio com outros tetraedros adjacentes  $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$ , produzindo uma folha plana, como pode ser visto na Figura 3.10 (b) (Badshah, 2011; Da Fonseca & Aioldi, 2003). Na folha (T), os tetraedros de sílica estão arranjados em uma rede hexagonal, numa projeção planar infinita Figura 3.10 (c). As folhas octaédricas (O), geralmente são compostas por gibsitas  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , ou brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , onde cada átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros adjacentes, sendo que dois octaedros podem compartilhar apenas dois átomos de oxigênio vizinhos. Da mesma forma que na folha tetraédrica (T), as folhas octaédricas (O) também formam uma rede hexagonal devido a ligação entre os grupos octaédricos, formando assim uma camada plana infinita de  $[(\text{Mg}_6\text{O}_{12})^{12-}]$  ou  $[(\text{Al}_4\text{O}_{12})^{12-}]$  (Badshah, 2011; Da Fonseca & Aioldi, 2003).

Quadro 3.1. Classificação dos minerais silicatos de acordo com o arranjo do  $\text{SiO}_4$ . (Adaptação de Badshah (2011) )

Classe	Arranjo dos tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4$ )
Nesosilicatos	Isolados $[(\text{SiO}_4)^{4-}]$
Sorosilicatos	Duplos $[(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}]$
Ciclossilicatos	Anéis $[(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}]$
Inossilicatos	Cadeias simples $[(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}]$ ou duplas $[(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}]$
Filossilicatos	Folhas $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais ( $\text{Si}_2\text{O}$ )

Nos filossilicatos 1:1 (como por exemplo, a serpentina-caulinita), uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica pelo compartilhamento entre seus oxigênios. Nos filossilicatos 2:1 (como por exemplo o talco, a esmectita, etc.), a folha octaédrica (O) está ensanduichada por duas folhas tetraédricas (T), e ligadas pelo compartilhamento de seus oxigênios, formando uma lamela (TOT), como apresentado na Figura 3.10 (a). As lamelas crescem na direção a e b, e estão empilhadas no eixo c. Quando estas lamelas são eletricamente neutras, elas estão unidas adjacientemente, por forças fracas de van der Waals. Nos filossilicatos, o espaço basal entre as lamelas varia com o tipo de estrutura, sendo de aproximadamente 0,7 nm para os TO (1:1), 1 nm para os TOT (2:1) e de 1,4 nm para os TOTO (2:1:1) (Badshah, 2011; Claverie et al., 2019; Dias, 2019).

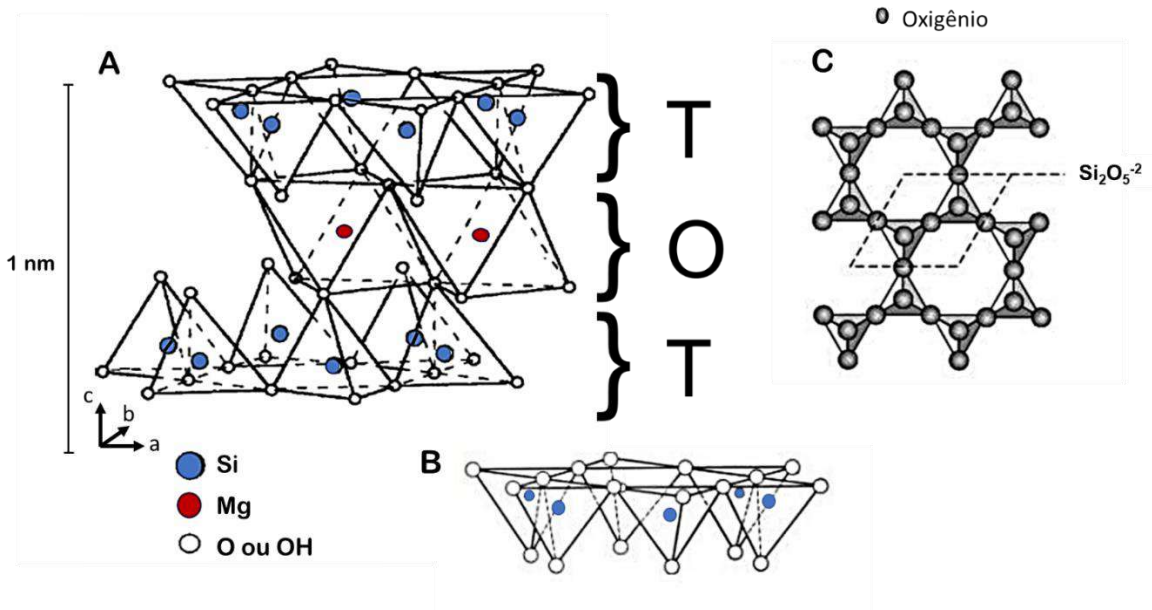


Figura 3.10 Visão lateral da estrutura de um filossilicato (2:1) (A), visão lateral da lamela de silicato tetraédrico (T) (B) e a visão superior de uma lamela  $[(Si_2O_5)^{2-}]$  e o anel hexagonal formado pelos tetraedros de sílica (C).

Dentre os filossilicatos lamelares do tipo TOT, o talco é considerado o de menor complexidade, com fórmula  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Este é composto pelo empilhamento de camadas neutras, que estão unidas por fracas forças de van der Waals. A distância intralamelar é de 9,33 Å. Como já foi descrito anteriormente, cada folha é formada fundamentalmente por uma folha octaédrica (O)  $[MgO_4(OH)_2]$  ensanduichada por duas folhas tetraédricas de sílica (T), com os tetraedros de sílica arranjados em uma



rede hexagonal, formando assim a estrutura TOT (Figura 3.11) (Claverie et al., 2018). A fase basal dos talcos compreende 90% da sua área superficial e não contém grupos reativos, diferente de suas laterais que contém grupos  $-\text{SiOH}$  e  $-\text{MgOH}$  (Bremmell & Addai-Mensah, 2005; Claverie et al., 2018). A presença destes grupos confere a superfície lateral uma certa acidez de Brønsted, enquanto a superfície basal do talco, um baixo teor de basicidade de Lewis é observado (Claverie et al., 2018).

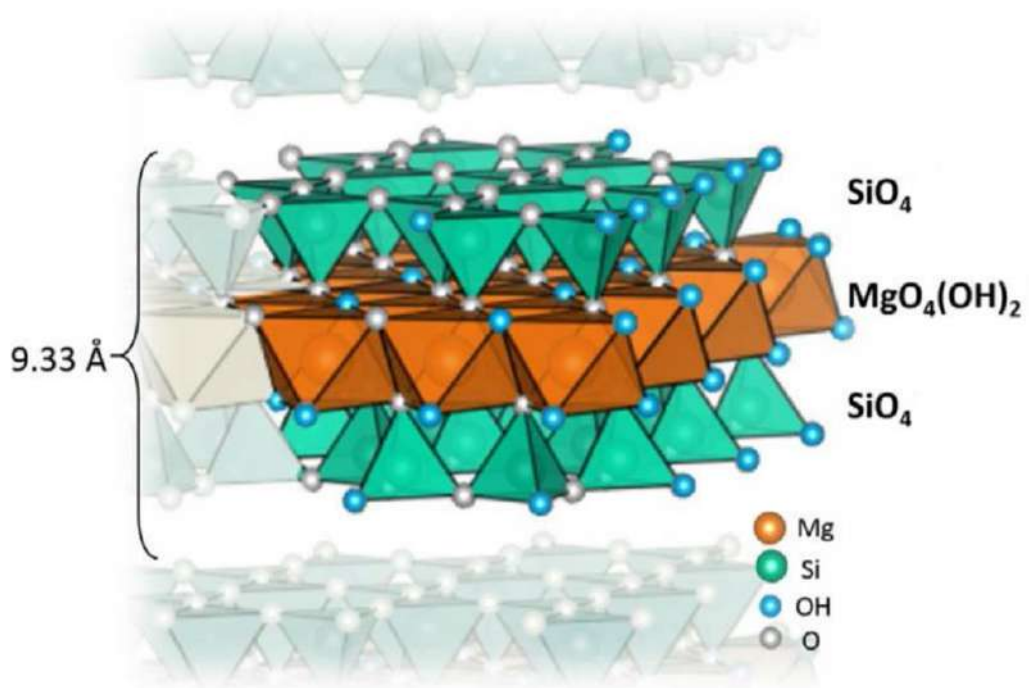


Figura 3.11 Representação da estrutura do talco. (Adaptação de CLAVERIE, 2018)

Os talcos são formados na natureza pela transformação de rochas magnesianas pré-existentes ou rochas siliciosas, por circulações hidrotermais portadoras de componentes como  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , necessários para formação deste mineral. As condições de formação dos talcos são de metamorfismo de baixa intensidade (com temperaturas em torno de  $350^\circ\text{C}$ ). A variação nas condições de formação dos talcos, explica a grande diversidade dos depósitos de minério de talco pelo mundo (Claverie et al., 2018). Os talcos podem ser especificados de acordo com a sua cor, tamanho de grão, cristalinidade, composição química, maciez, caráter lamelar e minerais acessórios, como clorito e carbonatos (Claverie et al., 2018; Martin et al., 2019).

A estrutura lamelar dos talcos é o que confere a estes minerais algumas propriedades marcantes como: o caráter hidrofóbico e lubrificante, a inércia química, a estabilidade térmica (até 900°C) e propriedades de adsorção (Castillo et al., 2014; Claverie et al., 2018). Tais características fizeram com que estes minerais tivessem grande aplicabilidade na indústria nas últimas décadas (por exemplo, de papéis, cosméticos, tintas, polímeros, fertilizantes, cerâmicas, etc.) (Claverie et al., 2018; Dumas et al., 2013). No entanto, para a maior parte destas aplicações, estes minerais são utilizados como pós finos, impondo algumas limitações para o uso do talco natural. Os talcos naturais não podem ser moídos homoganeamente abaixo de 1 µm sem que ocorra a amorfização da sua estrutura (Dumas et al., 2013). Além disso, ao longo da aplicação destes materiais, outras limitações e/ou novos requisitos para aplicação destes minerais surgiram, como a necessidade de maior pureza e dificuldade de dispersão do talco em meio aquoso (Claverie et al., 2018). A fim de contornar estas dificuldades, algumas alternativas foram encontradas, como a descoberta de novos depósitos de talcos com maior pureza (Castillo et al., 2014), o uso de tratamento de superfície para melhor dispersão em meio aquoso (Orosco et al., 2011) e o uso de moagem de talcos naturais para obtenção de redução do tamanho de partículas e aumento da área superficial, por jato de ar (Godet-Morand et al., 2002), sonicação (Pérez-Maqueda et al., 2005), processo mecânico-químico (Depolo & Baird, 2009), etc. Porém, tais abordagens não geraram resultados satisfatórios, fazendo com que nas últimas duas décadas grandes esforços fossem realizados para obtenção de talcos sintéticos que atendessem estes três requisitos (melhor pureza, nano dimensionamento sem amorfização da estrutura e caráter hidrofílico) (Dumas et al., 2013; Martin et al., 2019). Uma revisão relatando os últimos avanços no processo de síntese de talcos sintéticos, foi muito bem concebida por Claverie et al. (2018). De modo geral a preparação de talcos sintéticos pode ser realizada em duas etapas: (1) preparação de um precursor de talco a temperatura ambiente com uma proporção de talco Mg/Si adequada e (2) tratamento hidrotérmico em uma autoclave à 300°C por um tempo determinado (Dumas et al., 2015).

Os avanços na investigação da síntese de talcos sintéticos, permitiram a obtenção de talcos com maior homogeneidade, estrutura química bem definida e o controle do tamanho de partículas e da espessura das lamelas (Dias, 2019). Tais propriedades são de grande interesse para processos catalíticos. Farias et al. 2004

relataram um sistema catalítico empregando materiais híbridos à base de talcos funcionalizados, na oxidação de alcanos e alcenos, obtendo melhores resultados que catalisadores moleculares. Neste sistema catalítico, o talco sintético foi empregue como um suporte para o catalisador, que estava ligado ao suporte por ligações covalentes. Os materiais híbridos lamelares inorgânicos-orgânicos ligados covalentemente, podem ser sintetizados por dois métodos: síntese sol-gel em uma etapa ou por enxertia (Chabrol et al., 2010). No primeiro método, o material pode ser preparado a partir da copolimerização de organo-alcoxissilanos com sais de magnésio. No segundo método, os poucos grupos silanóis encontrados na superfície dos talcos, são capazes de formar ligações covalentes com grupos químicos adequados (Chabrol et al., 2010). Geralmente o enxerto de talcos organo-enxertados não provocam a modificação na estrutura original do mineral, eles são suportados na superfície basal dos talcos. Este comportamento pode ser explicado pela dificuldade de esfoliação dos talcos. Entretanto, as características superficiais dos talcos são alteradas, podendo ser controladas e utilizadas para aplicações específicas (Chabrol et al., 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Xerogéis de Sílica Enxertados com LI como Catalisadores Heterogêneos

A metodologia para síntese dos xerogéis enxertado com LIs, suas caracterizações e a avaliação do desempenho catalítico destes em reações de ciclo adição do CO<sub>2</sub> em epóxidos, estão descritos na seção “*Materiais e Métodos*” do artigo publicado intitulado “*Imidazolium-based ionic liquid silica xerogel as catalyst to transform CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate*”, que integra a presente tese de doutorado.

### 4.2. SSMMP para captura de CO<sub>2</sub> e separação de misturas CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>

A metodologia para síntese dos talcos sintéticos, das SSMMP puras, ou com LIs enxertados, suas caracterizações e a avaliação da capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e de seletividade de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, estão descritos na seção “*Materiais e Métodos*” do artigo publicado intitulado “*Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP: a new option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from post-combustion technology*”, que integra a presente tese de doutorado.

### 4.3. Novas SSMMP Mg/Ni enxertadas com LIs para captura e conversão de CO<sub>2</sub>

A metodologia para síntese das SSMMP-Ni X% puras ou com 20 % de LI enxertado em sua estrutura, assim como a caracterização destes materiais, a avaliação da capacidade de sorção/ sorção seletiva de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e a avaliação da atividade catalítica destes materiais, estão descritos na seção “*Materiais e Métodos*” do artigo que está em processo de revisão na revista “*Fuel*”, intitulado “*Synthetic silico-metallic particles- SSMMP-Ni and SSMMP-Ni-IL: CO<sub>2</sub> capture and utilization*”, que integra a presente tese de doutorado.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Xerogéis de Sílica Enxertados com LI como Catalisadores Heterogêneos

Os resultados apresentados aqui já foram publicados no artigo *“Imidazolium-based ionic liquid silica xerogel as catalyst to transform CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate”*. Neste trabalho xerogéis de sílicas enxertados com os líquidos iônicos EMIM-CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, EMIM-MSO<sub>3</sub>, BMIM-Cl, mBMIM-TF<sub>2</sub>N, BMIM-TF<sub>2</sub>N e EMIM-TF<sub>2</sub>N, foram sintetizados a partir de um método sol-gel e testados como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos, a partir da reação de ciclo adição do CO<sub>2</sub> em epóxidos. Os dois xerogéis SX-EMIM-MSO<sub>3</sub> 1 e SX-BMIM-Cl 1 que demonstraram ter os melhores desempenhos catalíticos com a concentração de LIs enxertado de 5%, foram sintetizados com novas concentrações destes LIs (10%,15% e 20%). O xerogel SX-EMIM-MSO<sub>3</sub> 4 (com 20% de LIs) apresentou a melhor atividade catalítica, atingindo 92,2% de conversão e seletividade de 99,9% para o carbonato de propileno, nas condições reacionais de 110°C, 40 bar de CO<sub>2</sub> e 6 horas. Ele foi reutilizado por até três vezes antes o que rendimento da reação ficasse abaixo de 63%.



Research Article

## Imidazolium-based ionic liquid silica xerogel as catalyst to transform CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate



Daniela M. Rodrigues<sup>1</sup> · Leonardo M. dos Santos<sup>2</sup> · Franciele L. Bernard<sup>2</sup> · Ingrid S. Pinto<sup>2</sup> · Rubia Zampiva<sup>3</sup> · Gabriel Kaufmann<sup>3</sup> · Sandra Einloft<sup>1,2</sup> 

Received: 11 August 2020 / Accepted: 14 October 2020 / Published online: 2 November 2020  
© Springer Nature Switzerland AG 2020

### Abstract

In this work silica xerogel samples containing different imidazolium ILs (EMIM-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, EMIM-MSO<sub>3</sub>, BMIM-Cl, MBMIM-TF<sub>2</sub>N, BMIM-TF<sub>2</sub>N and EMIM-TF<sub>2</sub>N) were synthesized, characterized and used as catalyst in cyclic carbonate synthesis. ILs mass percentage was varied from 5% to 25%. The effect fostered by the ILs mass variation in the synthesis of silica xerogel was observed both in the materials characterization as well as in the performance of these materials as solid catalysts in the cyclic carbonate synthesis from the cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> with propylene epoxide. The obtained silica xerogel samples (SXs) were characterized by FTIR, RAMAN, TGA, SEM and TEM. The selectivity of the cycloaddition reaction was analyzed by GC and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. The best results were obtained for SX-EMIM MSO<sub>3</sub> (20% of IL) and SX-BMIM Cl (15% of IL) with propylene carbonate yields of 91.4% and 83.4% and selectivities >99% and 97.4% respectively.

**Keywords** Xerogel silica · Ionic liquid · Catalyst · CO<sub>2</sub> · Cyclic carbonates · Cycloaddition reaction

### 1 Introduction

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is one of the main greenhouse gases being emitted in large quantities. The anthropogenic burning of fossil fuels in the last decades is responsible for more than 60% of global warming [1–4]. On the other hand, CO<sub>2</sub> is also an interesting carbon source for synthesizing valuable chemicals and fuels [2, 5]. CO<sub>2</sub> chemical transformation into cyclic carbonates is interesting from a green chemistry point of view providing waste reuse, using safe reagents besides being a process with 100% CO<sub>2</sub> atom savings [6, 7]. Cyclic carbonates such as propylene carbonate (PC) find a wide application spectrum. PC can be used as intermediate in fine chemical production, pharmaceutical, and cosmetic industry, as secondary battery electrolytes, polar aprotic solvent as well starting material for polycarbonate production [6, 8, 9].

The disadvantage associated with using CO<sub>2</sub> as a starting reagent is its high thermal and kinetic stability, making it essential to use catalysts in the CO<sub>2</sub> chemical transformation reactions under milder reaction conditions [7, 10]. However, even using catalysts to overcome the high energy barriers for these reactions, high temperatures and CO<sub>2</sub> pressures are still necessary for these reactions to happen, resulting in high energy costs [10–18]. So, catalysts development and catalytic systems that are capable of transforming CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates at temperatures below 100 °C and atmospheric CO<sub>2</sub> pressure are crucial reducing synthesis energy costs. Although some catalysts have already shown promising results, they are still considered expensive and difficult to apply on an industrial scale, making it important to search for new materials that combine mild reaction conditions, low production costs and applicability on an industrial scale [19–26].

✉ Sandra Einloft, einloft@pucrs.com.br | <sup>1</sup>Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Brazil. <sup>2</sup>School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul PUCRS, Porto Alegre, Brazil. <sup>3</sup>Graduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering, PPG3M, Federal University of Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, Brazil.



SN Applied Sciences (2020) 2:1936 | <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03712-z>

SN Applied Sciences  
A SPRINGER NATURE journal

Several homogeneous catalytic systems have already been efficiently established for these syntheses [27–32]. However, the high cost and difficulty related to catalyst/product separation, catalyst recycling and synthesis intensified the search and use of heterogeneous catalytic systems [33].

Ionic liquids (ILs) are already widely reported in literature as homogeneous catalysts presenting high catalytic activity and selectivity in cyclic carbonate synthesis [28, 30]. Yet, they are considered environmentally friendly catalysts and solvents due to their characteristics such as low vapor pressure and toxicity, good thermal stability and high synthetic versatility [27, 33, 34]. In this way, the search for new options to overcome the intrinsic disadvantages of homogeneous catalysts is imperative. ILs supported or immobilized on different materials such as natural or synthetic polymers, silica, zeolite, clays, among others, appears as promising heterogeneous catalysts to epoxide  $\text{CO}_2$  cycloaddition reactions [33–36]. In the last decades, several studies have reported the synthesis of aerogels and xerogels containing ionic liquids. These materials can be applied as support and enzymatic immobilizers [37], catalyst support [35, 38], auxiliary materials for nanoparticle formation [39], molds for nanoporous and inorganic mesoporous materials preparation [38, 40, 41], and drug removal from wastewater [42]. In previous work, our group reported the synthesis of silica xerogels containing ILs for use in  $\text{CO}_2$  sorption and  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  separation [43].

In this work we investigated the catalytic behavior of silica xerogels (SX) containing the EMIM  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , EMIM  $\text{MSO}_3$ , BMIM Cl, MBMIM  $\text{TF}_2\text{N}$ , BMIM  $\text{TF}_2\text{N}$ , and EMIM  $\text{TF}_2\text{N}$  ionic liquids in cycloaddition reactions of  $\text{CO}_2$  with propylene epoxide. Different concentrations of EMIM  $\text{MSO}_3$  and BMIM Cl were analyzed and the influence of combining different structures of cations and anions of these ILs was investigated as well.

## 2 Materials and methods

For the SX-ILs synthesis, the following precursors were used: Tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Merck), Sodium Fluoride (NaF, 99% Synth), Polyvinyl Alcohol (PVA, 194.5%, Dynamics, Brazil), Hydrochloric acid (HCl, 36.8%, Anhydrol), Acetone (99.5%, Vetec) and 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate (EMIM- $\text{MSO}_3$ , 95%, Merck). The IL EMIM  $\text{MSO}_3$  was used as received. The IL BMIM Cl were synthesized according to the procedures reported in literature [44]. The characterizations of these ILs were performed using nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR) analysis on Varian spectrophotometer; model VNMRS 300 MHz, using DMSO as solvent ( $d_6$ , 25 °C). BMIM Cl  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C),  $\delta$  (ppm): 1.01 (m,  $\text{CH}_3$ ),

1.29 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83 (m,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.25 (t,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.79 (s, H5), 7.91 (s, H(4)), 9.48 (s, H(2)).

For carbonates synthesis and characterization, propylene oxide (PO, 99%, Sigma Aldrich), epichlorohydrin (99%, Sigma Aldrich), 1,2-epoxybutane (99%, Sigma Aldrich), ethyl ether (99.0%, Vetec), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ , 99.998%, White Martins), and propylene carbonate (99.0%, Alpha Aesar) were used as received.

### 2.1 SX-ILs synthesis

SX containing different amounts of ILs BMIM Cl and EMIM  $\text{MSO}_3$  were synthesized following procedures described in the literature [43]. Firstly, 2.28 mmol of TEOS, PVA (4.64 g/L), NaF (0.20 g/L), 6.86 mmol of distilled water, and different amounts of ILs (25 mg to 150 mg) were mixed. The reaction mixture was stirred and brought to the freezer until gelation. The obtained gels were kept at 35 °C for 24 h and washed several times with acetone and n-pentane. Finally, the silica xerogels were dried at 35 °C for 24 h. A sample of silica xerogel (SX) was also prepared without IL. The silica xerogels containing ILs were labeled SX-IL N. Where N ranges from 1 to 4, and each unit corresponds to the addition of an additional of 5% of IL to the silica xerogels. For example, SX-BMIM Cl 1 corresponds to silica xerogel containing 5% of 1-butyl-3-methylimidazole chloride and SX-BMIM Cl 4 to SX containing 20% 1-butyl-3-chloride methylimidazole.

The syntheses of xerogels containing 5% of ionic liquid (SX-BMIM  $\text{TF}_2\text{N}$  1, SX-EMIM  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  1, SX-mBMIM  $\text{TF}_2\text{N}$  1, and SX-EMIM  $\text{TF}_2\text{N}$  1) have already been described in a study previously published by our group as sorbents for  $\text{CO}_2$  sorption and  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  separation [43]. SX-BMIM Cl 1 and SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  1 presented good behavior as catalysts in the cycloaddition reactions of  $\text{CO}_2$  with propylene oxide. Therefore, in this work, SX-BMIM-Cl and SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  containing different ILs concentrations will be produced as indicated in Table 1.

### 2.2 SX-ILs characterization

SX-BMIM-Cl N and SX-EMIM- $\text{MSO}_3$  N will be chemically, morphologically, and structurally characterized and their behavior as catalysts in cycloaddition reactions of  $\text{CO}_2$  with propylene oxide will be compared to the SX-IL N previously described by our group [43].

SXs structure investigations were performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis using a Perkin-Elmer model Spectrum 100 FT-IR spectrometer using KBr pellets in the range of 4000 to 500  $\text{cm}^{-1}$ . The  $^{13}\text{C}$  MAS and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra were obtained using Bruker advance III HD 400 MHz spectrometer. SX-ILs thermal decomposition behavior and the quantification of IL

**Table 1** Catalytic performance of SX-IL N

Entry	Catalyst	Pressure/CO <sub>2</sub> (bar)	Conversion (%)	Selectivity (%) <sup>e</sup>	Yield (%)
1	EMIM MSO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	40	3.5	–	–
2	BMIM-Cl <sup>b</sup>	40	64.4	95.8	61.7
3	SX-Pristine	40	7.9	–	–
4	SX-BMIM Ntf <sub>2</sub> 1	40	16.8	98.9	16.6
5	SX-EMIM CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> 1	40	20.5	64.8	13.3
6	SX-mBMIM Ntf <sub>2</sub> 1	40	16.4	95.4	15.6
7	SX-EMIM Ntf <sub>2</sub> 1	40	21.1	92.2	19.5
8	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 1	40	26.3	93.3	24.5
9	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 2	40	62.0	94.7	58.7
10	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 3	40	84.9	>99.9	84.0
11	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4	40	92.3	>99.9	91.4
12	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4	30	55.4	>99.9	54.8
13	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4	50	73.3	>99.9	72.6
14	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4 <sup>c</sup>	40	49.0	81.7	40.0
15	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4 <sup>d</sup>	40	75.7	>99.9	74.9
16	SX-BMIM Cl 1	40	39.7	93.7	37.2
17	SX-BMIM Cl 2	40	68.6	91.2	62.6
18	SX-BMIM Cl 3	40	85.5	97.6	83.4
19	SX-BMIM Cl 4	40	83.5	>99.9	82.6

<sup>a</sup>1.1 mmol of ILs<sup>b</sup>0.9 mmol of ILs<sup>c</sup>Temperature of 120 °C<sup>d</sup>Temperature 100 °C<sup>e</sup>The selectivity of the reactions was determined by GC. Catalyst XS-IL = 0.7 g; 110 °C; 6 h

incorporated to the SX was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) using aSDT-Q600 instrument at a temperature range from 25 °C to 600 °C with a heating rate of 20 °C/min under nitrogen atmosphere. The amount of IL incorporated in the SX was calculated following the formula adapted from [45], (wt% SX<sub>200–600 °C</sub> – wt% SX-IL N<sub>200–600 °C</sub>). The influence of the ILs concentration on the SX-ILs structure was analyzed by Raman spectroscopy in an inVia Renishaw Raman spectrometer equipped with a 532 nm laser. Samples morphology was determined with a field emission scanning electron microscope (FESEM) using Inspect F50 equipment (FEI Instruments) in secondary electrons mode and transmission electron microscopy (TEM) using a Tecnai G2 T20 FEI operating at 200 kV.

### 2.3 Cyclic Carbonate synthesis

PC synthesis was performed in a 120 mL titanium reactor by loading the reactor with 1.0 mol of epoxide and 0.8 g of SX-IL N. The reaction conditions were previously defined. CO<sub>2</sub> pressures and temperature were varied from 30 to 50 bar and 100 to 120 °C of temperature respectively. Reaction time was 6 h. All reactions were carried out solvent-free and after each reaction, the

final product was filtered and the catalyst washed with acetone for complete separation of propylene carbonate/SX-ILs N.

Cyclic carbonate selectivities were performed by gas chromatography analysis using a Shimadzu GC-14B chromatograph, equipped with a flame ionization detector (FID) and a SH-Rtx-5 column (30 m × 25 mm × 25 mm). To determine selectivity, a direct quantitative analysis method was employed by preparing a series of standard solutions with concentrations from 1% to 5% of propylene carbonate used to construct a calibration curve. Nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR) analysis was also performed on the reaction final product after it was separated by filtration of the SX-IL catalyst to verify if remnants of the ILs had been leached from the SXs reinforcing the selectivity of the reaction. The <sup>1</sup>H NMR analysis was performed on Varian Spectrophotometer, model VNMRS 300 MHz, using CDCl<sub>3</sub> as solvent (d<sub>6</sub>, 25 °C).

Conversion of propylene carbonate was calculated by the difference in mass of the reactants and the final product (after the catalyst being separated by filtration and the remaining propylene oxide by vacuum and heating). Propylene carbonate conversion was calculated using Eq. (1).



$$\text{Conv.(\%)} = \frac{W_{PF}}{M_{Cx} \times \frac{W_{Ox}}{M_{Ox}}} \quad (1)$$

where  $W_{PF}$  is the weight of the final product,  $M_{Cx}$  is the molar mass of the carbonate formed,  $W_{Ox}$  is the weight of the oxide used and  $M_{Ox}$  the molar mass of the oxide used.

Reaction scaling is obtained by multiplying the reaction conversion by the selectivity obtained by the gas chromatography (GC) analysis of the product formed in the reaction.

### 3 Results and discussions

In this work, we will present the characterization of xerogels SX-BMIM Cl and SX-EMIM MSO<sub>3</sub> containing different ILs concentrations. These compounds worked very well as catalysts in cycloaddition reactions of CO<sub>2</sub> with propylene oxide. Xerogels containing 5% of ionic liquid (SX-BMIM TF<sub>2</sub>N 1, SX-EMIM CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 1, SX-mBMIM TF<sub>2</sub>N 1, SX-EMIM TF<sub>2</sub>N 1, SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 1, and SX-BMIM Cl 1) are efficient materials for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation as previously published by our group [43].

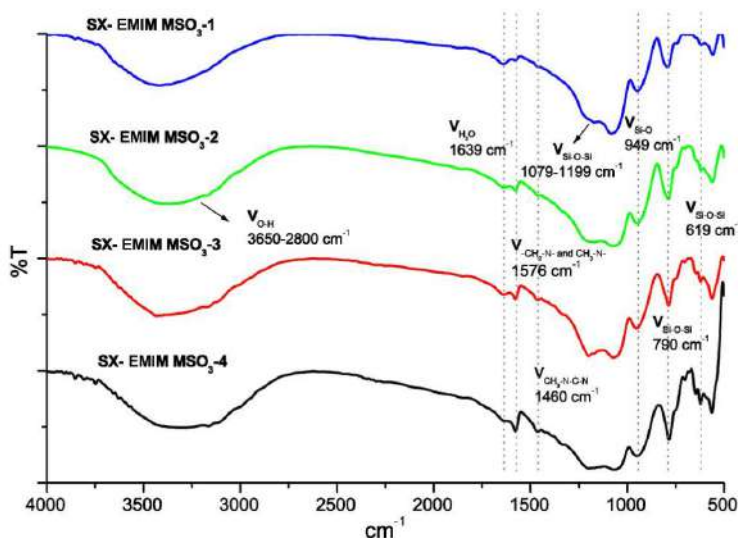
#### 3.1 Structural Analysis—(FTIR)

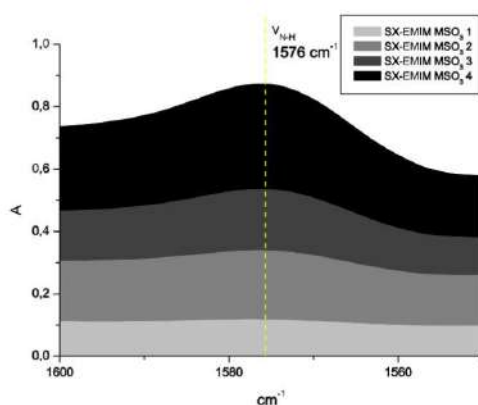
SX-BMIM Cl N and SX-EMIM MSO<sub>3</sub> N chemical structures investigation was performed by FTIR analysis. Figure 1 shows typical spectrograms of SX-ILs containing

different IL concentrations. Condensed silica formation was confirmed by the presence of a broadband in the region from 1000 cm<sup>-1</sup> to 1350 cm<sup>-1</sup> as well as by the shoulder-shaped band in the region between the bands at 1079 cm<sup>-1</sup> and 1199 cm<sup>-1</sup> attributed to the asymmetrical elongation vibration of siloxane (Si–O–Si) bridges [42, 46]. The bands at 790 cm<sup>-1</sup> and 619 cm<sup>-1</sup> are attributed to the  $\nu$  Si–O–Si symmetrical elongation vibration and the band at 949 cm<sup>-1</sup> to the S–O bond oscillation indicating the successful silica network formation [40, 42, 46]. According to [46], the broadband in the region between 3650 and 2800 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the vibrational modes of asymmetric and symmetrical elongation of the residual and/or adsorbed water present in the samples, confirmed by the appearance of the band at 1639 cm<sup>-1</sup> corresponding to the symmetrical flexion vibrations of the water. The presence of this broadband, related to the presence of water masks the presence of the band that should appear in the 3000 cm<sup>-1</sup> regions corresponding to the C–H connection. The band in the region of 1460 cm<sup>-1</sup> is attributed to the asymmetric elongation vibration of CH<sub>3</sub>–N–C–N– present in the imidazole ring of the IL.

Increasing SX IL concentration increases the normalized area of the  $\nu$ CH<sub>2</sub>–N– and CH<sub>3</sub>–N– symmetric and asymmetric stretching, imidazole ring characteristic band. The obtained normalized areas were 0.27, 0.82, 1.38 and 2.7 for SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 1, SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 2, SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 3 and SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 respectively, as shown in Fig. 2.

Fig. 1 FTIR of SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 1, 2, 3 and 4



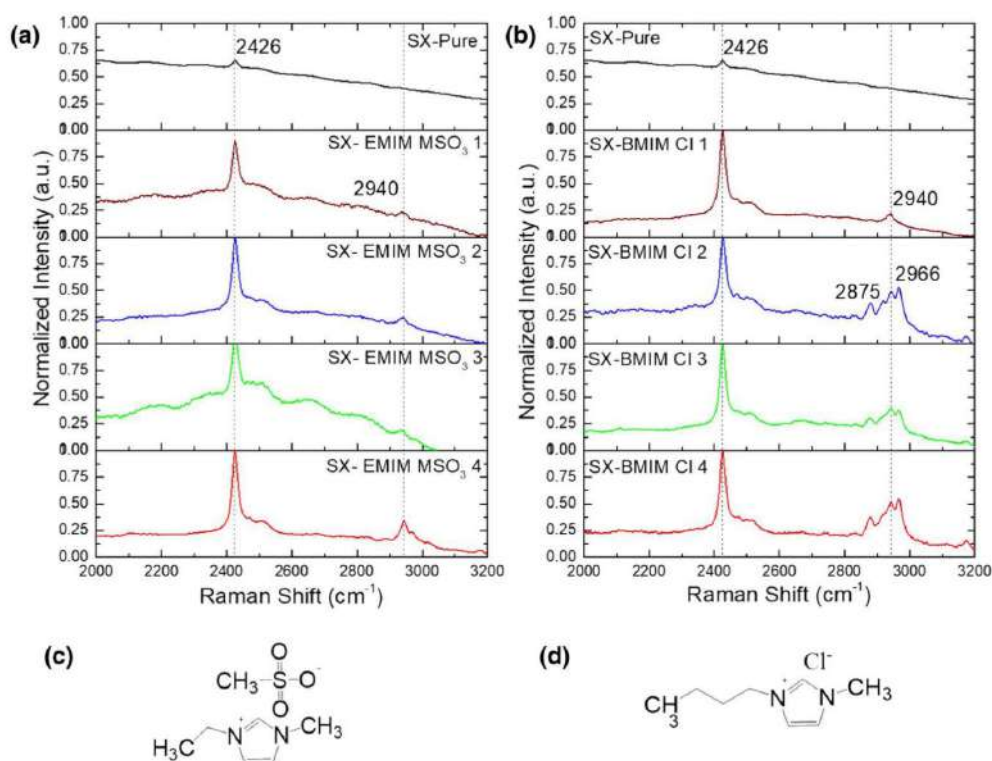


**Fig. 2** IR spectrum with increasing bandwidth of the imidazole ring

### 3.2 Raman Spectroscopy and Solid-state $^{13}\text{C}$ and $^{29}\text{Si}$ NMR analyses

The conformation of different concentrations of BMIM Cl and EMIM  $\text{MSO}_3$  confined within the mesoporous silica gel was characterized by Raman spectroscopy. Figure 3a and b present the normalized Raman spectra of BMIM Cl N and EMIM  $\text{MSO}_3$  N respectively.

The Pure SX substrate presented elevated fluorescence almost completely covering the sample Raman signal. Only a single band is identified at  $2426\text{ cm}^{-1}$ . With the IL insertion in the SX structure, the fluorescence decreases and bands in the  $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  range arise due to the presence of C–H deformation vibrations in the imidazolium ring and C–H stretching vibrations [47]. Because of the structural similarities between BMIM Cl and EMIM  $\text{MSO}_3$  (Fig. 3c and d), both IL present bands in the  $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  range. A clear difference is observed



**Fig. 3** Raman spectroscopy analyses of SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  N and SX-BMIM Cl N. (a) SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  N normalized spectra and (b) SX-BMIM Cl N normalized spectra. The chemical structure of EMIM  $\text{MSO}_3$  and BMIM Cl are presented in (c) and (d) respectively

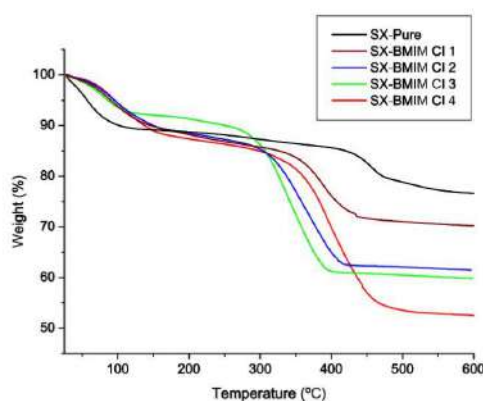
when comparing the SX-IL N spectra to the Pure SX that presents only one defined band at  $2426\text{ cm}^{-1}$ .

NMR was used to evidence the incorporation of ionic liquid in silica xerogel using sample SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  4. In the  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectrum of SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  4, the characteristic regions of silica xerogel, 15 ( $\text{CH}_3$ ), 45 ( $\text{OCH}_2$ ) ppm are observed. The signs indicating the presence of the IL are found in the regions of 37–40 (aliphatic chain) and 122–136 ppm (C of the aromatic ring). For the  $^{29}\text{Si}$  CPMAS NMR analysis of the SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  4, three distinct siloxane resonance signals were observed in the Q2 regions at  $-91$ ; Q3 at  $-101$ , and Q4 at  $-110$  ppm. The spectra obtained for the other samples were previously reported in the study by dos Santos et al. [43].

### 3.3 Thermogravimetric analysis

Figure 4 presents a typical thermogram of the SX-IL N xerogels ( $n = 1, 2, 3$  and 4) used in this work. For the SX-BMIM-Cl N xerogels samples (see Fig. 4), the first loss of mass ( $9.5 \pm 1.5\%$  to  $12.2 \pm 1.5\%$ ) occurs between  $29^\circ\text{C}$  and  $150^\circ\text{C}$  and corresponds to water and solvent organic evaporation [48]. The second mass loss ( $35.8 \pm 1.5\%$  to  $14.2 \pm 1.5\%$ ) observed occurs between  $258^\circ\text{C}$  and  $436^\circ\text{C}$  attributed to the decomposition of the IL BMIM Cl and/or PVA [49, 50].

The increase in the ILs concentration present in xerogels causes a decrease in inorganic compounds. By looking at the TGA thermograms in Fig. 4, one can see that the residual percentage decreases (from  $70.2 \pm 1.5\%$  to  $46.9 \pm 1.5\%$  for SX-BMIM Cl 1 and SX-BMIM Cl 4, respectively) with the increase of ILs concentration present in the xerogels [49–51]. IL BMIM Cl content incorporated into the SX matrix was determined from TGA. The values were



**Fig. 4** Typical thermogravimetric analysis of the SX-ILs with the concentrations of ILs ranging from 5% to 20%

$5.9 \pm 1.5\%$ ,  $8.8 \pm 1.5\%$ ,  $15.6 \pm 1.5\%$  and  $22.9 \pm 1.5\%$  for SX-BMIM Cl 1, 2, 3 and 4 respectively.

### 3.4 Morphological Analysis (SEM/TEM)

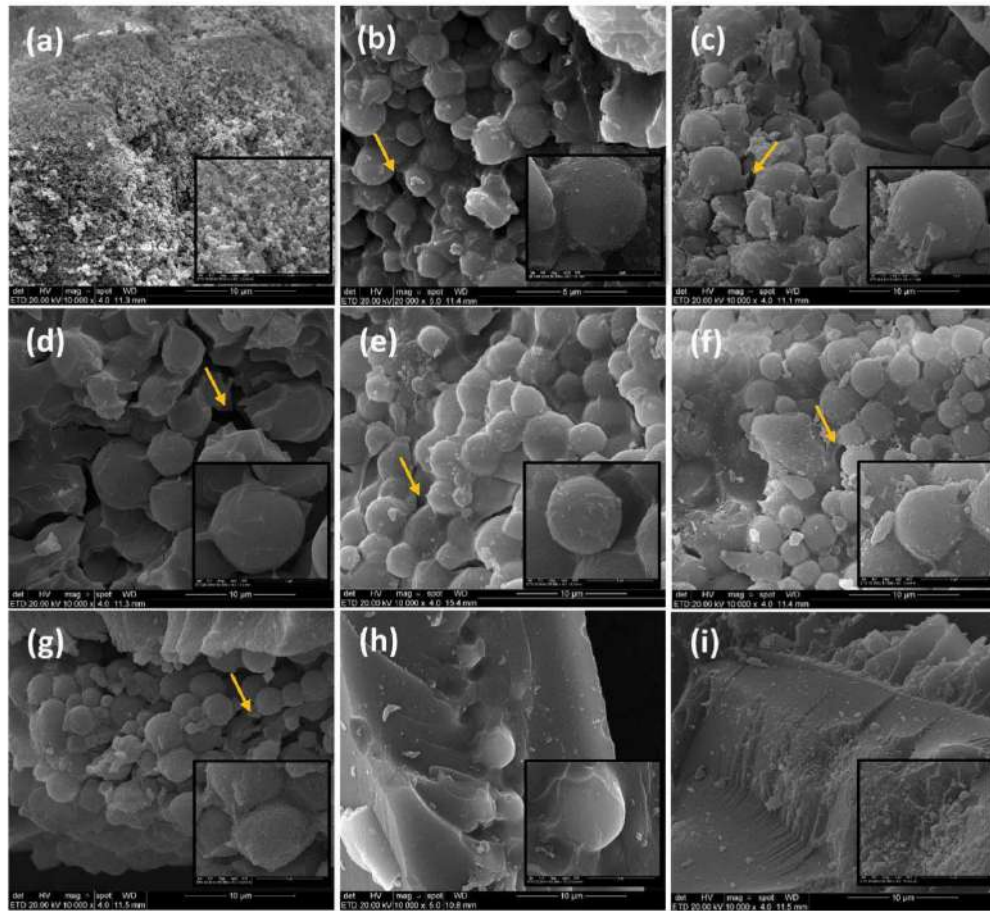
Figure 5 presents SEM images of pristine silica xerogels as well as silica xerogels containing the ILs BMIM Cl Fig. 5a–d and EMIM  $\text{MSO}_3$  Fig. 5e–h. As seen in Fig. 5i the xerogel synthesized without ILs addition presents a dense appearance due to gel shrinkage during the solvent evaporation step [52]. In xerogels synthesized with different concentrations of the ILs BMIM Cl and EMIM  $\text{MSO}_3$  (a–h), agglomerated spheres that increase in size with the increasing concentration of IL contained in xerogels were formed. The variation in bead diameter was  $0.137\ \mu\text{m}$  to  $6.404\ \mu\text{m}$  for SX-BMIM Cl 1 and 4 respectively and  $3.525\ \mu\text{m}$  to  $3.809\ \mu\text{m}$  for SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  1 and 4, respectively. The presence of the ionic liquid is crucial in the aging/drying step of xerogels synthesis. In this step, the IL acts as a drying control agent, forming a less volatile film on the inner wall of these spheres formed by the silica network. The IL presences make it difficult for the spheres to collapse during solvent evaporation, avoiding shrinkage and formation of a dense structure as shown in Fig. 5i for pristine SX [40, 52, 53].

SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  4 TEM analysis provides additional evidence of IL confinement within the SX closed/isolated pores (compare Fig. 6a with Fig. 6b and c). Figures 5b, c, d, e, f and g 6d also shows the formation of open pores presenting a continuous channel of communication with sample external surface ( $d \sim 74\ \text{nm}$ , indicated by yellow arrows) as described in literature [40, 52].

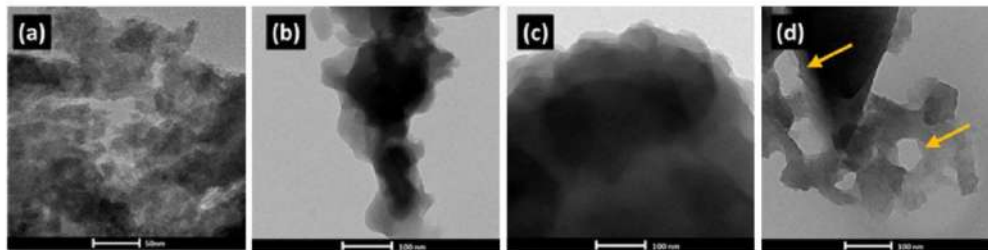
When comparing TEM images of samples SX-Pristine (Fig. 6a) and SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  4 (Fig. 6b, c and d) one can observe the formation of darker regions (compare Fig. 6a) with Fig. 6b, c and d) attributed to the IL confinement and also open pores in the SX structure (Indicated by yellow arrows) [40, 52, 54].

### 3.5 Synthesis of propylene carbonate

The catalytic performance of synthesized SXs is presented in Table 1. The reaction conditions were previously selected based on published studies using ionic liquids and supported ionic liquids as catalysts for cycloaddition reactions [27, 34, 36, 55]. Samples SXs containing 5% of ILs were tested (Table 1 entry 4–8 and 16) using a  $\text{CO}_2$  pressure of 40 bar, temperature of  $110^\circ\text{C}$  and a reaction time of 6 h. The yield in propylene carbonate were 16.6%, 13.3%, 15.6%, 19.5%, 24.5% and 37.2% (Table 1, entries 4–8 and 16, respectively). The highest catalytic activities were achieved by SX-BMIM Cl 1 and SX-EMIM  $\text{MSO}_3$  1. In previous work, we described the  $\text{CO}_2$  affinity for SXs samples [43]. The higher catalytic activity of SX-BMIM Cl 1 and



**Fig. 5** SEM (a) SX-BMIM Cl 1, (b) SX-BMIM Cl 2 (c) SX-BMIM Cl 3, (d) SX-BMIM Cl 4, (e) SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 1, (f) SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 2, (g) SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 3, (h) SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 and (i) SX-pristine



**Fig. 6** TEM image of SX-pristine (a) and SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 (b, c and d)

SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 1 when compared to the other SXs samples tested as catalyst (see Table 1; entry 4–8 and 16) is probably related to the lower affinity for CO<sub>2</sub>. Unlike for CO<sub>2</sub> capture the poor SXs/CO<sub>2</sub> interaction, in this case, facilitates the IL/epoxide interaction, and consequently the opening of the epoxide ring for subsequent CO<sub>2</sub> insertion and propylene carbonate formation [36]. Based on these results the SXs with the best catalytic activity (SX-BMIM Cl and SX-EMIM MSO<sub>3</sub>) were elected to investigate the effect of the increase of ILs concentration on the SX synthesis on the catalytic activity of cycloaddition reactions. For SX-BMIM Cl, the increment of 5% in the ILs concentration (5%, 10%, 15% and 20%) causes a consecutive increase in product yield of 37.2%, 62.6%, 83.4%, and finally stabilizes at 82.6% (Table 1, entries 16, 17, 18 and 19, respectively). The increase in yield increasing the ILs concentration may be related to the ILs forming a thin layer, both in the SX pores and channels close to their surface causing an increase in the interaction of the ILs with the substrate. Yield stability when the concentration of ILs reaches 15% indicates the existence of a maximum concentration of ILs in the SX matrix that results in yield increment. An excess of IL could clog the porous silica network channels preventing the CO<sub>2</sub> or propylene oxide to access these channels [51]. Also, the excess of ILs in the synthesis of SXs could bring fragileness to the porous silica network [52, 56].

The SX-EMIM MSO<sub>3</sub> demonstrated the same trend presented by SX-BMIM Cl, but with better results for an increase in ILs concentration. The increase in ILs concentration up to 20% increased the yield of propylene carbonate of 24.5%, 58.7%, 84.0%, and 91.4% (Table 1, entries 8, 10, 11, and 12, respectively). However, when the ILs concentration was increased to 25% the propylene carbonate yield dropped by almost half (48.5%), corroborating the existence of a maximum amount of ILs used in the SXs synthesis that results in yield increase. Subsequently, the SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 was elected to study the influence of temperature and pressure (Table 1, entries 12–13 and 14–15, respectively). Both the increase and the decrease in temperature cause a sharp drop in the reaction yield evidencing that the temperature has a great influence on the PC yield. The same behavior was observed for pressure being the best reaction conditions for PC obtainment of 40 bar of CO<sub>2</sub> pressure and 110 °C [18, 27, 34, 36]. Yet, reactions were performed using the same amount (in moles of ILs) contained in SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 and SX-BMIM Cl 4, and the same amount in grams of SX-Pristine (Table 1, entries 1–3, respectively).

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR analysis were performed on the final product of the reaction in which the SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 was used as a catalyst evidencing only propylene carbonate  $\sigma$  (ppm) signals: 1.5 (3H) and 19.4 (C) for CH<sub>3</sub> (methyl), 4.0 (1H), 4.6 (1H) and 74.9 (C) for CH<sub>2</sub> (methylene), 4.9 (1H)

and 67.5 (C) for CH (methino) and 155.5 (C) for CO (carbonyl) [57, 58]. This result suggests that the catalyst was completely separated from the reaction product, by simple filtration. Yet, it must be emphasized that this catalyst showed a high selectivity (>99%, Table 1, entry 10) in the PC obtainment reaction.

Reactions were also performed only with ILs BMIM Cl and EMIM MSO<sub>3</sub> (Table 1, entries 1 and 2 respectively) in the same quantities presented in SX-BMIM Cl 4 and SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 (Table 1, entries 12 and 18 respectively). For both cases, there is an increase in PC conversion when ILs are supported in the SX matrix. It can be seen that when IL EMIM MSO<sub>3</sub> was used alone, only traces of PC were converted, and when it was supported in SX the PC conversion was 92.3%. This improvement in the behavior of ILs, when supported in SX, is probably due to the increase of the IL/gas interface (by spreading the IL on the support) as well as to the possibility of forming a thin layer of IL in the solid material helping to overcome problems such as the low mass transfer rate due to the ILs high viscosity [51, 59]. Yet, literature points out that the synergistic effect between nucleophilic anions, hydroxyl groups, and basic sites, present in SX-ILs facilitate the opening of the epoxide ring and CO<sub>2</sub> molecule insertion [60]. The results obtained in this work for PC synthesis using SX-ILs were auspicious when comparing with literature findings using as catalyst imidazolium-based ILs immobilized or functionalized in mesoporous silica. For instance, imidazolium-based ILs were grafted onto MCM-41 derived from rice husk and tested as catalysts in PC synthesis. The yield for the reaction was 68.8% (reaction conditions 150 °C and pressure of 15 bar of CO<sub>2</sub>) [61]. Imidazolium-based ILs were immobilized on silica by a sol-gel method and used as a catalyst for PC synthesis in combination with ZnCl<sub>2</sub> (as co-catalyst). To obtain CP yield values higher than those presented in this work (91.4% CP) it was used approximately six times more ILs (96% CP) [62]. Finally, the catalyst was washed with acetone, filtered and dried at 60 °C in an oven, being reused three times until it lost more than 63% of its catalytic activity capacity.

To observe the performance of the SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 catalyst in reactions using different substrates, propylene epoxide was replaced by butylene epoxide and epichlorohydrin under the ideal conditions (40 bar, 110 °C and 6 h) previously determined for the synthesis of propylene carbonate. The conversions were 77% and 87% respectively, demonstrating the SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 potential to be used as an efficient catalyst for the synthesis of other cyclic carbonates.

## 4 Conclusion

Xerogel silicas containing 5% by weight (SX-ILs-1) of different imidazolium ionic liquids (BMIM Cl, BMIM NTf<sub>2</sub>, MBMIM NTf<sub>2</sub>, EMIM NTf<sub>2</sub>, EMIM MSO<sub>3</sub> and EMIM CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) were tested as catalysts in the synthesis of propylene carbonate from the cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> in propylene epoxide. The two SX-ILs-1 with greater yield for these reactions were elected to study the effect of the increasing IL mass load (10%, 15%, 20% and 25%) in obtaining SX. It was observed that the increase in the load of the EMIM MSO<sub>3</sub> and BMIM Cl ILs increases the yield of propylene carbonate from 24.5% to 91.4% for SX-EMIM MSO<sub>3</sub> and from 37.2% to 83.4% for SX-BMIM Cl. However, it was concluded that there is a maximum amount of ILs that can be used in the synthesis of SX-IL. Values higher than the ideal resulted in weakened materials with low catalytic activity. Finally, we can point out that SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 is a promising alternative for use as a solid catalyst of easy separation catalyst/product for cycloaddition reactions in forming PC.

**Acknowledgements** This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001. Sandra Einloft thanks CNPq for research scholarship.

## Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare that there is no conflict of interest.

## References

- Chaugule AA, Bandhal HA, Tamboli AH et al (2016) Highly efficient synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using IL/DBU/SmOCl as a novel ternary catalytic system. *Catal Commun* 75:87–91. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.009>
- Jiang X, Wang X, Nie X et al (2018) CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio dependence and surface species. *Catal Today* 316:62–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.055>
- Roshan KR, Jose T, Kathalikkattil AC et al (2013) Microwave synthesized quaternized celluloses for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Appl Catal A Gen* 467:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.007>
- Sreedhar I, Aniruddha R, Malik S (2019) Carbon capture using amine modified porous carbons derived from starch (Starbons®). *SN Appl Sci* 1:1–11. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0482-8>
- Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A (2013) The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization. *J CO<sub>2</sub> Util* 3–4:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.08.001>
- Hul D, Fan N, Wang Y et al (2016) Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides. *Chin J Catal* 37:826–845. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61085-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61085-3)
- Kathalikkattil AC, Roshan R, Tharun J et al (2016) A sustainable protocol for the facile synthesis of zinc-glutamate MOF: an efficient catalyst for room temperature CO<sub>2</sub> fixation reactions under wet conditions. *Chem Commun* 52:280–283. <https://doi.org/10.1039/c5cc07781h>
- Klaus S, Lehenmeier MW, Anderson CE, Rieger B (2011) Recent advances in CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization—new strategies and cooperative mechanisms. *Coord Chem Rev* 255:1460–1479. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.002>
- Yang ZZ, He LN, Gao J et al (2012) Carbon dioxide utilization with C–N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion. *Energy Environ Sci* 5:6602–6639. <https://doi.org/10.1039/c2ee02774g>
- Comès A, Fiorilli S, Aprile C (2020) Multifunctional heterogeneous catalysts highly performing in the conversion of carbon dioxide: mechanistic insights. *J CO<sub>2</sub> Util* 37:213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.008>
- Alvaro M, Baleizao C, Carbonell E, Ghoul E (2005) Polymer-bound aluminium salen complex as reusable catalysts for CO<sub>2</sub> insertion into epoxides. *Tetrahedron* 61:12131–12139. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.114>
- Aresta M, Dibenedetto A, Gianfrate L, Pastore C (2003) Nb(V) compounds as epoxides carboxylation catalysts: the role of the solvent. *J Mol Catal A Chem* 205:245–252. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00305-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00305-4)
- Barbarini A, Maggi R, Mazzacani A, Mori G (2003) Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides over both homogeneous and silica-supported guanidine catalysts. *Tetrahedron Lett* 44:2931–2934
- Calabrese C, Liotta LF, Giacalone F, Gruttadauria M, Aprile C (2019) Supported polyhedral oligomeric silsesquioxane-based (POSS) materials as highly active organocatalysts for the conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemCatChem* 11(1):560–567. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801351>
- Chen A, Chen C, Xiu Y et al (2015a) Niobate salts of organic base catalyzed chemical fixation of carbon dioxide with epoxides to form cyclic carbonates†. *Green Chem* 17:1842–1852. <https://doi.org/10.1039/c4gc02244k>
- Gao J, Song Q, He L et al (2012) Preparation of polystyrene-supported Lewis acidic Fe(III) ionic liquid and its application in catalytic conversion of carbon dioxide. *Tetrahedron* 68:3835–3842. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.03.048>
- Jutz F, Grunwaldt J, Baiker A (2008) Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in “supercritical” CO<sub>2</sub>. *J Mol Catal A Chem* 279:94–103. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.010>
- Shi TY, Wang JQ, Sun J et al (2013) Efficient fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids). *RSC Adv* 3:3726–3732. <https://doi.org/10.1039/c3ra21872d>
- Bresciani G, Bortoluzzi M, Marchetti F, Pampaloni G (2018) Iron(III)-N, N-dialkylcarbamate-catalyzed formation of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides under ambient conditions by dynamic CO<sub>2</sub> trapping as carbamate ligands. *ChemSusChem* 11(16):2737–2743. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801065>
- Buckley BR, Patel AP, Wijayantha KGU (2011) Electrosynthesis of cyclic carbonates from epoxides and atmospheric pressure carbon dioxide. *Chem Comm* 43:11888–11890. <https://doi.org/10.1039/c1cc15467b>
- Guo Z, Jiang Q, Shi Y et al (2017) Tethering dual hydroxyls into mesoporous poly(ionic liquid)s for chemical fixation of CO<sub>2</sub> at ambient conditions: a combined experimental and theoretical study. *ACS Catal* 7:6770–6780. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02399>
- Meléndez J, North M, Pasquale R (2007) Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium (salen) complexes as catalysts.

- Eur J Inorg Chem 21:3323–3326. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700521>
23. Motokura K, Itagaki S, Iwasawa Y, Baba T (2009) Silica-supported aminopyridinium halides for catalytic transformations of epoxides to cyclic carbonates under atmospheric pressure of carbon dioxide. *Green Chem* 11:1876–1880. <https://doi.org/10.1039/b916764c>
  24. Sun Q, Jin Y, Aguila B et al (2017) Porous ionic polymers as a robust and efficient platform for capture and chemical fixation of atmospheric CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem* 10:1160–1165. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601350>
  25. Toda Y, Komiya Y, Kikuchi A, Suga H (2016) Tetraarylphosphonium salt-catalyzed carbon dioxide fixation at atmospheric pressure for the synthesis of cyclic carbonates. *ACS Catal* 6(10):6906–6910. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02265>
  26. Zhi Y, Shao P, Feng X et al (2018) Covalent organic frameworks: efficient, metal-free, heterogeneous organocatalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> under mild conditions. *J Mater Chem A* 6:374–382. <https://doi.org/10.1039/c7ta08629f>
  27. Aquino AS, Bernard FL, Vieira MO et al (2014) A new approach to CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. *J Braz Chem Soc* 25:2251–2257. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140176>
  28. Bobbink FD, Dyson PJ (2016) Synthesis of carbonates and related compounds incorporating CO<sub>2</sub> using ionic liquid-type catalysts: state-of-the-art and beyond. *J Catal* 343:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.033>
  29. Liang J, Chen RP, Wang XY et al (2017) Postsynthetic ionization of an imidazole-containing metal-organic framework for the cycloaddition of carbon dioxide and epoxides. *Chem Sci* 8:1570–1575. <https://doi.org/10.1039/c6sc04357g>
  30. Liu X, Zhang S, Song QW et al (2016) Cooperative calcium-based catalysis with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene for the cycloaddition of epoxides with CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure. *Green Chem* 18:2871–2876. <https://doi.org/10.1039/c5gc02761f>
  31. Maeda C, Taniguchi T, Ogawa K, Ema T (2015) Bifunctional catalysts based on m-phenylene-bridged porphyrin dimer and trimer platforms: synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Angew Chem Int Ed* 54:134–138. <https://doi.org/10.1002/anie.201409729>
  32. Xiao L, Lv D, Wu W (2011) Brønsted acidic ionic liquids mediated metallic salts catalytic system for the chemical fixation of carbon dioxide to form cyclic carbonates. *Catal Lett* 141:1838–1844. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0682-3>
  33. Saptal VB, Bhanage BM (2017) Current advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide. *Curr Opin Green Sust Chem* 3:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2016.10.006>
  34. Rojas MF, Bernard FL, Aquino A et al (2014) Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate. *J Mol Catal A Chem* 392:83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>
  35. Kohrt C, Werner T (2015) Recyclable bifunctional polystyrene and silica gel-supported organocatalyst for the coupling of CO<sub>2</sub> with epoxides. *ChemSusChem* 8:2031–2034. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500128>
  36. Rodrigues DM, Hunter LG, Bernard FL et al (2019) Harnessing CO<sub>2</sub> into carbonates using heterogeneous waste derivative cellulose-based poly(ionic liquids) as catalysts. *Catal Lett* 149:733–743. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2637-4>
  37. Barbosa AS, Lisboa JA, Silva MAO et al (2016) The novel Mesoporous silica aerogel modified with protic ionic liquid for lipase immobilization. *Quim Nova* 39:415–422. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160042>
  38. Donato RK, Migliorini MV, Benvegno MA et al (2009) Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. *J Sol-Gel Sci Technol* 49:71–77. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1829-6>
  39. Ott LS, Finke RG (2007) Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coord Chem Rev* 251:1075–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.016>
  40. Çok SS, Koç F, Balkan F, Gizli N (2019a) Revealing the pore characteristics and physicochemical properties of silica ionogels based on different sol-gel drying strategies. *J Solid State Chem* 278:120877. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.07.038>
  41. Taubert A (2005) Inorganic materials synthesis – a bright future for ionic liquids? *Acta Chim Slov* 52:183–186
  42. Fidalgo A, Ilharco LM (2004) Chemical tailoring of porous silica xerogels: local structure by vibrational spectroscopy. *Chem Eur J* 10:392–398. <https://doi.org/10.1002/chem.200305079>
  43. dos Santos LM, Bernard FL, Poleoso BB et al (2020) Designing silica xerogels containing RTIL for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: influence of ILs anion, cation and cation side alkyl chain length and ramification. *J Environ Manag* 268:110340. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110340>
  44. Dupont J, Consorti CS, Suarez PAZ, de Souza RF (2002) Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. *Org Synth* 79:236. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.n.079.0236>
  45. dos Santos LM, Ligabue R, Dumas A et al (2018) Waterborne polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-synthetic taic composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. *Polym Bull* 75:1915–1930. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2133-9>
  46. Barczak M, Borowski P (2019) Silica xerogels modified with amine groups: influence of synthesis parameters on porous structure and sorption properties. *Microporous Mesoporous Mater* 281:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.032>
  47. Zhang QG, Wang NN, Y ZW (2010) The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water. *J Phys Chem B* 114:4747–4754. <https://doi.org/10.1021/jp1009498>
  48. Meera KMS, Sankar RM, Jaisankar SN, Mandal AB (2011) Mesoporous and biocompatible surface active silica aerogel synthesis using choline formate ionic liquid. *Colloids Surf B: Biointerfaces* 86:292–297. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.04.011>
  49. Klingshirn MA, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD (2005) Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials. *J Mater Chem* 15:5174–5180. <https://doi.org/10.1039/b508927a>
  50. Mirzaei M, Badiei AR, Mokhtarani B, Sharifi A (2017) Experimental study on CO<sub>2</sub> sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas. *J Mol Liq* 232:462–470. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.104>
  51. Zhu J, He B, Huang J et al (2018) Effect of immobilization methods and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous Mesoporous Mater* 260:190–200. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>
  52. Çok SS, Koç F, Balkan F, Gizli N (2019b) Exploring a new preparation pathway for the synthesis of silica based xerogels as crack-free monoliths. *Ceram Int* 45:1616–1626. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.038>
  53. Singh MP, Singh RK, Chandra S (2011) Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix. *J Phys Chem B* 115:7505–7514. <https://doi.org/10.1021/jp2003358>

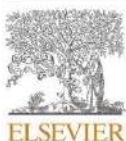
54. Karout A, Pierre AC (2007) Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. *J Non-Cryst Solids* 353:2900–2909. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.024>
55. Chen Q, Peng C, Xie H et al (2015b) Cellulosic poly(ionic liquid)s: synthesis, characterization and application in the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides. *RSC Adv* 5:44598–44603. <https://doi.org/10.1039/c5ra05667e>
56. Ivanova M, Kareth S, Petermann M (2018) Supercritical carbon dioxide and imidazolium based ionic liquids applied during the sol–gel process as suitable candidates for the replacement of classical organic solvents. *J Supercrit Fluids* 132:76–82. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.005>
57. Jia F, Chen X, Zheng Y et al (2015) One-pot atom-efficient synthesis of bio-renewable polyesters and cyclic carbonates through tandem catalysis. *Chem Commun* 51:8504–8507. <https://doi.org/10.1039/c5cc01329a>
58. Mandal M, Monkowius U, Chakraborty D (2016) Synthesis and structural characterization of titanium and zirconium complexes containing half-salen ligands as catalysts for polymerization reactions. *New J Chem* 40:9824–9839. <https://doi.org/10.1039/c6nj02148d>
59. Xin B, Hao J (2014) Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces. *Chem Soc Rev* 43:7171–7187. <https://doi.org/10.1039/c4cs00172a>
60. Lan DH, Gong YX, Tan NY et al (2018) Multi-functionalization of GO with multi-cationic ILs as high efficient metal-free catalyst for CO<sub>2</sub> cycloaddition under mild conditions. *Carbon* 127:245–254
61. Muniandy L, Adam F, Rahman NRA, Ng EP (2019) Highly selective synthesis of cyclic carbonates via solvent free cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides using ionic liquid grafted on rice husk derived MCM-41. *Inorg Chem Commun* 104:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.03.012>
62. Xiao L, Li F, Peng J, Xia C (2006) Immobilized ionic liquid/zinc chloride: heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *J Mol Catal A Chem* 253:265–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.047>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations



## 5.2. SSMMP para captura de CO<sub>2</sub> e separação de misturas CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>

Os resultados apresentados nesta subseção, foram descritos no artigo *“Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP: a new option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from post-combustion technology”*. Neste trabalho talcos sintéticos e partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) foram sintetizadas. As SSMMP foram sintetizadas puras ou enxertadas com os LIs Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, Im(nBu)-I e Im(nBu)-NTf<sub>2</sub>. Estes materiais foram testados como adsorventes sólidos para captura de CO<sub>2</sub> e na separação da mistura gasosa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A SSMMP-M1 sem LIs demonstrou a melhor capacidade de sorção à 1 bar e 25°C (de 2,07 mmol CO<sub>2</sub>/g de adsorvente) que se manteve quase inalterada por 10 ciclos. A amostra SSMMP- Im(nBu)-I 5%, apresentou uma seletividade para o CO<sub>2</sub>, em mistura com N<sub>2</sub> de 16,9, enquanto a amostra sem LI foi menos seletiva, evidenciando a importância da adição de LI para obter materiais mais seletivos. Os testes de reciclo mostraram que após 10 ciclos o LI não lixiviou e a amostra não demonstrou perda significativa de capacidade de sorção. (Material suplementar Apêndice A)



## Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP: A new option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from post-combustion technology

Daniela Rodrigues<sup>a,c</sup>, Franciele Bernard<sup>b</sup>, Christophe Le Roux<sup>c</sup>, Evandro Duarte<sup>a</sup>, Pierre Micoud<sup>c</sup>, Alain Castillo<sup>c</sup>, François Martin<sup>c</sup>, Sandra Einloft<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Post Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil

<sup>b</sup> School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul PUCRS, Brazil

<sup>c</sup> GET/OMP (CNRS, UTSPS, IRD, CNES), Université de Toulouse, ERT Géomatériaux, Toulouse, France

### ARTICLE INFO

#### Keywords

Synthetic silico-metallic mineral particles  
Synthetic talc  
CO<sub>2</sub> sorption  
CO<sub>2</sub> selectivity

### ABSTRACT

A new class of solid adsorbents based on pristine and ionic liquid (IL) functionalized synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation are presented. Pristine particles were submitted to hydrothermal treatment producing synthetic talc. Samples were characterized by thermal analyses (TGA), specific surface area measurements (BET), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), NMR spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). Values for specific surface areas varied from 5 m<sup>2</sup>/g for a sample with high IL content to 354 m<sup>2</sup>/g for pristine SSMMP. Samples presented distinct morphology as well as sorption capacities. IL and its increased concentration in the samples negatively influenced CO<sub>2</sub> sorption capacity but played an essential role in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. The best results were obtained from CO<sub>2</sub> sorption values for SSMMP-M1 without IL of 2.07 mmol CO<sub>2</sub>/g at 1 bar and 4.93 mmol CO<sub>2</sub>/g at 30 bar. In addition, a selectivity of 16.94 for the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture was achieved for SSMMP-5%-Im(mBu)-I sample. SSMMP particles are easy to obtain with low-cost starting materials used in the low energy and CO<sub>2</sub>-free emission synthesis process. The sorption/desorption cycles proved the stability for both pristine and IL functionalized samples.

### 1. Introduction

Climate change resulting from the growing CO<sub>2</sub> concentration is a significant concern. It is imperative to find an effective way to mitigate this gas, allowing the gradual transformation of a global economy based on fossil fuels to a new one based on low-carbon processes. The post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology is considered a strong ally for this gradual transformation, given its high potential for application in retrofit processes (Fawzy et al., 2020; Younas et al., 2020). New propositions of materials for CO<sub>2</sub> capture combining low-cost and environmentally friendly products and processes are mandatory for the success of this technology. Aqueous amines, more specifically monoethanolamine- MEA, are the benchmark for CO<sub>2</sub> capture (Sexton and Rochelle, 2011; Gao et al., 2014; Xiao et al., 2018). Alkanolamines aqueous solution present some drawbacks such as high energy consumption, equipment corrosion, oxidative degradation, and high energy required to solution regeneration (Yu et al., 2012; Dinda, 2013; Espinal et al., 2013; Linneen et al., 2013). Solid sorbents appear as an alternative to

aqueous amines due to lower energy requirement, ease maintenance, high tunability, and the lack of liquid waste generation (Nicot and Duncan, 2012; Linneen et al., 2013). Many kinds of solid sorbents are described as efficient for CO<sub>2</sub> capture. These include metal-organic frameworks (MOF) (Sabouni et al., 2014; Olajire, 2018; Younas et al., 2020), zeolitic imidazolates frameworks (ZIF) (Zhang et al., 2011; Kinik et al., 2016; Mohamedali et al., 2018), zeolites (Du et al., 2014; Wang et al., 2017; Nikolaidis et al., 2018; Kodasman et al., 2019), activated carbon (Chen et al., 2013; Houshmand et al., 2013), molecular basket sorbent (MBS) (Zhang et al., 2017), amine-modified solid sorbents (Chen et al., 2013; Houshmand et al., 2013; Linneen et al., 2013; Liu and Lin, 2013), aerogel based adsorbent (Kong et al., 2014), silica xerogels containing room temperature ionic liquids (RTIL) (dos Santos et al., 2020), mesoporous silica (He and Seaton, 2006; Kamarudin and Alias, 2013; Wang et al., 2015; Loganathan and Ghoshal, 2017; Duczinski et al., 2018; Polesso et al., 2019; Mohamedali et al., 2020), and carbon nanotubes (Razavi et al., 2011; Chen et al., 2013; Houshmand et al., 2013; Linneen et al., 2013; Liu and Lin, 2013).

\* Corresponding author at School of Technology PUCRS Brazil.

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

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106572>

Received 31 October 2021; Received in revised form 18 May 2022; Accepted 20 May 2022

Available online 9 June 2022

0169-1317/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**  
Samples used in this work.

Entry	Sample	Description	Reference
1	Talc Luzenac	natural talc from Luzenac, France	
2	ST-M1	synthetic talc	(Dumas et al., 2013b)–process P1
3	ST-M2	synthetic talc	(Dumas et al., 2013b)–process P3
4	SSMMP M1	synthetic silico-metallic mineral particles	(Dumas et al., 2013b)–P1 talc precursor
5	SSMMP M2	synthetic silico-metallic mineral particles	(Dumas et al., 2013b)–P3 talc precursor
6	SSMMP-20% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	SSMMP with 20% of Si bearing Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	(Dumas et al., 2013a)
7	SSMMP-10% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	SSMMP with 10% of Si bearing Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	(Dumas et al., 2013a)
8	SSMMP-5% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	SSMMP with 5% of Si bearing Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	Dumas et al., 2013a
9	SSMMP-5% Im(nBu)-I	SSMMP with 5% of Si bearing Im(nBu)-I	(Dumas et al., 2013a)
10	SSMMP-5% Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	SSMMP with 5% of Si bearing Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	(Dumas et al., 2013a)
11	MCM-41 G	commercial MCM-41	(Meléndez-Ortiz et al., 2014); Comès et al., 2020
12	MCM-41	synthetic MCM-41	(Meléndez-Ortiz et al., 2014); Comès et al., 2020
13	MCM-48	synthetic MCM-48	

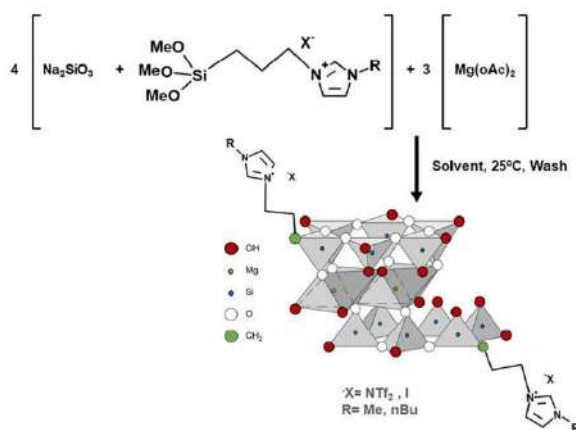
Talc is a layered silicate mineral with the ideal formula of  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  extensively used in industrial applications (Dumas et al., 2013b, 2013c). Structurally, talc is composed of neutral layers stacks (forming a lamellar structure) linked together by weak Van Der Waals interactions (Claverie et al., 2018). In these layers, the atoms are linked together by covalent bonds. Its basal faces are not very reactive and constitute 90% of this material surface (Bremmell and Addai-Mensah, 2005; Claverie et al., 2018). The lateral surfaces are considered more reactive, containing SiOH and MgOH (Claverie et al., 2018). Despite its low price and high availability, natural talc presents some disadvantages depending on the intended application, such as a chemical inhomogeneity with the presence of natural cationic substitutions in the structure, mineralogical impurities with the presence of other crystalline phases (carbonates, sulfides, among others), and particle size distribution corresponding mainly to micrometer particles. To specifically answer to applications, it is possible to tailor synthetic talc in terms of composition, crystallinity, particle size, and layer thickness

playing on synthesis parameters (Dumas et al., 2013b, 2013c). SSMMP are formed in the first stage of synthetic talcs and can also be named amorphous or short-range nano talcs (Claverie et al., 2018). These materials undergo no hydrothermal process where the lamellar structure formation occurs by stacking octahedral and tetrahedral sheets (TOT). Therefore, the SSMMP particles present an amorphous structure, consisting of some Mg-octahedrons linked with Si-tetrahedrons distributed in the lower and upper part (Dumas, 2013; Dumas et al., 2015; Claverie et al., 2018). Unlike talc, these talc precursor materials have many reactive groups (Si-OH and Mg-OH) free on their surface (Chabrol et al., 2010; Dumas, 2013; Claverie et al., 2018). Among the applications already presented for these materials are the absorption of organic compounds (Ciesielczyk and Krystafkiewicz, 2007; Ciesielczyk et al., 2007a, 2007b) and polymer fillers (Dietemann, 2012; Dias et al., 2015, 2016; Prado et al., 2020). The synthesis of talc precursors grafted with ionic liquids, using a fast, one-pot method, with low energy expenditure and using only an aqueous medium for dissolving the reagents, was patented (Dumas et al., 2013a). This invention presented new possibilities for applying these materials, such as catalysis and gas selective sorption processes.

Ionic liquids (IL) are appointed as energy-efficient and environmentally benign solvents for CO<sub>2</sub> capture (Nonthanasin et al., 2014) due to their excellent properties. Low vapor pressure and flammability are achieved by different possibilities of combining anions and cations (Muldoon et al., 2007; Hasib-ur-rahman et al., 2010; Nonthanasin et al., 2014). However, high cost and viscosity are the main drawback of these materials (Hasib-ur-rahman et al., 2010).

To be a viable candidate for industrial application, a solid sorbent must be easy to produce on a large scale, at low cost, using environmentally friendly reactants, and easy to regenerate as well. Synthetic talc can also be a candidate for CO<sub>2</sub> capture. Moreover, the possibility of functionalizing it with ionic liquids (Dumas et al., 2013a; Dumas et al., 2014a, 2014b) appears as an excellent opportunity to create highly selective and low-cost materials.

Low cost and energy demand pristine and IL functionalized SSMMP were synthesized and characterized in this work. Synthetic talcs were also obtained through hydrothermal treatment of SSMMP. Samples were evaluated as solid sorbents in CO<sub>2</sub> sorption tests at 25 °C of temperature and pressure up to 30 bar. Yet, sample recyclability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity were also evaluated.



**Fig. 1.** Scheme of the SSMMP-IL synthesis.

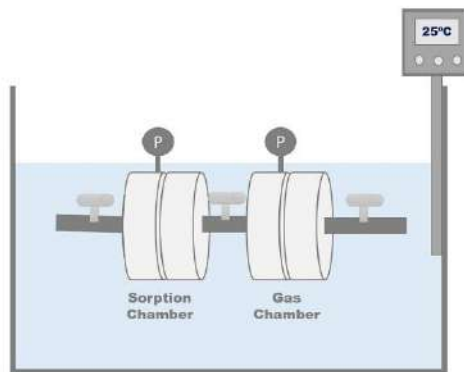


Fig. 2. System for measuring CO<sub>2</sub> sorption capacity.

## 2. Materials and methods

The synthetic talc (ST) and synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP were synthesized using synthetic methods based on the literature, as shown in Table 1. In addition, for comparison purposes, commercial zeolite MCM-41-C (Sigma Aldrich), synthetic zeolites MCM-41 and MCM-48, and natural talc from Luzenac were also tested for CO<sub>2</sub> sorption (Table 1, entries 11–13 and 2 respectively). The natural talc sample comes from a deposit near Luzenac, in the Occitanie region, France. All chemical reagents used in this work were purchased from Sigma Aldrich and used with no further purification.

### 2.1. ST-M1 and SSMMP-M1 synthesis

Samples were synthesized using magnesium chloride hexahydrate, sodium metasilicate pentahydrate, and hydrochloric acid (1 M solution). ST-M1 (Table 1 entry 2) was synthesized according to the P1 process described in Dumas et al., 2013b, and the hydrothermal reaction was performed at 300 °C for 6 h. SSMMP-M1 (Table 1 entry 4) is a talc precursor synthesized with P1 process described in Dumas et al., 2013b, undergoing no hydrothermal treatment.

### 2.2. ST-M2, SSMMP-M2 and SSMMP-IL synthesis

For the synthetic talc ST-M2 and SSMMP-M2 preparation (Table 1 entries 3 and 5), the following reagents were used: magnesium acetate tetrahydrate as Mg source, sodium metasilicate pentahydrate as Si source and acetic acid (1 M solution). Dumas et al., 2013b described the P3 process used in their synthesis. The hydrothermal treatment of ST-M2 was carried out at 300 °C for 6 h. SSMMP-M2 is a talc precursor, i.e. it has undergone no hydrothermal treatment. For SSMMP-IL synthesis, corresponding to SSMMP functionalized with imidazolium molecules (Table 1 entries 6–10), the following reagents were additionally used: 1-(triethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride [Im(Me)-Cl-silane], 1-(triethoxysilylpropyl)-3-n-butylimidazolium chloride [Im(nBu)-Cl-silane], sodium iodide and bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt [LiNTf<sub>2</sub>]. The synthesis method of SSMMP-IL samples was described in the patent application WO2013093339 (Dumas et al., 2013a), and the synthesis reaction shown in Fig. 1. Samples functionalized with Im(nBu)-NTf<sub>2</sub> and Im(nBu)-I were obtained by replacing 5% of Si source by Im(nBu)-Cl-silane. After a classical exchange of Cl<sup>-</sup> by NTf<sub>2</sub> anion (using LiNTf<sub>2</sub>) and I<sup>-</sup> (by using sodium iodide), SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf<sub>2</sub> and SSMMP-5%-Im(nBu)-I were further obtained. Samples functionalized with Im(Me)-NTf<sub>2</sub> were synthesized by replacing 5%, 10% and 20% of Si source by Im(Me)-Cl-silane and making a

classical exchange of Cl<sup>-</sup> by NTf<sub>2</sub> anion (using LiNTf<sub>2</sub>), resulting in SSMMP-5%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, SSMMP-10%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub> and SSMMP-20%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, respectively.

### 2.3. MCM-41 and MCM-48 synthesis

The synthesis of MCM-41 and MCM-48 (Table 1, entries 12 and 13 respectively) were performed according to the methodology described by Meléndez-Ortiz et al., 2014, and carried out using tetraethoxysilane (TEOS), ammonium hydroxide (29% aqueous solution), and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The calcination step was based on the method described by Comès et al., 2020. MCM-41 synthesis was performed by adding 2.5 g of CTAB to 480 ml of deionized water. The solution was stirred and heated to 100 °C. When the solution became translucent, keeping the temperature and stirring constant, 170 ml of ethanol was added. Subsequently, 50 ml of the ammonia solution was added to the mixture, and after another 5 min of stirring, 10 ml of TEOS was added as well and stirred for another 3 h. The sample was washed with deionized water and dried at 100 °C. CTAB was removed from the sample by incineration at 550 °C for 8 h. For the synthesis of MCM-48, 5.2 g of CTAB were added to 240 g of deionized water under constant agitation, then 100 ml of ethanol and 24 ml of the ammonia solution and finally, 6.8 g of TEOS. The solution remained under constant stirring for 16 h at room temperature, then was washed and dried in the oven. CTAB was removed from the sample incineration at 550 °C for 8 h.

## 3. Material characterization

Thermogravimetric analysis (TGA) were obtained using a TA Instrument SDT-Q600. The temperature range was set at 25 °C–1100 °C with a heating rate of 10 °C/min and under a nitrogen atmosphere. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was performed using Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 100 spectrometer in the range of 4000 cm<sup>-1</sup> to 600 cm<sup>-1</sup>. RAMAN spectrograms were obtained by a alpha300 R access confocal Raman microscopy system from WiTec GmbH, equipped with a UHTS 300 spectrophotometer with a diffraction grating of 600 g/mm BLZ = 500 nm and using a He-Ne laser. The nitrogen adsorption-desorption isotherms were determined at 77 K, using a volumetric method with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus. The isotherms were recorded in the 0.05–0.3 relative pressure range, using high purity nitrogen. Samples were outgassed for 15 h at 120 °C under vacuum before analysis. Specific surface areas were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938). X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on disoriented powders, using a Bruker D8 Advance diffractometer operating under the reflection of the CuKα<sub>1+2</sub> radiation (λ = 1.5418 Å), Kα<sub>2</sub> being subtracted with Bruker Diffrac.Eva software for figures. XRD patterns were collected at room temperature over the 2–80° 2θ range, using 0.4 s counting time per 0.01° 2θ step. Solid-state <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR spectrum was recorded on a 400 MHz Bruker Avance III spectrometer (LCC laboratory, Toulouse, France) in a static field of 9.4 T at resonance frequency of 79.49 MHz. Measurement was performed on powder in ZrO<sub>2</sub> rotors of 4.0 mm at a spinning frequency of 10 kHz and a 3 ms CP pulse. Chemical shift is relative to tetramethylsilane (TMS). The powdered talcs skeletal density (ρ<sub>s</sub>) was measured at 25 °C using an Ultrapycnometer 1000 - Quantachrome Corporation pycnometer using ultra-high purity helium (Air Liquide / 99.999%). The particles morphology was assessed using a field emission scanning electron microscope (FESEM), Inspect F50 equipment (FEI Instruments).

### 3.1. CO<sub>2</sub> adsorption measurements

CO<sub>2</sub> sorption capacity was measured in an equilibrium cell (Fig. 2) equipped with two chambers (one being a gas chamber and the other a sorption chamber), using the pressure decay technique reported by KOROS and PAUL (Koros and Paul, 1976).

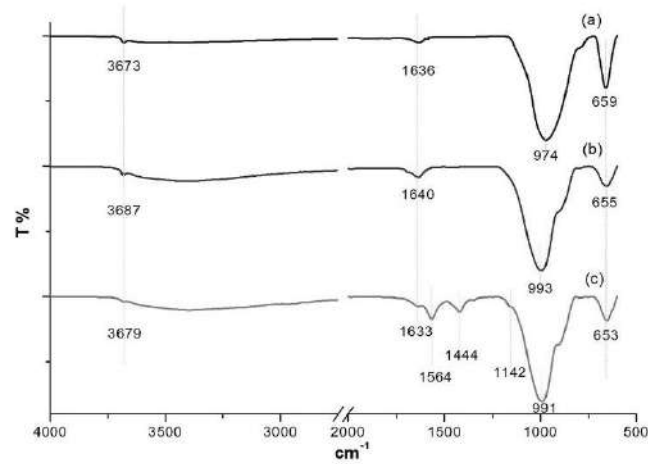


Fig. 3. FTIR spectra of (a) ST-M2, (b) SSMMP-M2 and (c) SSMMP-5%-Im(nBu)-I.

Table 2  
Thermogravimetric analyses results.

Entry	Sample	1 <sup>st</sup> mass loss		2 <sup>nd</sup> mass loss		3 <sup>rd</sup> mass loss	
		T (°C)	w/w %	T (°C)	w/w %	T (°C)	w/w %
1	Talc Luzenac	–	–	–	–	774–1084	4.6
2	ST-M1	20–150	10.8	150–830	5.5	–	–
3	ST-M2	26–152	0.3	152–598	4.4	598–865	3.5
4	SSMMP-M1	24.3–281.8	20.3	281.8–791.7	6.9	–	–
5	SSMMP-M2	25.8–159.9	10.5	159.9–417.2	6.9	417.2–850.9	4.5
6	SSMMP-20% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	29–234	11.8	234–708	28.4	–	–
7	SSMMP-10% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	29–232	19.9	232–782	20.9	–	–
8	SSMMP-5% Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	38–170	18.8	170–584	18.4	–	–
9	SSMMP-5% Im(nBu)-I	26–250	18.8	250–643	12.6	–	–
10	SSMMP-5% Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	22–286	18.7	286–712	11.7	–	–
11	MCM-41-C	44.6–795	2.6	–	–	–	–
12	MCM-41	46–791.3	19.6	–	–	–	–
13	MCM-48	22.8–791.7	26.4	–	–	–	–

The materials' CO<sub>2</sub> sorption capacity was performed according to the methodology described in previous works (Bernard et al., 2017, 2018; Rojas et al., 2017; dos Santos et al., 2020). The tests were carried out in triplicates, at a constant temperature of 25 °C, and CO<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.998%) pressure varying from 0 to 30 bar. Before each test, samples were dried in an oven at 100 °C for five hours. The sample mass used in the tests ranged from 0.6 g to 0.9 g. Before each new analysis, the sample was placed in an oven, where it remained for 1 h at 110 °C for CO<sub>2</sub> desorption. Samples with the best CO<sub>2</sub> sorption capacity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity were submitted to sorption/desorption tests 10 times. To corroborate sample stability after 10 cycles, BET and FTIR analysis were performed.

### 3.2. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity evaluation

Material selectivity was determined according to the procedure described in the literature by Azimi and Mirzaei, 2016. The same CO<sub>2</sub> sorption system described above was used for the selectivity tests, replacing the pure CO<sub>2</sub> gas with a standard gas mixture with a composition of 15:85 (v/v) of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Selectivity tests were carried out at an equilibrium pressure of 20 bar at 25 °C. The gas composition of the mixture at the exit of the system was measured using a gas chromatograph (GC) (Shimadzu GC-14B) equipped with a thermal conductivity

detector. The samples selectivity was determined by Eq. (1), where X<sub>CO<sub>2</sub></sub> and X<sub>N<sub>2</sub></sub> correspond to the molar fractions of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> sorbed by the sample, and Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> and Y<sub>N<sub>2</sub></sub> are the molar fractions of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> present in the gas phase, respectively (Azimi and Mirzaei, 2016; Duczinski et al., 2018; Polesso et al., 2019).

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

## 4. Results

Fig. 3 shows the infrared spectroscopy analysis of characteristic samples of synthetic talc, SSMMP, and SSMMP functionalized with IL (ST-M2, SSMMP-M2, and SSMMP-5%-Im(nBu)-I, respectively). The characteristic bands near 3700 cm<sup>-1</sup> and 655 cm<sup>-1</sup>, appearing in all samples, are attributed to Mg<sub>3</sub>-OH bond (Schroeder, 2002; Dias et al., 2015). The wide band between 3650 and 3000 cm<sup>-1</sup> is related to the -OH of the water molecules corroborated by the band near 1635 cm<sup>-1</sup> (Mor et al., 2017; Duczinski et al., 2018; Ouyang et al., 2018). The characteristic bands of Si-O and Si-O-Si bonds appear between 1050 and 900 cm<sup>-1</sup> (Dias et al., 2015; Ouyang et al., 2018).

Fig. 3 (c), samples containing IL, shows the appearance of three new characteristic bands. The band formed in the region of 1564 cm<sup>-1</sup> is

**Table 3**  
Sample physical parameters.

Entry	Sample	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
1	Talc Luzenac	20	2.70
2	ST-M1	329	2.53
3	ST-M2	125	2.71
4	SSMMP-M1	354	2.55
5	SSMMP-M2	325	2.31
6	SSMMP-20%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	5	2.21
7	SSMMP-10%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	55	1.90
8	SSMMP-5%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	79	1.96
9	SSMMP-5%-Im(nBu)-I	156	2.05
10	SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	151	2.23
11	MCM-41-C	841	2.33
12	MCM-41	1188	2.42
13	MCM-48	1361	1.89

**Table 4**  
CO<sub>2</sub> sorption values for all samples at 1, 10 and 30 bar.

Entry	Sample	mmol CO <sub>2</sub> /g sorbent at 1 bar	mmol CO <sub>2</sub> /g sorbent at 10 bar	mmol CO <sub>2</sub> /g sorbent at 30 bar
1	Talc Luzenac	0.50	0.68	0.79
2	ST-M1	0.08	0.15	0.35
3	ST-M2	0.19	0.38	0.74
4	SSMMP-M1	2.07	3.19	4.93
5	SSMMP-M2	1.86	3.78	6.32
6	SSMMP-20%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	0.37	0.63	0.56
7	SSMMP-10%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	0.50	1.05	1.00
8	SSMMP-5%-Im(Me)-NTf <sub>2</sub>	0.58	1.47	1.68
9	SSMMP-5%-Im(nBu)-I	0.89	1.54	2.16
10	SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	0.95	1.69	2.02
11	MCM-41-C	0.40	2.04	5.25
12	MCM-41	1.58	4.12	6.21
13	MCM-48	1.71	4.28	7.75

attributed to the C—C bond of the imidazolium ring, the band around 1444 cm<sup>-1</sup> related to the deformation of the CH<sub>2</sub> group of the IL (Duczinski et al., 2018) and the shoulder formed in the region 1142 cm<sup>-1</sup> related to the Si-C bond present in the imidazolium lateral chain (Marta and Airoidi, 2001).

Raman spectroscopy analysis was performed for SSMMP-M2, SSMMP-5%-Im(nBu)-I and SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf<sub>2</sub> samples. A band in the region of 680 cm<sup>-1</sup>, appearing in the Raman spectra of all samples, is attributed to the Si-O-Si symmetrical elongation mode, present in the SSMMP structure (see Fig. S1) (Klopogge, 2017). In the spectra of samples containing IL, the appearance of weak bands near 1400 cm<sup>-1</sup> is attributed to the in plane asymmetric stretch of the imidazole ring (H-C-H, C-C and C-N bonds) (Tality et al., 2004; Chen et al., 2017; Paschoal et al., 2017). The bands in the region from 2839 to 3066 cm<sup>-1</sup> are attributed to the cation lateral chains and imidazolium ring C-H bonds stretching (Grondin et al., 2011; Chen et al., 2017).

Synthesized samples were characterized by thermogravimetric analysis (see Table 2). Results show that all samples, except the natural talc sample (Table 2, entry 1), have a first mass loss starting between 20 °C–46 °C. This first mass loss is attributed to the loss of physisorbed water (Dumas et al., 2013c; Duczinski et al., 2018). For MCM-41-C, MCM-41, and MCM-48 (Table 2, entries 11–13 respectively), only this first mass loss at low temperatures was observed, indicating that all the

surfactant used in the MCM-41 and MCM-48 synthesis was removed in the calcination step. The second mass loss refers to the loss of silanols (Si-OH) and magnesium hydroxide (Mg-OH) present on the synthetic talc sheet edges (Table 2, entries 2 and 3) (Dumas et al., 2013c) and in the SSMMP surface (Table 2, entries 4–10). For samples grafted with IL, this second mass loss is also related to the loss of the imidazolium cation (Dumas et al., 2013c; Seyed and Nazemzadeh, 2017; Duczinski et al., 2018). Thus, particle size allied to the presence of the imidazolium cation are responsible for the significant variation on the second mass loss. Natural talc (Table 2, entry 1) showed higher thermal stability, evidencing no mass loss at low temperatures due to its hydrophobicity. A single-step mass loss was observed at high temperature (774 °C to 1084 °C), corresponding to the talc sheets dehydroxylation, occurring simultaneously with the enstatite crystallization and the silica formation (Chabrol et al., 2010). For ST-M1 and ST-M2 synthetic talcs, and their precursors SSMMP-M1 and SSMMP-M2 (Table 2, entries 2, 3, 4 and 5, respectively), dehydroxylation, enstatite crystallization and silica formation steps occurred in different ways. For ST-M1 and SSMMP-M1 samples, this step occurs continuously (corresponding to the second mass loss), and for ST-M2 and SSMMP-M2 in two distinct steps corresponding to the second and third mass loss, here attributed to the dehydroxylation of the sheet edges and of the bulk, respectively (Chabrol et al., 2010; Dumas et al., 2013c). Typical thermograms are presented in the supplementary file (Figs. S2-S4).

BET measurement was also used to characterize the samples. As seen in Table 3, the synthetic talcs ST-M1 and ST-M2 (329 m<sup>2</sup>/g and 125 m<sup>2</sup>/g, respectively) present higher specific surface area values when compared to natural talc from Luzenac (20 m<sup>2</sup>/g). For SSMMP-IL, functionalized with imidazolium molecules, increasing imidazolium content decreases the specific surface area values (compare SSMMP-5%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, 79 m<sup>2</sup>/g; SSMMP-10%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, 55 m<sup>2</sup>/g; and SSMMP-20%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, 5 m<sup>2</sup>/g). Silica gel immobilized with tetraethylenepentamine (Nonthanasin et al., 2014) shows the same behavior as SSMMP-IL samples. In addition, the decrease in the samples' specific surface area with increasing ionic liquid concentration indicate that the functionalization of SSMMP-M1 with imidazolium molecules was successful (Younas et al., 2020). The synthetic method directly influences the specific surface area values (compare samples ST-M1, 329 m<sup>2</sup>/g and ST-M2, 125 m<sup>2</sup>/g). Table 3 also shows the density values of the samples under study in the range of 1.89–2.70 g/cm<sup>3</sup>, attributed to the similarity of the structure of synthetic samples with the one of natural talc, and the presence of functional groups attached to their structure for the functionalized samples.

XRD analysis (Fig. S5) shows for ST-M1 and ST-M2 the presence of intense diffraction peaks, very similar to those found for Luzenac talc corroborating the crystallinity of these materials (Dias et al., 2015; Prado et al., 2020). SSMMP-5%-Im(nBu)-I present an X-ray diffraction pattern with broad and low-intensity diffraction peaks, confirming the lower stacking order and growth in the ab plane, and the amorphous structure (Claverie et al., 2018).

NMR analysis confirms that organic groups are well present in the precursor structure. <sup>29</sup>Si NMR spectra (Fig. S6) shows two signals regions. The first one between -75 and -95 ppm corresponds to Q-type Si atoms (with Si-O-Si, Si-O-Mg and Si-OH bonds), probably Q<sup>1</sup> and Q<sup>2</sup> for the most part because of the small TOT entities of the precursor (based on literature, please see discussion in the next paragraph). The second region between -40 and -65 ppm corresponds to T-type Si atoms with Si-C bond, more probably T<sup>1</sup> around -49 ppm and T<sup>2</sup> around -53 ppm (basing upon reported studies, for example Fuji and Hayashi, 2005, or Gallégo et al., 2008). These results indicate that the organic group is covalently bonded with the phyllosilicate-like structure of SSMMP (see structure in Fig. 1).

Table 4 and Fig. 4 present the CO<sub>2</sub> sorption capacity test results for each of the synthesized samples, at equilibrium pressures of 1–30 bar of CO<sub>2</sub> at a temperature of 25 °C. When comparing the results of CO<sub>2</sub> sorption capacity of ST-M1 and ST-M2 (Table 4, entries 2 and 3,

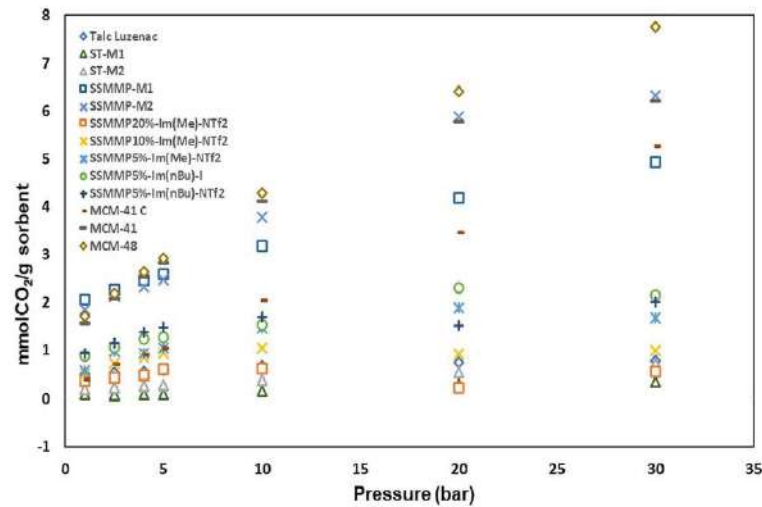


Fig. 4. Behavior of the samples as sorbents for CO<sub>2</sub> capture at 25 °C and a pressure range of 1–30 bar.

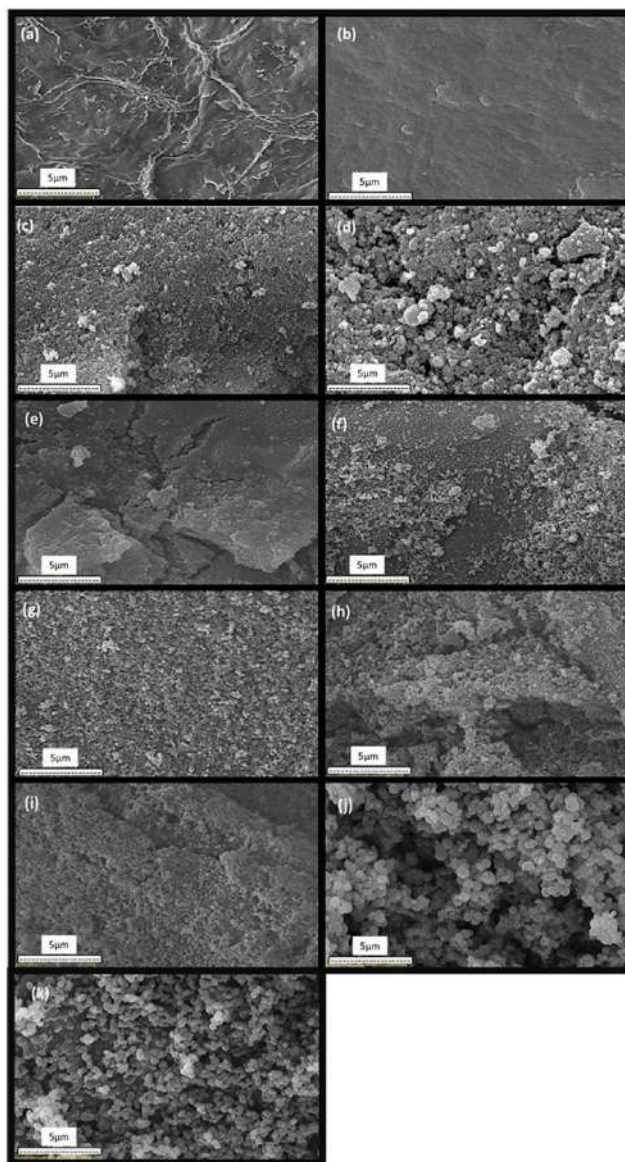
Table 5

CO<sub>2</sub> sorption values for different inorganic silicate materials found in the literature.

Sample	Sample type	mmol CO <sub>2</sub> /g sorbent	Analysis conditions	Reference
SX	Silica xerogel	1.13	1 bar; 25 °C	(dos Santos et al., 2020)
MCM-41-30	Mesoporous silica	<0.5	1 bar; 30 °C	(Loganathan and Ghoshal, 2017)
SBA 15	Mesoporous silica	0.45	1 bar; 45 °C	(Sanz et al., 2010)
MCSU-II	Mesoporous silica	<0.2	1 bar; 40 °C	(Fujiki et al., 2015)
NaMnSi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	Metal silicate	<1.8	1 bar; 25 °C	(Li et al., 2020)
NaNiSi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	Metal silicate	<0.9	1 bar; 25 °C	(Li et al., 2020)
NaCuSi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	Metal silicate	<1.6	1 bar; 25 °C	(Li et al., 2020)
MMT	Porous Montmorillonite	<0.5	1 bar; 25 °C	(Atilhan et al., 2016)
E-VER	Exfoliated Vermiculite	<1.0	1 bar; 25 °C	(Zhang et al., 2020)
SSMMP-M1	Talc precursor	2.07	1 bar; 25 °C	This work

respectively) with their respective precursors (precipitated material without hydrothermal process) SSMMP-M1 and SSMMP-M2 (Table 4, entries 4 and 5), we observed that for both precursor materials, CO<sub>2</sub> sorption capacity was higher than for ST at all CO<sub>2</sub> equilibrium pressures. At equilibrium pressure of 1 bar, SSMMP-M1 evidenced a CO<sub>2</sub> sorption capacity of 2.07 mmol CO<sub>2</sub>/g, an increase of 1.99 mmol CO<sub>2</sub>/g, compared to ST-M1 (0.08 mmol CO<sub>2</sub>/g, 1 bar CO<sub>2</sub>). This higher sorption capacity of SSMMP is directly related to the distinct structures presented by the precipitated materials (SSMMP-M1 and SSMMP-M2) compared to synthetic talcs obtained after hydrothermal treatment process. Literature (Chabrol et al., 2010; Dumas et al., 2015; Claverie et al., 2018) points out that unlike ST, presenting a lamellar shape with several stacked layers, the precipitated SSMMP, before going through hydrothermal treatment process, consists of structures composed of small TOT entities, formed by Mg-octahedrons [MgO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] and Si-tetrahedrons (SiO<sub>4</sub>) distributed in the lower and upper part of its Mg-octahedral "sheet" resulting in a structure with a number of Si-OH and Mg-OH

reactive groups on their surfaces. When the precipitated material (SSMMP) is subjected to hydrothermal treatment, both the Mg-octahedral sheet and the two Si-tetrahedron sheets grow in the (ab) crystallographic plane and along the c axis, with a large amount of Si-tetrahedrons connected to three other Si-tetrahedrons and only few ones connected to only two or one Si-tetrahedrons (located on the edge of the sheets). The same happens for the Mg-octahedral sheet (Chabrol et al., 2010; Dumas et al., 2013c, 2015; Claverie et al., 2018). According to literature (Bremmell and Addai-Mensah, 2005), only 10% of talc surfaces have Si-OH and Mg-OH reactive groups, present only in small amounts on the talc side surface (Claverie et al., 2018). These groups (-SiOH and -MgOH) present high affinity to CO<sub>2</sub>, so the greater amount of these groups on the SSMMP surface is responsible for the higher CO<sub>2</sub> sorption capacity of these samples when compared to their respective synthetic talc (Rimola et al., 2013; Polesso et al., 2019). For SSMMP-IL, as seen in Table 4, the increase in the IL content caused a decrease in CO<sub>2</sub> sorption capacity, lower for all SSMMP-IL than for SSMMP-M1 and SSMMP-M2 regardless of the analyzed equilibrium pressures. SSMMP-M2 exhibited CO<sub>2</sub> sorption capacity of 95,8% (1 bar), 123,7% (10 bar) and 212,9% (30 bar) higher than SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> adsorption process on the IL and the SSMMP surface is physical; there is no chemical reaction between the material and the CO<sub>2</sub> (Ramdin et al., 2012; Houshmand et al., 2013). The incorporation of imidazolium molecules in the sample results in a decrease in the specific surface area of SSMMP-M2, decreasing its CO<sub>2</sub> sorption capacity due to limited interactions of SSMMP/CO<sub>2</sub> (Ramdin et al., 2012). These results evidenced the relevance of the SSMMP/CO<sub>2</sub> interaction compared to the IL/CO<sub>2</sub>. As previously discussed, SSMMP-M1 and M2 have an amorphous structure consisting of small TOT entities (Dumas et al., 2015), containing several reactive groups (-SiOH and -MgOH) on their surface which can interact with CO<sub>2</sub>. Increasing in the IL load results in a decrease in both the SSMMP specific surface area and surface reactive groups, consequently reducing SSMMP/CO<sub>2</sub> interaction (Ramdin et al., 2012; Rimola et al., 2013; Kinik et al., 2016; Polesso et al., 2019). Malherbe et al. (2010) analyzed the CO<sub>2</sub> molecule interaction with different silica-based materials surface. They stated that the interaction between CO<sub>2</sub>/silica surface occurs by physical adsorption through dispersive and electrostatic interactions and by CO<sub>2</sub> weak interaction with the OH group present in the silica surface (H<sup>δ+</sup> ... <sup>δ-</sup>O=C=O<sup>δ-</sup>).



**Fig. 5.** SEM images of (a) ST-M1, (b) ST-M2, (c) SSMMP-M1, (d) SSMMP-M2 (e) SSMMP-20%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, (f) SSMMP-10%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, (g) SSMMP-5%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub>, (h) SSMMP-5%-Im(nBu)-I, (i) SSMMP-5%-Im(nBu)-NTf<sub>2</sub>, (j) MCM-41 and (k) MCM-48.

Our group demonstrated that for IL grafted in silica-based solids, the anion size and charge density play an important role in CO<sub>2</sub> sorption capacity being the solid binding sites the primary driver for CO<sub>2</sub> capture (Aquino et al., 2015). It was also evidenced that CO<sub>2</sub> establish weaker interactions with the cation showing no competition with the anion for the same locations. The preferred location for the CO<sub>2</sub> molecule in the IL is near methyl groups explained by the existence of a local

conformational equilibrium and, consequently, a higher cavity formation probability (Corvo et al., 2013). These finds, combined with the results presented by Simon et al. (2018), evidencing that the increase in the cation carbon chain increases the CO<sub>2</sub> sorption capacity in the IL, corroborate the results of this work evidencing the higher sorption capacity achieved by the SSMMP grafted with the IL containing the Im(nBu)<sup>+</sup> cation (entries 9 and 10, Table 4) compared to Im(Me)<sup>+</sup> (entries



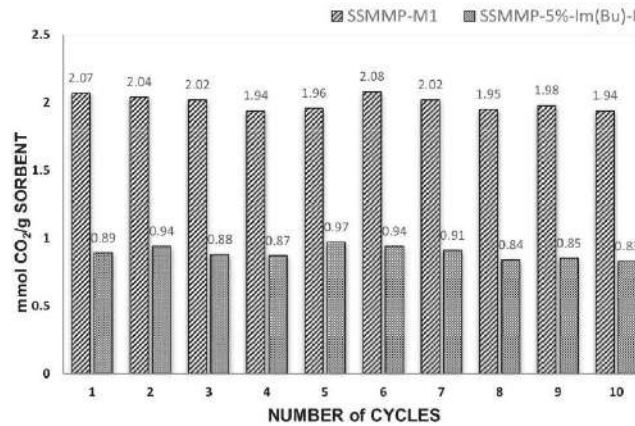


Fig. 6. CO<sub>2</sub> sorption/desorption test for SSMMP-M1 and SSMMP-5%-Im(nBu)-I at 1 bar and 25 °C.

6 to 8, Table 4).

These results indicate that an ideal balance between the IL and OH content allied to specific surface area value would be necessary to achieve an adequate CO<sub>2</sub> absorption capacity.

Comparing SSMMP-M1 and SSMMP-M2, one can see that the sample specific surface area only influenced CO<sub>2</sub> sorption capacity at low pressures (up to 5 bar). SSMMP-M1 exhibited a surface area 8.9% superior to SSMMP-M2 and sorption capacity 9.5% higher than SSMMP-M2 at 1 bar of CO<sub>2</sub> equilibrium pressure. For all pressures above 10 bar, the SSMMP-M1 presented the best sorption capacity performance.

Mesoporous silica MCM-41-C, MCM-41, and MCM-48 were also evaluated for CO<sub>2</sub> sorption as well-known solid sorbents and support materials for capturing CO<sub>2</sub> (He and Seaton, 2006; Kamarudin and Alias, 2013; Wang et al., 2015; Loganathan and Ghoshal, 2017; Mohamedali et al., 2020). Comparing these three materials with SSMMP-M1 and SSMMP-M2, it is observed (Fig. 4) that, up to 2.5 bar, these last showed higher sorption capacity than the mesoporous silica and up to 20 bar compared to MCM-41-C. At higher pressures from 4 bar, MCM-41 and MCM-48 have greater sorption capacity compared to SSMMP-M1 and SSMMP-M2, except for MCM-41 similar but just below SSMMP-M2 above 20 bar. However, as the primary purpose of these materials is to capture CO<sub>2</sub> in post-combustion processes, where the CO<sub>2</sub> partial pressure is 1 bar, SSMMP-M1 and, to a lesser extent, SSMMP-M2 are still considered the best materials. Furthermore, they are synthesized in just one step (one-pot), quantitative precipitation showing excellent atom economy process, with low-cost reagents and no energy expenditure (no hydrothermal treatment or calcination step).

Table 5 presents sorption capacity (at 1 bar) of other inorganic silicate materials described in literature. It is clear from this table that SSMMP-M1 presents greater CO<sub>2</sub> sorption capacity at low pressure. Moreover, SSMMP-M1 is cheaper when compared with other solid sorbents considered suitable for capturing CO<sub>2</sub> at low pressure, such as MOFs (Mg-MOF-78 in (Yu and Balbuena, 2013) and ZIFs (IL@ZIF-8 in (Mohamedali et al., 2018)). Furthermore, MOFs are considered expensive materials to produce, unstable in basic and acidic solutions and humid environments, turning their commercial application highly limited (Yu and Balbuena, 2013; Younas et al., 2020). On the other hand, ZIFs, (a subfamily of MOFs) present a greater or comparable sorption capacity with SSMMP-M1 only when impregnated with ILs (Mohamedali et al., 2018).

Fig. 5 highlights that morphology appears to play a role in CO<sub>2</sub> capture. It is possible to observe that samples ST-M1 and ST-M2 (entries

(a) and (b)) have a compact and ordered surface compared to all other studied samples (SSMMP-M1, SSMMP-M2, all SSMMP-IL samples, MCM-41 and MCM-48). The two latter have relatively smaller particles and rougher surface. ST-M1, Talc Luzenac, ST-M2, and SSMMP-20%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub> have low CO<sub>2</sub> sorption capacity, less than 1 mmol CO<sub>2</sub>/g of sorbent even at 30 bar of CO<sub>2</sub> pressure. All other samples have sorption capacity equal to or greater than 1 mmol CO<sub>2</sub>/g. of sorbent at 30 bar.

Fig. 5 highlights that morphology appears to play a role in CO<sub>2</sub> capture. It is possible to observe that samples ST-M1 and ST-M2 (entries (a) and (b)) have a compact and ordered surface compared to all other studied samples (SSMMP-M1, SSMMP-M2, all SSMMP-IL samples, MCM-41 and MCM-48). The two latter have relatively smaller particles and rougher surface. ST-M1, Talc Luzenac, ST-M2, and SSMMP-20%-Im(Me)-NTf<sub>2</sub> have low CO<sub>2</sub> sorption capacity, less than 1 mmol CO<sub>2</sub>/g of sorbent even at 30 bar of CO<sub>2</sub> pressure. All other samples have sorption capacity equal to or greater than 1 mmol CO<sub>2</sub>/g. of sorbent at 30 bar.

#### 4.1. SSMMP-M1 recycle test

Fig. 6 presents the CO<sub>2</sub> sorption/desorption test results for SSMMP-M1 and SSMMP-5%-Im(nBu)-I. As seen for SSMMP-M1, sorption capacity ranged from 1.94 to 2.08 mmol of CO<sub>2</sub>/g during the 10 cycles at 25 °C, presenting an average sorption capacity of 2.00 mmol of CO<sub>2</sub>/g. For SSMMP-5%-Im(nBu)-I the sorption capacity variation during the 10 sorption/desorption cycles was 0.83 to 0.97 mmol CO<sub>2</sub>/g and its average sorption capacity 0.89 mmol CO<sub>2</sub>/g.

To confirm SSMMP-M1 and SSMMP-5%-Im(nBu)-I stability, BET and FTIR analyzes were performed after 10 sorption/desorption cycles. According to the results (Figs. S7 and S8), no structural and surface area changes were observed after recycling.

#### 4.2. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity

CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was evaluated for SSMMP-M1 and SSMMP-5%-Im(nBu)-I. Results indicated that the presence of ILs in the sample increased 124.67% the CO<sub>2</sub> removal (selectivity of  $16.94 \pm 0.87$ ) compared to pristine SSMMP-M1 (selectivity of  $7.54 \pm 0.64$ ). The greater CO<sub>2</sub> affinity presented by the sample functionalized with IL is in agreement with other published studies (Harvey et al., 2016; Duczinski et al., 2018; Mohamedali et al., 2018; Polesso et al., 2019). These results indicate that the presence of the IL on the SSMMP surface increased the sample affinity to CO<sub>2</sub> (Nkinahamira et al., 2017; Zhu et al., 2018;

Polesso et al., 2019). The obtained selectivity results proved to be promising when compared to other materials reported in the literature. Mohamedali et al., 2018 analyzed the selectivity of pure ZIF-8 and incorporated with different concentrations of acetate-based ILS samples in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures at a pressure of 1 bar and a temperature of 30 °C. For pure ZIF-8, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was 5. For all samples with different concentrations of incorporated IL, the selectivity was 10, corroborating the important effect of ILS in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity.

## 5. Conclusion

This work reported the synthesis, characterization, CO<sub>2</sub> sorption capacity, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of different synthetic materials. For SSMMP-IL, the decrease in the specific surface area resulting from the increase in the IL content decreased CO<sub>2</sub> sorption capacity due to reducing reactive groups present on the SSMMP surface. Pristine SSMMP-M1 presented an excellent sorption capacity at low pressures (2.07 mmol CO<sub>2</sub>/g sorbent at 1 bar) compared to synthetic talc and other solid sorbents presented in the literature. Unlike CO<sub>2</sub> sorption tests, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was improved in the presence of the IL showing an increase of 124% in CO<sub>2</sub> selectivity (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture) compared to pristine SSMMP-M1. SSMMP-M1 and SSMMP-5%-Im(nBu)-I stability was also verified after 10 consecutive CO<sub>2</sub> sorption/desorption cycles. SSMMP-M1 CO<sub>2</sub> sorption capacity and the selectivity of SSMMP-5%-Im(nBu)-I are promising for industrial use in post-combustion capture and separation processes due to the ease of synthesis (one-pot), low cost of reagents, and low energy consumption. There are no heating steps for synthesis or the need for calcination as well, unlike most solid sorbents presented in the literature as suitable materials for capturing CO<sub>2</sub> at low pressures. Concerning material disposal, after many cycles of SSMMP used for CO<sub>2</sub> capture, it can still be used in other applications (hydrothermal process, polymer filler, among others).

## CRedit authorship contribution statement

Daniela Rodrigues: Conceptualization, Methodology, Writing, Investigation. Franciele Bernard: Conceptualization, Writing, Investigation, Methodology. Christophe Le Roux: Conceptualization, Writing, Investigation, Methodology. Evandro Duarte: Investigation, Methodology. Pierre Micoud: Conceptualization, Writing, Methodology, Investigation. Alain Castillo: Conceptualization, Methodology. François Martin: Conceptualization, Investigation, Project administration, Funding acquisition. Sandra Einloft: Conceptualization, Writing, Methodology, Project administration, Funding acquisition.

## Declaration of Competing Interest

None.

## Acknowledgment

This study was written by some members of the Capes-PRINT Internationalization Project from PUCRS University and was financed in part by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel- Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Sandra Einloft thanks CNPq for the research scholarship.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106572>.

## References

Aquino, A., Bernard, F., Ligabue, R., Seferin, M., Chaban, V.V., Cabrira, E.J., Einloft, S., 2015. Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using

- imidazolium based ionic liquid modified mesoporous silica. *Royal Soc. Chem.* 5, 64220–64227. <https://doi.org/10.1039/c5ra07561k>.
- Atilhan, M., Atilhan, S., Ullah, R., Anaya, B., Cagın, T., Yavuz, C.T., Aparicio, S., 2016. High Pressure Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen Adsorption on Amine- Impregnated Porous Montmorillonite Nanoclays, 61, pp. 2749–2760. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00134>.
- Azimi, A., Mirzaei, M., 2016. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectively in separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Chem. Eng. Res. Des.* 111, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>.
- Bernard, F.L., Polesso, B.B., Cobalchini, F.W., Chaban, V.V., Naschuento, J.F., Vecchia, F. D., Einloft, S., 2017. Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Ionic-based Poly (ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture. *Energy Fuel* 31, 9840–9849. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02027>.
- Bernard, F.L., Duczinski, R.B., Rojas, M.F., Fialho, M.C.C., Carreño, L.A., Chaban, V.V., Vecchia, F.D., Einloft, S., 2018. Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption. *Fuel* 211, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- Bremmel, K.E., Addai-Mensah, J., 2005. Interfacial-chemistry mediated behavior of colloidal talc dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 283, 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.048>.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Chabrol, K., Gressier, M., Pehere, N., Menu, M.J., Martin, F., Bonino, J.P., Marichal, C., Brendle, J., 2010. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *J. Mater. Chem.* 20, 9695–9706. <https://doi.org/10.1039/c0jm01276a>.
- Chen, Z., Deng, S., Wei, H., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2013. Activated carbons and amine modified materials for carbon dioxide capture – A review. *Front. Environ. Sci. Eng.* 7, 326–340. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0510-7>.
- Chen, F., You, T., Yuan, Y., Pei, C., Ren, X., Huang, Y., Yu, Z., Li, X., Zheng, H., Pan, Y., Yang, K., Wang, L., Chen, F., You, T., Yuan, Y., Pei, C., Ren, X., Huang, Y., 2017. Pressure-induced structural transitions of a room temperature ionic liquid — 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride Pressure-induced structural transitions of a room temperature HSTAR ionic liquid — 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Chem. Phys.* 146, 094502 <https://doi.org/10.1063/1.4977044>.
- Ciesielczyk, F., Krystafkiewicz, A.A., 2007. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates, 42, 3831–3840. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0464-2>.
- Ciesielczyk, F., Krystafkiewicz, A., Jesionowski, T., 2007a. Magnesium silicates – adsorbents of organic compounds, 253, 8435–8442. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.04.016>.
- Ciesielczyk, F., Krystafkiewicz, A.A., Jesionowski, T., 2007b. Adsorptive properties of synthetic magnesium silicates. *Physicochem. Probl. Min. Proc.* 41, 185–193.
- Claverie, M., Dumas, A., Carème, C., Poirier, M., Le Bonx, C., Micoud, P., Martin, F., Aymonier, C., 2018. Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. *Chem. Eur. J.* 24, 519–542. <https://doi.org/10.1002/chem.201702763>.
- Onics, A., Fiorilli, S., Aprile, G., 2020. Multifunctional heterogeneous catalysts highly performing in the conversion of carbon dioxide: mechanistic insights. *J. CO<sub>2</sub> Utiliz.* 37, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.008>.
- Corvo, M.C., Sardinha, J., Menezes, S.C., Einloft, S., Seferin, M., Dupont, J., Casimiro, T., Cabrira, E.J., 2013. Angewandte solvation of carbon dioxide in [C 4 mim][BF 4] and [C 4 mim][PF 6] ionic liquids revealed by high-pressure NMR spectroscopy \*\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 13024–13027. <https://doi.org/10.1002/anie.201305630>.
- Dias, G., Prado, M.A., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Einloft, S., 2015. Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. *Polym. Bull.* 72, 2991–3006. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1449-6>.
- Dias, G., Prado, M., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Einloft, S., 2016. Comparing different synthetic talc as fillers for polyurethane nanocomposites. *Macromol. Symp.* 367, 136–142. <https://doi.org/10.1002/masy.201500141>.
- Dietsmann, M., 2012. Etude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons: synthèse, caractérisation et modélisation. Ph.D. thesis. Université de Toulouse, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France.
- Dinda, S., 2013. Development of solid adsorbent for carbon dioxide capture from flue gas. *Sep. Purif. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.027>.
- dos Santos, L.M., Bernard, F.L., Polesso, B.B., Pinto, L.S., Frankenberg, C.G., Corvo, M.C., Almeida, P.L., Cabrira, E., Einloft, S., 2020. Designing silica xerogels containing RTIL for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Influence of ILS anion, cation and cation side alkyl chain length and ramification. *J. Environ. Manag.* 268, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110340>.
- Du, T., Liu, L., Ying, Xiao, P., Che, S., Wang, H., Ming, 2014. Preparation of zeolite NaA for CO<sub>2</sub> capture from nickel laterite residue. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 21, 820–825. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0976-8>.
- Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Durrie, E., Chaban, V., Vecchia, F.D., Menezes, S., Einloft, S., 2018. Waste derived MCMRH-supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 54, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>.
- Dumas, A., 2013. Elaboration de Nouveaux Procédés de Synthèse et Caractérisation de Talc Sub Microniques: De La Recherche Fondamentale Vers Des Applications Industrielles. Ph.D. thesis. Université de Toulouse, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Method for preparing a hydrogel comprising silico-metallic mineral particles and hydrogel. In: Patent Application WO2013/093339.

- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013b. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Appl. Clay Sci.* 85, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.006>.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O., Greenhill Hooper, M., 2013c. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Phys. Chem. Miner.* 40, 361–373. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5>.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2014a. Method for preparing a composition comprising functionalised silico/germano-metal particles and composition obtained. In: Patent Application WO2014/202920.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2014b. Method for preparing a composition comprising functionalised mineral particles and corresponding composition. In: Patent Application WO2014/207397.
- Dumas, A., Mizrahi, S., Martin, F., Roquejo, F., 2015. Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies, 15, pp. 5451–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076>.
- Espinal, L., Poster, D.L., Wong Ng, W., Allen, A.J., Green, M.L., 2013. Measurement, standards, and data needs for CO<sub>2</sub> capture materials: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11960–11975. <https://doi.org/10.1021/es402622g>.
- Fawzy, S., Osman, A.I., Doran, J., Rooney, D.W., 2020. Strategies for mitigation of climate change: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18, 2069–2094. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>.
- Fuji, K., Hayashi, S., 2005. Hydrothermal syntheses and characterisation of alkyllumonium phyllosilicates containing SiO<sub>3</sub> and SiO<sub>4</sub> units. *Appl. Clay Sci.* 29, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.01.005>.
- Fujiki, J., Yamada, H., Yogo, K., 2015. Enhanced adsorption of carbon dioxide on surface modified mesoporous silica supported tetraethylenepentamine: Role of surface chemical structure. *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.037>.
- Galligo, J.C., Jaber, M., Miché Brendlé, J., Marichal, C., 2008. Synthesis of new lamellar inorganic-organic talc-like hybrids. *New J. Chem.* 32, 407–412. <https://doi.org/10.1039/b713004j>.
- Gao, H., Liang, Z., Liao, H., Idem, R.O., 2014. Thermal degradation of aqueous DEEA solution at stripper conditions for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. Sci.* 135, 330–342. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.033>.
- Gronin, J., Lassigué, J.C., Gavogant, D., Buffet, T., Holomb, R., 2011. Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *J. Raman Spectrosc.* 42, 733–743. <https://doi.org/10.1002/jrs.2754>.
- Harvey, I., Madani, S.H., Huang, J., Pendleton, P., 2016. Carbon dioxide adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated mesoporous silica beads. *Chem. Eng. J.* 283, 692–702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>.
- Hasib-ur-rahman, M., Sij, M., Iarachi, F., 2010. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> capture — Development and Progress, 49, pp. 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.008>.
- He, Y., Sexton, N.A., 2006. Heats of adsorption and adsorption heterogeneity for methane, ethane, and carbon dioxide in MCM-41. *Langmuir* 22, 1150–1155. <https://doi.org/10.1021/la052237k>.
- Houshmand, A., Shafiqzay, M.S., Arami niya, A., Mohd, W., Wan, A., 2013. Anchoring a halogenated amine on the surface of a microporous activated carbon for carbon dioxide capture. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.014>.
- Kausarudin, K.S.N., Alias, N., 2013. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO<sub>2</sub> removal. *Fuel Process. Technol.* 106, 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.017>.
- Kinik, F.P., Altintas, C., Balci, V., Koyuturk, B., Uzun, A., Keskin, S., 2016. [BMIM][PF<sub>6</sub>] incorporation doubles CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8: elucidation of interactions and their consequences on performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 30992–31005. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11087>.
- Kloprogge, J.T., 2017. Raman Spectroscopy of Clay Minerals, 1st ed. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-106335-8.00006-0>.
- Kodama, R., Fermojo, J., Sanna, A., 2019. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* 358, 1351–1362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.063>.
- Kong, Y., Jiang, G., Fan, M., Shen, X., Cui, S., Russell, A.G., 2014. A new aerogel based CO<sub>2</sub> adsorbent developed using a simple sol-gel method along with supercritical drying. *Chem. Commun.* 50, 12158–12161. <https://doi.org/10.1039/c4cc09424k>.
- Koros, W.J., Paul, D.R., 1976. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14, 1903–1907. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>.
- Li, M., Tian, M., Chen, H., Mahurin, S.M., Wu, Z., Dai, S., 2020. H<sub>2</sub>O-promoted CO<sub>2</sub> sorption on metal silicates: in situ generated from SBA-15. *RSC Adv.* 10, 28731–28740. <https://doi.org/10.1039/d0ra02736g>.
- Linnéen, N., Pfeffer, R., Lin, Y.S., 2013. CO<sub>2</sub> capture using particulate silica aerogel immobilized with tetraethylenepentamine. *Microporous Mesoporous Mater.* 176, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.052>.
- Liu, J., Lin, R., 2013. Structural properties and reactivities of amino-modified silica fume solid sorbents for low temperature CO<sub>2</sub> capture. *Powder Technol.* 241, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.022>.
- Loganathan, S., Ghoshal, A.K., 2017. Amine tethered pore-expanded MCM-41: a promising adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* 308, 827–839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.103>.
- Malherbe, R., Estrella, R., Linares, F., 2010. Study of the interaction between silica surfaces and the carbon dioxide molecule. *J. Phys. Chem. C* 114 (41), 17773–17787. <https://doi.org/10.1021/jp107754g>.
- Maria, G., Airolidi, C., 2001. New amino inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, 36, 277–287.
- Meléndez-Ortiz, H.L., Perera-Mercado, Y., Mercado-Silva, J.A., Olivares-Maldonado, Y., Castruita, G., García Cerdá, L.A., 2014. Functionalization with amine containing organosilane of mesoporous silica MCM 41 and MCM 48 obtained at room temperature. *Ceram. Int.* 40, 9701–9707. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.051>.
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., Henni, A., 2018. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture. *Chem. Eng. J.* 334, 817–828. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.104>.
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., Henni, A., 2020. Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM 41 and SBA 15 for carbon dioxide capture. *Microporous Mesoporous Mater.* 294, 109916. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109916>.
- Mor, S., Manohara, C.K., Kansal, S.K., Ravindra, K., 2017. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *J. Clean. Prod.* 143, 1284–1290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142>.
- Muldoon, M.J., Aki, S.N.V.K., Anderson, J.L., Dixon, J.K., Brennecke, J.F., 2007. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 111, 9001–9009. <https://doi.org/10.1021/jp071897a>.
- Nicot, J.P., Duncan, L.J., 2012. Review: Common attributes of hydraulically fractured oil and gas production and CO<sub>2</sub> geological sequestration. *Greenhouse Gases Sci. Technol.* 2, 352–368. <https://doi.org/10.1002/ggls>.
- Nikolaïdis, G.N., Kikkinides, E.S., Georgiades, M.C., 2018. A model based approach for the evaluation of new zeolite 13X based adsorbents for the efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture using P/VSA processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 131, 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.06.016>.
- Nikshemhira, F., Su, T., Xie, Y., Ma, G., Wang, H., Li, J., 2017. High pressure adsorption of CO<sub>2</sub> on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids, 326, 831–838. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.173>.
- Nonthanasin, T., Henni, A., Saitan, C., 2014. Densities and low pressure solubilities of carbon dioxide in five promising ionic liquids. *RSC Adv.* 4, 7566–7578. <https://doi.org/10.1039/c3ra63393g>.
- Ojalire, A.A., 2018. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and conversion for sustainable energy future. *Renew. Sust. Energy. Rev.* 92, 570–607. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.073>.
- Onyang, J., Zheng, C., Gu, W., Zhang, Y., Yang, H., Stih, S.L., 2018. Textural properties determined CO<sub>2</sub> capture of tetraethylenepentamine loaded SiO<sub>2</sub> nanowires from A-sepiolite. *Chem. Eng. J.* 337, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.109>.
- Paschoal, V.J.I., Faria, L.F.O., Ribeiro, M.C.C., 2017. Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chem. Rev.* 117, 7053–7112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00461>.
- Polesso, B.B., Duzinski, R., Bernard, F.L., Ferrari, H.Z., Da Luz, M., Vecchia, F.D., De Menezes, S.M.C., Einloft, S., 2019. Imidazolium-based ionic liquids impregnated in silica and alumina supports for CO<sub>2</sub> capture. *Mater. Res.* 22, 1–10. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0810>.
- Prado, M.A., Dias, G., dos Santos, L.M., Ligsabue, R., Foirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Einloft, S., 2020. The influence of Ni/Mg content of synthetic Mg/Ni talc on mechanical and thermal properties of waterborne polyurethane nanocomposites. *SN Appl. Sci.* 2, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2852-7>.
- Randini, M., De Loos, T.W., Vingt, T.J.H., 2012. State-of-the-art of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8149–8177. <https://doi.org/10.1021/ie3003705>.
- Razavi, S.S., Hashtnabzadeh, S.M., Karimi, H., 2011. Modeling the adsorptive selectivity of carbon nanotubes for effective separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. *J. Mol. Model.* 17, 1163–1172. <https://doi.org/10.1007/s00894-010-0810-9>.
- Rimola, A., Costa, D., Sodupe, B., Lambert, J.F., Ugliengo, P., 2013. Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules: Computational modeling and experiments. *Chem. Rev.* 113, 4216–4313. <https://doi.org/10.1021/cr300305q>.
- Rojas, M., Pacheco, L., Martínez, A., Pradilla, C., Bernard, F., Einloft, S., Carre, L.A., 2017. New Biocomposites Based on ester Oil Polyurethane Foams and Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture 452. <https://doi.org/10.1016/j.jfland.2017.08.026>.
- Sabouni, R., Kazemian, H., Rohani, S., 2014. Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs), 21, 5427–5449. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2406-2>.
- Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A., Sanz-Pérez, E.S., 2010. CO<sub>2</sub> adsorption on branched polyethyleneimine impregnated mesoporous silica SBA-15. *Appl. Surf. Sci.* 256, 5323–5328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.070>.
- Schroeder, P., 2002. Infrared spectroscopy in clay science. *CMS Workshop Lectures* 11, 181–206.
- Sexton, A.J., Rochelle, G.T., 2011. Reaction Products from the Oxidative Degradation of Monoethanolamine, 50, pp. 667–673. <https://doi.org/10.1021/ie910538>.
- Seyed, J.S., Nezenzadeh, H., 2017. Nanoparticles as an efficient catalyst for the preparation of propargylamines. *Res. Chem. Intermed.* 43, 7375–7386. <https://doi.org/10.1007/s11644-017-3081-6>.
- Simon, N., Zanatta, M., Neumann, J., Girard, A., Marin, G., Stassen, H., Dupont, J., 2018. Cation Anion CO<sub>2</sub> Interactions in Imidazolium based ionic liquid sorbents. *ChemPhysChem* 19, 2879–2884. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800751>.
- Talaty, E.R., Raja, S., Storhang, V.J., Do, A., Carper, W.R., 2004. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C 2–4 MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *Phys. Chem. B* 108, 13177–13184. <https://doi.org/10.1021/jp040199s>.

- Wang, X., Chen, L., Guo, Q., 2015. Development of hybrid amine functionalized MCM-41 sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* 260, 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>.
- Wang, Y., Zhao, L., Otto, A., Robinus, M., Stolten, D., 2017. A review of post-combustion CO<sub>2</sub> capture technologies from coal fired power plants. *Energy Procedia* 114, 650–665. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>.
- Xiao, M., Liu, H., Gao, H., Liang, Z., 2018. CO<sub>2</sub> absorption with aqueous tertiary amine solutions: equilibrium solubility and thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.* 122, 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.020>.
- Younes, M., Rezakazemi, M., Daud, M., Wazir, M.B., Ahmad, S., Ullah, N., Inamuddin, Ramakrishna S., 2020. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs). *Prog. Energy Combust. Sci.* 80, 100849. <https://doi.org/10.1016/j.pees.2020.100849>.
- Yu, J., Balbuena, P.B., 2013. Water effects on postcombustion CO<sub>2</sub> capture in Mg-MOF-74. *J. Phys. Chem. C* 117, 3383–3388. <https://doi.org/10.1021/jp311118x>.
- Yu, C.H., Huang, C.H., Tan, C.S., 2012. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z., 2011. Improvement of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. *Chem. Eng. Sci.* 66, 4878–4888. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.051>.
- Zhang, L., Wang, X., Fujii, M., Yang, L., Song, C., 2017. CO<sub>2</sub> capture over molecular basket sorbents: Effects of SiO<sub>2</sub> supports and PEG additive. *J. Energy Chem.* 26, 1030–1038. <https://doi.org/10.1016/j.jeechem.2017.09.002>.
- Zhang, Y., Chen, M., Li, G., Shi, C., Wang, B., Ling, Z., 2020. Results in Materials Exfoliated vermiculite nanosheets supporting tetraethylenepentamine for CO<sub>2</sub> capture. *Results in Materials* 7, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.rimma.2020.100102>.
- Zhu, J., He, B., Huang, J., Li, C., Ren, T., 2018. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous Mesoporous Mater.* 260, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>.

### 5.1. Novas SSMMP Mg/Ni enxertadas com LIs para captura e conversão de CO<sub>2</sub>

Os resultados apresentados nesta subseção, foram descritos no artigo “*Synthetic silico-metallic particles-SSMMP-Ni and SSMMP-Ni-IL: CO<sub>2</sub> capture and utilization*”, que está submetido em fase de revisão na revista “*Journal Fuel*” (Elsevier). Neste trabalho foi descrita a síntese e caracterização de partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) com substituição total ou parcial de Mg por Ni da sua camada octaédrica (SSMMP-Ni X%). As SSMMP- Ni 50%, além de serem sintetizadas puras, também foram enxertadas com os LIs a base de imidazólio e amônio (AMO-Br, IMI-Br, AMO-Cl, IMI-Cl, AMO-I e IMI-I). Estes materiais foram testados tanto como adsorventes sólidos para captura de CO<sub>2</sub> e separação de CO<sub>2</sub> de mistura gasosa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos através da reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> em epóxidos. Os testes de sorção de CO<sub>2</sub> demonstraram que a amostra SSMMP-Ni 50% contendo o LI AMO-Br apresentou o melhor desempenho de sorção de CO<sub>2</sub> à baixas pressões (1,91 mmol CO<sub>2</sub>/g de adsorvente à 1 bar). Os resultados dos testes de adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> em misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apontam um melhor desempenho para a amostras SSMMP-Ni 50% enxertada com o LI IMI-Br (14,4) seguida pela amostra enxertada com o AMO-Br (13,1). Estas amostras também apresentaram excelente estabilidade nos testes de sorção/ dessorção de CO<sub>2</sub>. O uso das SSMMP-Ni X% e das SSMMP- Ni 50% LI como catalisadores heterogêneos também foi estudado e a combinação da amostra SSMMP-Ni 50% com uma pequena quantidade do co-catalisador TBAB, resultou no rendimento de até 90,4% de carbonato de propileno. O mesmo foi reutilizado em 10 ciclos consecutivos, sem perda significativa de atividade catalítica. (Material suplementar Apêndice B)



1 **Synthetic silico-metallic particles- SSMMP-Ni and SSMMP-Ni-IL: CO<sub>2</sub> capture and**  
2 **utilization**

3 Daniela Rodrigues<sup>1,3</sup>, Julia Wolf<sup>2</sup>, Barbara Polesso<sup>1</sup>, Pierre Micoud<sup>3</sup>, Christophe Le Roux<sup>3</sup>,  
4 Franciele Bernard<sup>2</sup>, François Martin<sup>3</sup>, Sandra Einloft<sup>1,2</sup>

5 <sup>1</sup>*Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic*  
6 *University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil.*

7 <sup>2</sup>*School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul PUCRS, Brazil.*

8 <sup>3</sup>*GET/OMP (CNRS, UT3PS, IRD, CNES), Université de Toulouse, ERT Géomatériaux,*  
9 *(Toulouse) France*

10

11 Abstract

12 Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) containing different amounts of Ni  
13 (SSMMP-Ni) and SSMMP-Ni functionalized with different IL (SSMMP-Ni-IL) were  
14 obtained and successfully used as solid adsorbents for CO<sub>2</sub> sorption, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>  
15 separation and highly recyclable heterogeneous catalysts active in the synthesis of  
16 different cyclic carbonates using CO<sub>2</sub> as a starting reagent. Samples were  
17 characterized by infrared spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy, X-ray diffraction  
18 (XRD), thermal analysis (TGA), specific surface area measurements (BET) and  
19 scanning electron microscopy (SEM). Samples containing IL demonstrated high CO<sub>2</sub>  
20 capture capacity (1.18-1.91 mmol CO<sub>2</sub>/g adsorbent - 1bar CO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> selectivity (7.5-  
21 14.7) and stability. As catalysts, SSMMP-Ni 50% achieved a yield of 93.3% in  
22 propylene carbonate production (20 bar, 100°C and 7h) and constant yield up to 10  
23 cycles. These materials are easy to synthesize, with low energy demand, high stability  
24 and versatile to be used as adsorbent in CO<sub>2</sub> capture and catalyst for CO<sub>2</sub>  
25 transformation.

26

27 Keywords: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation; nickel synthetic silico-metallic mineral particles; CO<sub>2</sub>  
28 capture; CO<sub>2</sub> utilization; solid sorbents; heterogeneous catalysis

29

30 **1. Introduction**

31 The need to reduce the amount of CO<sub>2</sub> emitted into the atmosphere by the  
32 anthropogenic burning of fossil fuels is urgent. Energy production is majoritarian by  
33 fossil fuel and the prediction that it will continue in the next years is clear [1,2].  
34 Mitigating CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere is an imperative discussion to be

35 continued by heads of state and a huge challenge for scientists [3]. The portfolio of  
36 technologies available to reduce CO<sub>2</sub> concentrations in the atmosphere during this  
37 transition period of carbon-based to zero-carbon energy production includes CO<sub>2</sub>  
38 capture, utilization, and storage as mature options. Carbon capture and storage (CCS)  
39 aims to capture CO<sub>2</sub> before it is released into the atmosphere. After capturing the CO<sub>2</sub>,  
40 it is separated from the other gases and transported to geological storage. Among the  
41 available techniques, capturing CO<sub>2</sub> from gaseous effluents after fuel combustion is  
42 considered advantageous due to its of integration into existing industrial facilities [2,4–  
43 7]. Besides being the benchmark technology, chemical adsorption by aqueous solution  
44 amines presents some drawbacks, such as high volatility and low thermal stability, high  
45 cost of amine regeneration, degradation of amines and equipment corrosion [2]. Thus,  
46 the development of materials with high CO<sub>2</sub> capture efficiency and selectivity, low cost,  
47 and recyclability are urgent [8].

48 Problems related to CO<sub>2</sub> storage (such as the limited capacity for CO<sub>2</sub> geological  
49 storage, uncertainties regarding safety and storage time, and the lack of financial  
50 incentives), brought to light carbon capture and utilization technologies (CCU) [5,9].  
51 CCU presents the possibility of transforming residual CO<sub>2</sub> into a starting reagent in the  
52 production of industry-valuable chemical products. Cyclic carbonates can be used in  
53 industry as electrolytes in lithium batteries, monomers in polycarbonates synthesis,  
54 aprotic polar solvents, and reagents in the pharmaceutical industry and agricultural  
55 chemicals production [5,9,10]. However, CO<sub>2</sub> low reactivity and high thermodynamic  
56 stability demand the use of catalysts to the reaction efficiently occur with low energy  
57 expenditure. Homogeneous and heterogeneous catalysts are described for use in  
58 cyclic carbonates synthesis, including metallic salts [11], metallic oxides [12,13], ionic  
59 liquids [14], organic bases [15,16], metallic complexes [17,18] and metal-organic  
60 frameworks MOFs [19]. Homogeneous catalysts present good catalytic activity but the  
61 difficulty and cost of separating the product and catalyst are undesirable.  
62 Heterogeneous catalysts have drawbacks such as low catalytic activity, selectivity, and  
63 catalyst recyclability. Yet, the high energy demand for catalyst manufacture is an  
64 important issue [4,20]. In this scenario, it is imperative to continue the search for new  
65 efficient, recyclable, and low production cost heterogeneous catalysts.

66 The use of ionic liquids (IL) in CO<sub>2</sub> capture and transformation has been widely  
67 explored. In the first, as an alternative to amine solutions and in the second as  
68 homogeneous catalysts in carbonates synthesis. IL exhibits properties such as good



69 thermal stability, high ionic conductivity, good solubility, wide electrochemical potential  
70 window, high synthetic flexibility, non-flammable, recyclable and low vapor pressure  
71 and is classified as a green solvent [21–23]. However, the high viscosity of ILs results  
72 in low CO<sub>2</sub> diffusion and, consequently, low CO<sub>2</sub> sorption rates, making their use  
73 inconvenient for CO<sub>2</sub> capture [24]. An alternative to solve the inconvenience both as a  
74 homogeneous catalyst and for CO<sub>2</sub> absorption (high viscosity) is the use of IL  
75 supported on solid materials. Among the materials used as support are organic and  
76 inorganic polymers, silicas, nanoparticles, oxides, resins, MOFs and zeolites  
77 [2,7,31,10,24–30]. Silica-based materials are interesting to be used as support, they  
78 have many silanol groups (-SiOH) on their surface facilitating functionalization in  
79 addition to the affinity for the CO<sub>2</sub> [32]. SSMMP are synthetic talc precursor particles  
80 having a structure described as “nano-talc entities”. SSMMP are formed by 2-3 Mg  
81 octahedra with 3-4 Si tetrahedra distributed in the lower and upper part of the Mg  
82 octahedral “sheet”. After hydrothermal treatment, these “nano-talc entities” produce  
83 synthetic talc, stacked lamellae composed of octahedral sheets of Mg sandwiched by  
84 two tetrahedral sheets of Si bonded together by weak Van der Waals forces [33,34].  
85 The main advantage of using SSMMP compared to synthetic talc is a large number of  
86 reactive groups (-SiOH and -MgOH) on the entire surface (against only 10% of the  
87 surface of synthetic talc), providing an excellent interaction with CO<sub>2</sub> and potentially  
88 synergistic effect with the IL [7,34,35]. Yet, the elimination of the step with the highest  
89 energy expenditure in the synthesis (hydrothermal treatment) makes these materials  
90 low-cost and easy to synthesize [7]. Partial and/or total Mg cation exchange by Ni and  
91 other divalent cations in the octahedral layer of synthetic talc was revisited and the  
92 application possibilities of these materials were also explored (Martin et al., 2019).  
93 The synthesis of SSMMP functionalized with IL, from a fast, one-step, low-energy  
94 method using only water as a solvent for dissolving the reagents places this material  
95 as a candidate for different applications [37]. SSMMP can be used as support materials  
96 for IL and further applied as solid materials for heterogeneous catalysis, heavy metal  
97 sorption and selective gas sorption [7]. Recently our group proved that Mg-based  
98 SSMMP can be used as a selective sorbent for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [7].  
99 In this work, the synthesis and characterization of SSMMP with 50 and 100% of Ni  
100 replacing Mg was described. Yet, ammonium and imidazolium-based IL (20%) were  
101 supported by replacing Si during the synthesis. Obtained materials were further tested  
102 as solid adsorbents in CO<sub>2</sub> capture at 25°C, at CO<sub>2</sub> equilibrium pressures of 1-30 bar,

103 and as selective adsorbents for CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures. Thinking in the possibility  
 104 of having CO<sub>2</sub> capture and transformation steps in the same place, SSMMP were also  
 105 tested as heterogeneous recyclable catalysts in the CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions in  
 106 epoxides (10-30 bar, 60-110°C and 4-8 hours).

107

## 108 2. Experimental

109

### 110 2.1. Materials

111 Sodium metasilicate pentahydrate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), sodium acetate  
 112 (CH<sub>3</sub>COONa, Sigma-Aldrich), magnesium acetate tetrahydrate ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg·4H<sub>2</sub>O,  
 113 Sigma-Aldrich), acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH, Sigma-Aldrich), nickel acetate tetrahydrate  
 114 (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), 1-triethoxysilylpropyl-n.n.n-methylimidazolium  
 115 chloride [IMI-Cl-silane], 1-trimethoxysilylpropyl-n.n.n-trimethylammonium chloride  
 116 ([AMO-Cl-Silane], Gelest), sodium bromide (NaBr, Sigma-Aldrich), sodium iodide (NaI,  
 117 Sigma-Aldrich), propylene epoxide (Sigma-Aldrich), styrene epoxide (Sigma-Aldrich),  
 118 1,2-epoxybutane (Sigma-Aldrich), epichlorohydrin (Sigma-Aldrich),  
 119 tetrabutylammonium bromide (TBAB, Sigma-Aldrich) and CO<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.998%).  
 120 All reagents were used as purchased without further purification.

121

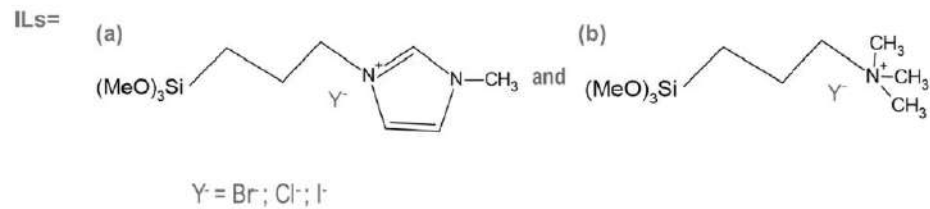
122 Table 1- Simplified scheme of samples synthesis reactions

Entry	Sample	Reaction equation
1	ST-Ni 50%	$4 [ Na_2SiO_3 ] + 1.5 [ Ni(CH_3COO)_2 ] + 1.5 [ Mg(CH_3COO)_2 ] + 2 CH_3COOH \rightarrow ST-Ni\ 50\% + 8 CH_3COONa$
2	SSMMP-Ni 50%	$4 [ Na_2SiO_3 ] + 1.5 [ Ni(CH_3COO)_2 ] + 1.5 [ Mg(CH_3COO)_2 ] + 2 CH_3COOH \rightarrow SSMMP-Ni\ 50\% + 8 CH_3COONa$
3	SSMMP-Ni 100%	$4 [ Na_2SiO_3 ] + 3 [ Ni(CH_3COO)_2 ] + 2 CH_3COOH \rightarrow SSMMP-Ni\ 100\% + 8 CH_3COONa$
4	SSMMP-Ni 50%- IL*	$3.2 [ Na_2SiO_3 ] + 0.8\ IL-silane + 1.5 [ Ni(CH_3COO)_2 ] + 1.5 [ Mg(CH_3COO)_2 ] + 2 CH_3COOH \rightarrow SSMMP-Ni\ 50\% - IL + 8 CH_3COONa$

\*IL = AMO-Br, AMO-Cl, AMO-I, IMI-Br, IMI-Cl and IMI-I

123

124



125

126 Figure 1- Structure of the ionic liquids functionalizing the SSMMP-Ni 50%. (a) [IMI-Y-

127 Silane] and (b) [AMO-Y-Silane]

128 **2.2. Synthetic talc synthesis**

129 Synthetic talc with 50% Mg substituted by Ni (ST-Ni 50%) was synthesized using a

130 protocol well described in the literature [33,38]. Talc synthesis was carried out in two

131 stages: the first with the mixture of two solutions, a Si precursor, prepared from

132 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>COONa dissolved in purified water, and another precursor

133 solution of Mg and Ni, prepared from Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and

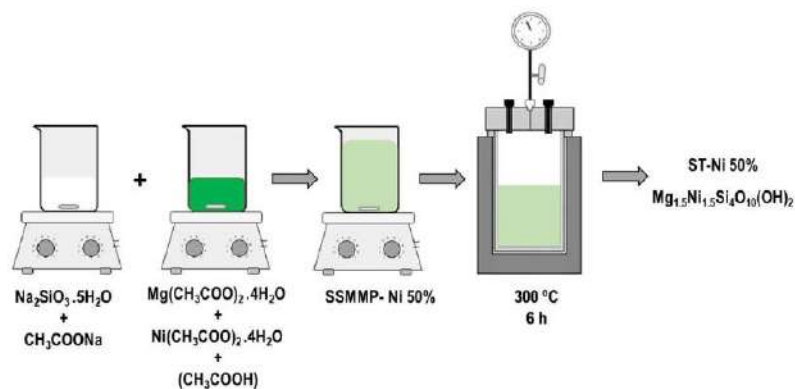
134 CH<sub>3</sub>COOH dissolved in purified water. The second stage consists of the hydrothermal

135 treatment of this mixture in an autoclave for 6 hours, at 300°C, reaching a pressure of

136 85 bar. The talc gel obtained after hydrothermal treatment is washed and centrifuged

137 to remove the sodium acetate, and dried in an oven at 100°C. The equation and the

138 synthesis process of ST-Ni-50% are represented in Table 1 (entry 1) and Figure 2.



139

140 Figure 2- Schematic representation of the synthesis of ST-Ni 50%

141

142 **2.3. Synthesis of SSMMP and SSMMP-IL**

143 Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) synthesis was recently described  
144 by our group [7]. The SSMMP containing Ni in substitution of 50% or 100% of the  
145 octahedral Mg (SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni 100%, respectively) were synthesized  
146 in a similar way to the first step of the synthesis of ST-Ni 50% (described in the previous  
147 topic), with the exception for the synthesis of SSMMP-Ni 100% for which  
148  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  is replaced by  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . After mixing the precursor solutions of Si,  
149 Mg and Ni, the formed precipitate was washed with water and centrifuged until the  
150 complete removal of sodium acetate. Finally, the SSMMP-Ni X% were oven dried for  
151 approximately 24 hours at 100°C. The formation reactions of SSMMP-Ni 50% and  
152 SSMMP-Ni 100% are shown in Table 1 (entries 2 and 3).

153 The synthesis of the SSMMP-Ni 50%-IL was performed by adapting the synthesis  
154 method described by Dumas et al. 2013a. The ILs [IMI-Cl-Silane] and [AMO-Cl-Silane]  
155 were diluted in purified water and the Cl<sup>-</sup> anion was exchanged for Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> anions  
156 using NaBr and NaI, respectively, resulting in ILs (IMI-Br, IMI-I, AMO-Br and AMO-I)  
157 as shown in Figure 1. The obtained ILs were mixed with the first solution of  
158  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  from formation synthesis of the SSMMP-Ni 50% following the same  
159 steps previously described for the synthesis of the SSMMP-Ni 50%, forming the  
160 samples named: SSMMP-Ni 50%-IMI Br, SSMMP-Ni 50%-IMI I, SSMMP-Ni 50%-AMO  
161 Br and SSMMP-Ni 50%-AMO I. The formation reaction of the SSMMP-Ni 50%-IL are  
162 represented in Table 1 (entry 4).

163

#### 164 **2.4. Materials characterization**

165 Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 100 spectrometer in the range of 4000  $\text{cm}^{-1}$  to 600  $\text{cm}^{-1}$   
166 was used to perform Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Confocal Raman  
167 microscopy system alpha300 R access from WiTec GmbH, equipped with a UHTS 300  
168 spectrophotometer with a diffraction grating of 600g/mm BLZ=500 nm and using a He-  
169 Ne laser was used to obtain RAMAN spectrograms. Thermogravimetric analyses  
170 (TGA) were obtained using a TA Instrument SDT-Q600. The temperature range was  
171 set at 25°C–900°C with a heating rate of 20°C/min, under nitrogen atmosphere. The  
172 specific surface areas were obtained using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.  
173 The nitrogen adsorption-desorption isotherm was obtained using NOVA 4200 High  
174 Speed at liquid nitrogen temperature. X-ray diffraction (XRD) analyses were performed  
175 on disoriented powders, using a Bruker D8 Advance diffractometer operating under

176 the reflection of the  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\text{K}\alpha_2$  being subtracted with Bruker  
177 Diffrac. Eva software for figures. XRD patterns were collected over the  $2-80^\circ 2\theta$  range,  
178 using 0.4 s counting time per  $0.01^\circ 2\theta$  step at room temperature. The powdered talc  
179 skeletal density ( $\rho_s$ ) was measured at  $25^\circ\text{C}$  using an Ultrapycnometer 1000 -  
180 Quantachrome Corporation pycnometer using ultra-high purity helium (Air Liquide /  
181 99.999%). A field emission scanning electron microscope (FESEM) Inspect F50  
182 equipment (FEI Instruments) was used to assess particles morphology.

### 183 **2.5. $\text{CO}_2$ sorption capacity**

184  $\text{CO}_2$  sorption capacity was evaluated using well-described procedures [39,40]. The  
185 pressure decay technique reported by KOROS and PAUL was used to perform the  
186 tests Koros & Paul (1976), using an equilibrium cell equipped with two chambers (one  
187 being a gas chamber and the other a sorption chamber). Sorption tests were carried  
188 out in triplicates at a constant temperature of  $25^\circ\text{C}$  using  $\text{CO}_2$  at equilibrium pressures  
189 of 1, 10, and 30 bar and sample mass of 0.6 to 0.7g. Before each test, the samples  
190 were placed in an oven remaining 1h at  $100^\circ\text{C}$ . Ten cycles of  $\text{CO}_2$  sorption/desorption  
191 were performed to corroborate sample stability.

### 192 **2.6. $\text{CO}_2$ selectivity in $\text{CO}_2/\text{N}_2$ mixtures**

193  $\text{CO}_2$  selectivity was performed with a mixture with a composition of 15:85 (v/v) of  
194  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  using the same  $\text{CO}_2$  sorption system described above [42,43]  $\text{CO}_2$  selectivity  
195 tests were performed at 20 bar of equilibrium pressure, and  $25^\circ\text{C}$  of temperature, in  
196 triplicate. For selectivity determination, two gas samples are taken from the system  
197 after the mixture pressure reaches equilibrium and injected into a gas chromatograph  
198 (GC) (Shimadzu GC-14B) equipped with a thermal conductivity detector obtaining the  
199 gaseous composition of the non-adsorbed mixture allowing the selectivity calculation  
200 as described in detail by Azimi and Mirzaei (2016).

### 201 **2.7. Cyclic carbonates synthesis**

202 The synthesis of cyclic carbonates was carried out in a 120 mL titanium autoclave  
203 reactor. The system temperature is controlled by a thermocouple connected to a  
204 temperature controller. The reactor is charged with 0.1 mol of propylene oxide and 0.2  
205 g of catalyst. For the reactions carried out using a cocatalyst, 0.6 mol% of TBAB was  
206 added. The reactor was closed, pressurized with different  $\text{CO}_2$  pressures (10-30 bar)  
207 and heated (30-120  $^\circ\text{C}$ ). The temperature was kept constant for a predetermined time

208 (2-7 hours). After each reaction, the reactor was slowly cooled and depressurized. The  
209 catalyst was separated from the reaction product by centrifugation. The reaction  
210 product was treated under vacuum and heated to remove any remaining unreacted  
211 propylene oxide. The final product was analyzed using a Shimadzu GC-14B gas  
212 chromatograph, equipped with a flame ionization detector (FID) and an SH-Rtx-5  
213 column (30 m × 25 mm × 25 mm). A calibration curve with propylene carbonate as  
214 internal standard and ethyl ether as solvent was previously constructed and used to  
215 determine reaction selectivity.

216 For cyclability tests, the catalyst was separated from the reaction product, washed with  
217 distilled water, centrifuged and dried in an oven at 100°C for approximately 2 hours.  
218 After drying, the catalyst was ready to be reused in the next cycle, with the addition of  
219 0.6 mmol of TBAB cocatalyst.

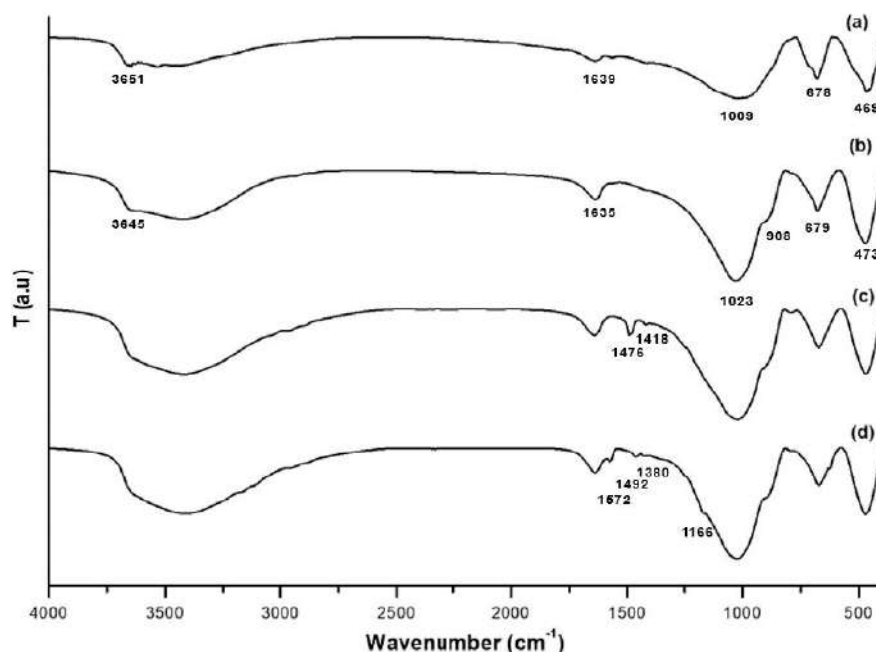
220

### 221 **3. Results and discussion**

#### 222 *FTIR*

223 ST-Ni 50%, SSMMP-Ni 50%, SSMMP-Ni 50%-AMO Br and SSMMP-Ni 50%-IMI Br  
224 FTIR spectra are presented in Figure 3, (a-d), respectively. For all samples,  
225 characteristic bands are seen at 3650 cm<sup>-1</sup> attributed to (-OH) stretching vibration of  
226 the Mg<sub>3</sub>-OH and Ni<sub>3</sub>-OH, at 1023 cm<sup>-1</sup> to symmetric stretching of Si-O-Si and Si-O, at  
227 678 cm<sup>-1</sup> to the overlapping of Ni-O and Si-O, and the OH groups deformation, and at  
228 473 cm<sup>-1</sup>, related to the stretching vibration of Si-O-Si and the -OH groups [44–51].  
229 The broad band at 3600-2800 cm<sup>-1</sup> is attributed to the water hydroxyl group (-OH)  
230 confirmed by the characteristic band at 1635 cm<sup>-1</sup> [52,53]. For SSMMP-Ni 50%-IMI Br  
231 (Figure 3, d), two characteristic bands are observed in the region of 1572 cm<sup>-1</sup> and  
232 1492 cm<sup>-1</sup>, related to the C=C stretch bond of the imidazolium ring present in the ILs  
233 cation. The bands located at 1380 cm<sup>-1</sup> and 1166 cm<sup>-1</sup> are attributed to C-H bonds of  
234 the IL aliphatic chain and the Si-C, respectively [54,55]. SSMMP-Ni 50%-AMO Br  
235 (Figure 3, c) evidenced the bands at 1476 cm<sup>-1</sup> and 1418 cm<sup>-1</sup> related to CH<sub>2</sub> bond  
236 deformation [53,56]

237



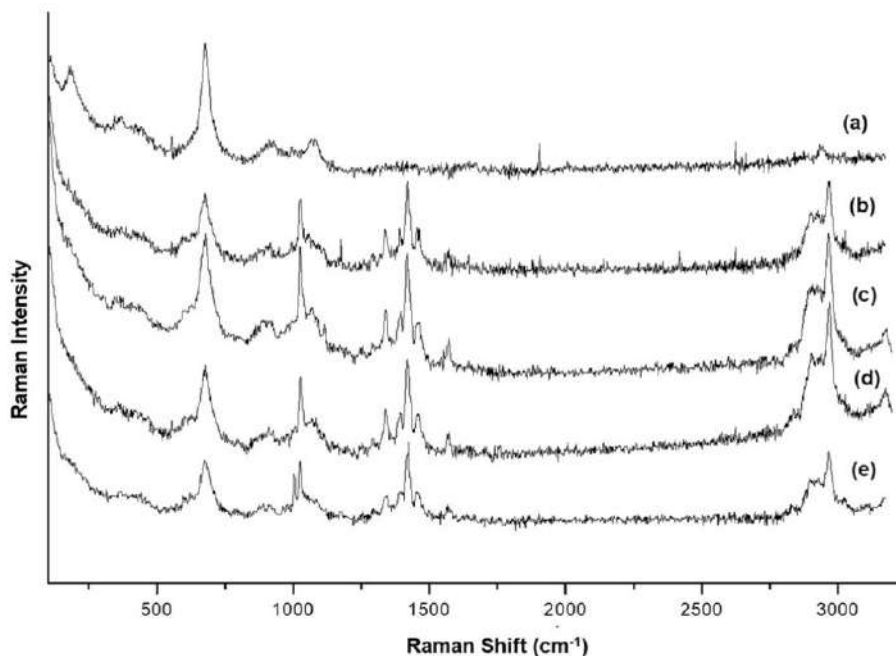
238

239 Figure 3- FTIR of samples (a) ST-Ni 50%, (b) SSMMP-Ni 50%, (c) SSMMP-Ni 50%-AMO Br  
 240 and (d) SSMMP-Ni 50%-IMI Br

241

242 *RAMAN*

243 Figure 4 presents Raman spectra of SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni 50%-IL. For all  
 244 pristine and IL-functionalized samples a band near the 675  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the  
 245 symmetrical Si-O-Si elongation mode is observed [7,57]. For SSMMP-Ni 50%-IL  
 246 (Figure 4, b-e), new bands appeared in the region of 2902 and 2990  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic  
 247 of the  $\text{CH}_2$ - and  $\text{CH}_3$ - bonds stretching vibrations present in the side chains of the  
 248 imidazolium and ammonium cations [7,58,59]. The bands between 900 and 1000  $\text{cm}^{-1}$   
 249 are attributed to C-C bonds stretching vibrations of the cation side chains. For  
 250 samples containing the ammonium cation (Figure 4, b and c), the bands at 1339  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 251 1417  $\text{cm}^{-1}$  and 1560  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to C-N,  $\text{CH}_2$ - and  $\text{CH}_3$ - bond asymmetric  
 252 stretching vibration, and  $\text{CH}_2$ -N bond vibration, respectively [59]. For samples  
 253 containing the imidazolium cation, bands in the same region (between 1326 and 1530  
 254  $\text{cm}^{-1}$ ) were observed and attributed to in the plane asymmetric stretching vibrations of  
 255 imidazolium ring (H-C-H, C-C,  $\text{CH}_2$ -N and  $\text{CH}_3$ -(N)-CN) [60].

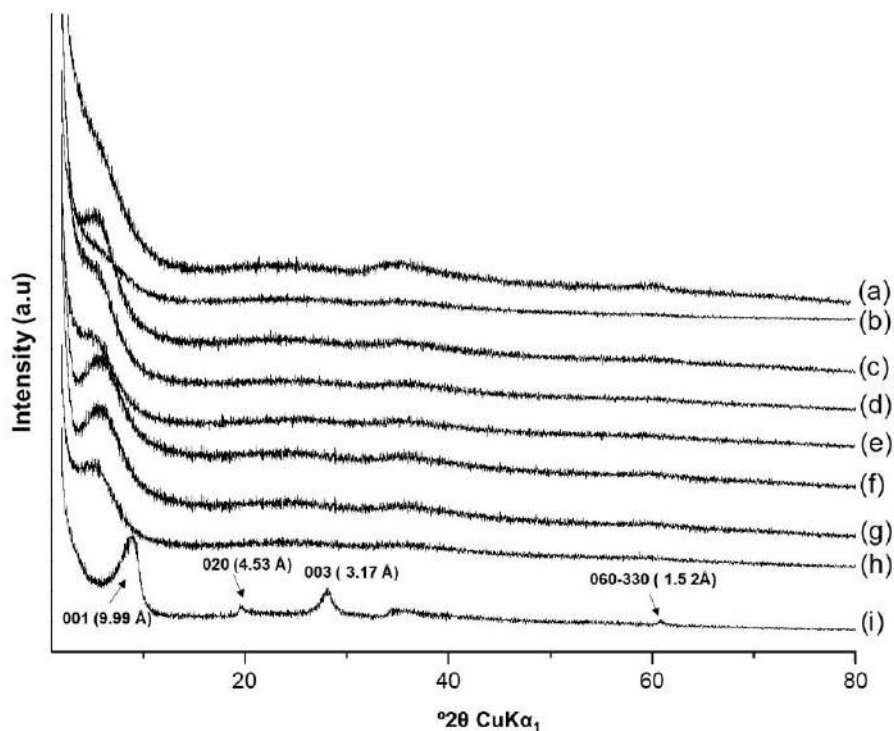


256  
 257 Figure 4- RAMAN spectra of samples (a) SSMMP-Ni 50%, (b) SSMMP-Ni 50%-AMO Br, (c)  
 258 SSMMP-Ni 50%-AMO I, (d) SSMMP-Ni 50%-IMI Br and (e) SSMMP-Ni 50%-IMI I  
 259

#### 260 XRD

261 Samples XRD patterns are shown in Figure 5. ST-Ni 50% (Figure 5, h) presented inter-  
 262 reticular distance values (d) with reflections at 001 (9.99 Å), 020 (4.53 Å), 003 (3.17 Å)  
 263 and 060-330 (1.52 Å), characteristics of Mg/Ni synthetic talc [33,61]. SSMMP-Ni 50%  
 264 and SSMMP-Ni 100% (Figure 5, a and b) showed no reflection, evidencing the  
 265 formation of amorphous structures of SSMMP composed by two or three Mg and/or Ni  
 266 octahedrons and three or four Si tetrahedrons located at the top and the bottom of the  
 267 octahedral sheet; [33,34]. For samples functionalized with ILs (SSMMP-Ni 50%-IL,  
 268 Figure 5 c-g), a weak reflection at  $2\theta = 6^\circ$  is observed due to an increment in sample  
 269 structure organization caused by the surfactant effect of the organo-alkoxysilanes  
 270 present in the synthesis process acting as an anionic surfactant [62]. Yet, hydrophilic  
 271 groups form micelles facilitating Si-O-Mg covalent bond formation and assisting the  
 272 lamellar structure growth [34].  
 273





274

275 Figure 5- DRX patterns of samples (a) SSMMP-Ni 50%, (b) SSMMP-Ni 100%, (c) SSMMP-Ni  
 276 50%-AMO Cl (d) SSMMP-Ni 50%-IMI I, (e) SSMMP-Ni 50%-IMI Br, (f) SSMMP-Ni 50%-IMI  
 277 Cl, (g) SSMMP-Ni 50%-AMO I, (h) SSMMP-Ni 50%-AMO Br and (i) ST-Ni 50%.

278

279 TGA

280 Synthesized samples were characterized by TGA as seen in Table 2. Results show  
 281 that all samples have a first mass loss attributed to the loss of physisorbed water. The  
 282 second mass loss refers to the loss of Si-OH, Mg-OH and Ni-OH groups present on  
 283 the synthetic talc sheet edges (for ST-Ni 50%) or present in the surface of SSMMP  
 284 [7,63]. For samples functionalized with IL, the second step is also related to  
 285 imidazolium (starting near 280°C) and ammonium cations degradation (starting near  
 286 250°C) [53,64]. The third mass loss, appearing for synthetic talc ST-Ni 50%, refers to  
 287 the dehydroxylation of talc sheets accompanied by the formation of enstatite and  
 288 silica [51,63].

289

290

Table 2- Thermogravimetric analyses

Sample	1st mass loss		2nd mass loss		3rd mass loss	
	$T_{onset} - T_{endset}$ (°C)	w/w %	$T_{onset} - T_{endset}$ (°C)	w/w %	$T_{onset} - T_{endset}$ (°C)	w/w %
ST-Ni 50%	25-137	4.4	137-550	2.9	550-900	3.0
SSMMP-Ni 50%	25-243	15.1	243-900	7.8	-	-
SSMMP-Ni 100%	25-258	16.2	325-900	7.4	-	-
SSMMP-Ni 50%-AMO Br	25-245	14.4	245-900	13.9	-	-
SSMMP-Ni 50%-AMO Cl	25-251	15.1	251-900	16.0	-	-
SSMMP-Ni 50%-AMO I	25-237	14.3	237-900	13.2	-	-
SSMMP-Ni 50%-IMI Br	25-293	10.8	293-900	13.2	-	-
SSMMP-Ni 50%-IMI Cl	25-283	13.5	283-900	18.0	-	-
SSMMP-Ni 50%-IMI I	25-279	11.9	279-900	12.0	-	-

291

292 **BET**

293 Table 3 presents the samples specific surface areas. SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni  
 294 100% present higher specific surface area when compared to ST-Ni 50% and SSMMP  
 295 functionalized with IL (see Table 3, entries 2 and 3). SSMMP-Ni 50% was submitted to  
 296 hydrothermal treatment to produce synthetic talc ST-Ni 50% decreasing the material  
 297 specific surface area (from 285 m<sup>2</sup>/g to 195 m<sup>2</sup>/g). The drop in sample specific surface  
 298 area after heat treatment results from the growth of SSMMP entities forming stacked  
 299 lamellae with temperature [33,51]. The decrease in the specific surface area of the IL  
 300 functionalized samples (see Table 3, entries 4 to 9) indicates the success of the IL  
 301 insertion in the SSMMP structure [6,7]. Somehow the synthesis method of samples  
 302 functionalized with IL interferes in the specific surface area value. Samples with Cl  
 303 anion undergo no anion exchange, while I and Br are inserted in the molecule by an  
 304 ionic exchange reaction having NaCl as a byproduct. NaCl remains in the next step of  
 305 the synthesis, probably facilitating defect creation during the washing process  
 306 increasing specific surface area [65–67]. This idea can be corroborated by N<sub>2</sub>  
 307 sorption/desorption curves showing a decrease in the N<sub>2</sub> volume adsorbed by the  
 308 samples containing the Cl<sup>-</sup> anion (see Figure S1).

309

310

Table 3- Samples specific surface areas

Entry	Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
1	ST-Ni 50%	145
2	SSMMP-Ni 50%	285
3	SSMMP-Ni 100%	340
4	SSMMP-Ni 50%-AMO Br	180

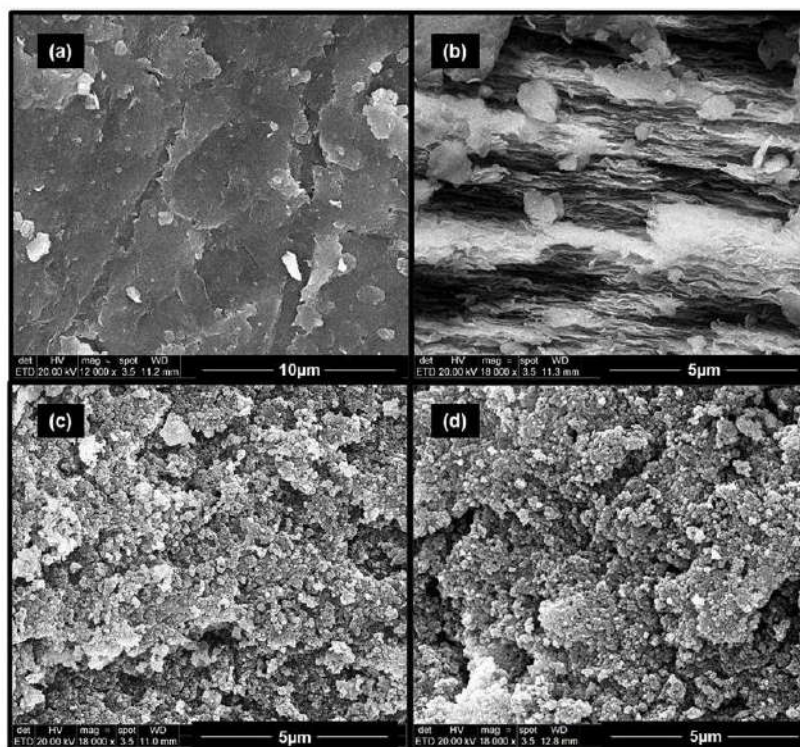
5	SSMMP-Ni 50%-AMO Cl	9.7
6	SSMMP-Ni 50%-AMO I	176
7	SSMMP-Ni 50%-IMI Br	211
8	SSMMP-Ni 50%-IMI Cl	27
9	SSMMP-Ni 50%-IMI I	213

311

312 *SEM*

313 Samples morphology is shown in Figure 6. ST-Ni 50% (Figure 6, a and b) has a dense  
 314 and compact structure, formed by numerous stacked lamellae. Samples undergoing  
 315 no heat treatment (SSMMP-Ni 50%, 100% and SSMMP-Ni 50%-IL) (Table 3, entries  
 316 2-9) showed agglomerated spherical morphology as seen in Figure 6 (c) and (d)  
 317 (samples SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni 50%-AMO Br, respectively). CO<sub>2</sub> sorption  
 318 capacity is influenced by sample morphology. A particulate morphological structure  
 319 fosters CO<sub>2</sub> adsorption as seen in the next section.

320



321

322 Figure 6- Samples SEM images: (a) and (b) ST-Ni 50%, (c) SSMMP-Ni 50% and (d)  
 323 SSMMP-Ni 50%-AMO Br

324

325 **3.1 CO<sub>2</sub> sorption tests**

326 CO<sub>2</sub> sorption tests at CO<sub>2</sub> equilibrium pressures of 1 bar, 10 bar, and 30 bar of CO<sub>2</sub> at  
 327 25°C are shown in Table 4. As expected, the synthetic talc ST-Ni 50% (Table 4, entry  
 328 1) showed the lowest CO<sub>2</sub> sorption capacity among the analyzed samples. The low  
 329 CO<sub>2</sub> sorption capacity presented by ST-Ni 50% is directly related to its lamellar  
 330 structure composed of an octahedral sheet of Mg and Ni sandwiched by two tetrahedral  
 331 sheets of Si presenting reactive groups (-SiOH and -MOH where M = Mg and Ni) only  
 332 on the edges of these sheets (representing only 10% of the total surface) [34,35].  
 333 According to previously published work [7], the OH groups are essential for the  
 334 CO<sub>2</sub>/adsorbent interaction. The CO<sub>2</sub> sorption in adsorbents rich in Si-OH groups occurs  
 335 by physical adsorption through dispersive and electrostatic interactions, by weak  
 336 interaction of CO<sub>2</sub> with the OH group present on the surface of these materials  
 337 ( $\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^- \text{O}=\text{C}=\text{O}^{\delta-}$ ) [7,68]. The above statement can be corroborated by comparing  
 338 the CO<sub>2</sub> sorption capacity of synthetic talc ST-Ni 50%, and its precursor SSMMP-Ni  
 339 50% (undergoing no thermal treatment) and SSMMP-Ni 100% (100% of the Mg  
 340 replaced by Ni, undergoing no thermal treatment) (Table 4, entries 2 and 3,  
 341 respectively). Comparing these two precursors with ST-Ni 50%, an increase of  
 342 0.61mmolCO<sub>2</sub>/g and 0.48 mmolCO<sub>2</sub>/g in the CO<sub>2</sub> sorption capacity, respectively, is  
 343 observed at 1 bar. Unlike synthetic talc, SSMMP-Ni X% are formed by a few Si  
 344 tetrahedra bonded together, sandwiching 1-3 octahedra of Mg/Ni (as shown in Figure  
 345 7), this configuration allows the presence of greater amounts of reactive groups (-SiOH  
 346 and -MOH where M= Mg and Ni) on the SSMMP surface and consequently higher  
 347 interaction with the CO<sub>2</sub> [7,33,34,51].

348

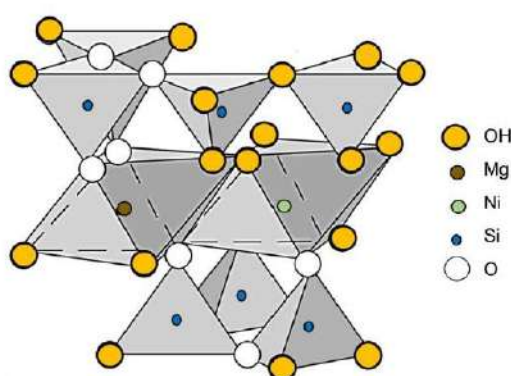
349 Table 4 – Samples sorption capacity at 25°C in different CO<sub>2</sub> equilibrium pressures

Entry	samples	CO <sub>2</sub> sorption		
		1 bar <sub>eq.</sub> (mmolCO <sub>2</sub> /g)	10 bar <sub>eq.</sub> (mmolCO <sub>2</sub> /g)	30 bar <sub>eq.</sub> (mmolCO <sub>2</sub> /g)
1	ST-Ni 50%	0.97 (±0.06)	2.42 (±0.09)	4.05 (±0.23)
2	SSMMP-Ni 50%	1.58 (±0.07)	3.26 (±0.18)	5.49 (±0.19)
3	SSMMP-Ni 100%	1.45 (±0.06)	4.21 (±0.20)	6.15 (±0.18)
4	SSMMP-Ni 50%-AMO Br	1.91 (±0.06)	3.84 (±0.16)	8.22 (±0.27)
5	SSMMP-Ni 50%-AMO CI	1.25 (±0.06)	3.07 (±0.11)	4.63 (±0.06)

6	SSMMP-Ni 50%-AMO I	1.73 ( $\pm 0.07$ )	3.65 ( $\pm 0.04$ )	5.66 ( $\pm 0.13$ )
7	SSMMP-Ni 50%-IMI Br	1.64 ( $\pm 0.05$ )	3.42 ( $\pm 0.06$ )	7.92 ( $\pm 0.15$ )
8	SSMMP-Ni 50%-IMI Cl	1.18 ( $\pm 0.05$ )	2.87 ( $\pm 0.12$ )	4.45 ( $\pm 0.23$ )
9	SSMMP-Ni 50%-IMI I	1.61 ( $\pm 0.05$ )	3.73 ( $\pm 0.08$ )	4.98 ( $\pm 0.13$ )

350

351



352

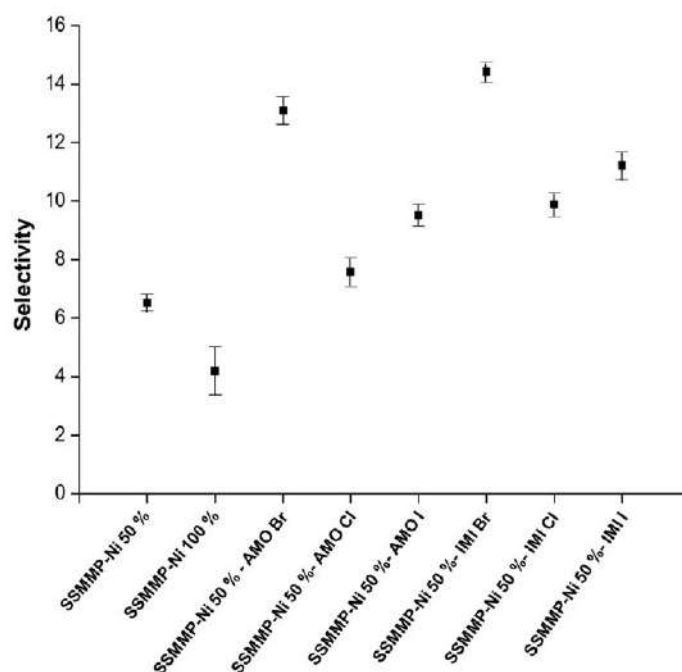
353

Figure 7- SSMMP-Ni 50% structure

### 354 3.2 CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> selectivity tests

355 Figure 8 presents CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures for samples SSMMP-Ni X% and  
 356 SSMMP-Ni 50%-IL. Comparing SSMMP-Ni X% with IL functionalized samples, it is  
 357 clear the IL plays a role in CO<sub>2</sub> selectivity as previously related in literature  
 358 [7,25,28,69,70]. The functionalization of SSMMP-Ni 50% with IMI-Br and AMO-Br  
 359 increased CO<sub>2</sub> selectivity from 6.5 ( $\pm 0.29$ ) to 14.4 ( $\pm 0.35$ ) and 13.1 ( $\pm 0.47$ ), an increase  
 360 of 121.5% and 101.5% in CO<sub>2</sub> selectivity, respectively. So the cation plays a role in  
 361 CO<sub>2</sub> selectivity: SSMMP-Ni 50%-IMI samples are more selective for CO<sub>2</sub> when  
 362 compared to SSMMP-Ni 50%-AMO with the same anion (see Figure 8). The anion also  
 363 plays a role in CO<sub>2</sub> selectivity, Br being the most selective above I<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> (see Figure  
 364 8).

365



366

367 Figure 8 – CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures at 25°C and mixture equilibrium  
368 pressure of 20 bar.

369 Table 5 presents sorption capacity and CO<sub>2</sub> selective sorption for ionic liquids  
370 functionalized silica-based materials reported in the literature. As seen in Table 5, the  
371 SSMMP-Ni 50%-IL presented higher CO<sub>2</sub> sorption capacity at 1 bar when compared  
372 to the different sorbents represented in Table 5. Yet, when comparing the synthesis  
373 methods of most silica-based supports (Table 5) with SSMMP-Ni 50%-IL, the  
374 advantages of the sorbents described in this work are obvious even more when one  
375 consider that there is no need of organic solvents or thermal treatment for their  
376 synthesis. SSMMP are thus low-cost and energy expenditure sorbent materials.

377 Table 5- CO<sub>2</sub> sorption values for different inorganic silicate materials found in the  
378 literature

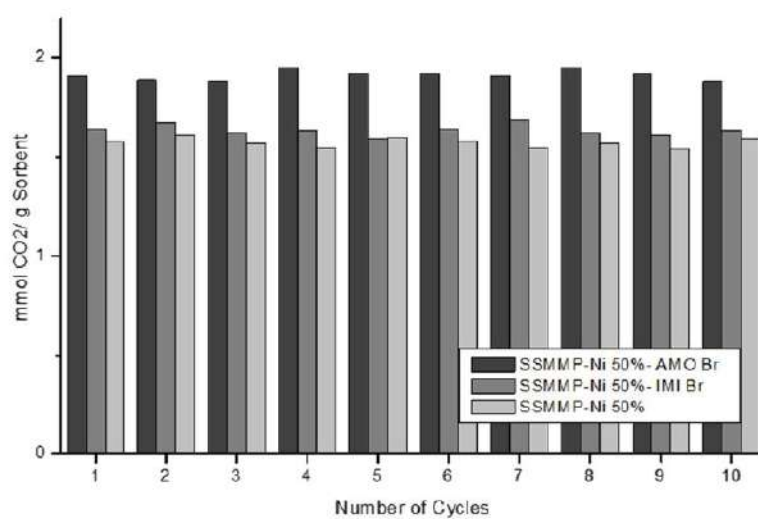
Sample	Analyses conditions	Sorption (mmol CO <sub>2</sub> /g)	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> selectivity	Ref.
Si-[P <sub>8883</sub> ]TFSI/SiO <sub>2</sub>	1 bar, 40°C	0.99	~6.0	[71]
SIL-15% - [C <sub>4</sub> TPlm] [Cl]	4 bar, 45°C	1.45	2.7	[25]

SIL-15% - [i-C 5 TPI]m [C]	4 bar, 45°C	1.50	4.5	[25]
SiO <sub>2</sub> -Si - P <sub>4443</sub> BF <sub>4</sub>	1 bar, 25°C	~0.6	8	[72]
SiO <sub>2</sub> -Si - P <sub>6663</sub> BF <sub>4</sub>	1 bar, 25°C	~0.61	6	[72]
MCMRH-IL-A20	4 bar, 25°C	1.25	-	[53]
MCMRH-IL-B10	4 bar, 25°C	1.77	-	[53]
SSMMP-5%-Im(nBu)-I	1 bar, 25°C	0.89	16.9	[7]
SMMP-5%-Im(nBu)-NTf <sub>2</sub>	1 bar, 25°C	0.95	-	[7]
S-mBmim [Tf <sub>2</sub> N]-10	4 bar, 45°C	~1.27	3.7	[73]
S-mBmim [Br]-10	4 bar, 45°C	~1.67	4.8	[73]
ILCIM50	1 bar, 25°C	0.75	-	[74]
MCM-41/[VBTMA][C]	1 bar, 40°C	0.64	-	[28]
SIL-AAB-IL	1 bar, 25°C	1.04	-	[75]
SIL-IB-IL	1 bar, 25°C	0.61	-	[76]
MMT-BMIMCl-1-2.0	1 bar, 30°C	0.40	-	[70]
SSMMP-Ni 50%-AMO Br	1 bar, 25°C	1.91	13.1	This work
SSMMP-Ni 50%-IMI Br	1 bar, 25°C	1.64	14.4	This work

379

380 **3.3 Sorbents structural stability**

381



382

383 Figure 9- Sorption/desorption CO<sub>2</sub> tests performed at 1 bar CO<sub>2</sub> pressure and 25°C.

384

385 Figure 9 presents the cyclability tests of CO<sub>2</sub> sorption/desorption for SSMMP-Ni 50%-  
386 AMO Br, SSMMP-Ni 50%-IMI-Br and SSMMP-Ni 50%. CO<sub>2</sub> sorption capacity was  
387 constant after 10 cycles of CO<sub>2</sub> sorption/desorption. FTIR analysis was performed on  
388 samples before and after the 10 cycles and no structural changes were observed. See  
389 supplementary material (S2).

### 390 **3.4 CO<sub>2</sub> cycloaddition in epoxide**

391 Table 5 presents the results for solvent-free cyclic carbonate syntheses using SSMMP-  
392 Ni X% and SSMMP-Ni 50%-IL as heterogeneous catalysts. Tests carried out with  
393 SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni 50%-IL (Table 6, entries 3-9), with no cocatalyst  
394 addition (TBAB) presented a low propylene carbonate conversion. SSMMP-Ni 50%-IL  
395 low catalytic activity is probably due to the interaction between the IL and the acidic  
396 hydroxyl groups on the catalyst surface preventing the nucleophilic attack of the halide  
397 anion to the less hindered carbon of the epoxide molecule, at the same time as  
398 preventing CO<sub>2</sub> interaction with -SiOH, -MgOH and -NiOH groups [70,77,78]. For ST-  
399 Ni 50% and SSMMP-Ni 50% (Table 6, entries 2 and 3), low catalytic activity was  
400 expected due to the lack of a nucleophilic agent in the catalyst [78]. The addition of  
401 TBAB as cocatalyst in the reactions with ST-Ni 50%, SSMMP-Ni 50% and SSMMP-Ni  
402 100% (Table 6, entries 10, 12-19), increased the catalytic activity. When comparing  
403 the catalytic performance of SSMMP-Ni 50% and ST-Ni 50% (Table 6), a drop of 24.5%  
404 in the propylene carbonate yield is observed. The low catalytic activity of ST-Ni 50% is  
405 attributed to the lower number of OH groups in the catalyst surface, due to heat  
406 treatment, allied to the difficulty of CO<sub>2</sub> interaction with the Lewis acid sites (Mg and  
407 Ni) of the octahedral layer of the lamellar structure of synthetic talc. Comparing  
408 samples containing 0%, 50% and 100% of Ni replacing Mg in the octahedral structure  
409 (Table 6, entries 11, 12 and 18, respectively), an increase of 31.2 % in carbonate yield  
410 was observed when 50% of Mg was replaced by Ni. When 100% of Mg was replaced  
411 by Ni no significant increase in propylene carbonate yield was observed. Aiming to  
412 evaluate the possibility of using the same material as sorbent/catalyst, a cycloaddition  
413 reaction using SSMMP-50%-R (Table 6, entry 16) previously used in the CO<sub>2</sub> sorption,  
414 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation, and submitted to 10 CO<sub>2</sub> sorption/desorption cycles was tested as  
415 catalyst. When comparing the result of bare SSMMP-Ni 50% with reused SSMMP-Ni  
416 50%-R, a similar propylene carbonate yield was obtained. This result reveals the  
417 possibility of reusing SSMMP-Ni X% as heterogeneous catalysts after they are used



418 as solid sorbent in CO<sub>2</sub> capture. Structural analysis of the SSMMP-Ni 50%-R was  
 419 performed before and after it was used as a catalyst showing no changes as seen in  
 420 Figure S2.

421

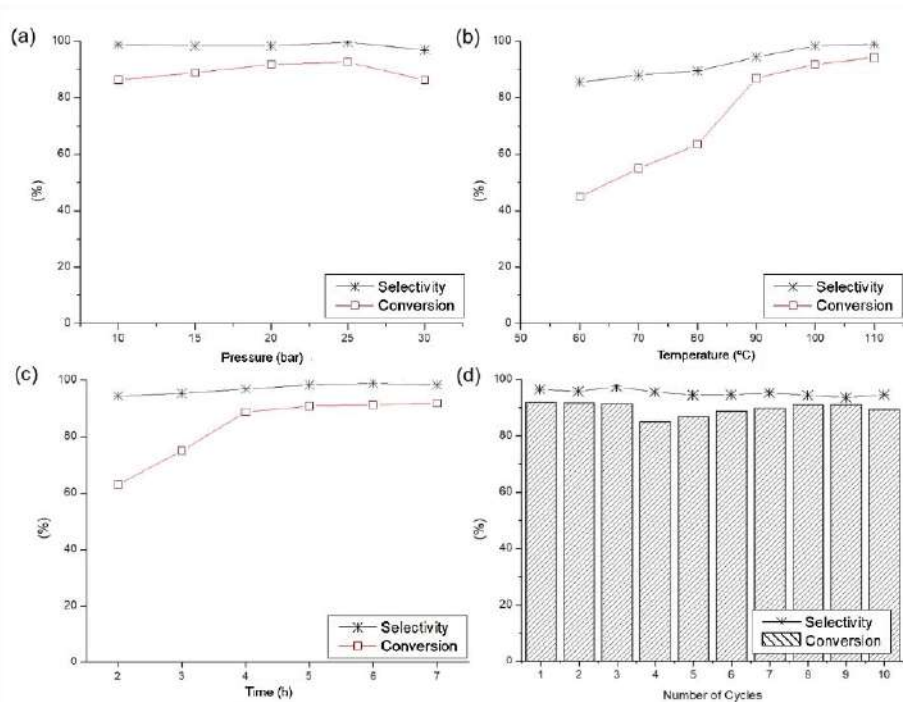
422 Table 6- Catalytic performance of synthesized materials in the cyclic propylene  
 423 carbonate syntheses.

Entry	Sample	Cocat.	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
1	TBAB <sup>(a)</sup>	----	35.6	97.1	35
2	ST-Ni 50% <sup>(a)</sup>	----	9.8	-	-
3	SSMMP-Ni 50% <sup>(a)</sup>	----	9.3	-	-
4	SSMMP-Ni 50%-AMO Br <sup>(a)</sup>	----	5.5	-	-
5	SSMMP-Ni 50%-AMO Cl <sup>(a)</sup>	----	3.7	-	-
6	SSMMP-Ni 50%-AMO I <sup>(a)</sup>	----	2.9	-	-
7	SSMMP-Ni 50%-IMI Br <sup>(a)</sup>	----	6.7	-	-
8	SSMMP-Ni 50%-IMI Cl <sup>(a)</sup>	----	13.5	-	-
9	SSMMP-Ni 50%-IMI I <sup>(a)</sup>	----	7.2	-	-
10	ST-Ni 50% <sup>(a)</sup>	TBAB	72.6	90.9	65.7
11	SSMMP(0%Ni) <sup>(a)</sup>	TBAB	60.0	98.4	59.0
12	SSMMP-Ni 50% <sup>(a)</sup>	TBAB	91.8	98.3	90.4
13	SSMMP-Ni 50% <sup>(b)</sup>	TBAB	86.2	94.3	81.2
14	SSMMP-Ni 50% <sup>(c)</sup>	TBAB	94.2	99.0	93.3
15	SSMMP-Ni 50% <sup>(d)</sup>	TBAB	88.8	98.3	87.3
16	SSMMP-Ni 50%-R* <sup>(e)</sup>	TBAB	93.6	96.1	89.9
17	SSMMP-Ni 50% <sup>(f)</sup>	TBAB	86.5	98.7	85.3
18	SSMMP-Ni 100% <sup>(a)</sup>	TBAB	96.6	93.2	90.0
19	SSMMP-Ni 100% <sup>(d)</sup>	TBAB	91.1	95.2	86.7

Reactional conditions: <sup>(a)</sup>20 bar, 100°C and 7h; <sup>(b)</sup>20bar, 90°C and 7h; <sup>(c)</sup>20 bar, 110°C and 7h; <sup>(d)</sup>15 bar, 100°C and 7h; <sup>(e)</sup>SSMMP-Ni 50% after 10 sorption/desorption CO<sub>2</sub> cycles; <sup>(f)</sup>20 bar, 90°C and 5h; 0.1 mol EP, 0.6 mol% of PE and 0.2 g of catalyst.

424 SSMMP-Ni 50% stability and reaction conditions effect (pressure, temperature and  
 425 reaction time) on the catalytic performance in propylene carbonate synthesis was  
 426 evaluated (Figure 10, (a), (b) and (c). CO<sub>2</sub> pressure variation (10-30 bar) was  
 427 performed at 100°C and 7 hours of reaction time. As seen in Figure 10 (a), when  
 428 increasing the CO<sub>2</sub> pressure from 10 to 25 bar, a subtle increase in the propylene  
 429 carbonate yield is observed, from 86.2% to 92.0%. However, when increasing CO<sub>2</sub>  
 430 pressure to 30 bar, the cyclic carbonate yield drops from 92.0% to 86.1%, indicating  
 431 that at higher CO<sub>2</sub> pressures the catalytic activity of SSMMP-Ni 50% decreases. The  
 432 effect of temperature was evaluated by maintaining 20 bar of CO<sub>2</sub> pressure and a  
 433 reaction time of 7 hours and varying the reaction temperature from 60°C to 110°C. The

434 temperature elevation increased the cyclic propylene carbonate yield from 44.8% to  
 435 93.3%, respectively proving the influence of temperature on the catalytic activity of  
 436 SSMMP-Ni 50%. The variation of the reaction time (2-7 h) was carried out keeping the  
 437 temperature of 100°C and 20 bar of CO<sub>2</sub> pressure. Increasing reaction time from 2 h to  
 438 4 h increases catalytic activity and propylene carbonate yield from 59.4% to 85.9%,  
 439 respectively. After 4 hours of reaction time, the carbonate yield becomes stable,  
 440 showing a slight increase until reaching a yield of 90.4% after 7 hours. Based on the  
 441 results described above, a synthesis under reaction conditions of 20 bar, 90°C and 5  
 442 hours was carried out (Table 6, entry 17) and a yield of 85.3% of propylene carbonate  
 443 was obtained, showing that reaction conditions of 20 bar, 100°C and 7 hours as ideal.



444

445 Figure 10- Evaluation of reactional condition variation effect in cyclic propylene  
 446 carbonate syntheses and cycles of sorption/desorption using SSMMP-Ni 50%: effect  
 447 of (a) pressure, (b) temperature, (c) reaction time and (d) number of cycles.









448

449 The stability of SSMMP-Ni 50% used as catalyst was investigated using the same  
 450 sample for 10 consecutive reaction cycles, under reaction conditions of 20 bar, 100 °C

451 and 7h. As seen in Figure 10 (d), conversion and selectivity are constant indicating the  
 452 high stability of the SSMMP-Ni 50% as catalyst in cycloaddition reaction. A structural  
 453 investigation of the catalyst was performed by infrared spectroscopy before and after  
 454 the 10 cycles and the spectrograms are shown in Figure S3. Catalyst structure is  
 455 unaltered, being visible cocatalyst residue remaining after water washing.

456 The catalytic performance of SSMMP-Ni 50% in the cycloaddition reaction using 3 new  
 457 substrates was investigated (Table 7). The reactions were carried out using TBAB as  
 458 cocatalyst (0.6 mol% of the substrate), at 20 bar of CO<sub>2</sub> pressure, at 100°C of  
 459 temperature, for 7h. SSMMP-Ni 50% presents a good catalytic performance for all  
 460 cyclic carbonate syntheses, as seen in Table 7. This behavior differs from some results  
 461 described in the literature, reporting the drop in the cyclic carbonate yield with the  
 462 increase of the side chain linked to the epoxide ring. This behavior is attributed to the  
 463 hysterical hindering caused by the molecule size making it difficult the interaction of  
 464 the catalyst active sites with the epoxide molecule [78]. Among the tested substrates,  
 465 the highest yield was found for 1,2-butylene carbonate (85.2%) and the lowest for  
 466 chloropropene carbonate (92.9%) due to the low selectivity of the reaction.

467 Table 7- Catalytic performance of SSMMP-Ni 50% in addition cycle reactions with  
 468 different epoxides

Reagent	Product	Selectivity	Yield (%)
		98.3	90.4
		87.1	85.2
		99.9	92.9
		99.9	90.1

469

470 Table 8 presents, for comparison, results from the literature on the catalytic  
 471 performance of natural phyllosilicates and layered double hydroxide (LDH). When  
 472 comparing the synthesis (or preparation) steps of materials described in the literature

473 to this work, it can be highlighted that, unlike the other catalysts, in the SSMMP-Ni 50%  
 474 synthesis no organic solvents are needed for material exfoliation nor calcination at high  
 475 temperatures. Regarding reaction conditions, the use of moderate reaction conditions  
 476 without the need for organic solvents during the addition cycle reactions for SSMMP  
 477 should be highlighted. The high and easy reuse of SSMMP-Ni 50%, with no drop in  
 478 conversion and selectivity, is another indicator of the good potential of these materials  
 479 as heterogeneous catalysts.

480 Table 8- Comparing the catalytic behavior of different materials

Catalyst	Cocatalyst / Solvent	Reaction conditions	Yield (%)	Ref.
Talc <sup>(a)</sup>	TBAB / CH <sub>3</sub> CN	140°C, 30 bar, 20h	92,7	[79]
Biotite <sup>(a)</sup>	TBAB / CH <sub>3</sub> CN	120°C, 20 bar, 20h	30,4	[79]
Chlorite <sup>(a)</sup>	TBAB / CH <sub>3</sub> CN	120°C, 20 bar, 20h	38,7	[79]
Phlogopite <sup>(a)</sup>	TBAB / CH <sub>3</sub> CN	120°C, 20 bar, 20h	35,0	[79]
Vermiculite <sup>(a)</sup>	TBAB / CH <sub>3</sub> CN	150°C, 30 bar, 20h	86,8	[79]
slagLDH(600) <sup>(b)</sup>	- / DMF	100°C, 1 bar, 48h	90	[80]
MgFeAl-LDH (WE) <sup>(c)</sup>	TBAB / -	50°C, 5 bar, 7h	96,2	[78]
Montmorillonite <sup>(b)</sup>	TBAB / -	100°C, 1 bar, 24h	--	[81]
slagHC(Cl)(800) <sup>(b)</sup>	- / DMF	100°C, 1 bar, 24h	85	[82]
Smectite-Mg-Na-K-4 <sup>(a)</sup>	- / -	150°C, 80 bar, 15h	80.7	[83]
SSMMP-Ni 50% <sup>(a)</sup>	TBAB / -	100°C, 20 bar, 7h	90.4	This work

<sup>(a)</sup> Propylene epoxide; <sup>(b)</sup> Styrene epoxide; <sup>(c)</sup> Epichlorohydrin.

481

482

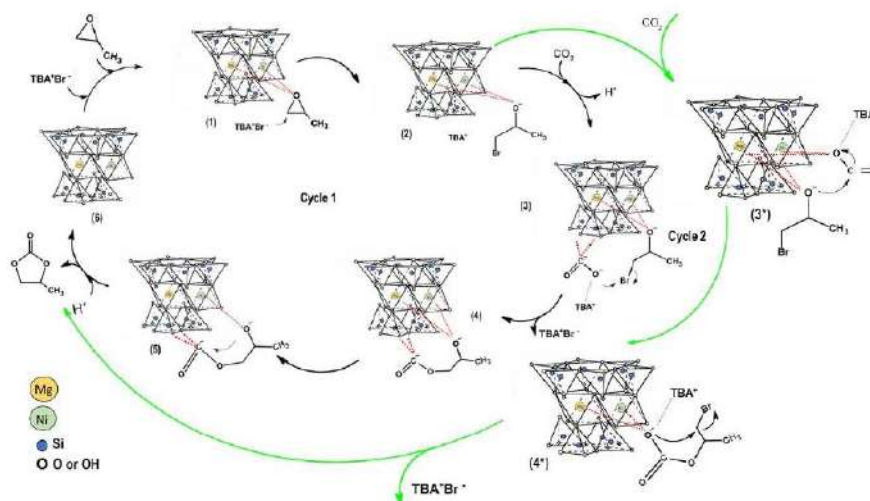
### 483 3.5 Proposed catalytic mechanism

484 Figure 11 presents a catalytic mechanism proposition based on previously described  
 485 works in the literature [77,78]. Metal ions (Mg and Ni) act as Lewis's acid activators  
 486 attracting the epoxide ring oxygen to bind to them. The bromide anion (Br<sup>-</sup>) of the  
 487 nucleophile TBAB attacks the least hindered carbon of the epoxide ring (1) to form the  
 488 oxyanion intermediate (2). Simultaneously, the electron-rich oxygen atom of the groups  
 489 (-MgOH and -SiOH) reacts with CO<sub>2</sub> leading to the formation of the carbonate anion,  
 490 after the O<sup>-</sup> of the carbonate anion attacks the bromine-anchored carbon atom (3)  
 491 dissociating the C-Br bond (4). Finally, the corresponding cyclic carbonate can be  
 492 produced by closing the intramolecular ring (5), and the catalyst is regenerated to the  
 493 next epoxide molecule (6). A second catalytic cycle is probably occurring

494 simultaneously. The proposed catalytic route starts with CO<sub>2</sub> adsorbed by the Lewis  
 495 acid metal ions (Mg and Ni) of the SSMMP-Ni 50% (3\*), resulting in the intermolecular  
 496 nucleophilic addition of the oxy-anion intermediate to form a metal carbonate  
 497 intermediate (4\*). Then next, intramolecular ring closure of the carbonate anion  
 498 intermediate (5), yields the corresponding cyclic carbonate as in cycle 1, and catalyst  
 499 regeneration occurs.

500

501



502

503 Figure 11- Proposal of the catalytic route for the synthesis of cyclic carbonates using  
 504 SSMMP-X% as a catalyst

**505 4. Conclusion**

506 In this work, we report the synthesis, characterization and use of synthetic silico-  
507 metallic mineral particles (SSMMP-Ni) and SSMMP-Ni functionalized with IL.  
508 These materials proved to be highly efficient stable (1) solid adsorbents in CO<sub>2</sub>  
509 capture from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures, (2) heterogeneous catalysts in the solvent-  
510 free cyclic carbonates synthesis, with easy catalyst/product separation. SSMMP-  
511 Ni 50%-AMO Br showed the best performance of CO<sub>2</sub> sorption, reaching 1.91  
512 mmol of CO<sub>2</sub>/g at 1 bar and 8.22 mmol of CO<sub>2</sub>/g at 30 bar. For CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation,  
513 SSMMP-Ni 50%-IMI Br showed the highest selective capacity (14.4). It was  
514 evidenced that both the IL anion and cation influence the sorption capacity and  
515 selectivity. The ammonium cation is more efficient in capturing CO<sub>2</sub> and  
516 imidazolium is more selective for capturing CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture. Among the  
517 anions, Br<sup>-</sup> presents the highest interaction energy with CO<sub>2</sub>, presenting better  
518 performance both for pure CO<sub>2</sub> sorption and CO<sub>2</sub> selectivity. In catalysis, the  
519 sample containing 50% of Ni replacing Mg, presented the best catalytic  
520 performance, reaching conversion and selectivity in propylene carbonate  
521 production superior to 90%. It was also evidenced the possibility of reusing the  
522 SSMMP-Ni 50%-R sample as a catalyst in the synthesis of cyclic carbonates,  
523 after was used in 10 cycles of CO<sub>2</sub> sorption/desorption, evidencing the possibility  
524 of this material being used in CO<sub>2</sub> capture and transformation. The easy synthesis  
525 of these materials (one-pot), using low-cost reagents, without the use of organic  
526 solvents and with low energy expenditure, allied to the good results presented in  
527 this work, point to the potential of the use of SSMMP in the industry both in CO<sub>2</sub>  
528 capture in post-combustion process, as well as in chemical transformation after  
529 its capture.

530

**531 Acknowledgment**

532 This study was written by some members of the Capes- PRINT  
533 Internationalization Project from PUCRS University and was financed in part by  
534 the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel- Brasil  
535 (CAPES) – Finance Code 001. Sandra Einloft thanks CNPq for the research  
536 scholarship.

537 **Bibliography**

- 538 [1] O. Tursunov, L. Kustov, A. Kustov, A Brief Review of Carbon Dioxide  
539 Hydrogenation to Methanol over Copper and Iron Based Catalysts, *Oigyl &*  
540 *Gas Science and Technology*. 72 (2019) 1–9.  
541 <https://doi.org/10.2516/ogst/2017027>.
- 542 [2] I.H. Arellano, S.H. Madani, J. Huang, P. Pendleton, Carbon dioxide  
543 adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-  
544 templated mesoporous silica beads, *Chemical Engineering Journal*. 283  
545 (2016) 692–702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>.
- 546 [3] B. Ozcan, E. Gultekin, Stochastic Convergence in Per Capita Carbon  
547 Dioxide (CO<sub>2</sub>) Emissions: Evidence from OECD Countries, *Eurasian*  
548 *Journal of Business and Economics*. 9 (2016) 113–134.  
549 <https://doi.org/10.17015/ejbe.2016.018.07>.
- 550 [4] M.T. Ravanchi, S. Sahebdehfar, Catalytic conversions of CO<sub>2</sub> to help  
551 mitigate climate change: Recent process developments, *Process Safety*  
552 *and Environmental Protection*. 145 (2021) 172–194.  
553 <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.003>.
- 554 [5] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, Carbon capture, storage and utilisation  
555 technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle  
556 environmental impacts, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 9 (2015) 82–102.  
557 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>.
- 558 [6] M. Younas, M. Rezakazemi, M. Daud, M.B. Wazir, S. Ahmad, N. Ullah,  
559 Inamuddin, S. Ramakrishna, Recent progress and remaining challenges in  
560 post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs),

- 561 Progress in Energy and Combustion Science. 80 (2020).  
562 <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100849>.
- 563 [7] D. Rodrigues, F. Bernard, C. Le, E. Duarte, P. Micoud, A. Castillo, F.  
564 Martin, S. Einloft, Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP : A new  
565 option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> separation from post-combustion  
566 technology, Applied Clay Science. 226 (2022) 106572.  
567 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106572>.
- 568 [8] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale, Advances in CO<sub>2</sub> capture  
569 technology: A patent review, Applied Energy. 102 (2013) 1439–1447.  
570 <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.009>.
- 571 [9] J. Wang, D. Kong, J. Chen, F. Cai, L. He, Synthesis of cyclic carbonates  
572 from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary  
573 ammonium salts under supercritical conditions, Journal of Molecular  
574 Catalysis A: Chemical. 249 (2006) 143–148.  
575 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.008>.
- 576 [10] D. Rodrigues, L.G. Hunter, F.L. Bernard, M.F. Rojas, F. Dalla Vecchia, S.  
577 Einloft, Harnessing CO<sub>2</sub> into Carbonates Using Heterogeneous Waste  
578 Derivative Cellulose-Based Poly(ionic liquids) as Catalysts, Catalysis  
579 Letters. 149 (2019) 733–743. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2637-4>.
- 580 [11] J. Ma, J. Liu, Z. Zhang, B. Han, The catalytic mechanism of KI and the co-  
581 catalytic mechanism of hydroxyl substances for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with  
582 propylene oxide, Green Chemistry. 14 (2012) 2410–2420.  
583 <https://doi.org/10.1039/c2gc35711a>.
- 584 [12] B.M. Bhanage, S.I. Fujita, Y. Ikushima, K. Torii, M. Arai, Synthesis of



- 585 dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and  
586 methanol using heterogeneous Mg containing smectite catalysts: Effect of  
587 reaction variables on activity and selectivity performance, *Green*  
588 *Chemistry*, 5 (2003) 71–75. <https://doi.org/10.1039/b207750g>.
- 589 [13] K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, Mg - Al Mixed Oxides as Highly  
590 Active Acid - Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to  
591 Epoxides, (1999) 4526–4527. <https://doi.org/10.1021/ja9902165>.
- 592 [14] M.F. Rojas, F.L. Bernard, A. Aquino, J. Borges, F.D. Vecchia, S. Menezes,  
593 R. Ligabue, S. Einloft, Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in  
594 transformation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate, *Journal of Molecular Catalysis*  
595 *A: Chemical*, 392 (2014) 83–88.  
596 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>.
- 597 [15] T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, Magnesium oxide-  
598 catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of  
599 stereochemistry, 2 (1997) 1129–1130.
- 600 [16] J.L. Jiang, R. Hua, Efficient DMF - Catalyzed Coupling of Epoxides with  
601 CO<sub>2</sub> under Solvent - Free Conditions to Afford Cyclic Carbonates Efficient  
602 DMF-Catalyzed Coupling of, 7911 (2006).  
603 <https://doi.org/10.1080/00397910600908744>.
- 604 [17] J. Wang, J. Wu, N. Tang, Synthesis , characterization of a new bicobalt  
605 complex [Co<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] and application in cyclic carbonate  
606 synthesis, 10 (2007) 1493–1495.  
607 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.09.022>.
- 608 [18] C. Mart, G. Fiorani, A.W. Kleij, Recent Advances in the Catalytic

- 609 Preparation of Cyclic Organic Carbonates, (2015).  
610 <https://doi.org/10.1021/cs5018997>.
- 611 [19] Y. Sun, H. Huang, H. Vardhan, B. Aguila, C. Zhong, J.A. Perman, A.M. Al-  
612 Enizi, A. Nafady, S. Ma, Facile Approach to Graft Ionic Liquid into MOF for  
613 Improving the Efficiency of CO<sub>2</sub> Chemical Fixation, ACS Applied Materials  
614 and Interfaces. 10 (2018) 27124–27130.  
615 <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08914>.
- 616 [20] F. Nocito, A. Dibenedetto, Atmospheric CO<sub>2</sub> mitigation technologies :  
617 carbon capture utilization and storage, Current Opinion in Green and  
618 Sustainable Chemistry. 21 (2020) 34–43.  
619 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.10.002>.
- 620 [21] N. Aini, M. Razali, K.T. Lee, S. Bhatia, A. Rahman, Heterogeneous  
621 catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material :  
622 A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16 (2012) 4951–  
623 4964. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.012>.
- 624 [22] A. Hafidz, M. Fauzi, N. Aishah, S. Amin, An overview of ionic liquids as  
625 solvents in biodiesel synthesis, Renewable and Sustainable Energy  
626 Reviews. 16 (2012) 5770–5786. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.022>.
- 627 [23] W. Cheng, Q. Su, J. Wang, J. Sun, F.T.T. Ng, Ionic liquids: The synergistic  
628 catalytic effect in the synthesis of cyclic carbonates, Catalysts. 3 (2013)  
629 878–901. <https://doi.org/10.3390/catal3040878>.
- 630 [24] F.L. Bernard, D.M. Rodrigues, B.B. Polesso, A.J. Donato, M. Seferin, V. V.  
631 Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, New cellulose based ionic compounds as  
632 low-cost sorbents for CO<sub>2</sub> capture, Fuel Processing Technology. 149

- 633 (2016) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.014>.
- 634 [25] R. Duczinski, B.B. Polesso, F.L. Bernard, H.Z. Ferrari, P.L. Almeida, M.C.  
635 Corvo, E.J. Cabrita, S. Menezes, S. Einloft, Enhancement of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>  
636 selectivity and CO<sub>2</sub> uptake by tuning concentration and chemical structure  
637 of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica, *Journal of*  
638 *Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103740.  
639 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103740>.
- 640 [26] D.M. Rodrigues, L.M. dos Santos, F.L. Bernard, I.S. Pinto, R. Zampiva, G.  
641 Kaufmann, S. Einloft, Imidazolium-based ionic liquid silica xerogel as  
642 catalyst to transform CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate, *SN Applied Sciences*. 2  
643 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03712-z>.
- 644 [27] S. Udayakumar, M.K. Lee, H.L. Shim, S.W. Park, D.W. Park, Imidazolium  
645 derivatives functionalized MCM-41 for catalytic conversion of carbon  
646 dioxide to cyclic carbonate, *Catalysis Communications*. 10 (2009) 659–  
647 664. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.017>.
- 648 [28] F. Nkinahamira, T. Su, Y. Xie, G. Ma, H. Wang, J. Li, High pressure  
649 adsorption of CO<sub>2</sub> on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic  
650 liquids, 326 (2017) 831–838. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.173>.
- 651 [29] J. Sun, W. Cheng, W. Fan, Y. Wang, Z. Meng, S. Zhang, Reusable and  
652 efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for  
653 cycloaddition of epoxide with CO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*. 148 (2009) 361–367.  
654 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.070>.
- 655 [30] T. Sakai, Y. Tsutsumi, T. Ema, Highly active and robust organic – inorganic  
656 hybrid catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide

- 657 and epoxides, *Green Chemistry*. 10 (2008) 337–341.  
658 <https://doi.org/10.1039/b718321f>.
- 659 [31] B. Monteiro, R. Nabais, A.A. Paz, L. Cabrita, L.C. Branco, I.M. Marrucho,  
660 L.A. Neves, C.L. Pereira, Membranes with a low loading of Metal – Organic  
661 Framework-Supported Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> separation in CO<sub>2</sub>  
662 capture, *Energy Tech.* (2017) 2158–2162.  
663 <https://doi.org/10.1002/ente.201700228>.
- 664 [32] A. Dindi, D.V. Quang, L.F. Vega, E. Nashef, M.R.M. Abu-Zahra,  
665 Applications of fly ash for CO<sub>2</sub> capture, utilization, and storage, *Journal of*  
666 *CO<sub>2</sub> Utilization*. 29 (2019) 82–102.  
667 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.11.011>.
- 668 [33] A. Dumas, M. Mizrahi, F. Martin, F. Requejo, Local and Extended-Order  
669 Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X -  
670 ray Absorption Fine Structure, X - ray Di ff raction, and Fourier Transform  
671 Infrared Spectroscopy Studies, 15 (2015) 5451–5463.  
672 <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076>.
- 673 [34] M. Claverie, A. Dumas, C. Carême, M. Poirier, C. Le Roux, P. Micoud, F.  
674 Martin, C. Aymonier, Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation,  
675 Features and Applications, *Chemistry - A European Journal*. 24 (2018)  
676 519–542. <https://doi.org/10.1002/chem.201702763>.
- 677 [35] K.E. Bremmell, J. Addai-Mensah, Interfacial-chemistry mediated behavior  
678 of colloidal talc dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 283  
679 (2005) 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.048>.
- 680 [36] F. Martin, C. Aymonier, S. Einloft, C. Carême, M. Poirier, M. Claverie, M.A.

- 681 Prado, G. Dias, C. Quilfen, G. Aubert, P. Micoud, C. Le Roux, S. Salvi, A.  
682 Dumas, S. Féry-Forgues, A review of Ni and Co incorporation during talc  
683 synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and  
684 natural Ni- and Co-rich ore, *Journal of Geochemical Exploration*. 200  
685 (2019) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.002>.
- 686 [37] A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, METHOD FOR PREPARING  
687 A HYDROGEL COMPRISING SILICO-METALLIC MINERAL PARTICLES  
688 AND HYDROGEL WO2013093339 A1, WO 2013093339 A1, 2013.
- 689 [38] A. Dumas, F. Martin, E. Ferrage, P. Micoud, C. Le Roux, S. Petit, Synthetic  
690 talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial  
691 requirements, *Applied Clay Science*. 85 (2013) 8–18.  
692 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.006>.
- 693 [39] F.L. Bernard, R.B. Duczinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.Á. Carreño, V.  
694 V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids):  
695 Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, *Fuel*.  
696 211 (2018) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- 697 [40] M. Rojas, L. Pacheco, A. Martinez, K. Pradilla, F. Bernard, S. Einloft, L.A.  
698 Carre, New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and  
699 ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture, 452 (2017).  
700 <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>.
- 701 [41] W.J. Koros, D.R. Paul, Design considerations for measurement of gas  
702 sorption in polymers by pressure decay, *Journal of Polymer Science:*  
703 *Polymer Physics Edition*. 14 (1976) 1903–1907.  
704 <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>.

- 705 [42] A. Azimi, M. Mirzaei, Experimental evaluation and thermodynamic  
706 modeling of hydrate selectivity in separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, *Chemical*  
707 *Engineering Research and Design*. 111 (2016) 262–268.  
708 <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>.
- 709 [43] M. Fernández Rojas, L. Pacheco Miranda, A. Martínez Ramirez, K. Pradilla  
710 Quintero, F. Bernard, S. Einloft, L.A. Carreño Díaz, New biocomposites  
711 based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture,  
712 *Fluid Phase Equilibria*. 452 (2017) 103–112.  
713 <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>.
- 714 [44] M.G. Da Fonseca, C.R. Silva, J.S. Barone, C. Airoidi, Layered hybrid nickel  
715 phyllosilicates and reactivity of the gallery space, *Journal of Materials*  
716 *Chemistry*. 10 (2000) 789–795. <https://doi.org/10.1039/a907804e>.
- 717 [45] E. Bahri, S. Dikmen, A. Yildiz, R. Gören, Ö. Elitok, Mineralogical and  
718 physicochemical properties of talc from Emirdağ, Afyonkarahisar, Turkey,  
719 *Turkish Journal of Earth Sciences*. 22 (2013) 632–644.  
720 <https://doi.org/10.3906/yer-1112-14>.
- 721 [46] G. Dias, M.A. Prado, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, F. Martin, C. Le  
722 Roux, P. Micoud, S. Einloft, Synthetic silico-metallic mineral particles  
723 (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal  
724 treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties, *Polymer*  
725 *Bulletin*. 72 (2015) 2991–3006. [https://doi.org/10.1007/s00289-015-1449-](https://doi.org/10.1007/s00289-015-1449-6)  
726 6.
- 727 [47] P. Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science, *CMS Workshop*  
728 *Lectures*. 11 (2002) 181–206.

- 729 [48] M.A. Prado, G. Dias, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P.  
730 Micoud, F. Martin, S. Einloft, Synthetic Ni-talc as filler for producing  
731 polyurethane nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*. 132  
732 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.41854>.
- 733 [49] G. Dias, M. Prado, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P.  
734 Micoud, F. Martin, S. Einloft, Comparing Different Synthetic Talc as Fillers  
735 for Polyurethane Nanocomposites, *Macromolecular Symposia*. 367 (2016)  
736 136–142. <https://doi.org/10.1002/masy.201500141>.
- 737 [50] F. Martin, P. Micoud, P. Sabatier, A.J. Guesde, A.J. Guesde, P. Sabatier,  
738 The structural formula of talc from the Trimouns Deposit, Pyrenees,  
739 France., *Can. Mineral*. 37 (1999) 997–1006.
- 740 [51] K. Chabrol, M. Gressier, N. Pebere, M.J. Menu, F. Martin, J.P. Bonino, C.  
741 Marichal, J. Brendle, Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates  
742 by alkoxyorganosilane grafting, *Journal of Materials Chemistry*. 20 (2010)  
743 9695–9706. <https://doi.org/10.1039/c0jm01276a>.
- 744 [52] S. Mor, C.K. Manchanda, S.K. Kansal, K. Ravindra, Nanosilica extraction  
745 from processed agricultural residue using green technology, *Journal of*  
746 *Cleaner Production*. 143 (2017) 1284–1290.  
747 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142>.
- 748 [53] R. Duczinski, F. Bernard, M. Rojas, E. Duarte, V. Chaban, F.D. Vecchia, S.  
749 Menezes, S. Einloft, Waste derived MCMRH- supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
750 separation, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 54 (2018) 54–  
751 64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>.
- 752 [54] K.A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J. V Muntean, Use of Organo- and

- 753 Alkoxysilanes in the Synthesis of Grafted and Pristine Clays, American  
754 Chemical Society. (2001) 3766–3773.
- 755 [55] G. Maria, C. Airoidi, New amino-inorganic hybrids from talc silylation and  
756 copper adsorption properties, 36 (2001) 277–287.
- 757 [56] K. Fujii, S. Hayashi, Hydrothermal syntheses and characterization of  
758 alkylammonium phyllosilicates containing CSiO<sub>3</sub> and SiO<sub>4</sub> units, 29  
759 (2005) 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.01.005>.
- 760 [57] J.T. Kloprogge, Raman Spectroscopy of Clay Minerals, 1st ed., Elsevier  
761 Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00006-0>.
- 762 [58] J. Grondin, J. Lass, T. Buffeteau, R. Holomb, Revisited vibrational  
763 assignments of imidazolium-based ionic liquids a Dominique Cavagnat, a,  
764 Raman Spectroscopy. 2010 (2011) 733–743.  
765 <https://doi.org/10.1002/jrs.2754>.
- 766 [59] M. Klein, H. Squire, B. Gurkan, Electroanalytical Investigation of the  
767 Electrode – Electrolyte Interface of Quaternary Ammonium Ionic Liquids:  
768 Impact of Alkyl Chain Length and Ether Functionality, Physical Chemistry  
769 C. 124 (2020) 5613–5623. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08016>.
- 770 [60] K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, The role of the C2 position in  
771 interionic interactions of imidazolium based ionic liquids : a vibrational and  
772 NMR spectroscopic study, Physical Chemistry Chemical Physics. 12  
773 (2010) 14153–14161. <https://doi.org/10.1039/c0cp00486c>.
- 774 [61] M.A. Prado, G. Dias, L.M. dos Santos, R. Ligabue, M. Poirier, C. Le Roux,  
775 P. Micoud, F. Martin, S. Einloft, The influence of Ni/Mg content of synthetic  
776 Mg/Ni talc on mechanical and thermal properties of waterborne



- 777 polyurethane nanocomposites, *SN Applied Sciences*. 2 (2020) 1–13.  
778 <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2852-7>.
- 779 [62] R. Silva, M.G. Fonseca, S. Barone, C. Airoidi, Layered Inorganic - Organic  
780 Talc-like Nanocomposites, *Chemistry of Materials*. 14 (2002) 175–179.
- 781 [63] A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, S. Petit, E. Ferrage, J.  
782 Brendlé, O. Grauby, M. Greenhill-Hooper, Phyllosilicates synthesis: A way  
783 of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies.  
784 Example of synthetic talc, *Physics and Chemistry of Minerals*. 40 (2013)  
785 361–373. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5>.
- 786 [64] E. V Borodina, F. Roessner, S.I. Karpov, V.F. Selemenev, Synthesis and  
787 Characterization of Inorganic – Organic Composite Materials with Anion  
788 Exchange Groups Based on Mesoporous Silicates,  
789 *NANOTECHNOLOGIES IN RUSSIA*. 5 (2010) 808–816.  
790 <https://doi.org/10.1134/S1995078010110091>.
- 791 [65] M.S. Sader, M.L. Dias, Preparação e Caracterização de Estruturas  
792 Porosas de Poli ( 3-hidroxiobutirato ), *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 16  
793 (2006) 12–18.
- 794 [66] S. Park, B. Seo, D. Shin, K. Kim, W. Choi, Sodium-chloride-assisted  
795 synthesis of nitrogen-doped porous carbon shells via one-step combustion  
796 waves for supercapacitor electrodes, *Chemical Engineering Journal*. 433  
797 (2022) 134486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134486>.
- 798 [67] R.T. Tran, E. Naseri, A. Kolasnikov, X. Bai, J. Yang, A new generation of  
799 sodium chloride porogen for tissue engineering, *Biotechnology and Applied  
800 Biochemistry*. 58 (2011) 335–344. <https://doi.org/10.1002/bab.44>.

- 801 [68] R. Malherbe, R. Estrella, F. Linares, Study of the Interaction between Silica  
802 Surfaces and the Carbon Dioxide Molecule, *The Journal Physical*  
803 *Chemistry C*. 114 (41) (2010) 17773–17787.  
804 <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp107754g>.
- 805 [69] I. Harvey, S.H. Madani, J. Huang, P. Pendleton, Carbon dioxide adsorption  
806 by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated  
807 mesoporous silica beads, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*. 283  
808 (2016) 692–702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>.
- 809 [70] Y. Zhou, J. Liu, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, Designing Supported Ionic  
810 Liquids ( ILs ) within Inorganic Nanosheets for CO<sub>2</sub> Capture Applications,  
811 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11249>.
- 812 [71] J. Zhu, B. He, J. Huang, C. Li, T. Ren, Effect of immobilization methods  
813 and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported  
814 ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*. 260 (2018) 190–200.  
815 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>.
- 816 [72] J. Zhu, F. Xin, J. Huang, X. Dong, H. Liu, Adsorption and diffusivity of CO<sub>2</sub>  
817 in phosphonium ionic liquid modified silica, *Chemical Engineering Journal*.  
818 246 (2014) 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.057>.
- 819 [73] B. Polesso, R. Duczinski, F.L. Bernard, H.Z. Ferrari, F.D. Vecchia, S. Maria,  
820 S. Einloft, Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and  
821 Alumina Supports for CO<sub>2</sub> Capture, *Materials Research*. 22 (2019) 1–10.
- 822 [74] A. Aquino, F. Bernard, R. Ligabue, M. Seferin, V. V Chaban, E.J. Cabrita,  
823 S. Einloft, Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion  
824 using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica, *Royal*

- 825 Society of Chemistry. 5 (2015) 64220–64227.  
826 <https://doi.org/10.1039/c5ra07561k>.
- 827 [75] K. Helene, F. Rasmus, R. Anders, CO<sub>2</sub> Capture technologies : Current  
828 status and new directions using supported ionic liquid phase ( SILP )  
829 absorbers, 55 (2012) 1648–1656. [https://doi.org/10.1007/s11426-012-](https://doi.org/10.1007/s11426-012-4683-x)  
830 [4683-x](https://doi.org/10.1007/s11426-012-4683-x).
- 831 [76] V. Hiremath, A.H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon, J. Gil, Highly reversible CO<sub>2</sub>  
832 capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on  
833 mesoporous silica, Chemical Engineering Journal. 287 (2016) 602–617.  
834 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.075>.
- 835 [77] F. Lagarde, H. Srour, N. Berthet, N. Oueslati, B. Bousquet, A. Nunes, A.  
836 Martinez, V. Dufaud, Investigating the role of SBA-15 silica on the activity  
837 of quaternary ammonium halides in the coupling of epoxides and CO<sub>2</sub>,  
838 Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 34 (2019) 34–39.  
839 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.023>.
- 840 [78] S. Zhang, Q. Wang, P. Puthiaraj, W.S. Ahn, MgFeAl layered double  
841 hydroxide prepared from recycled industrial solid wastes for CO<sub>2</sub> fixation  
842 by cycloaddition to epoxides, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 34 (2019) 395–  
843 403. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.035>.
- 844 [79] F. Nakibuule, S.A. Nyanzi, I. Oshchapovsky, O.F. Wendt, E. Tebandeke,  
845 Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide catalyzed  
846 by talc and other phyllosilicates, BMC Chemistry. 14 (2020) 1–14.  
847 <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00713-2>.
- 848 [80] Y. Kuwahara, H. Yamashita, A new catalytic opportunity for waste

849 materials : Application of waste slag based catalyst in CO<sub>2</sub> fixation  
850 reaction, *Biochemical Pharmacology*. 1 (2013) 50–59.  
851 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.001>.

852 [81] S. Verma, R.I. Kureshy, T. Roy, M. Kumar, A. Das, N.H. Khan, S.H.R. Abdi,  
853 H.C. Bajaj, Immobilization of cationic Al ( III ) salen in the interlayers of  
854 montmorillonite clay for the synthesis of cyclic carbonate, *Catalysis*  
855 *Communications*. 61 (2015) 78–82.  
856 <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.013>.

857 [82] Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, Waste-Slag  
858 Hydrocalumite and Derivatives as Heterogeneous Base Catalysts, 5 (2012)  
859 1523–1532. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100814>.

860 [83] S. Fujita, B.M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, K. Torii, Chemical fixation  
861 of carbon dioxide to propylene carbonate using smectite catalysts with high  
862 activity and selectivity, *Catalysis Letters*. 79 (2002) 95–98.

863

864

865

866

867

868

869

870

## 6. DISCUSSÕES GERAIS

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de novos materiais para serem utilizados como adsorventes sólidos na captura e separação de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonados cíclicos. Além disso a busca por materiais que envolvam métodos de síntese fáceis e com baixo gasto energético é imprescindível para facilitar sua possível aplicação na indústria.

Os materiais que obtiveram os melhores resultados de cada um dos três trabalhos presentes no capítulo 5 (subcapítulos 5.1, 5.2 e 5.3) foram apresentados na Tabela 6.1, juntamente com os principais indicadores de desempenho exibidos pelos materiais.

Tabela 6.1- Relação dos melhores resultados e principais indicadores de desempenho

Amostras	SSMMP-M1	SSMMP-5% Im(nBu)-I	SSMMP-Ni 50%-AMO Br	SSMMP-Ni 50%-IMI Br	SSMMP-Ni 50%	SSMMP-Ni 50% R*	SX-EMIM MSO <sub>3</sub> 4
<b>Sorção de CO<sub>2</sub> (mmol/g<sub>adsorvente</sub>) 1 bar; 25°C</b>	2,07	0,89	<b>1,91</b>	1,63	<b>1,58</b>	1,58	-
<b>Seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 20 bar; 25°C</b>	7,5	16,9	<b>13,1</b>	14,4	<b>6,5</b>	6,5	-
<b>Reciclabilidade sorção de CO<sub>2</sub></b>	10x	10x	<b>10x</b>	10x	<b>10x</b>	10x	-
<b>Seletividade (%)</b>	-	-	-	-	<b>98,3</b>	96,1	>99,9
<b>Rendimento (%)</b>	-	-	-	-	<b>90,4</b>	89,9	91,4
<b>Condições reacionais</b>	-	-	-	-	<b>100°C, 20 bar, 7h</b>	100°C, 20 bar, 7h	110°C, 40 bar, 6h
<b>Reciclabilidade catálise</b>	-	-	-	-	<b>10x</b>	-	3X

Os resultados dos testes de sorção/dessorção de CO<sub>2</sub> demonstraram que todos os materiais testados têm grande potencial de reciclabilidade, sem perda significativa

na capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>. A análise dos testes de captura seletiva das amostras demonstrou que a presença dos LIs na matriz dos SSMMP (com ou sem Ni) tem papel importante na separação seletiva para o CO<sub>2</sub> em misturas gasosas de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para a amostra contendo o LI Im(nBu)-I (capítulo 5, subcapítulo 5.2) é observado o aumento de 124,67% da capacidade de separação ao CO<sub>2</sub>, quando comparado a matriz sem LIs SSMMP-M1. Já para as amostras contendo os LIs AMO-Br e IMI-Br (capítulo 5, subcapítulo 5.3), a capacidade seletiva de CO<sub>2</sub> aumenta de 101,5% e 121,53%, respectivamente em relação a amostra sem LIs SSMMP-Ni 50%. Embora a amostra SSMMP- 5% Im(nBu)-I apresente o melhor potencial na separação do CO<sub>2</sub> em misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sua baixa capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> 0,89 mmol/g do adsorvente diminui muito a sua eficiência global. Quando os resultados de capacidade de sorção das amostras são comparados isoladamente, observa-se o melhor desempenho das amostras SSMMP-M1 (capítulo 5, subcapítulo 5.2) e SSMMP-Ni 50%- AMO Br (capítulo 5, subcapítulo 5.3) que alcançaram sorções de CO<sub>2</sub> de 2,07 mmol/g do adsorvente e 1,91 mmol/g do adsorvente, respectivamente. A comparação combinada entre os resultados obtidos nos testes de sorção de CO<sub>2</sub> e de sorção seletiva de CO<sub>2</sub>, indica a melhor performance da amostra SSMMP-Ni 50%- AMO Br. Além disso, a comparação dos resultados de sorção de CO<sub>2</sub> e sorção seletiva de CO<sub>2</sub> da amostra SSMMP-Ni 50%- AMO Br, com os resultados encontrados na literatura para diferentes materiais a base de sílica contendo LIs (presentes na Tabela 3.1 do capítulo 3, subcapítulo 3.4.1), evidência novamente o alto potencial desta amostra para ambas as aplicações. Também pode-se observar que todos os materiais encontrados na literatura e presentes na Tabela 3.1 (Capítulo 3, Subcapítulo 3.4.1), apresentam uma tendência de serem melhores sorventes sólidos ou para sorção de CO<sub>2</sub> ou para sorção seletiva de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas, o que diminui sua desempenho geral na aplicação destas amostras na captura e separação de CO<sub>2</sub>.

Os testes no desempenho catalítico dos xerogéis de sílica enxertados com LIs (capítulo 5, subcapítulo 5.1) e das SSMMP-Ni X% (capítulo 5, subcapítulo 5.3), demonstraram que ambos os materiais apresentam excelente atividade catalítica quando aplicados como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos. A amostra SX-EMIM MSO<sub>3</sub> 4 apresentou o melhor rendimento de carbonato de propileno (91,4%) em comparação com a SSMMP-Ni 50% (90,4%). No entanto, esta última demonstra ter maior estabilidade catalítica, podendo ser reutilizada por até

10 ciclos consecutivos, sem perda considerável na sua atividade catalítica. A SSMMP-Ni 50% também apresenta melhor desempenho catalítico em condições reacionais mais amenas e a etapa de lavagem do catalisador (antes de ser reutilizado em uma nova síntese) não envolve o uso de solventes orgânicos, apenas água destilada. Estes resultados indicam a melhor performance da amostra SSMMP-Ni 50% como catalisador heterogêneo. Além disso, um teste adicional utilizando uma parte da amostra SSMMP-Ni 50%, após esta ser reutilizada 10 vezes consecutivas nos testes de sorção/dessorção de CO<sub>2</sub> (SSMMP-Ni 50% R\*), demonstram que após serem utilizadas na sorção de CO<sub>2</sub> ainda poderiam ser aplicadas com catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos, sem perda significativa na atividade catalítica destas.

Quando comparamos o desempenho catalítico da amostra SSMMP-Ni 50% com o desempenho apresentado por catalisadores a base de sílica contendo LI, encontrados na literatura (presente na Tabela 3.2 do Capítulo 3, subcapítulo 3.4.2) observa-se que embora boa parte desses materiais apresentados apresentem bom desempenho catalítico, com rendimentos de carbonato cíclico acima de 90%, a maior parte deles apresentam métodos de síntese que envolvem gasto energético elevado, condições reacionais severas e baixa reciclabilidade pela lixiviação do LI.

## 7. CONCLUSÃO

As conclusões deste trabalho estão dispostas em três partes: (1) Xerogéis de sílica enxertadas com líquidos iônicos a base de imidazólio estudadas como catalisadores heterogêneos, (2) talcos sintéticos e partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) puras ou enxertadas com LIs testadas como sorventes sólidos para captura de CO<sub>2</sub> e separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e (3) partículas minerais sílico-metálicas sintéticas contendo Ni (SSMMP-Ni X%), puras ou enxertadas com LIs testadas como sorventes sólidos na captura de CO<sub>2</sub> e na separação de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos.

Os resultados apresentados no capítulo 5 deste trabalho, demonstraram que xerogéis de sílica (SX) enxertados com diferentes líquidos iônicos a base de imidazólio (BMIM-Cl, EMIM-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, EMIM-MSO<sub>3</sub>, BMIM-TF<sub>2</sub>N, EMIM-TF<sub>2</sub>N e MBMIM-TF<sub>2</sub>N) foram sintetizados com sucesso. As análises de FTIR, RAMAN, TGA, SEM e TEM, indicam que o enxerte dos LIs na matriz dos SX foi bem-sucedida e que a presença destes LIs na síntese dos xerogéis provoca a formação de esferas aglomeradas, que aumentaram de tamanho de acordo com o aumento da concentração do LI enxertado na matriz do SX. As análises de TEM indicaram que o LI está confinado em poros fechados da matriz do SX, e a presença de poros abertos provocam a formação de canais contínuos de comunicação com a superfície externa. Os testes dos SX como catalisadores heterogêneos demonstraram que estes materiais apresentam boa atividade catalítica e fácil separação catalisador/produto. Os melhores rendimentos de carbonato de propileno foram encontrados para os xerogéis SX- EMIM-MSO<sub>3</sub> 4 e SX-BMIM-Cl 3. O melhor desempenho destes SX está relacionada a menor interação com o CO<sub>2</sub>, facilitando assim a interação entre epóxido/LI e favorecendo a abertura do anel epóxido para posterior inserção de CO<sub>2</sub> e formação de carbonato de propileno. A reciclabilidade do catalisador SX- EMIM-MSO<sub>3</sub> 4 foi demonstrada e o bom desempenho deste catalisador na síntese de outros carbonatos cíclicos reafirmou o potencial de aplicação destes materiais como catalisadores heterogêneos para transformação química de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos.



Novos sorventes sólidos a base de partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) enxertadas com Lis a base de imidazólio, foram sintetizados e testados na captura e na separação seletiva do CO<sub>2</sub> em misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. As análises estruturais IR, RAMAN, RMN e DRX demonstraram que a inserção do LI na matriz das SSMMP-M2 foi bem-sucedida. Os resultados dos testes de capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> das amostras demonstraram que os radicais reativos (-SiOH e -MgOH) presentes na superfície das amostras tem um papel fundamental na sorção do CO<sub>2</sub> à baixas pressões (1 bar). Assim, a transformação das SSMMP em talcos sintéticos pelo tratamento hidrotermal é desfavorável para captura de CO<sub>2</sub> em decorrência da queda da área superficial e conseqüentemente da quantidade dos grupos -SiOH e -MgOH. Da mesma forma, quando o LI é enxertado na matriz das SSMMP-M2 é observada a queda na área superficial específica das SSMMP-M2, provocando a diminuição da interação do CO<sub>2</sub>/SSMMP-M2. No entanto, os resultados dos testes de seletividade demonstraram que a presença do LI na matriz das SSMMP-M2 é fundamental para sorção seletiva de CO<sub>2</sub> em mistura gasosa de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A presença do Lis na amostra SSMMP-5%-Im(nBu)-I provocou o aumento de 124% na seletividade de CO<sub>2</sub> quando comparada a amostra sem Lis. As amostras SSMMP-M1 e SSMMP-5%-Im(nBu)-I também apresentaram excelente reciclabilidade, sem perda da capacidade de sorção. O bom desempenho para captura de CO<sub>2</sub> apresentado pela amostra SSMMP-M1 e de captura seletiva da amostra SSMMP-5%-Im(nBu)-I, em conjunto com a excelente capacidade de reciclabilidade, síntese em apenas uma etapa e com baixo gasto energético, tornam as SSMMP sorventes sólidos com potencial uso na indústria em processos de pós-combustão.

Partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) com substituição total e parcial do cátion Mg por Ni (SSMMP-Ni X%), puras ou enxertadas com LI (SSMMP-Ni 50%-LI), foram testadas como sorventes sólidos na captura de CO<sub>2</sub> e como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonatos cíclicos a partir da cicloadição de CO<sub>2</sub> em epóxidos cíclicos. A incorporação do LI na matriz das SSMMP-Ni 50% foi observada e confirmada através das análises estruturais de IV, RAMAN e DRX. Os resultados dos testes de sorção de CO<sub>2</sub> da amostra ST-NI 50%, em conjunto com as análises de DRX e BET, evidenciaram que a estrutura organizada e com baixa área superficial específica da amostra tratada termicamente desfavorece a sorção de CO<sub>2</sub>. Este comportamento está relacionado a baixa quantidade de grupos ativos (-SiOH.-

NiOH e -MgOH) na superfície da ST-Ni 50%. Estes grupos apresentam grande interação com o CO<sub>2</sub>, promovendo a sorção física do CO<sub>2</sub> nas amostras. Os resultados de sorção CO<sub>2</sub> das amostras contendo os LIs enxertados (AMO-Br, IMI-Br, AMO-Cl, IMI-Cl, AMO-I e IMI-I) demonstraram que o cátion AMO<sup>+</sup> apresentou maior interação com o CO<sub>2</sub> em relação ao cátion IMI<sup>+</sup>, independentemente do ânion inserido. Este comportamento está relacionado a maior densidade de carga positiva do cátion AMO<sup>+</sup>. Entre os ânions haletos (Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>), o ânion Br<sup>-</sup> favorece a sorção de CO<sub>2</sub> nas SSMMP-Ni 50%-LI. O melhor desempenho exibido pelo ânion Br<sup>-</sup> está de acordo com alguns estudos publicados que descrevem o aumento da força de interação (força de ligação) entre o ânion haleto e o CO<sub>2</sub>, proporcional a diminuição do tamanho do átomo haleto. Para os testes de seletividade, os resultados indicaram melhor desempenho de sorção seletividade para o cátion IMI<sup>+</sup> e o ânion Br<sup>-</sup>. O estudo de sorção/dessorção de CO<sub>2</sub> demonstrou que as amostras apresentam alta estabilidade e reciclabilidade, podendo ser reutilizada por inúmeras vezes sem perder sua capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>.

Os testes realizados utilizando as amostras ST-Ni 50% SSMMP-Ni X% e SSMMP-Ni 50%-LI como catalisadores heterogêneos apontam existir uma possível interação entre os LIs e os grupos hidroxilas ácidos da superfície das SSMMP-Ni 50%, esta interação impede tanto ataque nucleofílico dos ânions haletos ao carbono menos impedido do epóxido, quanto a interação entre os grupos -SiOH, -MgOH e -NiOH e o CO<sub>2</sub>, resultando na baixa atividade catalítica das SSMMP-Ni 50%-LI. A baixa atividade catalítica observada para as amostras sem LI (SSMMP-Ni X% e ST-Ni 50%) é consequência da falta de um agente nucleofílico, essencial para abertura do anel epóxido. A inserção no meio reacional de um agente nucleofílico (TBAB) como cocatalisador, promoveu o aumento expressivo no rendimento do carbonato ciclo. O fácil acesso do CO<sub>2</sub> aos sítios ácidos de Lewis (Mg e Ni) e a maior quantidade dos grupos hidroxilas (-OH) presentes na superfície das amostras amorfas SSMMP-Ni 50% e SSMMP-Ni 100%, favorece a atividade catalítica destas em comparação a amostra ST-Ni 50%. As SSMMP-Ni 50% também demonstraram ser catalisadores heterogêneos eficientes na síntese de outros carbonatos cíclicos. Os resultados de reciclabilidade expressa a alta estabilidade catalítica destes materiais. Além disso o uso de amostra reutilizada 10X (SSMMP-Ni 50%-R) na captura de CO<sub>2</sub> foi testada como catalisador heterogêneo, apresentando um rendimento compatível com o de uma amostra sem uso (SSMMP-Ni 50%).

Assim, os resultados encontrados neste trabalho apontam que xerogéis de sílica (SX) e partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP), são alternativas atraentes e eficazes para serem utilizadas como materiais de suporte (à base de sílica) para LIs, onde ambos são obtidos a partir de métodos de síntese que envolvem baixo gasto energético. Além disso, os resultados do uso dos SX-LI e das SSMMP-Ni como catalisadores heterogêneos, demonstram que estes dois materiais apresentam excelente atividade catalítica, são reutilizáveis e facilmente separáveis do produto da reação, sendo alternativas promissoras para diminuição do gasto energético da etapa de separação catalisador/produto.

Os resultados dos testes de sorção e separação de CO<sub>2</sub> das amostras SSMMP, SSMMP-IL, SSMMP-Ni X% e SSMMP-Ni 50%-IL, demonstram o elevado potencial destas para serem empregues como sorventes sólidos tanto na captura, quanto na separação de CO<sub>2</sub>. Além disso, a praticidade na obtenção destes materiais que envolve baixo gasto energético e reagentes de baixo custo, em conjunto com a alta reciclabilidade destes materiais e possibilidade de reuso destes em outras aplicações (catalisadores, reforço para polímeros, processos hidrotermais etc.), tornam as SSMMP materiais potenciais para aplicação na indústria.

## CONCLUSION

Les conclusions de ce travail sont présentées en trois parties: (1) xérogènes de silice graffés liquides ioniques à base d'imidazole (BMIM-Cl, EMIM-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, EMIM-MSO<sub>3</sub>, BMIM-TF<sub>2</sub>N, EMIM-TF<sub>2</sub>N e MBMIM-TF<sub>2</sub>N) étudiés comme catalyseurs hétérogènes, (2) talcs synthétiques et particules minérales silico-métalliques synthétiques (SSMMP) purs ou fonctionnalisées avec des LIs testés comme sorbants solides pour la capture du CO<sub>2</sub> et la séparation du CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et (3) des particules minérales silico-métalliques synthétiques contenant du Ni (SSMMP-Ni X%), purs ou greffées avec des LEI testés comme sorbants solides pour la capture du CO<sub>2</sub> et la séparation des mélanges CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et comme catalyseurs hétérogènes.

Les résultats présentés dans le chapitre 5 de ce travail, ont montré que les xérogènes de silice (SX) greffés avec différents liquides ioniques à base d'imidazole ont été synthétisés avec succès. Les analyses de FTIR, RAMAN, TGA, SEM et TEM, indiquent que la greffe des LI dans la matrice des SX a été réussie et que la présence de ces LI dans la synthèse des xérogènes déclenche la formation des sphères agglomérées, qui ont augmenté en taille en fonction de l'augmentation de la concentration de LI greffé dans la matrice de SX. Les analyses de TEM ont indiqué que le LI est confiné dans des pores fermés de la matrice de SX, et la présence de pores ouverts provoquent la formation de canaux continus de communication avec la surface externe. Les essais de ces matériaux en tant que catalyseurs hétérogènes ont montré que ces matériaux ont une bonne activité catalytique et une séparation catalytique/produit facile. Les meilleurs rendements en carbonate de propylène ont été trouvés pour les xérogènes SX-EMIM-MSO<sub>3</sub> 4 et SX-BMIM-Cl 3. La meilleure performance de ces SX est liée à la plus faible interaction de ces deux SX avec le CO<sub>2</sub>, cela facilite l'interaction entre l'époxyde/LI et favorise l'ouverture de l'anneau époxyde pour l'insertion ultérieure de CO<sub>2</sub> et la formation de carbonate de propylène. La recyclabilité du catalyseur SX-EMIM-MSO<sub>3</sub> 4 a été démontrée et la bonne performance de ce catalyseur dans la synthèse d'autres carbonates cycliques a réaffirmé le potentiel d'application de ces matériaux en tant que catalyseurs hétérogènes pour la transformation chimique du CO<sub>2</sub> en carbonates cycliques.

De nouveaux sorbants solides à base de particules minérales silico-métalliques synthétiques (SSMMP) fonctionnalisées avec des LI à base d'imidazole ont été synthétisés et testés pour la capture et la séparation sélective du CO<sub>2</sub> en mélanges CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Les analyses structurales IR, RAMAN, RMN et DRX ont montré que l'insertion des Ni dans la matrice SSMMP-M2 a été un succès. Les résultats des tests de capacité de sorption CO<sub>2</sub> des échantillons ont montré que les radicaux réactifs (-SiOH et -MgOH) présents à la surface des échantillons jouent un rôle clé dans la sorption du CO<sub>2</sub> à basse pression (1 bar). Ainsi, la transformation des SSMMP en talcs synthétiques par traitement hydrothermique est défavorable au captage du CO<sub>2</sub> en raison de la chute de la surface spécifique et donc de la quantité des groupes -SiOH et -MgOH. De même, lorsque le LI est greffé dans la matrice des SSMMP-M2, on observe une chute dans la surface spécifique des SSMMP-M2, entraînant une diminution de l'interaction du CO<sub>2</sub>/SSMMP-M2. Cependant, les résultats des tests de

sélectivité ont montré que la présence de LI dans la matrice SSMMP-M2 est essentielle pour la sorption sélective de CO<sub>2</sub> dans un mélange gazeux CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La présence de LIs dans l'échantillon SSMMP-5%-Im(nBu)-I a provoqué une augmentation de 124 % de la sélectivité du CO<sub>2</sub> par rapport à l'échantillon sans Ni. Les échantillons SSMMP-M1 et SSMMP-5%-Im(nBu)-I présentaient également une excellente recyclabilité, sans perte de capacité de sorption. Les bonnes performances de capture du CO<sub>2</sub> fournies par l'échantillon SSMMP-M1 et la capture sélective de l'échantillon SSMMP-5%-Im(nBu)-I, associées à l'excellente recyclabilité, à la synthèse en une seule étape et à une faible dépense énergétique. Les SSMMP sont des sorbants solides susceptibles d'être utilisés dans l'industrie dans les processus de post-combustion.

Les particules minérales silico métalliques synthétiques (SSMMP), pures ou fonctionnalisées avec du LI (SSMMP-Ni 50%-LI), qui remplacent partiellement le cation Mg par du Ni (SSMMP-Ni), ont été testées en tant que sorbants solides dans la capture du CO<sub>2</sub> et comme catalyseurs hétérogènes. synthèse des carbonates cycliques à partir du cycle addition de CO<sub>2</sub> dans les époxydes cycliques. L'incorporation de LIs dans la matrice de SSMMP-Ni 50% a été observée et confirmée par des analyses structurales de FTIR, de RAMAN et de DRX. Les résultats des tests de sorption de CO<sub>2</sub> de l'échantillon ST-NI 50%, combinés aux analyses DRX et BET, ont montré que la structure organisée et à faible surface spécifique de l'échantillon traité thermiquement désavantage la sorption de CO<sub>2</sub>. Ce comportement est lié à la faible quantité de groupes actifs (-SiOH.-NiOH et -MgOH) à la surface de la ST-NI 50%. Ces groupes ont une grande interaction avec le CO<sub>2</sub>, favorisant la sorption physique du CO<sub>2</sub> dans les échantillons. Les résultats de sorption CO<sub>2</sub> des échantillons fonctionnalisés avec les LIs (AMO-Br, IMI-Br, AMO-Cl, IMI-Cl, AMO-I et IMI-I) ont montré que le cation AMO<sup>+</sup> présentait une interaction accrue avec le CO<sub>2</sub> par rapport à l'IMI<sup>+</sup>, indépendamment de l'anion inséré. Ce comportement est lié à la densité de charge positive plus élevée du cation AMO<sup>+</sup>. Parmi les anions halogénures (Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>), l'anion Br<sup>-</sup> favorise la sorption de CO<sub>2</sub> dans les SSMMP-Ni 50%-LI. La meilleure performance affichée par l'anion Br<sup>-</sup> est d'après certaines études publiées qui décrivent l'augmentation de la force d'interaction (force de liaison) entre l'anion halogénure et le CO<sub>2</sub>, proportionnelle à la diminution de la taille de l'atome halogénure. Pour les tests de sélectivité, les résultats ont indiqué une meilleure performance de sorption sélectivité pour le cation IMI<sup>+</sup> et l'anion Br<sup>-</sup>. L'étude de sorption/désorption du CO<sub>2</sub> a

montré que les échantillons présentent une stabilité et une recyclabilités élevées et peuvent être réutilisés plusieurs fois sans perdre leurs capacité de sorption de CO<sub>2</sub>.

Les tests effectués à l'aide des échantillons ST-Ni 50% SSMMP-Ni X% et SSMMP-Ni 50%-LI en tant que catalyseurs hétérogènes indiquent une interaction possible entre les Ni et les groupes hydroxyles acides de surface des SSMMP-SSMMPNi 50%, cette interaction empêche à la fois l'attaque nucléophile des halogénures-anions au carbone moins empêché de l'époxyde, et l'interaction entre les groupes -SiOH, -MgOH et -NiOH et le CO<sub>2</sub>, entraînant une faible activité catalytique des SSMMP-Ni 50%- LI. La faible activité catalytique observée pour les échantillons sans LI (SSMMP-Ni X% et ST-Ni 50%) est la conséquence d'un manque d'agent nucléophile, essentiel pour l'ouverture de l'anneau époxyde. L'insertion dans le milieu réactionnel d'un agent nucléophile (TBAB) comme cocatalyseur, a favorisé l'augmentation expressive du rendement du carbonate cycle. La facilité d'accès du CO<sub>2</sub> aux sites acides de Lewis (Mg et Ni) et la plus grande quantité des groupes hydroxyles (-OH) présents à la surface des échantillons amorphes SSMMP-Ni 50% et SSMMP-Ni 100%, favorisent l'activité catalytique de ceux-ci par rapport à l'échantillon ST-Ni 50%. Il a également été démontré que les SSMMP-Ni à 50 % sont des catalyseurs hétérogènes efficaces dans la synthèse d'autres carbonates cycliques. Les résultats de recyclabilité expriment la haute stabilité catalytique de ces matériaux. En outre, l'utilisation d'échantillons réutilisés 10 fois (SSMMP-Ni 50%-R) pour la capture du CO<sub>2</sub> a été testée comme catalyseur hétérogène, avec un rendement compatible avec celui d'un échantillon inutilisé (SSMMP-Ni 50%).

Ainsi, les résultats obtenus dans ce travail soulignent que les xérogènes de silice (SX) et les particules minérales silico-métalliques synthétiques (SSMMP) sont des alternatives attrayantes et efficaces pour être utilisées comme matériaux de support (à base de silice) pour les Ni, où les deux sont obtenus à partir de méthodes de synthèse impliquant une faible dépense énergétique. En outre, les résultats de l'utilisation des SX-LI et des SSMMP-Ni comme catalyseurs hétérogènes montrent que ces deux matériaux ont une excellente activité catalytique, sont réutilisables et facilement séparables du produit de réaction. Ces matériaux sont des alternatives prometteuses pour réduire la dépense énergétique de l'étape de séparation catalyseur/produit.

Les résultats des essais de sorption et de séparation du CO<sub>2</sub> des échantillons SSMMP, SSMMP-IL, SSMMP-Ni N% et SSMMP-Ni 50%-IL montrent le potentiel élevé de ces échantillons pour être utilisés comme sorbants solides pour le captage et la séparation du CO<sub>2</sub>. En outre, la praticité dans l'obtention de ces matériaux implique une faible consommation d'énergie et des réactifs à faible coût, ainsi que la grande recyclabilité de ces matériaux et la possibilité de les réutiliser dans d'autres applications (catalyseurs, renforcement des polymères, procédés hydrothermaux, etc.), rendent les SSMMP des matériaux potentiels pour une application dans l'industrie.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abd, A. A., Naji, S. Z., Hashim, A. S., & Othman, M. R. (2020). Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104142. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104142>
- Aghaie, M., Rezaei, N., & Zندهboudi, S. (2018). A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96(July), 502–525. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>
- Ahmed, R., Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q., Ullah, H., & Ali, M. U. (2020). Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118409. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118409>
- Aini, N., Razali, M., Lee, K. T., Bhatia, S., & Rahman, A. (2012). Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4951–4964. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.012>
- Alkordi, M. H., Cadiou, A., Hedhili, M. N., Cairns, A. J., Abdulhalim, R. G., Basset, J., & Eddaoudi, M. (2016). CO<sub>2</sub> conversion: the potential of porous-organic polymers (POPs) for catalytic CO<sub>2</sub>-epoxide insertion. *Materials Chemistry A*, 7453–7460. <https://doi.org/10.1039/C5TA09321J>
- Alper, E., & Yuksel Orhan, O. (2017). CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>
- Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
- Anthofer, M. H., Wilhelm, M. E., Cokoja, M., Drees, M., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2015). Hydroxy-functionalized imidazolium bromides as catalysts for the



- cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides to cyclic carbonates. *ChemCatChem*, 7(1), 94–98. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402754>
- Aquino, A., Bernard, F., Ligabue, R., Seferin, M., Chaban, V. V., Cabrita, E. J., & Einloft, S. (2015). Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *Royal Society of Chemistry*, 5, 64220–64227. <https://doi.org/10.1039/c5ra07561k>
- Aquino, A. S., Vieira, M. O., Ferreira, A. S. D., Cabrita, E. J., Einloft, S., & de Souza, M. O. (2019). Hybrid ionic liquid-silica xerogels applied in CO<sub>2</sub> capture. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(13). <https://doi.org/10.3390/app9132614>
- Azov, V. A., Egorova, K. S., Seitkalieva, M. M., Kashin, A. S., & Ananikov, V. P. (2018). “Solvent-in-Salt” Systems for Design of New Materials in Chemistry, Biology and Energy Research. *Chemical Society Reviews*, 47(4), 1250–1284. <https://doi.org/10.1039/c7cs00547d>
- Badshah, S. (2011). *Híbridos Inorgânico-Orgânicos Nanoestruturados de Sílica Mesoporosa e Filossilicatos - Energética da Remoção de Cátions na Interface Sólido / Líquido [UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS]*. <https://doi.org/https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2011.789325>
- Bai, D., Wang, Q., Song, Y., Li, B., & Jing, H. (2011). *Synthesis of cyclic carbonate from epoxide and CO<sub>2</sub> catalyzed by magnetic nanoparticle-supported porphyrin*. 12, 684–688. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.024>
- Baj, S., Krawczyk, T., Jasiak, K., Siewniak, A., & Pawlyta, M. (2014). Catalytic coupling of epoxides and CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates by carbon nanotube-supported quaternary ammonium salts. *Applied Catalysis A: General*, 488, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.034>
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., Laoui, T., & Ali, M. (2016). Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*, 161, 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- Bhanage, B. M., Fujita, S. I., Ikushima, Y., Torii, K., & Arai, M. (2003). Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using

- heterogeneous Mg containing smectite catalysts: Effect of reaction variables on activity and selectivity performance. *Green Chemistry*, 5(1), 71–75. <https://doi.org/10.1039/b207750g>
- Blanchard, L. A., & Hancu, D. (1999). Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub> Long-distance transport of pollen into the Arctic. *Nature*, 399(May), 28–29.
- Boot-Handford, M. E., Abanades, J. C., Anthony, E. J., Blunt, M. J., Brandani, S., Mac Dowell, N., Fernández, J. R., Ferrari, M. C., Gross, R., Hallett, J. P., Haszeldine, R. S., Heptonstall, P., Lyngfelt, A., Makuch, Z., Mangano, E., Porter, R. T. J., Pourkashanian, M., Rochelle, G. T., Shah, N., ... Fennell, P. S. (2014). Carbon capture and storage update. *Energy and Environmental Science*, 7(1), 130–189. <https://doi.org/10.1039/c3ee42350f>
- Bremmell, K. E., & Addai-Mensah, J. (2005). Interfacial-chemistry mediated behavior of colloidal talc dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.048>
- Bruhn, T., Naims, H., & Olfe-Kräutlein, B. (2016). Separating the debate on CO<sub>2</sub> utilisation from carbon capture and storage. *Environmental Science and Policy*, 60, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.03.001>
- Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... Mac Dowell, N. (2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>
- Calabrese, C., Liotta, L. F., Carbonell, E., Giacalone, F., Gruttadauria, M., & Aprile, C. (2017). Imidazolium-Functionalized Carbon Nanohorns for the Conversion of Carbon Dioxide: Unprecedented Increase of Catalytic Activity after Recycling. *ChemSusChem*, 10(6), 1202–1209. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601427>
- Calabrese, C., Liotta, L. F., Giacalone, F., Gruttadauria, M., & Aprile, C. (2019). Supported Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based (POSS) Materials as Highly Active Organocatalysts for the Conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemCatChem*, 11(1), 560–567. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801351>

- Calmanti, R., Selva, M., & Perosa, A. (2020). Tungstate ionic liquids as catalysts for CO<sub>2</sub> fixation into epoxides. *Molecular Catalysis*, 486(January), 110854. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110854>
- Castanho, D. (2019). *Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a partir de cinzas de carvão para aplicação na captura de dióxido de carbono*. 2019. 96 p. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São . Universidade de São Paulo.*
- Castillo, L. A., Barbosa, S. E., Maiza, P., & Capiati, N. J. (2014). Integrated process for purification of low grade talc ores. *Particulate Science and Technology*, 32(1), 1–7. <https://doi.org/10.1080/02726351.2012.755588>
- Chabrol, K., Gressier, M., Pebere, N., Menu, M. J., Martin, F., Bonino, J. P., Marichal, C., & Brendle, J. (2010). Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *Journal of Materials Chemistry*, 20(43), 9695–9706. <https://doi.org/10.1039/c0jm01276a>
- Chaugule, A. A., Bandhal, H. A., Tamboli, A. H., Chung, W. J., & Kim, H. (2016). Highly efficient synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using IL/DBU/SmOCl as a novel ternary catalytic system. *Catalysis Communications*, 75, 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.009>
- Chen, A., Zhao, T., Gao, H., Chen, L., Chen, J., & Yu, Y. (2016). Titanate nanotube-promoted chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate: a combined experimental and computational study. *Catalysis Science & Technology*, 780–790. <https://doi.org/10.1039/c5cy01024a>
- Chen, Q., Peng, C., Xie, H., Zhao, Z. kent, & Bao, M. (2015). Cellulosic poly(ionic liquid)s: synthesis, characterization and application in the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides. *RSC Adv.*, 5(55), 44598–44603. <https://doi.org/10.1039/C5RA05667E>
- Cheng, H., Wang, P., Luo, J., Fransaer, J., De Vos, D. E., & Luo, Z. H. (2015). Poly(ionic liquid)-based nanocomposites and their performance in CO<sub>2</sub> capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(12), 3107–3115. <https://doi.org/10.1021/ie505014h>
- Cheng, W., Chen, X., Sun, J., Wang, J., & Zhang, S. (2013). SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for

- fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides. *Catalysis Today*, 200(1), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.001>
- Cheng, W., Su, Q., Wang, J., Sun, J., & Ng, F. T. T. (2013). Ionic liquids: The synergistic catalytic effect in the synthesis of cyclic carbonates. *Catalysts*, 3(4), 878–901. <https://doi.org/10.3390/catal3040878>
- Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., & Aymonier, C. (2018). Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry - A European Journal*, 24(3), 519–542. <https://doi.org/10.1002/chem.201702763>
- Claverie, M., Garcia, J., Prevost, T., Brendl, J., & Limousy, L. (2019). *Inorganic and Hybrid ( Organic – Inorganic ) Lamellar Materials for Heavy Metals and Radionuclides Capture in Energy Wastes Management — A Review*.
- Comerford, J. W., Ingram, I. D. V., North, M., & Wu, X. (2015). *of cyclic carbonates containing five-membered rings*. 1966–1987. <https://doi.org/10.1039/c4gc01719f>
- Comès, A., Fiorilli, S., & Aprile, C. (2020). Multifunctional heterogeneous catalysts highly performing in the conversion of carbon dioxide: Mechanistic insights. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 37(September 2019), 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.008>
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- Da Fonseca, M. G., & Airoldi, C. (2003). Inorganic-organic hybrids derived from the reaction of phyllosilicates with organosilanes. *Quimica Nova*, 26(5), 699–707. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422003000500014>
- Dai, S., Ju, Y. H., Gao, H. J., Lin, J. S., Pennycook, S. J., & Barnes, C. E. (2000). Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents. *Chemical Communications*, 3, 243–244. <https://doi.org/10.1039/a907147d>
- Davis, S. J., Lewis, N. S., Shaner, M., Aggarwal, S., Arent, D., Azevedo, I. L., Benson, S. M., Bradley, T., Brouwer, J., Chiang, Y. M., Clack, C. T. M., Cohen, A., Doig, S., Edmonds, J., Fennell, P., Field, C. B., Hannegan, B., Hodge, B. M., Hoffert, M.

- I., ... Caldeira, K. (2018). Net-zero emissions energy systems. *Science*, 360(6396). <https://doi.org/10.1126/science.aas9793>
- Depolo, W. S., & Baird, D. G. (2009). *Particulate Reinforced PC / PBT Composites . I . Effect of Particle Size ( Nanotalc Versus Fine Talc Particles ) on Dimensional Stability and Properties*. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Dharman, M. M., Yu, J., Ahn, J., & Park, D. (2009). *Selective production of cyclic carbonate over polycarbonate using a double metal cyanide – quaternary ammonium salt catalyst system †*. 1754–1757. <https://doi.org/10.1039/b916875n>
- Dias, G. G. (2019). *TALCOS SINTÉTICOS APLICADOS COMO CARGA EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO*. 2019. 112p. Escola Politécnica.Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.
- Dindi, A., Quang, D. V., Vega, L. F., Nashef, E., & Abu-Zahra, M. R. M. (2019). Applications of fly ash for CO<sub>2</sub> capture, utilization, and storage. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 29(November 2018), 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.11.011>
- Donato, R. K., Migliorini, M. V., Benvegna, M. A., Stracke, M. P., Gelesky, M. A., Pavan, F. A., Schrekker, C. M. L., Benvenuti, E. V., Dupont, J., & Schrekker, H. S. (2009). Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49(1), 71–77. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1829-6>
- dos Santos, L. M., Bernard, F. L., Polesso, B. B., Pinto, I. S., Frankenberg, C. C., Corvo, M. C., Almeida, P. L., Cabrita, E., & Einloft, S. (2020). Designing silica xerogels containing RTIL for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Influence of ILs anion, cation and cation side alkyl chain length and ramification. *Journal of Environmental Management*, 268(February), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110340>
- Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., Menezes, S., & Einloft, S. (2018a). Waste derived MCMRH- supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 54(March), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>

- Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., Menezes, S., & Einloft, S. (2018b). Waste derived MCMRH- supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 54(January), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>
- Duczinski, R., Polesso, B. B., Bernard, F. L., Ferrari, H. Z., Almeida, P. L., Corvo, M. C., Cabrita, E. J., Menezes, S., & Einloft, S. (2020). Enhancement of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and CO<sub>2</sub> uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103740. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103740>
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., & Petit, S. (2013). Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Applied Clay Science*, 85(1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.006>
- Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F., & Requejo, F. (2015). *Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X - ray Absorption Fine Structure, X - ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies*. 15, 5451–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076>
- Fawzy, S., Osman, A. I., Doran, J., & Rooney, D. W. (2020). Strategies for mitigation of climate change: a review Intergovernmental Panel on Climate Change. *Environmental Chemistry Letters*, 18(6), 2069–2094. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>
- Feng, L., Wang, J., Chen, L., Lu, M., Zheng, Z., Jing, R., & Chen, H. (2015). A Green Strategy to Enhance a Liquid – Liquid Heterogeneous Reaction with a Magnetic Recyclable Pickering Emulsion. *ChemCatChem*, 2, 616–624. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402856>
- Freeman, B., Hao, P., Baker, R., Kniep, J., Chen, E., Ding, J., Zhang, Y., & Rochelle, G. T. (2014). Hybrid membrane-absorption CO<sub>2</sub> capture process. *Energy Procedia*, 63, 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.065>
- Godet-Morand, L., Chamayou, A., & Dodds, J. (2002). Talc grinding in an opposed air jet mill: Start-up, product quality and production rate optimization. *Powder Technology*, 128(2–3), 306–313. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00172-9)

- Gottfried, J. L., Harmon, R. S., De Lucia, F. C., & Miziolek, A. W. (2009). Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, *64*(10), 1009–1019. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.005>
- Gouveia, L. G. T. (2020). *Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades para a captura de CO2*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.
- Guzel Kaya, G., & Deveci, H. (2020). Synergistic effects of silica aerogels/xerogels on properties of polymer composites: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *89*, 13–27. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.05.019>
- Hafidz, A., Fauzi, M., Aishah, N., & Amin, S. (2012). An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(8), 5770–5786. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.022>
- Han, L., Choi, H., Choi, S., & Park, D. (2011). Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica : Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide. *Green Chemistry*, *13*, 1023–1028. <https://doi.org/10.1039/c0gc00612b>
- Han, L., Park, S. W., & Park, D. W. (2009). Silica grafted imidazolium-based ionic liquids: Efficient heterogeneous catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> to a cyclic carbonate. *Energy and Environmental Science*, *2*(12), 1286–1292. <https://doi.org/10.1039/b910763k>
- Hardman-baldwin, A. M., & Mattson, A. E. (2014). Silanediol-Catalyzed Carbon Dioxide Fixation. *ChemSusChem*, *3*, 3275–3278. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402783>
- Hasib-ur-Rahman, M., Sijaj, M., & Larachi, F. (2010). Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture- Development and progress. In *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (Vol. 49, Issue 4, pp. 313–322). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.008>
- IEA. (2014). *IEA-International Energy Agency. Energy Technology Perspectives 2014, Harnessing Electricity's Potential. Disponible em: <<https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2014>>*. Acessado

em: 01/12/2021.

- IEA. (2021). *Global Energy Review 2021*, IEA, Paris. Disponível em <  
<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions>>.  
Acessado em: 01/12/2021.
- IPCC. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xi.
- IPCC. (2014). *IPCC, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- IPCC. (2018). IPCC report Global warming of 1.5°C. *Ipcc - Sr15*, 2(October), 17–20.
- IPCC. (2019). Aquecimento Global de 1,5°C: Sumário para Formuladores de Políticas. *Ipcc - Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas*, 28.
- IPCC. (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Jena, K. K., Panda, A. P., Verma, S., Mani, G. K., Swain, S. K., & Alhassan, S. M. (2019). MWCNTs-ZnO-SiO<sub>2</sub> mesoporous nano-hybrid materials for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.011>
- Jiang, J. L., & Hua, R. (2006). *Efficient DMF - Catalyzed Coupling of Epoxides with CO<sub>2</sub> under Solvent - Free Conditions to Afford Cyclic Carbonates Efficient DMF-Catalyzed Coupling of*. 7911. <https://doi.org/10.1080/00397910600908744>
- Karout, A., & Pierre, A. C. (2007). *Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids*. 353, 2900–2909. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.024>
- Kawanami, H., Sasaki, A., Matsui, K., & Ikushima, Y. (2003). A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid system. *Chemical Communications*, 7, 896–897. <https://doi.org/10.1039/b212823c>



- Kim, M., Choi, S., Kim, D., & Park, D. (2014). Catalytic performance of zinc containing ionic liquids immobilized on silica for the synthesis of cyclic carbonates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3102–3107. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.051>
- Kohrt, C., & Werner, T. (2015). Recyclable Bifunctional Polystyrene and Silica Gel-Supported Organocatalyst for the Coupling of CO<sub>2</sub> with Epoxides. *ChemSusChem*, 8(12), 2031–2034. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500128>
- Kweku, D., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K., Danso, K., Oti-Mensah, E., Quachie, A., & Adormaa, B. (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9. <https://doi.org/10.9734/jsrr/2017/39630>
- Lagarde, F., Srour, H., Berthet, N., Oueslati, N., & Bousquet, B. (2019). Investigating the role of SBA-15 silica on the activity of quaternary ammonium halides in the coupling of epoxide. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 34(November 2018), 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.023>
- Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2011). Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption*, 17(3), 561–571. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9327-5>
- Leng, Y., Lu, D., Zhang, C., Jiang, P., Zhang, W., & Wang, J. (2016). Ionic Polymer Microspheres Bearing a CoIII-Salen Moiety as a Bifunctional Heterogeneous Catalyst for the Efficient Cycloaddition of CO<sub>2</sub> and Epoxides. *Chemistry - A European Journal*, 22(24), 8368–8375. <https://doi.org/10.1002/chem.201600755>
- Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, 112(2), 869–932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
- Lian, S., Song, C., Liu, Q., Duan, E., Ren, H., & Kitamura, Y. (2021). Recent advances in ionic liquids-based hybrid processes for CO<sub>2</sub> capture and utilization. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 99, 281–295. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.034>
- Loganathan, S., & Ghoshal, A. K. (2017). Amine tethered pore-expanded MCM-41: A

- promising adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 308, 827–839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.103>
- Ma, J., Liu, J., Zhang, Z., & Han, B. (2012). The catalytic mechanism of KI and the co-catalytic mechanism of hydroxyl substances for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with propylene oxide. *Green Chemistry*, 14(9), 2410–2420. <https://doi.org/10.1039/c2gc35711a>
- MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C. S., Williams, C. K., Shah, N., & Fennell, P. (2010). An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies. *Energy and Environmental Science*, 3(11), 1645–1669. <https://doi.org/10.1039/c004106h>
- Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A., & Müller, T. E. (2012). Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. *Energy and Environmental Science*, 5(6), 7281–7305. <https://doi.org/10.1039/c2ee03403d>
- Mart, C., Fiorani, G., & Kleij, A. W. (2015). *Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates*. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>
- Martin, F., Aymonier, C., Einloft, S., Carême, C., Poirier, M., Claverie, M., Prado, M. A., Dias, G., Quilfen, C., Aubert, G., Micoud, P., Le Roux, C., Salvi, S., Dumas, A., & Féry-Forgues, S. (2019). A review of Ni and Co incorporation during talc synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and natural Ni- and Co-rich ore. *Journal of Geochemical Exploration*, 200(February), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.002>
- Meléndez, J., North, M., & Pasquale, R. (2007). *Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric Pressure Carbon Dioxide Using Exceptionally Active Aluminium (salen) Complexes as Catalysts*. 3323–3326. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700521>
- Meng, L. Y., & Park, S. J. (2012). Effect of exfoliation temperature on carbon dioxide capture of graphene nanoplates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.025>
- Meylan, F. D., Moreau, V., & Erkman, S. (2015). CO<sub>2</sub> utilization in the perspective of industrial ecology, an overview. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 12, 101–108.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.05.003>

Mustafa, J., Mourad, A. A. H. I., Al-Marzouqi, A. H., & El-Naas, M. H. (2020). Simultaneous treatment of reject brine and capture of carbon dioxide: A comprehensive review. *Desalination*, 483(August 2019), 114386. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114386>

Nazriati, N., Setyawan, H., Affandi, S., Yuwana, M., & Winardi, S. (2014). Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 400, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.027>

Nelsonz, J., Fan, W., Appaturi, J. N., & Adam, F. (2013). A facile and efficient synthesis of styrene carbonate via cycloaddition of CO<sub>2</sub> to styrene oxide over ordered meso ... catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–159. <https://doi.org/10.1039/C0GC00612B>

NOAA. (2020). –*National Oceanic & Atmospheric Administration, Annual Greenhouse Gas Index (AGGI) disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html>>, acessado em 20/04/2020.*

Nwaoha, C., Supap, T., Idem, R., Saiwan, C., Tontiwachwuthikul, P., AL-Marri, M. J., & Benamor, A. (2017). Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture technologies. *Petroleum*, 3(1), 10–36. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>

Olajire, A. A. (2018). Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and conversion for sustainable energy future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92(March), 570–607. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.073>

Oliver, J., & Peters, J. (2020). TRENDS IN GLOBAL CO<sub>2</sub> AND TOTAL GREENHOUSE GAS 2020 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 5(December), 85.

ONU. (2019). *ONU-Organização das Nações Unidas. Rapport 2019 sur l' écart entre les besoins et les perspectives en matière de réduction des émissions Disponible em : <[https://www.unep.org/interactive/emissions-gap-report/2019/report\\_fr.php](https://www.unep.org/interactive/emissions-gap-report/2019/report_fr.php)>. Acessado em: 25/04/2020.*

ONU. (2020). -*Organização das Nações Unidas. Meio Ambiente. disponível em:*

<<https://brasil.un.org/pt-br/91223-onu-e-o-meio-ambiente> >, acessado em 25/04/2020.

- Orosco, R. P., Ruiz, M. D. C., Barbosa, L. I., & González, J. A. (2011). Purification of talcs by chlorination and leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 101(1–4), 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.006>
- Park, Y., Lin, K. Y. A., Park, A. H. A., & Petit, C. (2015). Recent advances in anhydrous solvents for CO<sub>2</sub> capture: Ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials. *Frontiers in Energy Research*, 3(OCT), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00042>
- Pastore, H. O. (2018). A estrutura dos silicatos. *Revista Chemkeys*, 10, 1–20. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i10.9651>
- Peng, J., & Deng, Y. (2001). Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New Journal of Chemistry*, 25(4), 639–641. <https://doi.org/10.1039/b008923k>
- Pérez-Maqueda, L. A., Duran, A., & Pérez-Rodríguez, J. L. (2005). Preparation of submicron talc particles by sonication. *Applied Clay Science*, 28(1-4 SPEC. ISS.), 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.012>
- Polesso, B., Bernard, F., Ferrari, H. Z., Duarte, E. A., Vecchia, F. D., & Einloft, S. (2019). Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation process. *Heliyon*, 5(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02183>
- Polesso, B., Duczinski, R., Bernard, F. L., Ferrari, H. Z., Vecchia, F. D., Maria, S., & Einloft, S. (2019). Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and Alumina Supports for CO<sub>2</sub> Capture. *Materials Research*, 22, 1–10.
- Qiao, K., Ono, F., Bao, Q., Tomida, D., & Yokoyama, C. (2009). Efficient synthesis of styrene carbonate from CO<sub>2</sub> and styrene oxide using zinc catalysts immobilized on soluble imidazolium-styrene copolymers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 303(1–2), 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.025>
- Ramin, M., Vegten, N. Van, Grunwaldt, J., & Baiker, A. (2006). Simple preparation routes towards novel Zn-based catalysts for the solventless synthesis of propylene carbonate using dense carbon dioxide. 258, 165–171.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.041>

- Ren, Y., Ding, R., Yue, H., Tang, S., Liu, C., Zhao, J., Lin, W., & Liang, B. (2017). Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 198, 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.044>
- Rodrigues, D. (2018). *Poli (Líquidos Iônicos) Celulósicos Aplicados Como Catalisadores Heterogêneos para Transformação Química do CO<sub>2</sub> Em Carbonatos Cíclicos*. 2018. 72p. Escola Politécnica. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.
- Rodrigues, D., Hunter, L. G., Bernard, F. L., Rojas, M. F., Dalla Vecchia, F., & Einloft, S. (2019). Harnessing CO<sub>2</sub> into Carbonates Using Heterogeneous Waste Derivative Cellulose-Based Poly(ionic liquids) as Catalysts. *Catalysis Letters*, 149(3), 733–743. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2637-4>
- Rojas, M. F., Bernard, F. L., Aquino, A., Borges, J., Vecchia, F. D., Menezes, S., Ligabue, R., & Einloft, S. (2014). Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>
- Roshan, K. R., Jose, T., Kathalikkattil, A. C., Kim, D. W., Kim, B., & Park, D. W. (2013). Microwave synthesized quaternized celluloses for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Applied Catalysis A: General*, 467, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.007>
- Roshan, K. R., Mathai, G., Kim, J., Tharun, J., Park, G. A., & Park, D. W. (2012). A biopolymer mediated efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *Green Chemistry*, 14(10), 2933–2940. <https://doi.org/10.1039/c2gc35942a>
- Ruckart, K. N., O'Brien, R. A., Woodard, S. M., West, K. N., & Glover, T. G. (2015). Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20681–20697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04646>
- Saptal, V. B., Sasaki, T., Harada, K., Nishio-Hamane, D., & Bhanage, B. M. (2016). Hybrid Amine-Functionalized Graphene Oxide as a Robust Bifunctional Catalyst

- for Atmospheric Pressure Fixation of Carbon Dioxide using Cyclic Carbonates. *ChemSusChem*, 9(6), 644–650. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501438>
- Scott, V., Haszeldine, R. S., Tett, S. F. B., & Oschlies, A. (2015). Fossil fuels in a trillion tonne world. *Nature Climate Change*, 5(5), 419–423. <https://doi.org/10.1038/nclimate2578>
- Shi, T. Y., Wang, J. Q., Sun, J., Wang, M. H., Cheng, W. G., & Zhang, S. J. (2013). Efficient fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids). *RSC Advances*, 3(11), 3726–3732. <https://doi.org/10.1039/c3ra21872d>
- Shi, Z., Su, Q., Ying, T., Tan, X., Deng, L., Dong, L., & Cheng, W. (2020). Ionic liquids with multiple active sites supported by SBA-15 for catalyzing conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 39(March), 101162. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101162>
- Singh, B., Strømman, A. H., & Hertwich, E. G. (2011). Comparative life cycle environmental assessment of CCS technologies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 911–921. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.012>
- Song, C. F., Kitamura, Y., Li, S. H., & Ogasawara, K. (2012). Design of a cryogenic CO<sub>2</sub> capture system based on Stirling coolers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.01.004>
- Song, C., Liu, Q., Ji, N., Deng, S., Zhao, J., Li, Y., & Kitamura, Y. (2017). Reducing the energy consumption of membrane-cryogenic hybrid CO<sub>2</sub> capture by process optimization. *Energy*, 124, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.054>
- Styring, P., Jansen, D., de Coninck, H., Reith, H., & Armstrong, K. (2011). Carbon Capture and Utilisation in the green economy. In *Centre for Low Carbon Futures*.
- Sun, J., Fujita, S. I., Zhao, F., & Arai, M. (2004). Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. *Green Chemistry*, 6(12), 613–616. <https://doi.org/10.1039/b413229g>
- Sun, Y., Huang, H., Vardhan, H., Aguila, B., Zhong, C., Perman, J. A., Al-Enizi, A. M., Nafady, A., & Ma, S. (2018). Facile Approach to Graft Ionic Liquid into MOF for

- Improving the Efficiency of CO<sub>2</sub> Chemical Fixation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(32), 27124–27130. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08914>
- Takahashi, T., Watahiki, T., Kitazume, S., Yasuda, H., & Sakakura, T. (2006). Synergistic hybrid catalyst for cyclic carbonate synthesis: Remarkable acceleration caused by immobilization of homogeneous catalyst on silica. *Chemical Communications*, 15, 1664–1666. <https://doi.org/10.1039/b517140g>
- Tan, Y., Nookuea, W., Li, H., Thorin, E., & Yan, J. (2016). Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. *Energy Conversion and Management*, 118, 204–222. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.079>
- Tapia, J. F. D., Lee, J. Y., Ooi, R. E. H., Foo, D. C. Y., & Tan, R. R. (2018). A review of optimization and decision-making models for the planning of CO<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems. *Sustainable Production and Consumption*, 13(November), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>
- Timperley, B. J. (2021). HOW TO FIX THE BROKEN. *Nature*, 598, 400–402. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/d41586-021-02846-3>
- Trenberth, K. E. (2018). Climate change caused by human activities is happening and it already has major consequences. *Journal of Energy and Natural Resources Law*, 36(4), 463–481. <https://doi.org/10.1080/02646811.2018.1450895>
- Udayakumar, S., Lee, M. K., Shim, H. L., Park, S. W., & Park, D. W. (2009). Imidazolium derivatives functionalized MCM-41 for catalytic conversion of carbon dioxide to cyclic carbonate. *Catalysis Communications*, 10(5), 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.017>
- Udayakumar, S., Raman, V., Shim, H. L., & Park, D. W. (2009). Cycloaddition of carbon dioxide for commercially-imperative cyclic carbonates using ionic liquid-functionalized porous amorphous silica. *Applied Catalysis A: General*, 368(1–2), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.015>
- Varotsos, C. A., & Efstathiou, M. N. (2019). Has global warming already arrived? *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 182(September 2018), 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2018.10.020>
- Vidinha, P., Augusto, V., Almeida, M., Fonseca, I., Fidalgo, A., Ilharco, L., Joaquim, J. M., & Barreiros, S. (2006). Sol-gel encapsulation: An efficient and versatile

- immobilization technique for cutinase in non-aqueous media. *Journal of Biotechnology*, 121(1), 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.06.018>
- Wang, J. Q., Yue, X. D., Cai, F., & He, L. N. (2007). Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions. *Catalysis Communications*, 8(2), 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.049>
- Wang, Juangang, Wu, J., & Tang, N. (2007). *Synthesis , characterization of a new bicobalt complex [ Co 2 L 2 ( C 2 H 5 OH ) 2 Cl 2 ] and application in cyclic carbonate synthesis.* 10, 1493–1495. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.09.022>
- Wang, Junya, Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., O'Hare, D., & Zhong, Z. (2014). Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends. *Energy and Environmental Science*, 7(11), 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/c4ee01647e>
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., & Ramshaw, C. (2011). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609–1624. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>
- Wang, Xia, Chen, L., & Guo, Q. (2015). Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 260, 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>
- Wang, Xiaochen, Zhou, Y., Guo, Z., Chen, G., Li, J., Shi, Y., Liu, Y., & Wang, J. (2015). Heterogeneous conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates at ambient pressure catalyzed by ionothermal-derived meso-macroporous hierarchical poly(ionic liquid)s. *Chemical Science*, 6(12), 6916–6924. <https://doi.org/10.1039/c5sc02050f>
- Wang, Yongqiang, Wang, G., Wang, H., Cai, W., & Zhang, L. (2008). One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres. *Chemical Communications*, 2(48), 6555–6557. <https://doi.org/10.1039/b816751f>
- Wang, Yuan, Zhao, L., Otto, A., Robinius, M., & Stolten, D. (2017). A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia*, 114(November 2016), 650–665.



<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>

- Xu, Y., Liu, Y., Huang, Z., Fang, M., Hu, X., Yin, L., & Huang, J. (2013). Synchronistic preparation of fibre-like SiC and cubic-ZrO<sub>2</sub>/SiC composite from zircon via carbothermal reduction process. *Materials Research Bulletin*, 48(1), 7–11. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.058>
- Yamaguchi, K., Ebitani, K., & Yoshida, T. (1999). *Mg - Al Mixed Oxides as Highly Active Acid - Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides*. 4526–4527. <https://doi.org/10.1021/ja9902165>
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). *Progress in carbon dioxide separation and capture : A review*. 20, 14–27.
- Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., & Fujihara, H. (1997). *Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry*. 2(2 ml), 1129–1130.
- Yao, J., Sheng, M., Bai, S., Su, H., Shang, H., Deng, H., & Sun, J. (2021). Ionic Liquids Grafted Mesoporous Silica for Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> to Cyclic Carbonate: Morphology Effect. *Catalysis Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03667-9>
- Yaumi, A. L., Bakar, M. Z. A., & Hameed, B. H. (2017). Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture. *Energy*, 124, 461–480. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.053>
- Younas, M., Rezakazemi, M., Daud, M., Wazir, M. B., Ahmad, S., Ullah, N., Inamuddin, & Ramakrishna, S. (2020). Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 80, 100849. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100849>
- Yue, S., Wang, P., & Hao, X. (2019). Synthesis of cyclic carbonate from CO<sub>2</sub> and epoxide using bifunctional imidazolium ionic liquid under mild conditions. *Fuel*, 251(April), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.039>
- Zhang, P., & Zhiani, R. (2020). Synthesis of Ionic Liquids as Novel Nanocatalysts for Fixation of Carbon Dioxide with Epoxides by Using a Carbon Dioxide Balloon. *Catalysis Letters*, 150(8), 2254–2266. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03135->

w

- Zhang, S., Chen, Y., Li, F., Lu, X., Dai, W., & Mori, R. (2006). Fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ionic liquids. *Catalysis Today*, 115(1–4), 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.021>
- Zhang, X., Geng, W., Yue, C., Wu, W., & Xiao, L. (2016). Multilayered supported ionic liquids bearing a carboxyl group : Highly efficient catalysts for chemical fixation of carbon dioxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2565–2572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.001>
- Zhou, Y., Liu, J., Xiao, M., Meng, Y., & Sun, L. (2016). Designing Supported Ionic Liquids (ILs) within Inorganic Nanosheets for CO<sub>2</sub> Capture Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(8), 5547–5555. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11249>
- Zhu, Jiamei, He, B., Huang, J., Li, C., & Ren, T. (2018a). Effect of immobilization methods and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260(October 2017), 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>
- Zhu, Jiamei, He, B., Huang, J., Li, C., & Ren, T. (2018b). Effect of immobilization methods and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260(July 2017), 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>
- Zhu, Jiamei, Xin, F., Huang, J., Dong, X., & Liu, H. (2014). Adsorption and diffusivity of CO<sub>2</sub> in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chemical Engineering Journal*, 246, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.057>
- Zhu, Jianjun, Xie, J., Lü, X., & Jiang, D. (2009). Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1–3), 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.016>

## APÊNDICE A

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

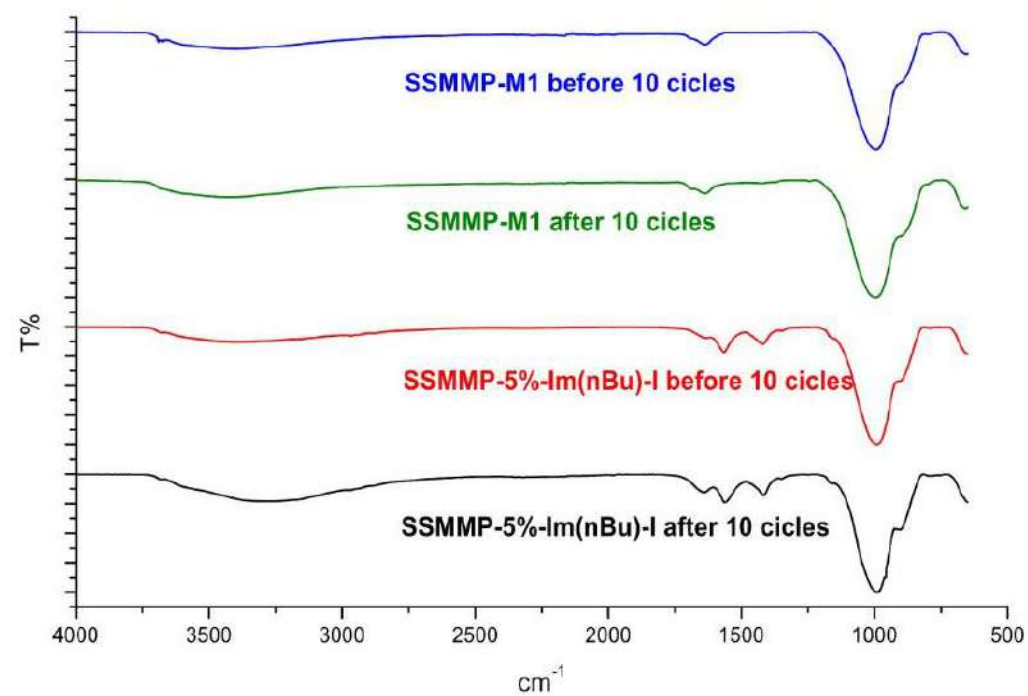


Figure S1 - Pristine and IL functionalized SSMMP Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis before and after the 10  $\text{CO}_2$  sorption/desorption cycles.

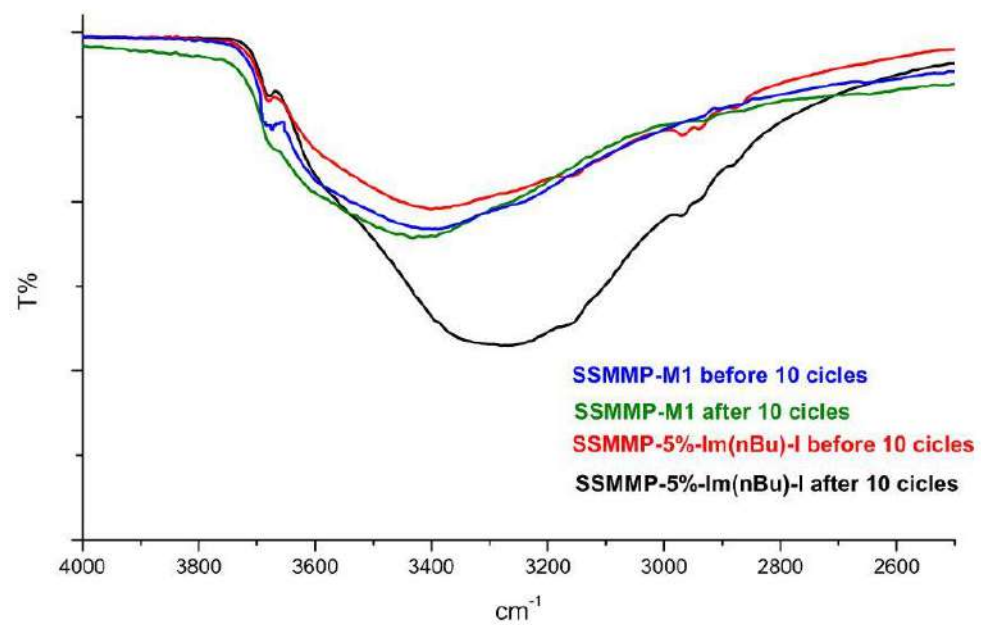


Figure S2 - Pristine and IL functionalized SSMMP Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis before and after the 10 CO<sub>2</sub> sorption/desorption cycles

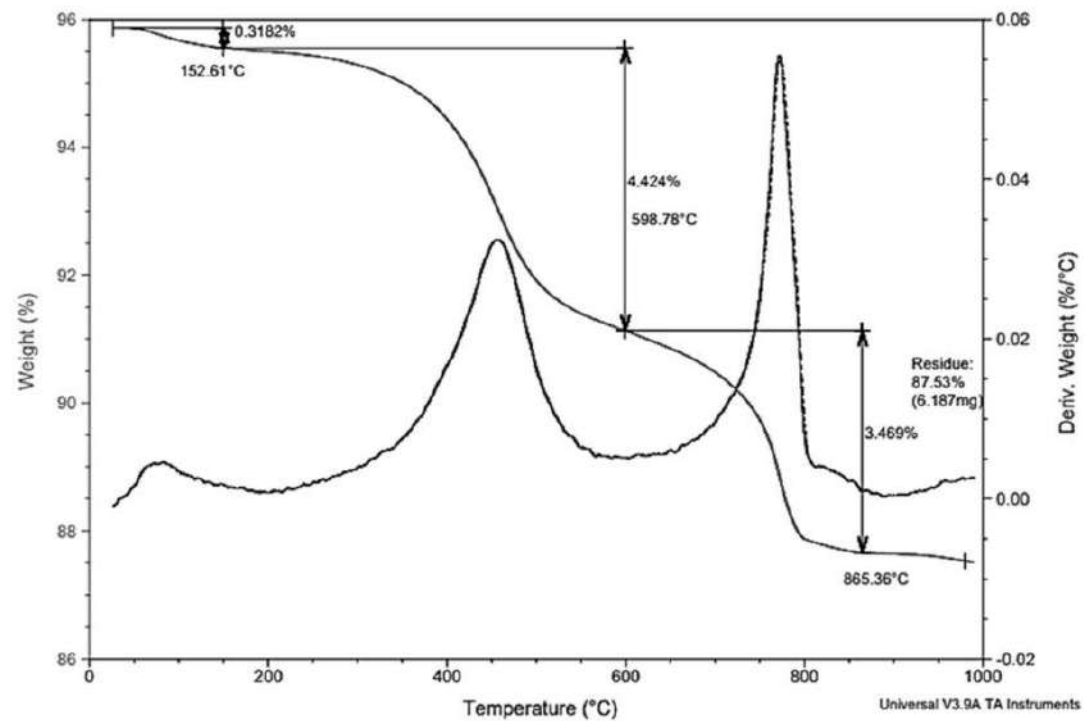


Figure S3- Thermogravimetric analysis of the sample ST-M2

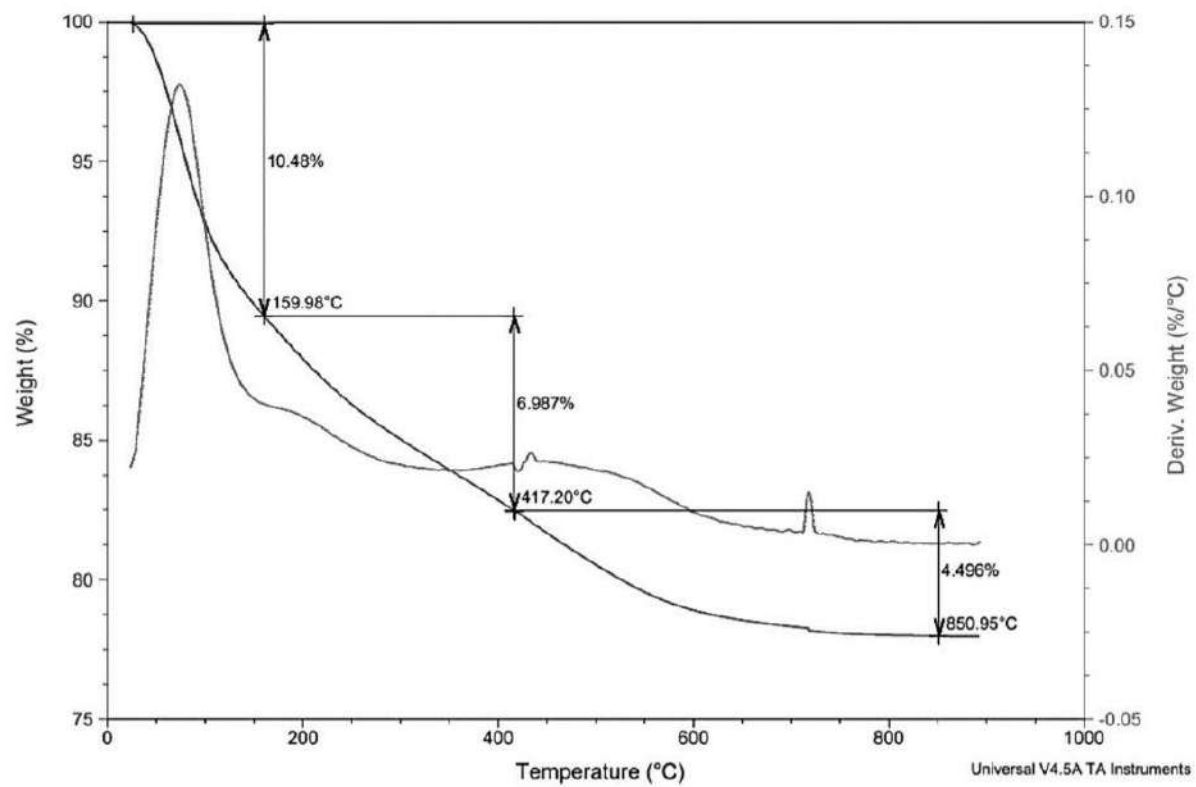


Figure S4 - Thermogravimetric analysis of the sample SSMMP-M2

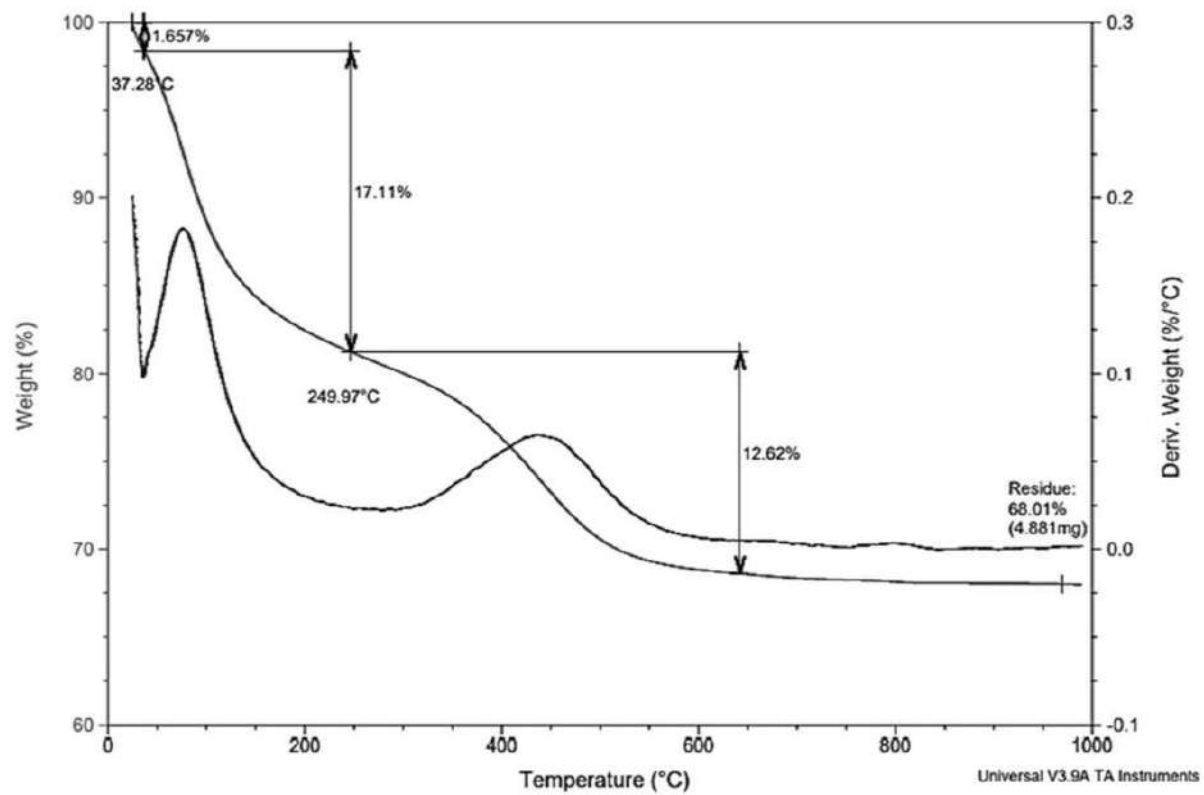


Figure S5 - Thermogravimetric analysis of the sample SSMMP-5%-Im(nBu)-I

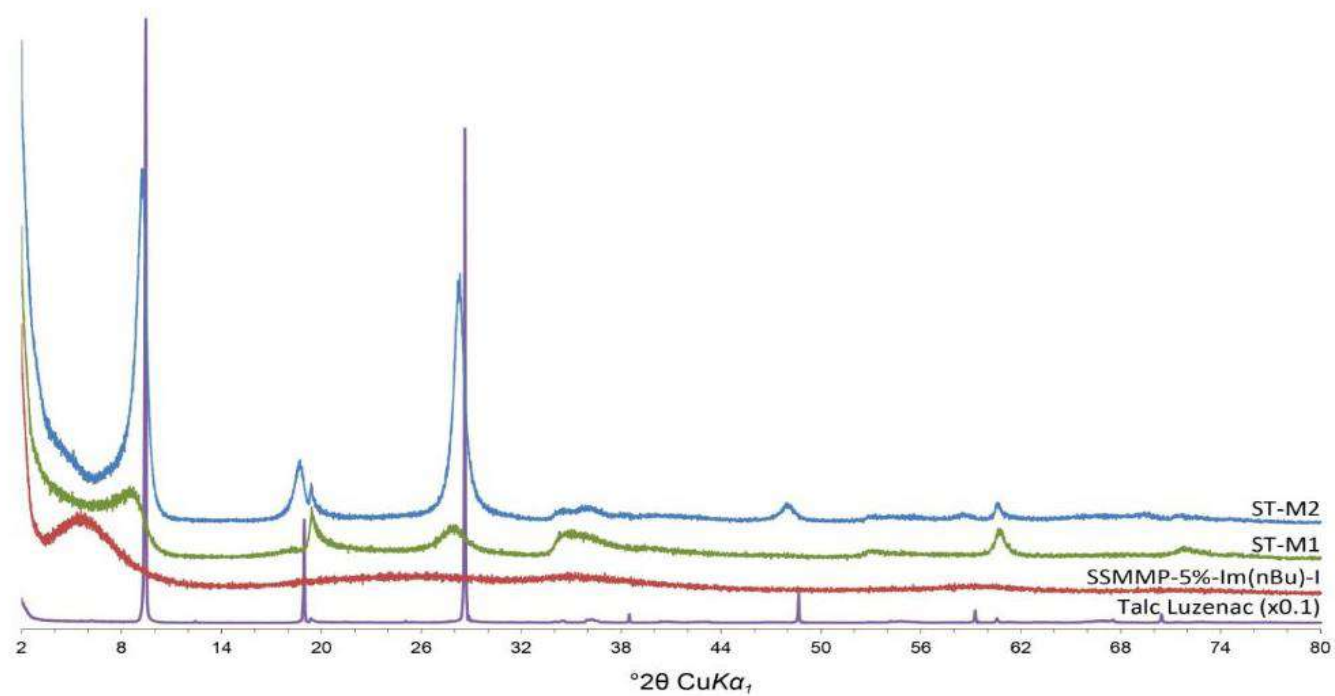
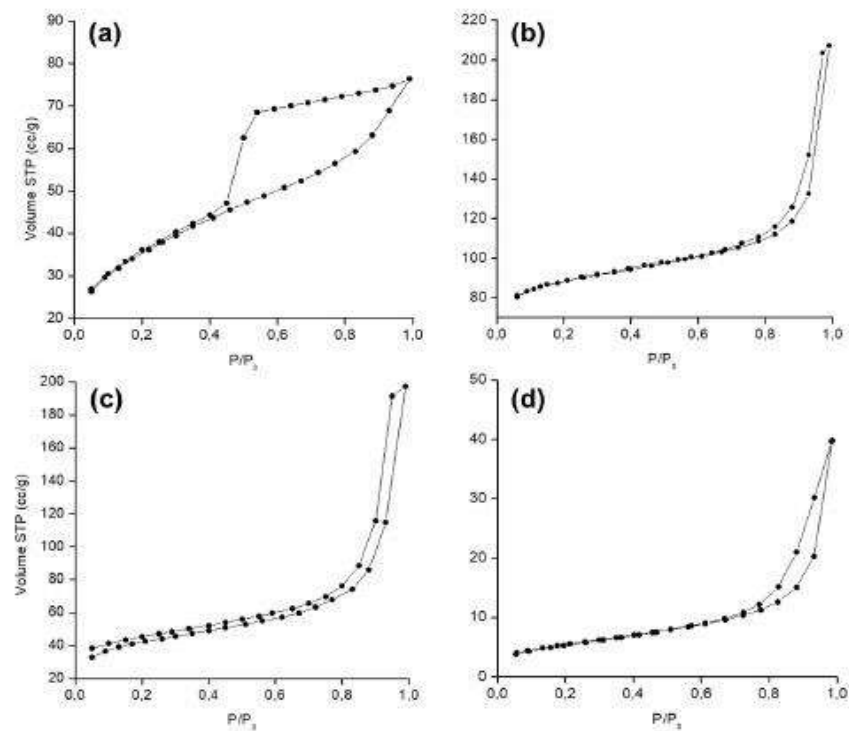


Figura S6 -XRD powder patterns of the samples ST-M2, ST-M1, SSMMP-5%-Im(nBu)-I and Talc Luzenac (intensity x0.1).

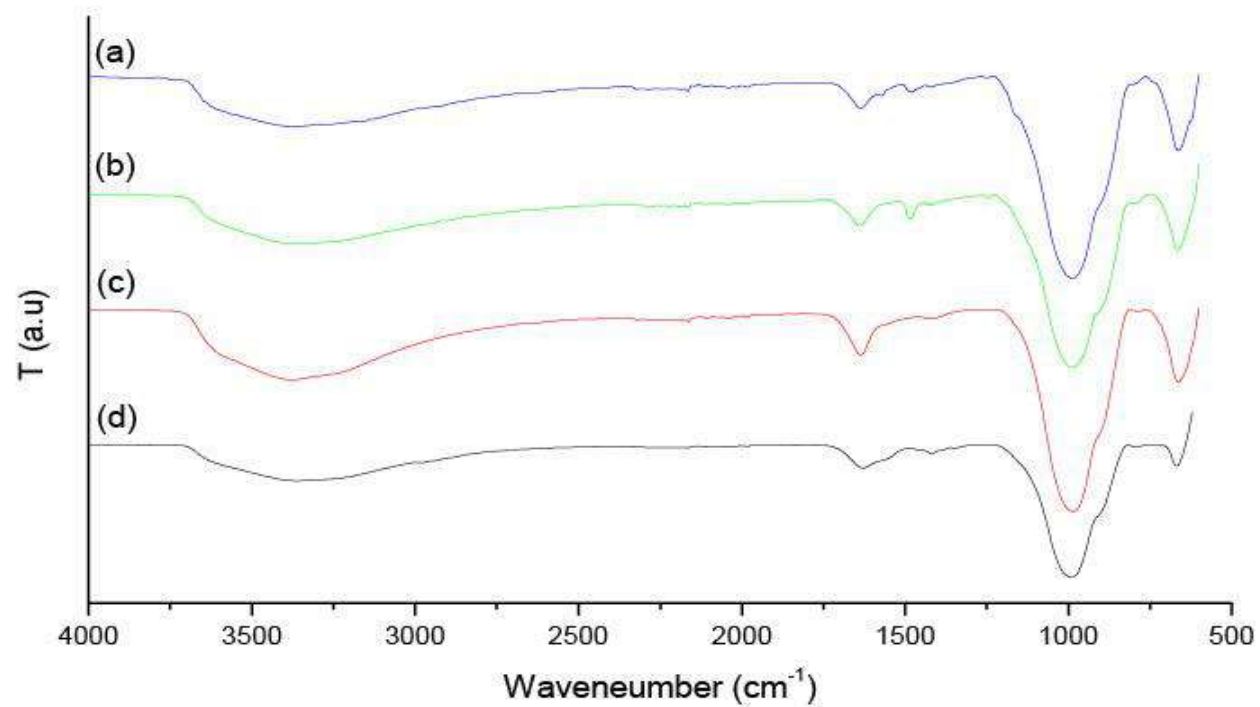


## APÊNDICE B

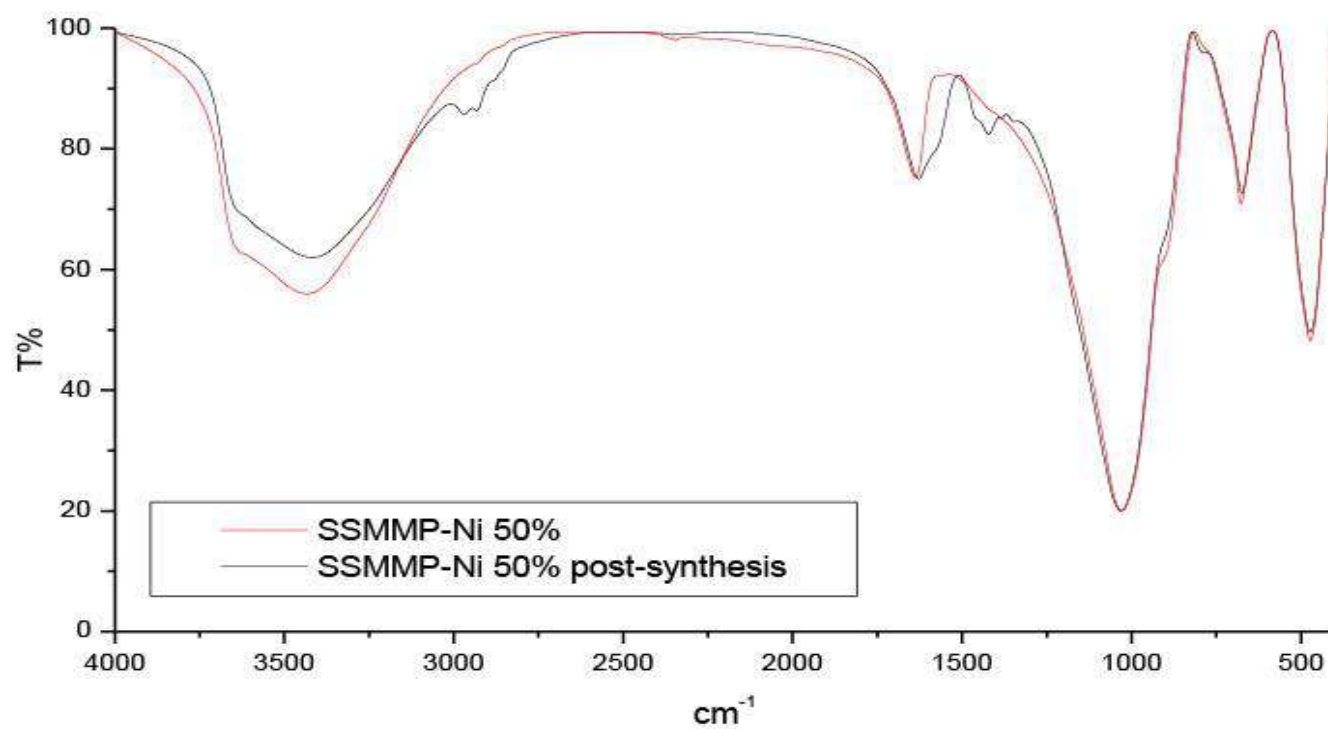
## SUPPLEMENTARY MATERIAL



**Figure S1-** Samples N<sub>2</sub> sorption/desorption isotherms (a) ST-Ni 50%, (b) SSMMP-Ni 50%, (c) SSMMP-Ni 50%-AMO Br and (d) SSMMP-Ni 50%-AMO Cl



**Figure S2-** FTIR of samples (a) SSMMP-Ni 50%-IMI Br, (b) SSMMP-Ni 50%-AMO Br, (c) SSMMP-Ni 50% after 10 cycles of sorption/desorption and (d) SSMMP-Ni 50%-R after 10 cycles of sorption/desorption and use as a heterogeneous catalyst.



**Figure S3-** FTIR of SSMMP-Ni 50% before and after its use in 10 consecutive cycles as a catalyst in the synthesis of propylene carbonate.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo  
Porto Alegre – RS – Brasil  
Fone: (51) 3320-3513  
E-mail: [propesq@pucrs.br](mailto:propesq@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)