

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

EVANDRO AUGUSTO DO CANTO DUARTE

**CAPTURE DE CO₂ USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS IMOBILIZADOS EM
SÍLICA COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E NÃO MAGNÉTICAS**

Porto Alegre
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**CAPTURE DE CO₂ USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS
IMOBILIZADOS EM SÍLICA COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
NÃO MAGNÉTICAS**

EVANDRO AUGUSTO DO CANTO DUARTE

BACHAREL EM QUÍMICA

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

Porto Alegre

Março, 2023



CAPTURE DE CO₂ USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS IMOBILIZADOS EM SÍLICA COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E NÃO MAGNÉTICAS

EVANDRO AUGUSTO DO CANTO DUARTE

BACHAREL EM QUÍMICA

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

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

Porto Alegre

Março, 2023

Ficha Catalográfica

D812c Duarte, Evandro Augusto do Canto

Captura de CO₂ usando líquidos iônicos dicatiônicos immobilizados em sílica com propriedades magnéticas e não magnéticas / Evandro Augusto do Canto Duarte. – 2023.

110.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

1. Líquido Iônico Dicatiônico. 2. Imobilização em suporte mesoporoso. 3. Captura de CO₂. 4. Seletividade CO₂/N₂. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Título.



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

**Captura de CO₂ usando líquidos iônicos dicatiônicos
imobilizados em sílica com propriedades magnéticas e não
magnéticas**

CANDIDATO: EVANDRO AUGUSTO DO CANTO DUARTE

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

Sandra Oliveira Einloft

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

Annelise Kopp Alves

**DRA. ANNELISE KOPP ALVES - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS -
UFRGS**

Eleani Maria da Costa

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

“Nada é fácil. Tudo é possível.
Comece pequeno e sonhe
grande.”

(Flávio Augusto da Silva)

DEDICATÓRIA

Dedico a dissertação de mestrado a todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente no desenvolvimento desse projeto ao longo desses 2 anos.

AGRADECIMENTOS

Durante esse período do mestrado, iniciado em meio a pandemia de COVID-19. Com muito estudo, esforço e empenho, gostaria de agradecer a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), por toda dedicação em conceder a melhor estrutura possível, a o programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), pela ótima organização e funcionamento.

A CAPES, no qual o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos meus colegas nas cadeiras realizadas durante o mestrado, pela colaboração para o acúmulo e trocas de conhecimento. A todos os membros do Grupo de Desenvolvimento de Materiais e Tecnologias Limpas, Bárbara Burlini Polesso, Daniela Maffi Rodrigues, Guilherme Dias, Henrique Zucchetti Ferrari, Ingrid Selbach Pinto, Rafael Borges Duczinski e aos bolsistas de iniciação científica João Vitor Freitas e Gonzaga e Vitor Cattani Forneck, pela ajuda, ensinamentos, incentivo e amizade formada.

Em especial também, a Profa. Dra. Franciele Longaray Bernard, ao Dr. Leonardo Moreira dos Santos, aos ensinamentos e conselhos, desde o início da graduação e a Profa. Dra. Sandra Einlot, minha orientadora pela confiança, atenção, incentivo e carinho nessa jornada.

A meus amigos de fora da PUCRS, pelos momentos de descontração, por sempre estarem ao meu lado, me apoiando e torcendo por mim.

A minha namorada, Priscila Vianna Marques, pelo incentivo, suporte, companheirismo, amor e carinho.

A meus familiares, em especial a minha mãe, Marine do Canto Duarte, que sempre acreditou e encorajou a busca por esse objetivo, que vem se concretizando.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	14
RESUMO.....	18
ABSTRACT.....	20
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Emissões.....	23
3.2. Tecnologias de Captura.....	27
3.3. Líquidos Iônicos.....	33
3.3.1. Líquido Iônico Dicatiônico	38
3.3.2. Ligante Polietilenoglicol.....	40
3.3.3. Líquido Iônico Magnético	42
3.4. Suporte mesoporoso	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS.....	48
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Histórico de mudança da temperatura global.....	20
Figura 3.1. Emissões globais de gases de efeito estufa em 2018.....	23
Figura 3.2. Trajetória ascendente do dióxido de carbono na atmosfera medida no Observatório de Linha de Base Atmosférica de Mauna Loa pela NOAA e pela Scripps Institution of Oceanography.....	24
Figura 3.3. (a) tecnologia de captura de CO ₂ pré-combustão, (b) tecnologia de captura de CO ₂ oxi-combustão, (c) tecnologia de captura de CO ₂ pós-combustão	28
Figura 3.4. Fluxograma convencional em captura de CO ₂ à base de soluções aquosas de amina.....	30
Figura 3.5. a) Combustão em loop químico e b) Diagrama de Processo DAC.....	32
Figura 3.6. Alguns a) cátions e b) ânions utilizados para formar os LI mais comuns.	33
Figura 3.7. Propriedades e aplicações dos LI	35
Figura 3.8. Comparação entre um sal inorgânico típico (a) cloreto de sódio e um (b) líquido iônico típico.....	36
Figura 3.9. Líquidos iônicos moncatiônicos e dicatiônicos funcionalizados com polietilenoglicol e ânion tosilato	38
Figura 3.10. Comparação das seletividades de líquidos iônicos moncatiônicos, em cinza claro (1a, 1b e 1c) e dicatiônicos, em cinza escuro (2a, 2b e 2c) para (a) o sistema CO ₂ /N ₂ e (b) o sistema CO ₂ /CH ₄	39
Figura 3.11. Estrutura química do LI ([DBU-PEG] [NTf ₂]) ₂	40
Figura 3.12. Medidas de suscetibilidade magnética dos LIMs em função do campo magnético aplicado a 300 K	42
Figura 3.13. Razão de permeabilidade ao CO ₂ (P _(B) / P ₍₀₎) em diferentes intensidades de campo magnético	42
Figura 3.14. Desenho esquemático da unidade estrutural de SBA-15.....	45

Figura 3.15. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do SBA-15	46
Figura 3.16. Desenho esquemático da unidade estrutural de KIT-6	47
Figura 3.17. Estruturas do mesoporoso MCM-41	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Viscosidade LIMs em diferentes intensidades de campo magnético de 0 a 2 T (tesla).....	43
---	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Tecnologias e métodos que são utilizados regularmente em separação de CO ₂ , nas tecnologias de captura de pós-combustão.....	31
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ppm	Partes Por Milhão
nm	Nanômetro
NOAA	Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (do inglês, National Oceanic and Atmospheric Administration)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, Intergovernmental Panel on Climate Change)
ONU	Organização das Nações Unidas
COP 21	21ª Conferência das Partes
COP 26	26ª Conferência das Partes
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ODM	Objetivos de Desenvolvimento do Milênio
LI	Líquidos Iônicos (do Inglês, Ionic Liquid)
LID	Líquidos Iônicos Dicatiônicos (do inglês, Dicationic Ionic Liquid)
LIMo	Líquidos Iônicos Monocatiônicos
LIM	Líquido Iônico Magnético (do inglês, Magnetic Dicationic Ionic Liquid)
LIDM	Líquido Iônico Dicatiônico Magnético (do inglês, Magnetic Dicationic Ionic Liquid)
GEE	Gases de Efeito Estufa
NOAA	Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (do inglês, National Oceanic and Atmospheric Administration)
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês, Carbon capture and storage)
CCU	Captura e utilização de carbono (do inglês, Carbon capture and utilization)

IGCC	Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (do inglês, Integrated gasification combined cycle)
MEA	Monoetanolamina
MeO _y	Óxido metálico rico em oxigênio
MeO _{y-1}	Óxido metálico pobre em oxigênio
DAC	Captura Direta do Ar (do inglês, Direct Capture of Air)
(NTf ₂)	(trifluorometilsulfonil) imida
(TfO)	Trifluorometilsulfato
(N(CN) ₂)	Dicianamida
(BF ₄)	Tetrafluoroborato
(PF ₆)	Hexafluorofosfato
[NO ₃]	Nitrato
[Cl]	Cloreto
[Br]	Brometo
[I]	Iodeto
[ClO ₄]	Perclorato
[HCOO]	Formiato
[CH ₃ COO]	Acetato
[DCA]	Dicinamida
[BF ₄]	Tetrafluoroborato
LITA	Líquido Iônico a Temperatura Ambiente (do inglês, Room Temperature Ionic Liquid)

LIC	Líquidos Iônicos Congelados (do inglês, Frozen Ionic Liquids)
LIET	Líquidos Iônicos Específicos da Tarefa (do Inglês, Task-Specific Ionic Liquids)
[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato de Etilamônio
[C ₁₆ MIM][NTf ₂]	1-Hexadecil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[C ₈ mim]	1-Metil-3-octilimidazólio
[C ₆ mim]	1-Hexil-3-metilimidazólio
[C ₅ mim]	1-Pentil-3-metilimidazólio
[C ₄ mim]	1-Butil-3-metilimidazólio
[C ₂ mim]	1-Etil-3-metilimidazólio
[DBU-PEG] [NTf ₂]	8,8'-(3,6-dioxaoctane-1,8-diyl) bis (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-8-ium)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
PEG	Polietilenoglicol
(HPLC-DAD)	Cromatografia Líquida de Alta Performance com Detecção de Arranjo de Diodos (do inglês, high-performanceliquid chromatography with diode array detectio)
(DLLME)	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, dispersive liquid-liquid microextraction)
FeCl ₄	Tetracloroferrato (III)
Bmim FeCl ₄	1-Butil-3-metilimidazólio Tetracloroferrato (III)
T	Tesla
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica

KIT	Korea Advanced Institute of Science and Technology
MSU	Michigan State University
RMN	Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear
¹ H RMN	Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear de próton
¹³ C RMN	Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
UATR-FTIR	Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada de Fourier com Acessório de Refletância Total Atenuada Universal (do inglês, Fourier Transform infraed spectroscopy with Attenuated Total Reflectance Accessory)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, Temperature Gravimetric Analyze)
EDS	Espectrometria de Dispersão de Energia (do inglês, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
FESEM	Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (do inglês, Field Emission Scanning Electron Microscopy)
BET	Brunauer-Emmett-Taller
BJT	Barrett-Joyner-Halen

RESUMO

DUARTE, Evandro. **LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICO E LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICO MAGNÉTICO, QUIMICAMENTE IMOBILIZADOS EM SUPORTE DE SÍLICA, PARA CAPTURA DE CO₂**. Porto Alegre. 2022. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os gases responsáveis pelo efeito estufa têm se tornado um grande problema ambiental, especialmente pelas emissões antropogênicas, com a queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás. O CO₂, se destaca como um gás de forte impacto ambiental, devido às grandes emissões geradas desde o início da era industrial. Visando mitigar o CO₂, uma série de tecnologias vem sendo desenvolvidas e aplicadas industrialmente. Atualmente, a que mais tem se destacado no sistema de captura é a pós-combustão, utilizando soluções aquosas de aminas. Entretanto, essas tem apresentado uma série de problemas como a alta demanda de água, corrosividade em equipamentos, degradação química e alto consumo de energia para regeneração, gerando um custo elevado. Os líquidos iônicos (LI) imobilizados em suportes sólidos mesoporosos têm surgido como uma alternativa interessante para solucionar tais problemas, visto que os LIs têm pressão de vapor insignificante, não apresentam corrosividade, possuem alta estabilidade térmica, menor necessidade de energia para regeneração e boa seletividade para CO₂. Os suportes mesoporosos de sílica apresentam aplicabilidade catalíticas e adsorptivas, com poros bem definidos, alta área superficial e estabilidade térmica, além da combinação reduzir desvantagens dos líquidos iônicos como viscosidade e limitação de transferência de massa. Os líquidos iônicos dicatiônicos (LIDs), têm demonstrado uma capacidade maior de seletividade para captura de CO₂ do que os líquidos convencionais, sendo uma possibilidade de potencializar a funcionalidade dos materiais. Assim como os líquidos iônicos magnéticos (LIM), que são uma nova geração que tem demonstrado a possibilidade de um aumento na seletividade de captura do gás. Neste trabalho, foram realizadas imobilização de 3 LIDs, com base no cátion imidazólico e ligante polietilenoglicol com diferentes ânions em um suporte mesoporoso de sílica comercial, SBA-15. Estes obtiveram seletividade de até ~3,8 vezes maior que o suporte puro para misturas CO₂/N₂, de 3,22 (±0,45) para 12,27 (±0,72), com o suporte SBA@DIL_FeCl₄. A capacidade de captura de CO₂ em baixas

pressões e temperatura (1bar e 25°C) foi similar para SBA-15 pura [58,61 ($\pm 0,93$) mg CO₂/g] e SBA@DIL_FeCl₄ [57,31 ($\pm 0,02$) mg CO₂/g]. A estabilidade na capacidade de sorção e o incremento na seletividade indicam os LIDs como excelentes candidatos para a captura de CO₂.

Palavras-Chaves: Captura de CO₂, Suportes Sólidos Mesoporosos, Líquidos Iônicos, Líquidos Iônicos Dicatônicos.

ABSTRACT

Duarte, Evandro. **DICATIONIC IONIC LIQUIDS AND MAGNETIC DICATIONIC IONIC LIQUIDS CHEMICALLY IMMOBILIZED ON SILIC SUPPORT FOR CO₂ CAPTURE.** Porto Alere.2022. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The gases responsible for the greenhouse effect have become a major environmental problem, especially anthropogenic emissions, with the burning of fossil fuels such as coal, oil and gas. CO₂ has become a gas with a strong environmental impact, due to the large emissions generated since the beginning of the industrial era. A series of technologies for capturing and storing CO₂ to mitigate this gas have been developed and applied. Currently, post-combustion using aqueous amines solutions is benchmark technology. However, this solvent presents a series of problems such as the high demand for water, corrosivity in equipment, chemical degradation and high energy consumption for regeneration, generating a high cost. Ionic liquids (IL) immobilized on solid mesoporous supports have emerged as an interesting alternative to solve such problems, since ILs have negligible vapor pressure, are not corrosive, present high thermal stability, lower energy requirement for regeneration and selectivity for CO₂, while mesoporous silica supports are inert, have catalytic and adsorptive applicability, with well-defined pores, high specific surface area and thermal stability. Supporting ILs in solid support can overcome the IL disadvantages as high viscosity and mass transfer limitation. Dicationic ionic liquids (DILs) have demonstrated a greater selectivity capacity for CO₂ capture than conventional liquids, being a possibility to enhance the functionality of the materials. As well as magnetic ionic liquids, which are a new generation that has demonstrated the possibility of an increase in the selectivity of gas capture from the influence of an external magnetic field. In this work, three based-imidazole cation DILs connect by polyethylene glycol, immobilized on a commercial silica mesoporous support (SBA-15) were obtained. Selectivity up to ~3.8 times greater than the pure support for CO₂/N₂ mixtures, increasing from 3.22 (±0.45) to 12.27 (±0.72) for SBA@DIL_FeCl₄ was obtained. The ability to capture CO₂ at low pressures and temperatures (1 bar and 25°C) was similar for both the pure SBA-15 [58.61 (±0.93) mg CO₂/g] and SBA@DIL_FeCl₄ [57.31 (±0.02) mg CO₂/g]. The improvement in selectivity and the constancy in CO₂ sorption capacity indicates the

DIL as a good option for CO₂ capture.

Key-words: CO₂ Capture, Mesoporous Solid Supports, Ionic Liquids, Dicationic Ionic Liquids.

1. INTRODUÇÃO

A crescente emissão dos gases causadores do efeito estufa, a partir das ações humanas, tem se tornado um problema de alta relevância ambiental. Desde o início da revolução industrial, com o surgimento de máquinas a vapor utilizando carvão, até os dias atuais com as diversas formas de utilizações dos combustíveis fósseis, a concentração desses gases tem crescido assombrosamente, influenciando fortemente o aquecimento global, como é mostrado na Figura 1. Isso tem trazido alterações ambientais como o surgimento de microclimas, derretimentos de geleiras e elevação dos níveis do mar, acidificação dos oceanos, entre outros problemas (IPCC AR6 WG1, 2021; OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2021).

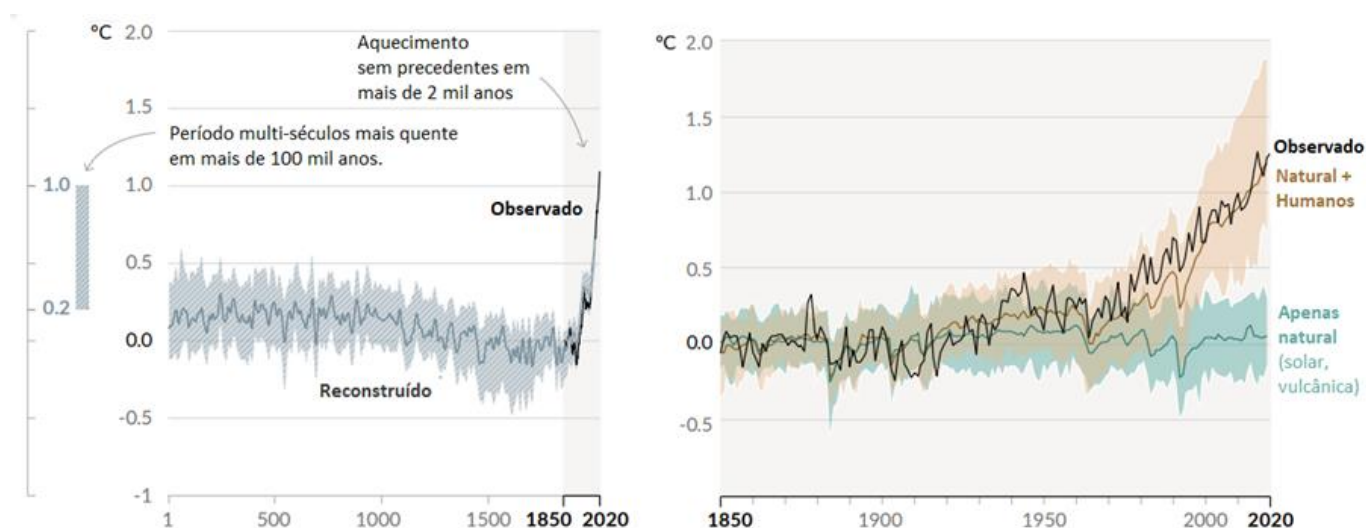


Figura 1.1. Histórico de mudança da temperatura global

Fonte: Adaptada (IPCC AR6 WG1, 2021; OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2021)

Os principais gases causadores do efeito estufa são o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e gases fluorados. Sendo o CO_2 tratado como um dos principais “vilões”, visto a excessiva emissão oriunda das atividades humanas, principalmente pelas queimas de combustíveis fósseis e as mudanças no uso da terra, tornando-o o que apresenta a maior emissão dentre os GEE, além de ser o com maior permanência na atmosfera (IPCC, 2018b).

Com isso, faz-se necessário realizar a mitigação desse gás. Tecnologias para

captura de CO₂, tem sido aplicadas em sistemas de combustão nas podendo ser em etapas de oxi-combustão, pré-combustão ou pós-combustão (FIGUEROA *et al.*, 2008b).

A tecnologia na etapa de pós-combustão atualmente é a tecnologia mais utilizado pelas indústrias para realizar a captura de CO₂, visto o menor custo para a instalação, utilizando como material de captura em sua maioria as soluções aquosas de aminas (CHAO *et al.*, 2021).

Porém, essas apresentam alguns problemas, como alto consumo de energia para regenerar o solvente após o processo de absorção, visto que as aminas são absorventes químicos, degradação do solvente devido a presença de dióxido de enxofre (SO₂), óxidos nitrosos (NO_x) e oxigênio (O₂) nos gases de combustão e ainda elevada taxa de corrosão dos equipamentos (WANG, M. *et al.*, 2011).

Um material que vem sendo apresentado como alternativa para as soluções aquosas de aminas são os LIs, devido às características peculiares e solubilidade seletiva de gases. Os LIs são sais líquidos a temperaturas abaixo de 100°C, formados pela junção de cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos, apresentando diversas propriedades a partir de determinada junção. Esses são materiais não inflamáveis, com condutividade elétrica, pressão de vapor muito baixa, alta estabilidade térmica, miscibilidade com solventes orgânicos e baixo ponto de fusão (BERTHOD; RUIZ-ÁNGEL; CARDA-BROCH, 2018).

Os líquidos iônicos multicatiônicos, vêm sendo estudados em vários campos da pesquisa, como extração (EZZAT; ATTA; AL-LOHEDAN, 2021), cromatografia líquida (QIAO *et al.*, 2015), catalisador (ARJUN KUMBHAR *et al.*, 2016) e separação de gases (SCHOTT, [s. d.]), nas quais a adição de cátions e ânions são responsáveis pela melhora na funcionalidade específica do material. Para o processo de captura de CO₂, poucos estudos são descritos na literatura (HAFIZI *et al.*, 2021; LI, Song *et al.*, 2015; ZHANG, Yi; YU; LUO, 2013), porém, esses são tratados como uma alternativa promissora para melhora dos LIs frente aos tradicionais e as soluções de aminas.

A utilização de cátions metálicos, principalmente metais de transição, para formar novos ânions nesses líquidos tem sido avaliada. Foram verificados que estes geram uma forte resposta ao campo magnético externo, representando uma vantagem importante desses materiais em relação aos LIs convencionais (CLARK *et al.*, 2016). Os LI magnéticos podem ser aplicados aos processos de captura de CO₂, com propriedades promissoras em relação a redução da viscosidade e captura do gás

pela influência do campo magnético (SANTOS, E. *et al.*, 2013).

Nesse contexto, o estudo propõe avaliar a influência da combinação de 2 cátions e ânions formando LIDs e a utilização de ânion contendo íon férrico, para acrescentar propriedades diferentes dos líquidos iônicos convencionais, formando um líquido iônico dicatiônico magnético (LIDM). O trabalho também descreve a imobilização dos LIs em um suporte sólido mesoporoso (SBA-15) para obter alguns benefícios provenientes do suporte como aplicabilidade catalíticas, adsorptivas e alta área superficial. Segundo alguns estudos, a imobilização de LI em suportes pode inclusive reduzir desvantagens como a alta viscosidade e a limitação de transferência de massa por parte dos LIs (HIREMATH *et al.*, 2016).

2. OBJETIVOS GERAL

Desenvolver LIDs e líquidos iônicos dicatiônicos magnéticos (LIDMs) com a funcionalidade de capturar CO₂ com alta seletividade comparado aos LIs convencionais, para um processo de captura em pós-combustão.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivo específicos tem-se:

- a) Sintetizar e caracterizar LIDs e LIDMs, baseados com cátion imidazólico e ligante PEG.
- b) Imobilizá-los quimicamente a um suporte de sílica comercial e caracterizar os materiais obtidos.
- c) Comparar a sorção e a seletividade na captura de CO₂ dos líquidos sintetizados frente aos convencionais citados na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EMISSÃO DE CO₂

Os principais gases de efeito estufa (GEE) são CO₂, metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O). Esses podem ser oriundos de fontes naturais ou antropogênicas (VIJAYAN; SARAVANANE; SUNDARARAJAN, 2017). CO₂ é o principal GEE antropogênico, representando 75% do total de emissões de GEE em 2018. Os outros 17% são provenientes de CH₄, 6% de N₂O e 2% de gases fluorados. Na Figura 3.1. são mostrados os percentuais dos GEE em escala global conforme os dados obtidos em 2018 (CLIMATEWATCH, 2021).

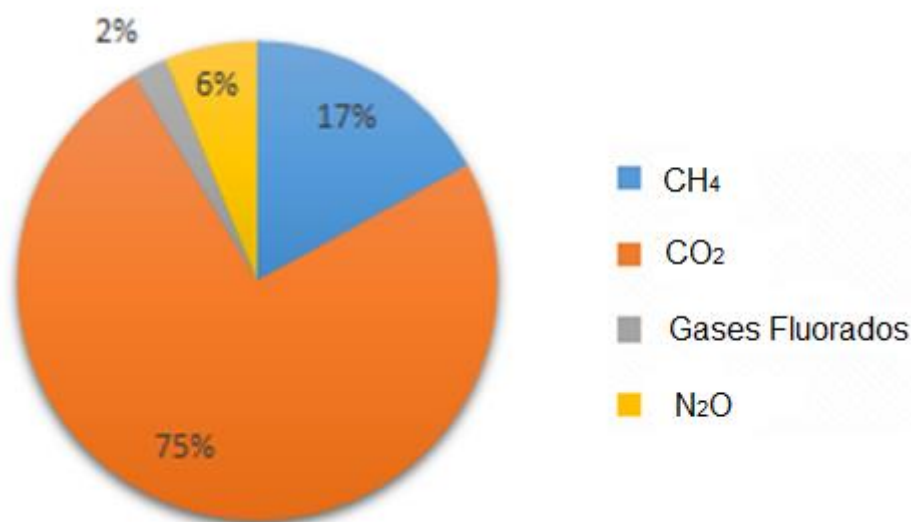


Figura 3.1.: Emissões globais de gases de efeito estufa em 2018.

Fonte: adaptado de (CLIMATEWATCH, 2021)

As atividades humanas desde o início da era industrial, por volta de 1850, aumentaram as concentrações de CO₂ na atmosfera, em torno de 49%. Sendo maior que em um período de 20.000 anos com emissões naturais (do Último Máximo Glacial a 1850, de 185 a 280 partes por milhão (ppm)) (NASA, [s. d.]). Isso tem causado uma

imensa quantidade de problemas ambientais, a partir das altas concentrações dos gases.

O principal contribuinte para tais mudanças climáticas, com a emissão de CO₂, se dá pela queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás para produção de energia (UNITED NATIONS, [s. d.]). O CO₂ é o gás mais importante GEE, ele absorve menos calor por molécula do que o CH₄ e N₂O, mas é mais abundante e permanece na atmosfera por mais tempo. O aumento do CO₂ atmosférico é responsável por cerca de dois terços do desequilíbrio total de energia que está causando o aumento da temperatura do planeta (NOAA, 2021b).

Segundo o Observatório de Linha de Base Atmosférica Mauna Loa da NOAA, em maio de 2021 atingiu-se o maior pico médio mensal de CO₂ atmosférico, 419 ppm, o nível mais alto desde que as medições precisas começaram, como pode ser observado na Figura 3.2. Esses dados são coletados pelos cientistas da NOAA e da Scripps Institution of Oceanography da Universidade da Califórnia em San Diego (NOAA, 2021a).

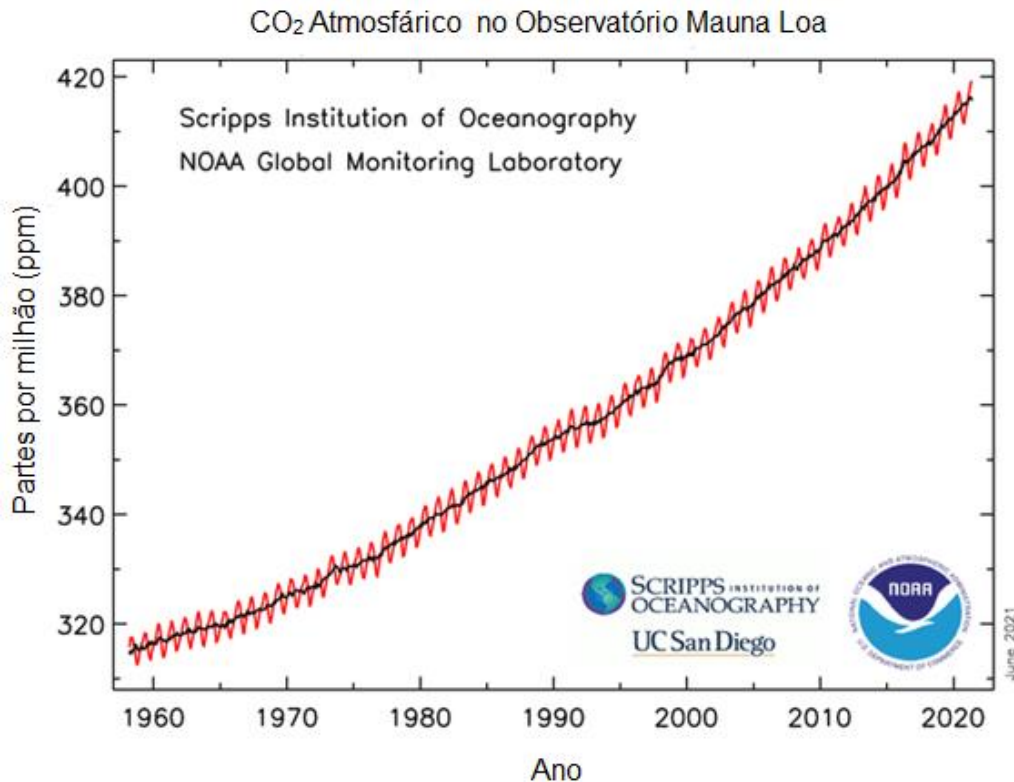


Figura 3.2.: Trajetória ascendente do dióxido de carbono na atmosfera medida no Observatório de Linha de Base Atmosférica de Mauna Loa pela NOAA e pela Scripps Institution of Oceanography

Fonte: Adaptado de (NOAA, 2021a)

Entre a sucessão de problemas causados com as altas concentrações de CO₂ está a acidificação dos mares. O estudo feito por (SHIRAYAMA; THORNTON, 2005), trata do aumento previsto de 200 ppm, de CO₂ durante o século XXI, o que é considerado um aumento moderado de CO₂, visto que sem uma redução importante das emissões de combustíveis fósseis, o aumento pode chegar a 2.000 ppm. Entretanto, o aumento de 200 ppm, apontou a alta sensibilidade de alguns organismos marinhos, segundo os dados obtidos pelo estudo, os quais podem produzir problemas crônicos de saúde em organismos marinhos de águas rasas. Além disso, problemas como o aumento da temperatura agravaria situações nos sistemas humanos e naturais, incluindo estresse por calor, tempestades e precipitação extrema, inundações, deslizamentos de terra, poluição do ar, seca, escassez de água, elevação do nível do mar, gerando impactos ambientais, sociais e econômicos (IPCC, 2018a).

Com intuito de combater tais problemas, uma série de conferências ambientais têm sido historicamente realizadas. A primeira delas, em 1972, com a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, em Estocolmo, na Suécia, que estabeleceu princípios para a preservação e melhoria do ambiente humano, com recomendações para ações ambientais internacionais (UNITED NATIONS, 2020a).

A segunda grande conferência ambiental foi realizada em 1992, no Rio de Janeiro, conhecida como “Cúpula da Terra”, com o intuito de que os Estados agissem com espírito de parceria global para conservar, proteger e restaurar a integridade do ecossistema da Terra (UNITED NATIONS, 2020a).

Em 1997, realizou-se a Sessão Especial da Assembleia Geral das Nações Unidas, tratando sobre desenvolvimento sustentável, em Nova York, e ficou conhecida como “Cúpula da Terra II”, tendo como objetivo revisar o progresso na implementação da Agenda 21, um plano de ações globais para promover o desenvolvimento sustentável e reafirmou os acordos feitos (SEYFANG, 2003). Em dezembro do mesmo ano, após negociações da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, assinou-se o protocolo de Kyoto, no qual países industrializados assinaram compromissos para reduzir a emissão de GEE em 5,2%. Este foi o primeiro compromisso internacional de redução imposto com uma abordagem de cima para

baixo, para promover ações domésticas de mitigação de emissões de GEE (KURIYAMA; ABE, 2018).

Em 2002, em Joanesburgo, aconteceu a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, conhecida também como RIO+10, tendo como objetivo reforçar compromissos multilaterais com o desenvolvimento sustentável e fazer um balanço dos desenvolvimentos desde a Cúpula da Terra, no Rio de Janeiro, em 1992, onde se verificou um grande número de acordos não cumpridos (CARR; NORMAN, 2008).

Em 2012, foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, no Rio de Janeiro, conhecida como RIO+20, que resultou em um documento contendo passos claros e práticos para a implementação do desenvolvimento sustentável. Na Conferência, os Estados membros decidiram lançar um processo para desenvolver um conjunto de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), com base nos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM). Também foram adotadas diretrizes inovadoras sobre políticas de economia verde e implementou uma estratégia de financiamento do desenvolvimento sustentável. (UNITED NATIONS, 2012).

Em 2015, ocorreu a 21ª Conferência das Partes (COP21), em Paris, promovida pela Organização da Nações Unidas (ONU), na qual os países reconheceram que as mudanças climáticas representam uma ameaça cada vez maior ao desenvolvimento, aos esforços de erradicação da pobreza e ao bem-estar de seus cidadãos, sendo os impactos sentidos em todos os continentes. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) as emissões mundiais de GEE continuam aumentando e no caminho atual, o aumento da temperatura global excederá em muito a meta de limitar o aumento a 2°C, acima dos níveis pré-industriais, que os países concordaram para evitar os mais perigosos impactos das mudanças climáticas (UNITED NATIONS, 2015). Nessa mesma conferência foi assinado o acordo de Paris, o qual visa o compromisso de todos os países para reduzir suas emissões e trabalharem em conjunto para se adaptar aos impactos das mudanças climáticas e apela aos mesmos para que fortaleçam seus compromissos ao longo do tempo (UNITED NATIONS, 2020b).

E em 2021, a mais recente foi a 26ª Conferência das Partes (COP26), em Glasgow, onde os países reafirmaram a meta do acordo de Paris de limitar o aumento da

temperatura média global a bem abaixo de 2°C e buscar esforços para limitá-lo a 1,5°C. Além disso, enfatizaram a urgência de ações nesta década quando as emissões de CO₂, devem ser reduzidas em 45% para atingir emissões líquidas zero até meados do século (UNITED NATIONS, 2021).

Todas essas conferências demonstram a importância dada globalmente a respeito da mitigação e necessidade de desenvolvimento de tecnologias que possam reduzir a emissão dos GEE, no qual o CO₂ é um grave problema.

3.2. TECNOLOGIAS DE CAPTURA

A captura e armazenamento de carbono (CCS) é uma tecnologia que se concentra na remoção seletiva de CO₂ nos fluxos de gases, após é feita a compressão, em uma condição supercrítica, transporte e estocagem em formações geológicas. Já as tecnologias de captura e utilização de carbono (CCU) tem recebido grande atenção por transformar o CO₂ em uma fonte renovável de matéria prima de carbono, ao invés de estocá-lo permanentemente. Entretanto, se depara com a dificuldade da natureza termodinamicamente estável do próprio CO₂ (AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

O CO₂ dos gases de combustão pode ser capturado por meio de três tecnologias principais: pré-combustão, oxi-combustão e pós-combustão (GHIAT; AL-ANSARI, 2021). Na pré-combustão, o combustível é convertido em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) produzidos a partir da oxidação parcial da matéria-prima. O CO no gás de síntese é então convertido em CO₂, que por sua vez é recuperado antes da combustão, permitindo assim que seja combinado com CO₂ adicional no gás de combustão para produzir uma corrente de CO₂ mais concentrada (ALALWAN; ALMINSHID, 2021). São empregados principalmente em plantas de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC), fertilizantes ou plantas de produção de H₂. Neste, o processo de captura costuma ser realizado por um solvente físico de baixo custo, mais comum o processo rectisol (MUKHERJEE *et al.*, 2019). Na oxi-combustão, o ar utilizado é previamente tratado, eliminando o nitrogênio (N₂), para se obter a combinação de O₂ de alta pureza (>95%) e gás de combustão reciclado, para a combustão. O gás produzido é constituído principalmente por CO₂ e água, gerando

uma concentração de CO_2 pronta para o sequestro (CHEN; YANG, 2021). Isso faz com que aumente a complexidade e consequentemente os custos, da montagem da estrutura em comparação com o sistema de pós-combustão, no qual é apenas adicionado uma estrutura no final combustão já existente (OH *et al.*, 2016). O processo de pós-combustão é o mais estudado dos três, justamente por capturar o CO_2 nos gases de escape, uma vez que o combustível tenha sido totalmente queimado com ar (KANNICHE *et al.*, 2010). Na Figura 3.3. são demonstradas as etapas de cada processo de captura.

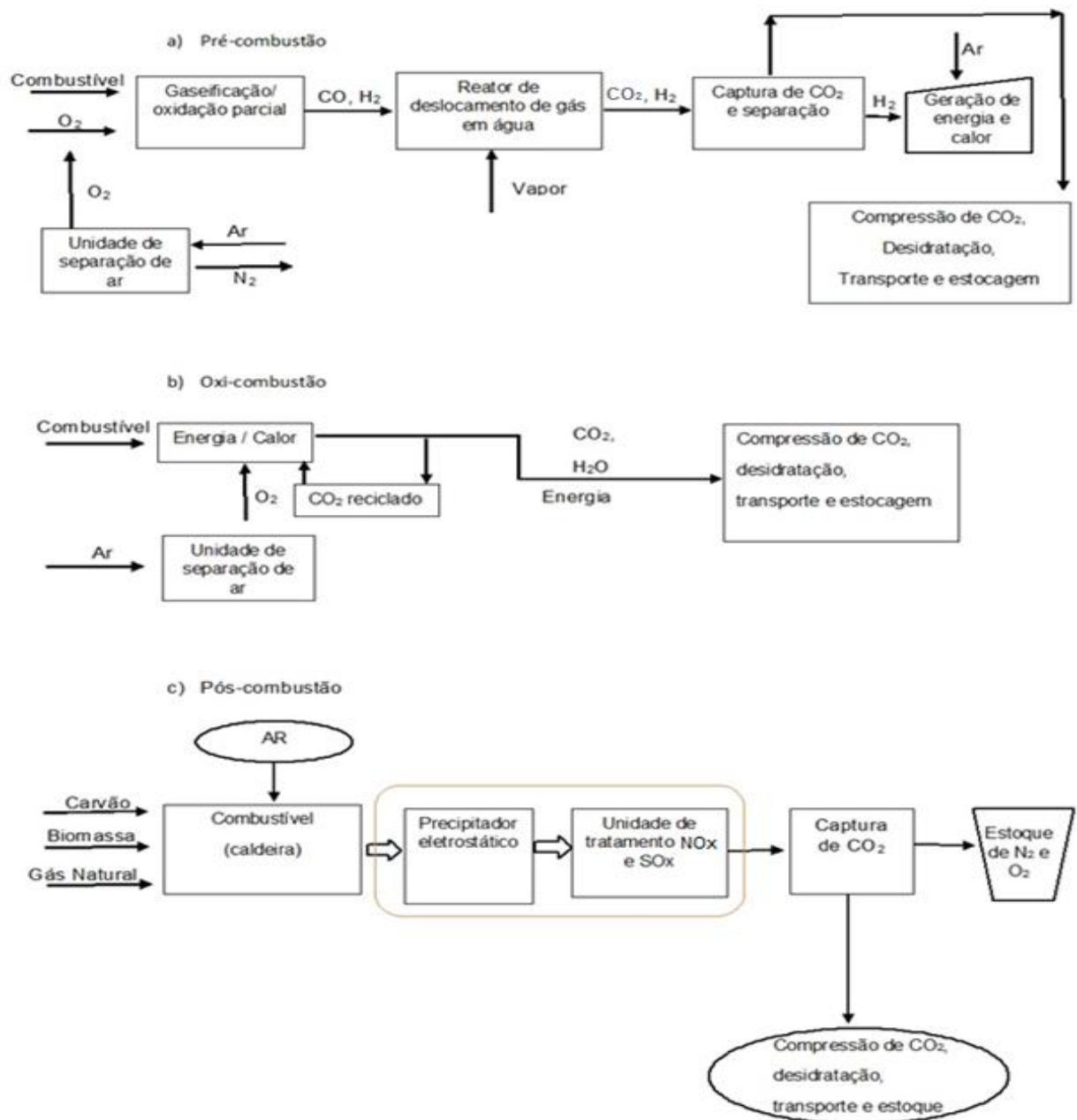


Figura 3.3.: (a) tecnologia de captura de CO_2 pré-combustão, (b) tecnologia de captura de CO_2 oxi-combustão, (c) tecnologia de captura de CO_2 pós-combustão.

Fonte: adaptado de (MUKHERJEE *et al.*, 2019)

A captura na etapa de pós-combustão é apresentada com grande potencial a curto prazo, visto que esta pode ser adaptada para unidades já existentes sem mudanças radicais, apresentando alta eficiência no processo de captura de CO₂. Esta tecnologia pode ser aplicada, por exemplo, no setor energético, que chega a gerar até dois terços das emissões de CO₂ (FIGUEROA *et al.*, 2008a).

Em um sistema de pós-combustão, normalmente os gases são tratados por meio dos setores de redução catalítica seletiva, precipitador eletrostático e dessulfurização de gases de combustão. Isso é feito para remover cinzas, particulados e gases ácidos de SO_x e NO_x antes de entrar na unidade de captura de CO₂ (NORDSTRAND; DAO; BRUCE, 2008). Após passar por esses processos, o gás de combustão limpo normalmente costuma seguir para tanques de absorção com soluções aquosas de aminas, até estas serem enriquecidas por CO₂, para na sequência, ser bombeada para um regenerador para separação da amina e o CO₂. A energia para remover o CO₂ da solução é fornecida por vapor. A solução rica com CO₂, na parte superior do regenerador, é condensada para remoção de água e o CO₂ gasoso é enviado para posterior secagem e compressão (SOARES, 2015). Este CO₂ normalmente acaba por ser armazenado geologicamente em formações profundas (reservatórios de hidrocarbonetos, aquíferos salinos ou jazidas de carvão). O armazenamento geológico de CO₂ representa uma das melhores opções visto que este apresenta menos problemas ambientais, econômicos e políticos, quando comparado ao sequestro de CO₂ pelos oceanos, por exemplo. A ilustração do processo de captura com aminas pode ser vista na Figura 3.4. (CARLOTTO *et al.*, 2022).

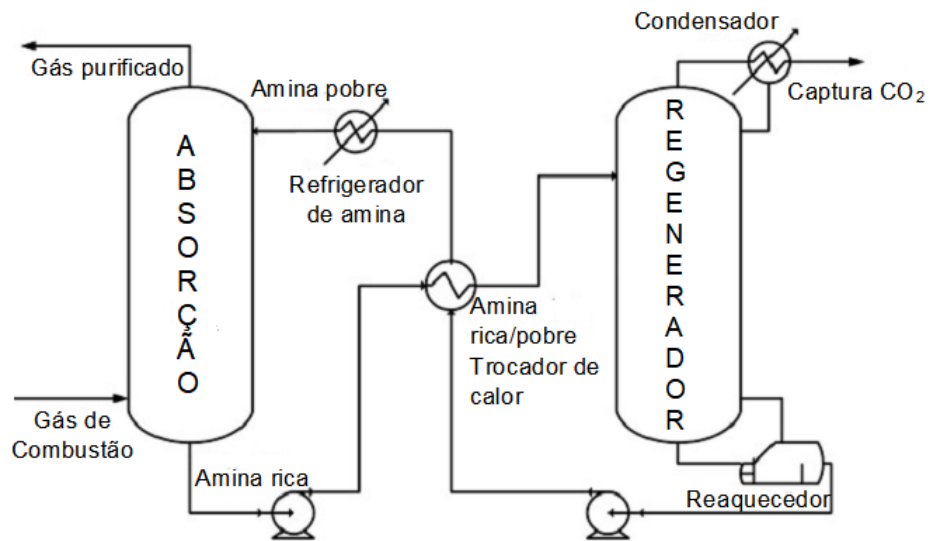


Figura 3.4.: Fluxograma convencional em captura de CO₂ à base de soluções aquosas de amina

Fonte: Adaptado de (OH *et al.*, 2016)

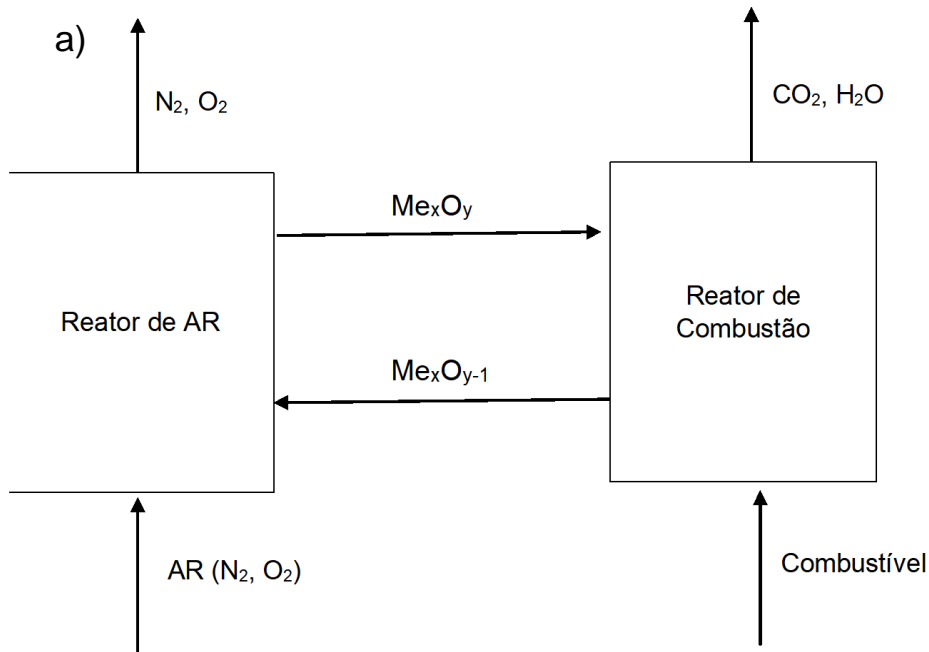
As soluções aquosas de aminas são os materiais mais utilizados para mitigação em tecnologias de pós-combustão, devido ao baixo custo e alta capacidade de captura de CO₂ (WANG, Nan *et al.*, 2022). A amina predominantemente utilizada é a monoetanolamina (MEA), em concentração de 15-30% em água, devido à sua rápida taxa de reação, alta capacidade de absorção de CO₂ e excelente estabilidade termodinâmica. Entretanto, essas apresentam algumas complicações como a alta demanda de água doce, sendo que a escassez de água continua a ser um problema global. Além disso, produzem vapor corrosivo que danificam os equipamentos da usina, por realizar absorção química, a remoção do CO₂ absorvido do solvente, requer energia significativa, para que ocorra a dessorção de CO₂. Estima-se que 70% dos custos operacionais totais de planta de captura vem do aquecimento necessário para a regeneração das aminas (RATANPARA *et al.*, 2021). Alternativas têm sido estudadas para combater esses problemas, e podem ser vistas no Quadro 3.1.

Captura de pós-combustão					
Absorção		Adsorção		Separação por Membrana	Microalgas
<i>Absorção Química</i>	<i>Absorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>	<i>Adsorção Física</i>	-	-
<i>Aminas</i>	<i>Rectisol</i>	Base de aminas	Materiais de carbono	Membranas de Polímeros	Hidrólise enzima catalítica
<i>Amônia</i>	<i>Líquidos Iônicos</i>	Adsorventes enxertado com amina	Zeólitas	Membranas cerâmicas	Anidrase carbônica
<i>Piperazina</i>	<i>Selexol</i>	Óxidos de metais	Materiais de sílica	Membranas híbridas	
			Adsorventes enxertados/impregnados com Lis		
			Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs)		

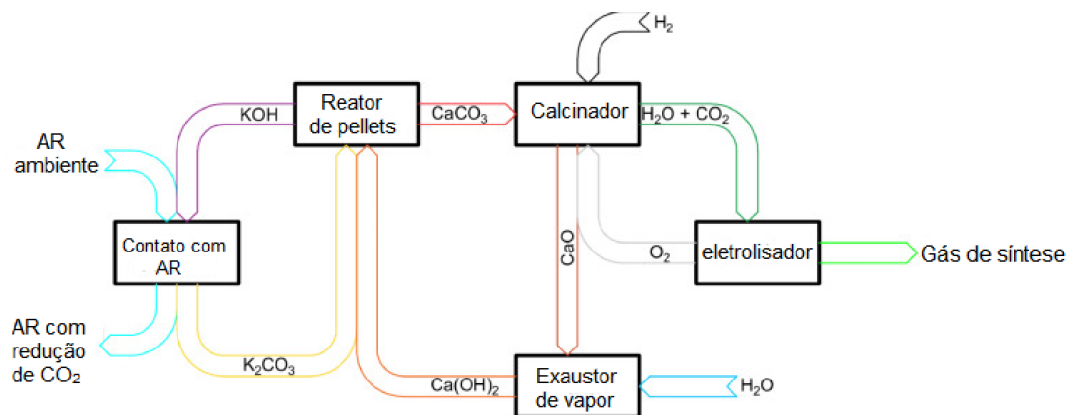
Quadro 3.1. Tecnologias e métodos que são utilizados regularmente em separação de CO₂, na captura de pós-combustão.

Fonte: adaptado de (MADEJSKI *et al.*, 2022; OSMAN *et al.*, 2020)

Outras tecnologias vêm sendo desenvolvidas para captura de CO₂. O looping químico é um processo de combustão indireta no qual o combustível é queimado sem contato direto com o ar. Em vez disso, o O₂ é transferido para o combustível com a ajuda de um material transportador (óxidos metálicos) produzindo uma corrente de CO₂ de alta pureza obtida pela condensação do vapor de água formado durante a combustão (MANTRIPRAGADA; RUBIN, 2017). A captura direta do ar (DAC) é outra tecnologia que vem ganhando espaço. Nessa o ar atmosférico é sugado e o CO₂ presente é capturado por meio de materiais absorventes ou adsorventes (GHIAT; AL-ANSARI, 2021). Na Figura 3.5. podem ser vistas as etapas dos processos de captura em ambas as tecnologias.



b)



Fonte 3.5.: a) Combustão em loop químico e b) Diagrama de Processo DAC.

Fonte: Adaptados de (DANIEL *et al.*, 2022; MANTRIPRAGADA; RUBIN, 2017)

3.3. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os LIs, vistos como uma boa alternativa para as soluções aquosas de aminas, são constituídos de cátion orgânico e ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. Esses cátions costumam ser volumosos, sendo que os mais comuns são: imidazólio, piridínio, pirrolidínio e seus derivados mono ou poli-alquilo, bem como tetraalquilo de

amônio ou de fosfônio. Já os ânions, apresentam uma imensa variedade de tamanhos, podendo ser simples, encontrados em LIs menos estáveis ou não líquidos à temperatura ambiente, como o cloreto (Cl), brometo (Br), iodeto (I), nitrato (NO_3), perclorato (ClO_4), formiato (HCOO) ou acetato (CH_3COO), os mais clássicos encontrados em LIs de baixo ponto de fusão são o bis (trifluorometilsulfonyl) imida (NTf_2), trifluorometilsulfato (TfO), dicianamida ($\text{N}(\text{CN})_2$), tetrafluoroborato (BF_4) ou hexafluorofosfato (PF_6) (BERTHOD; RUIZ-ÁNGEL; CARDA-BROCH, 2018). A Figura 3.6. apresenta algumas estruturas desses cátions e ânions mais populares.

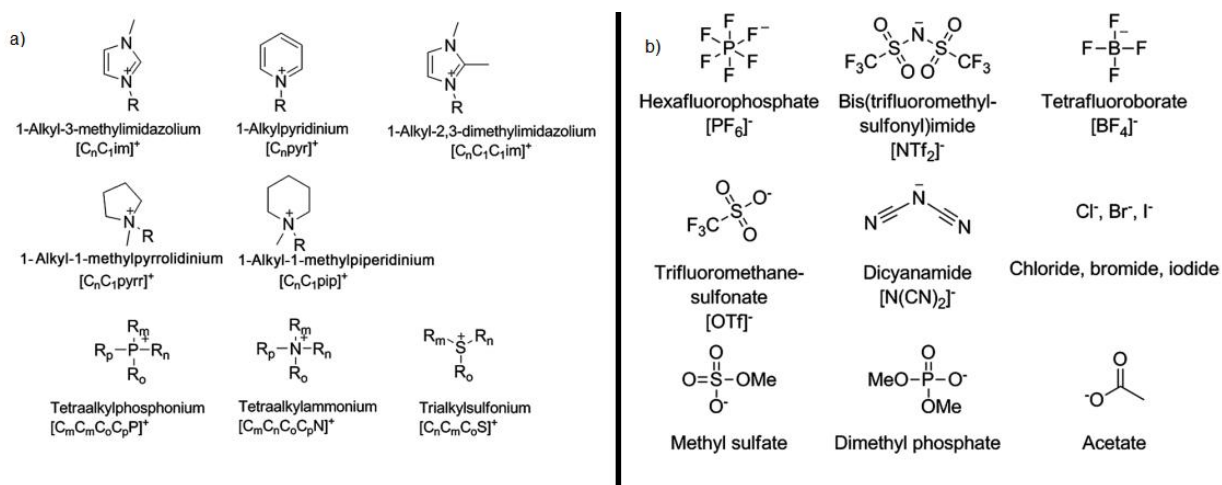


Figura 3.6.: Alguns a) cátions e b) ânions utilizados para formar os LI mais comuns.

Fonte: adaptado de (NIEDERMEYER *et al.*, 2012)

Tradicionalmente, os LIs são definidos como sais fundidos à temperatura inferior a 100°C , entretanto, essa faixa de temperatura referente aos pontos de fusão tem sido dividida em duas categorias, líquido iônico a temperatura ambiente (LITA), sendo que estes fundem abaixo de 25°C e líquidos iônicos congelados (LICs), que tem ponto de fusão entre $25 - 100^\circ\text{C}$ (AZEVEDO *et al.*, 2020).

Essa diferenciação tornou-se importante, pois além dos LITA, que são estudados desde a descoberta dos LIs com Paul Walden, com a síntese de nitrato de etilamônio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) (SILVA, Wagner *et al.*, 2020), os LICs (sólidos à temperatura ambiente), eram vistos como algo indesejado, como pode ser visto nos estudos de (BAO; WANG; LI, 2003; SCURTO *et al.*, 2007). que buscam baixar o ponto de fusão

desses LIs. Porém, estudos como o de (PANG *et al.*, 2017), que apresenta a aplicação eficiente do LIC 1-Hexadecil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$), no qual, este foi confinado nos poros de uma fibra oca como um novo sorvente e apresentou ao final, alta eficiência de extração para diclorodifeniltricloroetano e seus metabólitos primários com baixos limites de detecção, boa linearidade e recuperação. Comprovando assim, a eficiência desse tipo de LI.

Estima-se teoricamente que exista cerca de um quintilhão de combinações de cátions e ânions para formar LIs (RAMDIN; LOOS; VLUGT, 2012), podendo essas variações influenciar nas propriedades como ponto de fusão, viscosidade, densidade, polaridade, solubilidade, hidrofobicidade/hidrofiliicidade e condutividade (PARK *et al.*, 2014).

Os LIs têm uma ampla capacidade de aplicações como eletrólitos, solventes de extração, tensoativos, meios para absorção de gases, em revestimentos de superfície, entre outros (DIEJOMAOH ABAFE *et al.*, 2021). As aplicações e propriedades podem ser vistas na Figura 3.7. Atualmente, os LIs são separados em três gerações, divididos conforme suas aplicações e propriedades. A 1ª geração teve atenção dedicada especialmente as propriedades físicas, tais como volatilidade, estabilidade térmica, densidade e viscosidade, sendo aplicada principalmente como solvente. Já na 2ª geração, as propriedades físico-químicas passaram a receber atenção, assim como a reatividade, densidade de energia, balanço de oxigênio e muitas outras, sendo aplicados em diversos tipos de materiais: sensores, células solares, baterias, lubrificantes, fluídos térmicos, entre outros. E na 3ª geração, as propriedades físico-químicas e biológicas têm sido aplicadas, para transportadores de fármacos, como antimicrobianos, antifúngica, anestésica e até mesmo com o LI como ingrediente farmacêutico ativo (CAPARICA, 2017; KUDŁAK; OWCZAREK; NAMIEŚNIK, 2015; SILVA, Wagner *et al.*, 2020).

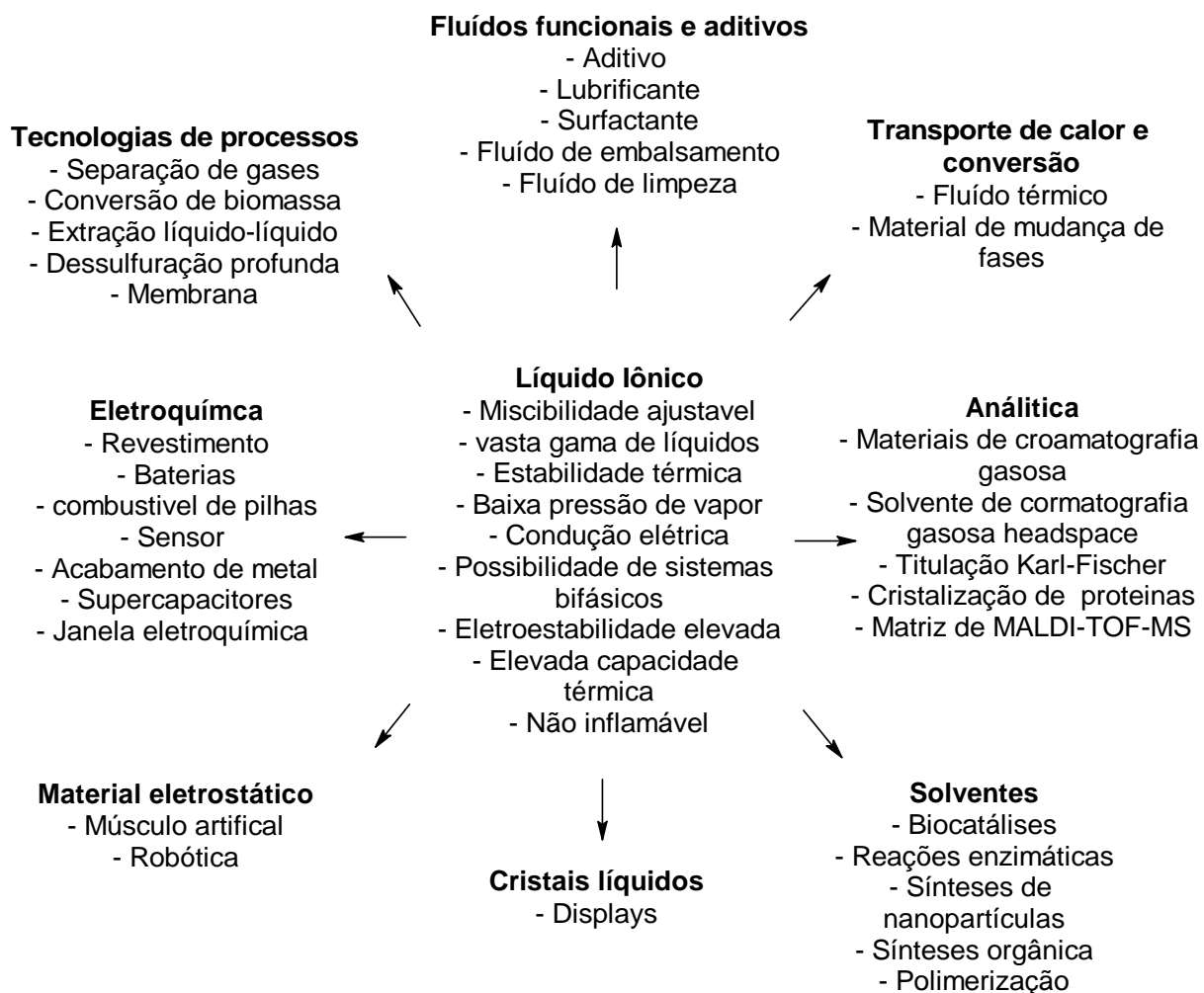


Figura 3.7.: Propriedades e aplicações dos LI.

Fonte: Adaptado de (KOHLI, 2019)

Referente a aplicação em separação de gases, mitigando o CO₂, a capacidade de solubilidade do CO₂ em LIs se origina da combinação assimétrica do ânion e do cátion, que resulta de forças repulsivas de curto alcance entre suas camadas iônicas (TORRALBA-CALLEJA; SKINNER; GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013). Podendo ser visto na Figura 3.8, esses tipicamente realizam captura por fisissorção, no qual os ânions geralmente desempenham um papel dominante na absorção e o efeito dos cátions é relativamente menor (ZENG, Shaojuan *et al.*, 2017).

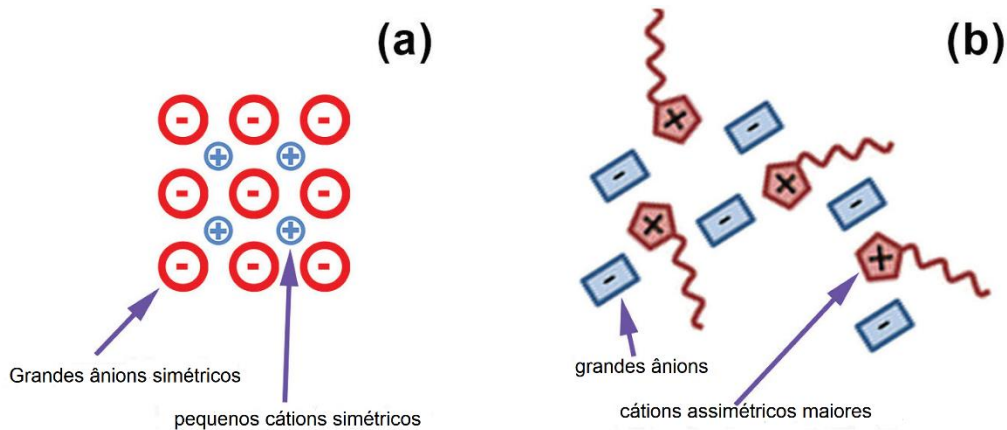


Figura 3.8.: Comparação entre um sal inorgânico típico (a) cloreto de sódio e um (b) líquido iônico típico

Fonte: adaptado de (HARADA *et al.*, 2018)

Os LIs contendo grupos flúor no ânion têm melhor afinidade pelo CO_2 do que os LIs com ânions não fluorados, sendo que a solubilidade do CO_2 nesses LIs apresenta-se maior (ZENG, Shaojuan *et al.*, 2017). Isso pode ser verificado no estudo de (AKI *et al.*, 2004), no qual foi descrito que a 25°C , a solubilidade de CO_2 em LIs baseados em cátions [bmim] aumenta na seguinte ordem: $[\text{NO}_3] < [\text{DCA}] < [\text{BF}_4] \sim [\text{PF}_6] < [\text{TfO}] < [\text{NTf}_2]$, concluindo que a solubilidade de CO_2 é maior nos LIs com grupos fluoroalquil no ânion e menor nos LIs com ânions inorgânicos não fluorados. Além disso, os ânions têm a capacidade de influenciar na afinidade ou não com a água. LIs hidrofílicos possuem ânions com baixa basicidade de Lewis, podendo até mesmo abstrair átomos de hidrogênio do cátion, enquanto nos hidrofóbicos o átomo doador do ânion é pouco afetado (MACCHIERALDO *et al.*, 2018).

Já nos cátions, o comprimento da cadeia (normalmente alquila) ligada ao cátion também afeta a solubilidade do CO_2 , como pode ser visto no estudo de revisão de (RAMDIN; LOOS; VLUGT, 2012). O trabalho demonstra a comparação de um ânion em comum, $[\text{NTf}_2]$, enquanto o comprimento da cadeia alquila no cátion imidazólio foi variado. À medida que a cadeia alquila se torna mais longa, a solubilidade aumenta na seguinte ordem: $[\text{C}_8\text{mim}] > [\text{C}_6\text{mim}] > [\text{C}_5\text{mim}] > [\text{C}_4\text{mim}] > [\text{C}_2\text{mim}]$. No entanto, o resultado não é tão proeminente quando comparado a troca de ânion fluorados, e causando um aumento da viscosidade e redução na difusão do gás, a temperatura ambiente (HASIB-UR-RAHMAN; SIAJ; LARACHI, 2010).

Um dos cátions mais estudados e utilizados nos LIs para captura de CO₂ são os a base de imidazólio. Este apresenta carga positiva deslocalizada sobre o anel aromático no sal de imidazólio (SHUKLA; SAHA, 2013), e apresenta a tendência a ser líquido à temperatura ambiente em combinação com vários ânions, o que contrasta com outros cátions (SHIROTA; KAKINUMA, 2021).

Em geral, para uma boa aceitação nas tecnologias de captura de CO₂ os LIs devem possuir as seguintes características básicas: alta capacidade de captura e seletividade, baixa viscosidade, benefícios econômicos (para síntese e utilização em massa) e menor necessidade de energia para regeneração (YANG; ZHAO; HE, 2011). Os LIs podem solucionar alguns problemas críticos causados em sistemas a base de soluções aquosas de aminas, com suas propriedades características de pressão de vapor insignificante, não corrosividade, alta estabilidade térmica, estrutura ajustável e reciclabilidade (LATINI *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022).

3.3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICO

Os LIDs, são uma classe composta por dois cátions, dois ânions e um ligante que podem ser de diferentes tipos de cadeias. Esses tem sido aplicados ao longo dos anos, principalmente em processos de extrações (İNAN; MUMCU; SEYHAN BOZKURT, 2020; SHAHRIMAN *et al.*, 2018; SHOKRI; BEIRAGHI; SEIDI, 2015) e cromatografia gasosa (ANDERSON *et al.*, 2005; QI; ARMSTRONG, 2007), para modificação da fase estacionária, se beneficiando da alta seletividade e estabilidade térmica (ERDEM *et al.*, 2021).

Normalmente, os LIDs apresentam condutividade iônica mais baixa, viscosidades mais altas e melhor estabilidade térmica do que a maioria dos líquidos iônicos monocatiônicos (LIMo), os convencionais. Além dessas propriedades diferentes, a estabilidade eletroquímica, especialmente em alta tensão, é notavelmente melhorada. Entretanto, devido às suas interações coulombicas, eles geralmente demonstram pontos de fusão mais altos do que os LIMos, o que limita seu uso em muitas aplicações, conforme estudo descrito na literatura (ROOHI *et al.*, 2020).

Os LIDs foram pouco estudados ainda no aspecto de captura de CO₂, em comparação aos dados dos líquidos iônicos convencionais (HAFIZI *et al.*, 2021; LI, Song *et al.*, 2015; ZHANG, Yi; YU; LUO, 2013). Estes apresentam algumas características interessantes que chamam a atenção como, o aumento de sítios de interação com as moléculas de CO₂ comparado ao LIMo, há uma menor permeação de nitrogênio e metano nas camadas dessa classe de líquidos devido às menores interações com os mesmos, conforme estudo computacional, analisando a seletividade dos LIDs imidazólicos frente aos LIMos (Figura 3.9.) adicionados a membranas (HOJNIAK *et al.*, 2013b). Verificou-se que os LIDs, apresentaram seletividade até duas vezes maiores que os LIMos, como pode ser visto na Figura 3.10.

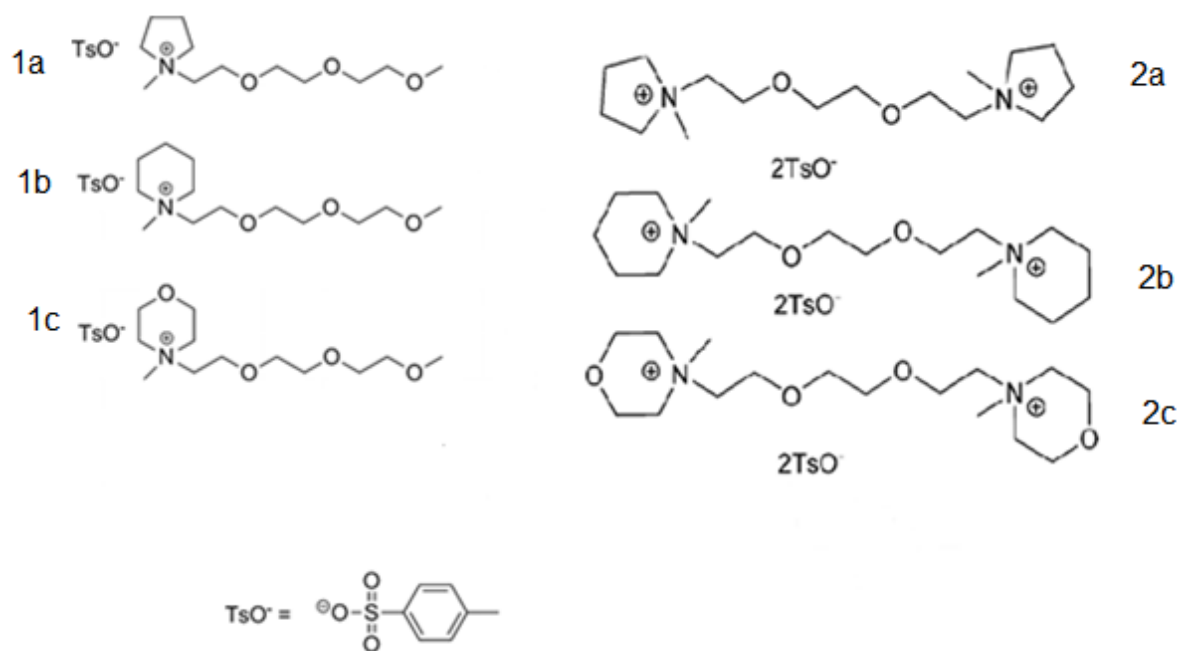


Figura 3.9.: Líquidos Iônicos monocatiônicos (1a, 1b e 1c) e líquidos iônicos dicatiônicos (2a, 2b e 2c), funcionalizadas com polietilenoglicol e ânion tosilato.

Fonte: Adaptado de (HOJNIAK *et al.*, 2013a)

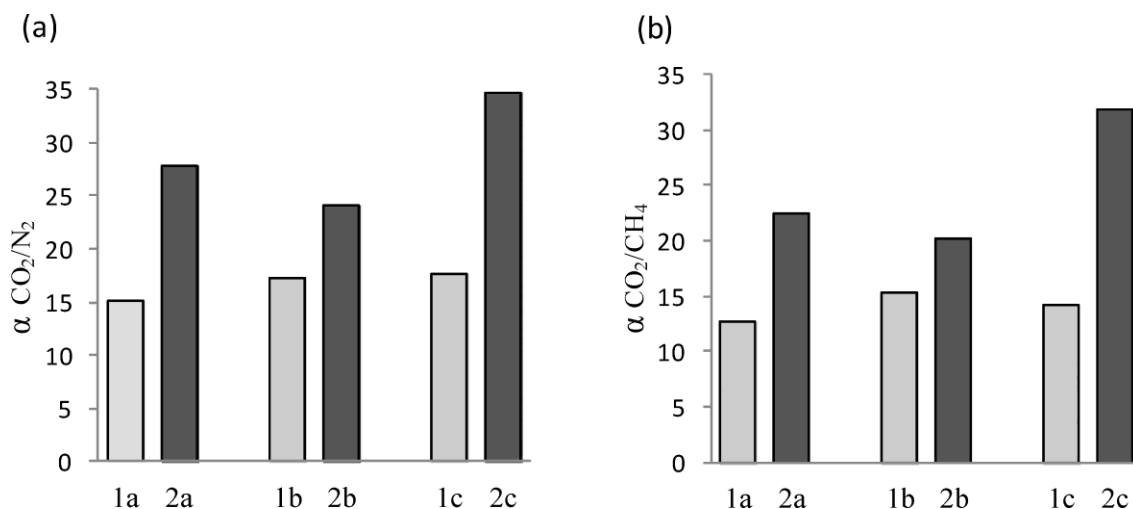


Figura 3.10.: Comparação das seletividades de líquidos iônicos moncatiônicos, em cinza claro (1a, 1b e 1c) e dicatiônicos, em cinza escuro (2a, 2b e 2c) para (a) o sistema CO_2/N_2 e (b) o sistema CO_2/CH_4 .

Fonte: adaptado de (HOJNIK *et al.*, 2013a)

Outro aspecto, que demonstra o resultado de maior seletividade do LID comparado ao LIMo é descrito pela comparação de interfaces LID / gás de combustão e LIMo / gás de combustão, na qual foi observado que menos água é absorvida por LIDs em comparação com LIMos, permitindo constatar a maior seletividade ao gás (LI, Song *et al.*, 2015).

Embora LIDs apresentem uma difusividade lenta em comparação com LIMos, em função da maior energia de ligação cátion-ânion, ainda assim, eles são propostos como um promissores candidatos a adsorventes de CO_2 , segundo (ZHANG, Yi *et al.*, 2013).

3.3.2. LIGANTE POLIETILENOGLICOL

A adição de grupos funcionais ao cátion ou ao ânion é uma forma de conferir capacidades particulares ao LI. Esses Lis funcionalizados são comumente chamados de líquidos iônicos específicos da tarefa (LIETs). Um LIET pode ser projetado para atuar como um ligante para catalisadores de metais de transição, como um agente de captura para CO_2 e para metais pesados (CHIAPPE; POMELLI, 2014).

O ligante nos LI tem sido apresentado como um ponto importante no quesito de captura e seletividade, no qual é possível verificar que este pode ter interação com CO₂, auxiliando na captura, como no caso do polietilenoglicol (PEG). Quando comparado com os derivados de cadeia alquila demonstrou maior seletividade de CO₂ frente a N₂ e CH₄. No estudo de FEIDER *et al.* (2021), foram feitas simulações dinâmicas moleculares clássicas com o intuito de investigar propriedades estruturais e a separação de gás, verificou-se então que o CO₂ era adsorvido ao longo do ligante PEG e perto das extremidades do LID utilizado ([DBU-PEG] [NTf₂]₂) que pode ser visto na Figura 3.11. (FEIDER *et al.*, 2021).

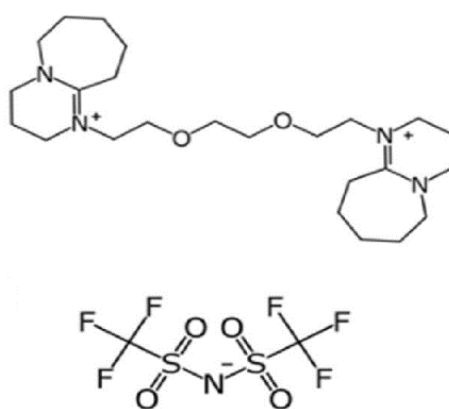


Figura 3.11.: Estrutura química do LI ([DBU-PEG] [NTf₂]₂)

Fonte: Adaptado de (FEIDER *et al.*, 2021)

É relatado na literatura que a síntese de LIs com ligantes PEG vem sendo considerada uma alternativa verde, em relação aos ligantes hidrocarbonetos, em especial aos clorados, vista as propriedades de baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, não inflamabilidade, estabilidade mecânica e eletroquímica, condutividade elétrica, alta polaridade e capacidade de dissolver substratos orgânicos e inorgânicos, ampla disponibilidade e por ser barato. Entretanto, são necessários estudos mais aprofundados de toxicidade e biodegradabilidade, para afirmar que os LIs contendo PEG possa ser considerado como uma síntese ecológica e se encaixe na química verde (CECCHINI *et al.*, 2014). Alguns estudos mais recentes relatam que a presença de um grupo éster na cadeia lateral do cátion pode levar à biodegradação do LIs (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2022).

Além disso, são relatados que líquidos iônicos funcionalizados com grupo éter tendem a apresentar viscosidade mais baixa, do que comparados aos seus semelhantes com cadeia alifática, temperatura de fusão menor e prevenção a cristalização (LI, Jie *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2020).

3.3.3. LÍQUIDOS IÔNICOS MAGNÉTICOS

Uma nova geração de LIs tem ganhado atenção de pesquisadores, os LIMs, surgindo com um grande potencial para diferentes aplicações. Os LIM utilizam metais de transição como ferro, cobalto, manganês, cromo ou diferentes íons de terras raras como neodímio e gadolínio (JOSEPH *et al.*, 2016). Esses, visam a obtenção de propriedades que possam auxiliar determinados processos como: separação por extrações, com cromatografia líquida de alta performance com detecção de arranjo de diodos (HPLC-DAD) e método de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) como vistos nos estudos (DA SILVA, Ana Cristine *et al.*, 2019; ZAVAR MOUSAVI; YAMINI; SEIDI, 2018). Esta propriedade é muito explorada no campo da extração devido à eliminação da etapa de centrifugação, diminuindo o tempo de análise e proporcionando mais simplicidade. São aplicados também em processos de catálise. A literatura relata um procedimento catalítico simples e verde para a síntese eficiente de benzil azidas e cianetos de benzila usando LIDM funcionalizado com polietilenoglicol e sob condições de reação moderadas (GODAJDAR; ANSARI, 2015).

Na captura de CO₂, esse tipo de líquido também vem sendo relatado, especialmente para aplicação em membranas para separação de gases. Em um exemplo encontrado, é descrito uma membrana para separação de CO₂, altamente permeável, seletiva, com bioinspiração e espessura ultrafina de até 45 nm, fabricada adicionando LIM nas nanoplaquetas de óxido de grafeno (WAN *et al.*, 2021).

Esses tipos de líquidos têm apresentado uma subclasse complementar de propriedades promissoras, que podem ser incorporadas às já conhecidas capacidades dos líquidos convencionais, como a propriedade magneto-resposivo, como pode ser evidenciado na Figura 3.12, após a aplicação de um campo magnético

em um magnetômetro Quantum Design MPMS (SQUID), além das capacidades fotofísicas / ópticas e catalíticas (SANTOS, Esther *et al.*, 2014).

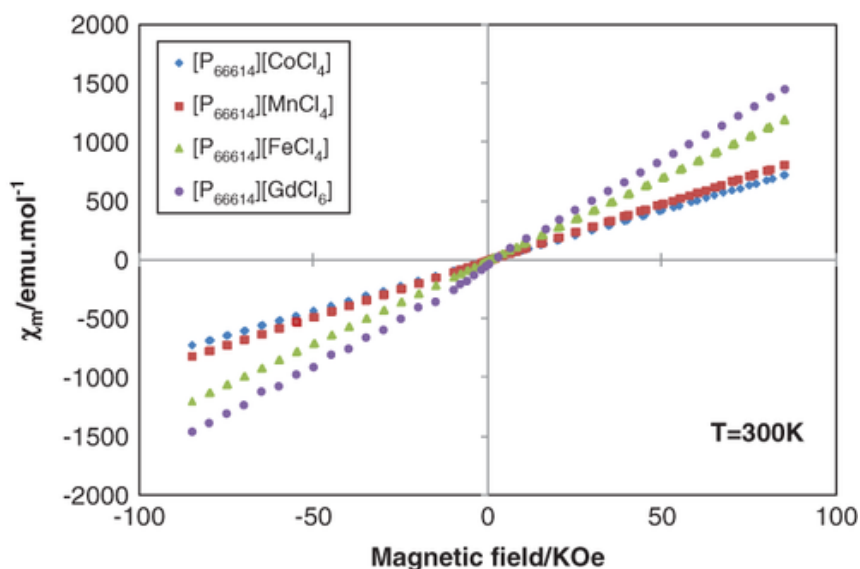


Figura 3.12.: Medidas de suscetibilidade magnética dos LIMS em função do campo magnético aplicado a 300 K.

Fonte: (SANTOS, Esther *et al.*, 2014)

O campo magnético externo em LIMS, segundo estudos experimentais, confirmaram o potencial de auxiliar no processo de captura do CO₂. Em membranas contendo LIMS, foi possível observar a modulação da permeabilidade do gás, devido a uma susceptibilidade magnética, como pode ser visto na Figura 3.12. Foram observadas também melhora na viscosidade dos LIMS, devido a intensidade do campo como pode ser visto na Tabela 3.1. (SANTOS, E. *et al.*, 2013).

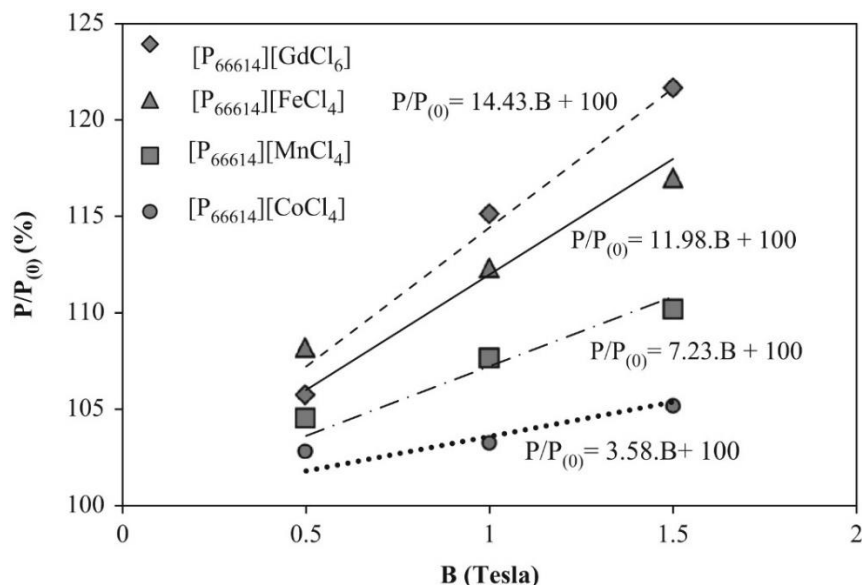


Figura 3.13.: Razão de permeabilidade ao CO₂ ($P_{(B)} / P_{(0)}$) em diferentes intensidades de campo magnético (B).

Fonte: (SANTOS, E. *et al.*, 2013)

Tabela 3.1. Viscosidade LIMs em diferentes intensidades de campo magnético de 0 a 2 T (tesla).

LIMs	μ (cP)				
	0 T	0,5 T	1 T	1,5 T	2 T
[P ₆₆₆₁₄] [CoCl ₄]	107.700	95.230	94.170	93.510	88.950
[P ₆₆₆₁₄] [MnCl ₄]	110.060	108.360	107.360	105.730	100.190
[P ₆₆₆₁₄] [FeCl ₄]	749	719	702	693	672
[P ₆₆₆₁₄] [GdCl ₆]	27.650	27.530	25.600	24.290	23.550

Fonte: Adaptado de (SANTOS, E. *et al.*, 2013)

Há capacidade de complexação tanto dos ânions quanto dos cátions dos LIs, permitindo que os cátions metálicos possam ser utilizados. No cátion, com a presença de alguns grupos específicos (como, CN, CH=CH₂, OH, OR) que interagem com o cátion metálico de forma semelhante a solventes moleculares funcionalizados. Já nos ânions, as coordenações se dão utilizando cloretos, brometos, tiocianatos, entre outros tornam os cátions metálicos umas espécies “estáveis” quando negativamente carregadas (CHIAPPE *et al.*, 2012).

Essa classe de líquidos tem apresentado limitação a sistemas aquosos, devido a sua natureza hidrofílica e instabilidade hidrolítica dos componentes magnéticos. Entretanto, estratégias têm sido empregadas para gerar hidrofobicidade, como a funcionalização do cátion com frações hidrofóbicas ou a incorporação de ânions fracamente coordenados e relativamente hidrofóbicos como o bis (trifluorometanossulfonil) imida (NTf_2^-) como relata (CLARK *et al.*, 2016). Esta técnica tem uma boa aplicabilidade em especial a líquidos iônicos dicatiônicos ou tricatiônicos, onde há a possibilidade de utilizar mais de um ânion.

O ânion magnético com maior gama de estudos é o FeCl_4^- , com a maior diversificação de investigações (FENG *et al.*, 2020; SALAMI; EZABADI, 2020; ZAVAR MOUSAVI; YAMINI; SEIDI, 2018), muito pela alta abundância e o baixo custo dos materiais ferrosos (FENG *et al.*, 2020; SALAMI; EZABADI, 2020; ZAVAR MOUSAVI; YAMINI; SEIDI, 2018). A primeira síntese com o ânion FeCl_4^- que se tem registrada é de (HAYASHI; HAMAGUCHI, 2004) na síntese para formação de Bmim FeCl_4 , na qual, é descrito como a descoberta de um líquido iônico magnético.

3.4. SUPORTE MESOPOROSO

Uma alternativa para as tecnologias de captura de CO_2 é utilizar os materiais mesoporosos, como Mobil Crystalline Material (MCM), Santa Barbara Amorphous (SBA), Wormhole (HMS), Korea Advanced Institute of Science and Technology (KIT), Michigan State University (MSU), partículas esféricas de sílica mesoporosa e espumas mesocelulares. Esses são materiais porosos ordenados, constituídos de vários átomos ligados com um volume livre de diâmetro maior que 0,25nm. Os átomos que formam essas ligações são chamados de hospedeiros e os vazios de poros conforme recomendação feita pelo IUPAC. Os poros com diâmetro livre menores que 2nm são chamados de microporos e os de 2 a 50nm são denominados como mesoporos (MCCUSKER; LIEBAU; ENGLEHARDT, 2003).

Uma das propriedades mais importantes dos materiais mesoporosos são às suas estruturas ordenadas e alta área superficial, o que ajuda na difusão e absorção de moléculas maiores permitindo uma aplicação mais ampla que os materiais

microporosos, que acabam se limitando a separação e catálise química (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). Os mesoporos, são aplicados na catálise (SASAKI *et al.*, 1998), liberação controlada de droga (SUN *et al.*, 2021), biossensores (KUMAR *et al.*, 2019), adsorção (RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2001), entre outras.

Os materiais mesoporosos com sílica apresentam fraca interação com as moléculas de CO₂ (OLIVEIRA *et al.*, 2022). Sendo assim, a superfície costuma ser funcionalizada com líquidos seletivos ao CO₂ (soluções aquosas de aminas ou líquidos iônicos, por exemplo), combinando à alta superfície do suporte com a seletividade dos líquidos, para realizar a adsorção do gás de maneira mais eficiente (ZENG, Wanting; BAI, 2014).

Os líquidos iônicos imobilizados em suportes mesoporosos com intuito de separar CO₂/CH₄, mostrou-se interessante para solucionar alguns impasses como custo de produção, já que demanda menos LI, baixa taxa de sorção/ dessorção, verificado nos líquidos iônicos puros quando utilizados para a separação dos gases e a alta viscosidade (DUCZINSKI, R. *et al.*, 2018). Os líquidos podem apresentar interação com o suporte de duas maneiras, por impregnação, no qual, se aplica o líquido iônico sob o material mesoporoso, sem a formação de ligações químicas e depende da afinidade do sorvente com a superfície de suporte (POLESSO, B.B. *et al.*, 2019), e por enxerto, onde os LIs são ligados quimicamente à superfície do suporte sólido por meio de ligação covalente (FATIMA *et al.*, 2021).

Além disso, a imobilização de LIs nas estruturas porosas de suportes pode não só aumentar a afinidade do sorvente em relação ao CO₂, mas também eliminar desvantagens como a viscosidade, melhorar a cinética de adsorção e resistência à transferência de massa através da formação de filmes finos de LIs nas paredes internas do suporte sólido (HIREMATH *et al.*, 2016).

Entre os suportes mesoporosos o Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) é um dos mais investigados pelos pesquisadores, sendo considerado como um dos mais adequados para processos de captura de CO₂, pois além de ter um grande volume e diâmetro, apresenta uma fração considerável de poros intra-parede, como pode ser visto na Figura 3.13. Sendo, estes microporos dentro da matriz de sílica, que também conectam os canais mesoporosos. Além disso, há presença de outros mesoporos que são mais estreitos do que os canais principais (YAN; KOMARNENI; YAN, 2013).

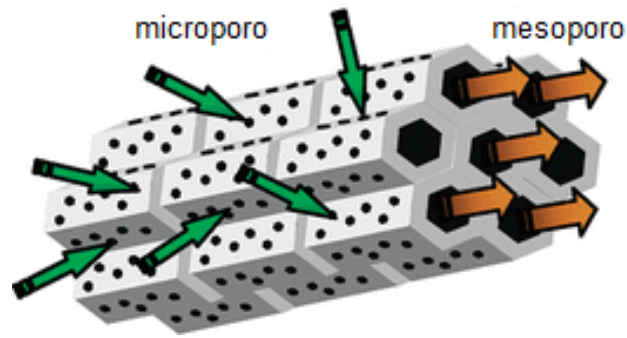


Figura 3.14.: Desenho esquemático da unidade estrutural de SBA-15

Fonte: Adaptado de (KOSUGE *et al.*, 2007)

A SBA-15, é uma sílica mesoporosa hexagonal 2D que apresenta uma grande área superficial média de 400 – 900 m²/g, possui um volume de poro em média de 0,8 cm³/g, com diâmetro de poro de 5-15 nm, espessura de parede de 3,1 a 6,4 nm, grande estabilidade térmica e hidrotérmica (THIELEMANN *et al.*, 2011). Ela possui uma morfologia tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos, consistindo em agregados tipo corda, como é visto na Figura 3.14. (ZHAO, Dongyuan *et al.*, 1998).

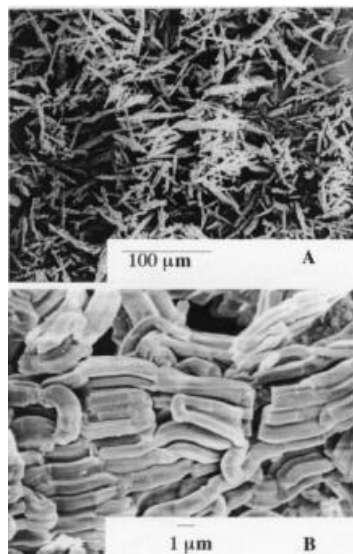


Figura 3.15.: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do SBA-15.

Fonte: (ZHAO, Dongyuan *et al.*, 1998)

Outro que tem atraído os pesquisadores por suas aplicações promissoras é o suporte mesoporoso Korea Advanced Institute of Science and Technology-6 (KIT-6), possui estrutura cúbica interconectada tridimensional simétrica, com canais entrelaçados que podem ser conectados por microporos irregulares nas paredes (WANG, Junhui *et al.*, 2015). Possui janelas ou orifícios maiores que outros mesoporos de sílica, o que permitem as moléculas entrem, para a etapa de adsorção, e saiam facilmente, para a dessorção (BEHBAHANI *et al.*, 2018). Seu tamanho de poro pode variar entre cerca de 4 e 12 nm, com uma espessura de parede de 4 a 6 nm (RAMANATHAN *et al.*, 2013).

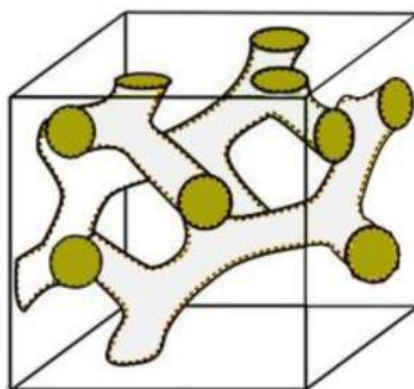


Figure 3.16.: Desenho esquemático da unidade estrutural de KIT-6

Fonte: Adaptado de (SUBA *et al.*, 2022)

Outro suporte mesoporoso muito investigado é o Mobil Crystalline Material - 41 (MCM-41), QUE possui método de preparação mais simples que seus similares, KIT e SBA. Este contém fase hexagonal 2D uniforme com mesoporos cilíndricos ordenados, tem tamanho de poros ajustável na faixa de 1,5 a 10 nm, um grande volume de poro por volta de 0,7 cm³/g e uma alta área superficial entorno de 700 m²/g (MUCHAN; SAIWAN; NITHITANAKUL, 2022). Entretanto, este é um materiais que geralmente sofrem de baixa estabilidade hidrotérmica, sendo prejudicial em um processo de pós-combustão (JAHANDAR LASHAKI; ZIAEI-AZAD; SAYARI, 2022).



Figura 3.17.: Estruturas do mesoporoso MCM-41

Fonte: Adaptado de (NGUYEN *et al.*, 2020)

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Os procedimentos experimentais e os resultados desse estudo são apresentados por meio de artigo científico, intitulado “CO₂ capture using silica-immobilized dicationic ionic liquids with magnetic and non-magnetic properties”, submetido a um periódico internacional. Conforme as regras estabelecidas pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA da Escola Politécnica - PUCRS.

CO₂ Capture using Silica-Immobilized Dicationic Ionic Liquids with Magnetic and Non-Magnetic Properties

Evandro Duarte^{1,2}; Franciele Bernard²; Leonardo Moreira Dos Santos²; Bárbara B. Polessio^{1,2}; Rafael Duczinski^{1,2}; Vitor Forneck²; Julian Geshev³; Sandra Einloff^{1,2}.

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

²School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUC, RS, Brazil.

³Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

ABSTRACT

The need to find alternative materials to replace aqueous amine solutions for CO₂ capture in post-combustion technologies is pressing. This study assesses the CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity of three dicationic ionic liquids imidazolium-based with distinct anions immobilized in commercial mesoporous silica support (SBA-15). The samples were characterized by UATR-FTIR, NMR, Raman, FESEM, TEM, TGA, Magnetometry (VSM), BET and BJH. The highest CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity were obtained for sample SBA@DIL₂FeCl₄ [at 1 bar and 25°C; 57.31 (±0.02) mg CO₂/g; 12.27 (±0.72)]. The results were compared to pristine SBA-15 and revealed a similar sorption capacity, indicating that the ionic liquid (IL) has no impact on the silica's CO₂ sorption capacity. On the other hand, the selectivity was improved by approximately 3.8, demonstrating the ionic liquid's affinity for the CO₂

molecule. The material underwent multiple sorption/desorption cycles and proved to be stable and a promising option for use in industrial CO₂ capture processes.

Keywords: CO₂ capture; mesoporous silica supports; dicationic ionic liquids

1 INTRODUCTION

Greenhouse gas emissions are an increasingly impactful problem resulting mainly from high anthropogenic emissions caused by the burning of coal, natural gas and oil [1]. The increase in the greenhouse effect generates environmental, social and economic impacts. Humankind is already experiencing the growth of the temperatures in land and oceans, resulting in higher frequencies of cyclones, floods, heat waves, droughts, forest fires, dust storms and desertification [2], [3].

The main gases contributing to the increase in the greenhouse effect are carbon dioxide (CO₂) responsible for 75% of emissions, methane (CH₄) 17%, nitrous oxide (N₂O) 6%, and fluorinated gases 2% [4]. Energy production and industries are responsible for around 64% of CO₂ emissions [5].

CO₂ emissions increased more than 50% since the beginning of the industrial era reaching a global record of 421ppm in May of 2022 [6]. The increase in the atmospheric concentration of CO₂ is responsible for two-thirds of the total energy imbalance, resulting in the planet's temperature rise [7]. A portfolio of options is available to mitigate the CO₂ concentration in the atmosphere. CO₂ capture and

storage (CCS) is one of the most promising technologies for mitigating CO₂ emissions from industries and energy production power plants. The main drawback of CCS is the high cost of the capture step [8]. In the carbon capture and utilization (CCU) process CO₂ is captured and used as raw material to produce fuels and chemicals [9].

To mitigate CO₂ emissions, a capture step can be inserted in the existing pre-combustion, oxy-combustion and post-combustion processes. In post-combustion, the capture step can be easily adapted to existing power plants, without the need for radical changes, obtaining high efficiency in the carbon capture process [10] removing the CO₂ after the burn of the fossil fuel [11].

Chemical absorption by amine aqueous solutions is the benchmark technology for CO₂ capture [12], presenting a high absorption capacity, fast reaction kinetics and low cost [13]. However, some drawbacks are considered, such as the high energy requirement for the solvent regeneration process, the corrosivity of the equipment and high degradability, making the process more expensive [14].

Aiming to overcome the problems related to the use of amines in CO₂ capture, other technologies are studied and applied, such as polymer-based membranes and adsorbents, mainly zeolites, silicas, and activated carbon [15]. Adsorbent materials are good candidates for carbon capture processes, due to their porosity, and high specific surface area, besides the competitive advantages related to the low energy consumption in the regeneration process, fast adsorption kinetics, non-corrosivity and good regenerability in the adsorption/desorption process. In general, solid adsorbents present low selectivity to CO₂ [16]–[18]. Higher selectivity can be achieved by supporting CO₂-selective molecules in the solid support [19].

Ionic liquids (ILs) are formed by organic cations and organic or inorganic anions. The myriad of anions and cations available allows a huge number of combinations and the design of ILs with desired properties [20]. It is well known from the literature that ILs are selective for CO₂ [21]. The immobilization of ILs in solid supports can improve the affinity with CO₂, besides solving the drawbacks of ILs related to the high viscosity and low adsorption kinetics. The formation of thin ILs films in the solid supports enhances the mass transfer process [22].

The application of dicationic ionic liquids (DIL) and tricationic ionic liquids (TIL) is being investigated across various research fields, such as extraction [23], liquid chromatography [24], catalysis [25] and gas separation [26]. In regards to the CO₂ capture process, there are a limited number of studies that describe the use of multicationic ILs in the literature. However, multicationic ILs are seen as a potential alternative that could enhance the functionality of ILs, compared to traditional monocationics [27]–[29].

When an IL contains metal, such as transition metals or rare earth ions, in the anion, it is referred to as a magnetic ionic liquid (MIL) [30]. These materials possess the properties of ionic liquids and the ability to respond magnetically to an external field, making them magneto-responsive materials [31]. The viscosity of MILs decreases when submitted to an external magnetic field, which is a crucial characteristic for their use in gas separation processes [32].

The synthesis and immobilization of three imidazolium-based dicationic ionic liquids on a commercial silica support were described in this study. A polyethyleneglycol chain was used to connect the cations and different anions. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity were evaluated for all samples and compared to the monocationic ILs described in the literature.

2 EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Triethylene glycol (PEG, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, China), sodium p-toluenesulfonate (TsOCl, $\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich, China), potassium hydroxide (KOH, $\geq 85\%$, VETEC, Brazil), (3-Chloropropyl) triethoxysilane (CPTES, $\geq 95.0\%$, Sigma-Aldrich, U.S.A), imidazole ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, Germany), iron (III) chloride (FeCl_3 , $\geq 97.0\%$, Sigma-Aldrich, Germany), lithium bis(trimethylsilyl)amide (LiNTf_2 , $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, China), SBA-15 ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, China), pellets of sodium hydroxide (NaOH , $\geq 95.0\%$, Sigma-Aldrich, U.S.A), magnesium sulfate (MgSO_4 , $\geq 98.0\%$, VETEC, Brazil), toluene ($\geq 99.0\%$, VETEC, Germany), dichloromethane (CH_2Cl_2 , P.A, Synth, Brazil), chloroform (CHCl_3 , P.A, Synth, Brazil) and acetonitrile (CH_3CN , $\geq 99.0\%$, Merck, U.S.A). The organic solvents were previously purified before the reactions.

2.2 SYNTHESSES OF DICATIONIC IONIC LIQUIDS

2.2.1. Synthesis of triethylene glycol di(p-toluenesulfonate) (TsOPEGTsO)

The synthesis was performed following the procedure described in the literature [33]. In a round bottom flask, a solution of 16.55g of PEG in 80 mL of dichloromethane was added to 53.60g of TsOCl at room temperature. This mixture was cooled to 0°C ,

then 58.20g of KOH was added, in portions, and the reaction was stirred for 10 minutes, then allowed to warm to room temperature and kept under stirring for 12 hours obtaining a heterogeneous solution. 50 mL of deionized water was added, diluting the white solid previously formed (TsOPEGTsO). Then the product was extracted with chloroform, dried with magnesium sulfate, filtered and kept under vacuum, yielding 88%. A schematic representation of the reaction synthesis is presented in Figure 1. The characterizations are in agreement with the literature [33]. ^1H RMN (CDCl_3 , 400MHz, δ em ppm): 2.46 (6H, s, CH_3), 3.67 (4H, t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.54 (4H, s, CH_2), 4.15 (4H, t, CH_2), 7.35 (4H, d, CH), 7.81 (4H, d, CH). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 400MHz, δ em ppm): 21.62(2C, s, $-\text{CH}_3$), 68.75(2C, s, $\text{S-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 69.21(2C, s, $\text{S-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 70.68(2C, s, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 127.95 (4C, s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 129.86 (4C, s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 133.03 (2C, s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 144.86 (2C, s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

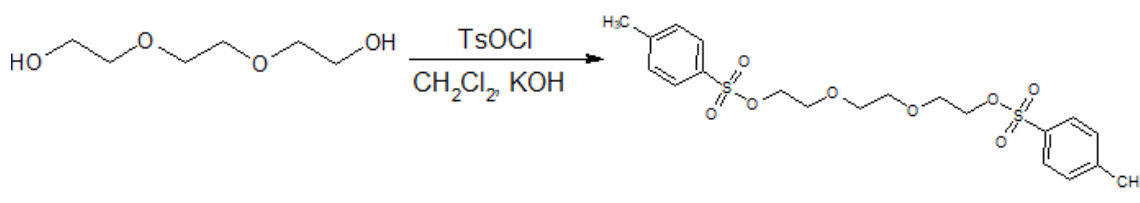


Figure 1. Schematic representation of the synthesis of TsOPEGTsO.

2.2.2 Synthesis of 1,8-diimidazole-3,6-dioxaoctane (*ImPEGI*m)

The synthesis was performed following the procedures described elsewhere [34]. In a three-neck flask, 13.07g of imidazole was melted at about 100°C and then 6.98g of NaOH was added. After complete dissolution, 50 mL of dry toluene was added

to form an azeotropic mixture with the water generated by the reaction, stirred for 3 hours, and the toluene/water mixture was removed under vacuum. To the obtained imidazole sodium, 40g of TsOPEGTsO diluted in 100 mL of acetonitrile was added and refluxed for 24 hours. The solvent was removed by simple distillation and the product remaining in the flask was washed in dichloromethane separating ImPEGIm and sodium p-toluenesulfonate. The liquid extracted with dichloromethane was washed with deionized water, and the aqueous solution was kept under vacuum under heating at 60°C to remove the solvent, remaining only a viscous liquid of light brown color, yielding 73%. The schematic representation is given in Figure 2. The characterizations are in agreement with the literature [33], [34]. ^1H RMN (D_2O , 400MHz, δ em ppm): 3.51(4H, s, CH_2), 3.66 (4H, t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,07 (4H, t, CH_2), 6.95 (4H, d, CH), 7.51 (2H, s, CH). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 400MHz, δ em ppm): 46.81(1C, d, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 68.30 (1C, d, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), 69.69 (2C, q, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 120.35 (2C, d, -CH=CH-), 129.43 (2C, s, -CH=CH-), 138.13(2C, s, N-CH=N).

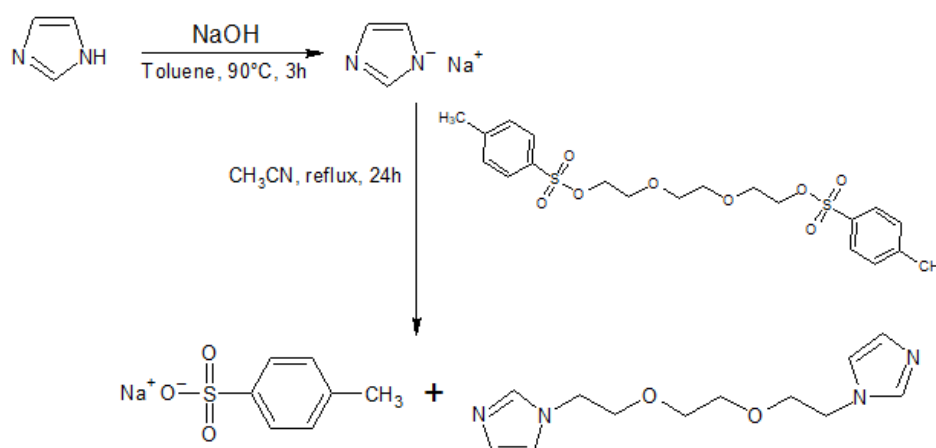


Figure 2. Schematic representation of the synthesis of ImPEGIm.

2.2.3 Synthesis of dichlorate 1,8-diimidazole-3,6-dioxaoctane-bis-(propyl)triethoxysilane (DIL_2Cl)

The experimental procedure was performed following the literature [35]. 7.10g of ImPEGIm, 20 mL of dry toluene and 14.06g of CPTES (added slowly under an inert medium) were added in a three-neck flask. The mixture was then left under stirring for 24 hours at 65°C. After completion, two phases appeared, attributed to DIL_2Cl and toluene. The DIL_2Cl was cleaned with anhydrous toluene and evaporated under vacuum, resulting in a highly viscous liquid with a yield of 87%. The illustration of the synthesis process can be viewed in Figure 3, and the results of the characterizations match the findings previously documented in the literature [33]–[35]. ¹H RMN (D₂O, 400MHz, δ em ppm): 0.60 (2H, s, -Si-CH₂-CH₂-), 1.97 (t, 4H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.39 (s, 12H, CH₃-CH₂-O-Si-), 3.59 (s, 9H, CH₃-CH₂-O-Si-), 3.63 (t, 8H, -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-), 3.78 (t, 4H, N-CH₂-CH₂-), 4.21 (q, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 7.07 (d, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.20 (d, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.70 (s, 1H, -N-CH=N-). ¹³C RMN (D₂O, 400MHz, δ em ppm): 8.40 (2C, d, O-Si-CH₂-CH₂-CH₂-N), 20.52(6C, s, CH₂-CH₂-O-Si), 23.39 (6C, s, CH₂-CH₂-O-Si), 46.81(2C, d, O-Si-CH₂-CH₂-N), 49.15 (2C, q, O-Si-CH₂-CH₂-CH₂-N), 51.67 (2C, t, N-CH₂-CH₂-O), 68.35 (2C, d, N-CH₂-CH₂-O), 69.63 (2C, s, O-CH₂-CH₂-O), 120.46 (2C, d, N-CH=CH-N), 129.43(2C, s, N-CH=CH-N), 137.95 (2C, d, N-CH=N).

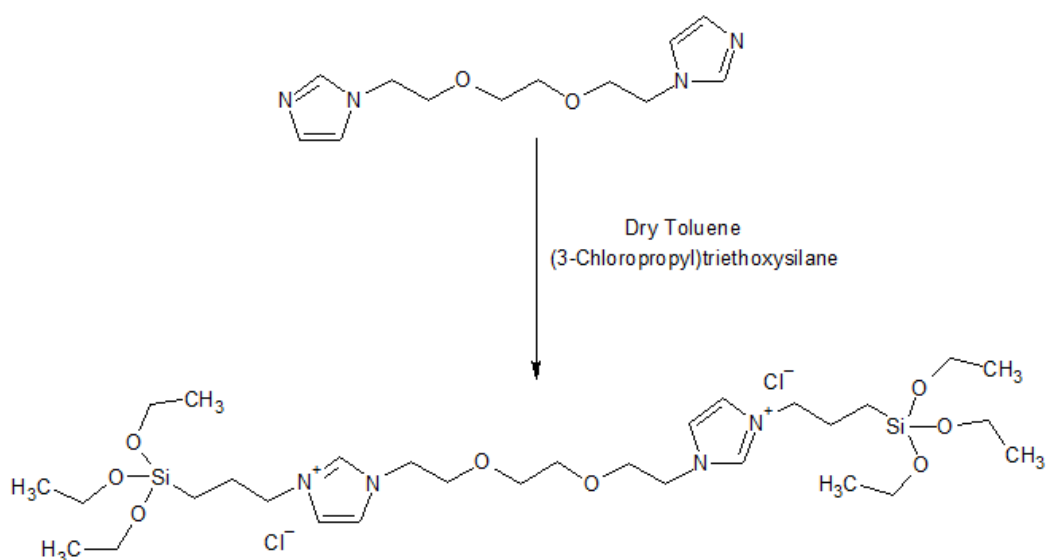


Figure 3. Schematic representation of the synthesis of DIL_2Cl.

2.3 CHEMICAL IMMOBILIZATION OF IONIC LIQUIDS IN SOLID SUPPORTS AND ANION EXCHANGE

The procedure for the immobilization of 10% DIL_2Cl to the solid support (SBA-15) was based on the literature [36]. The solid support was previously dried in an oven at 110°C for 2 hours. Then 1.55g was weighed directly into a three-neck flask and 30 mL of dry toluene was added and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours. 0.17g of DIL_2Cl was diluted in 5mL of deionized water and added in toluene at 95°C and kept for 24 hours, in a reflux system, producing the SBA@DIL_2Cl, as shown Figure 4.

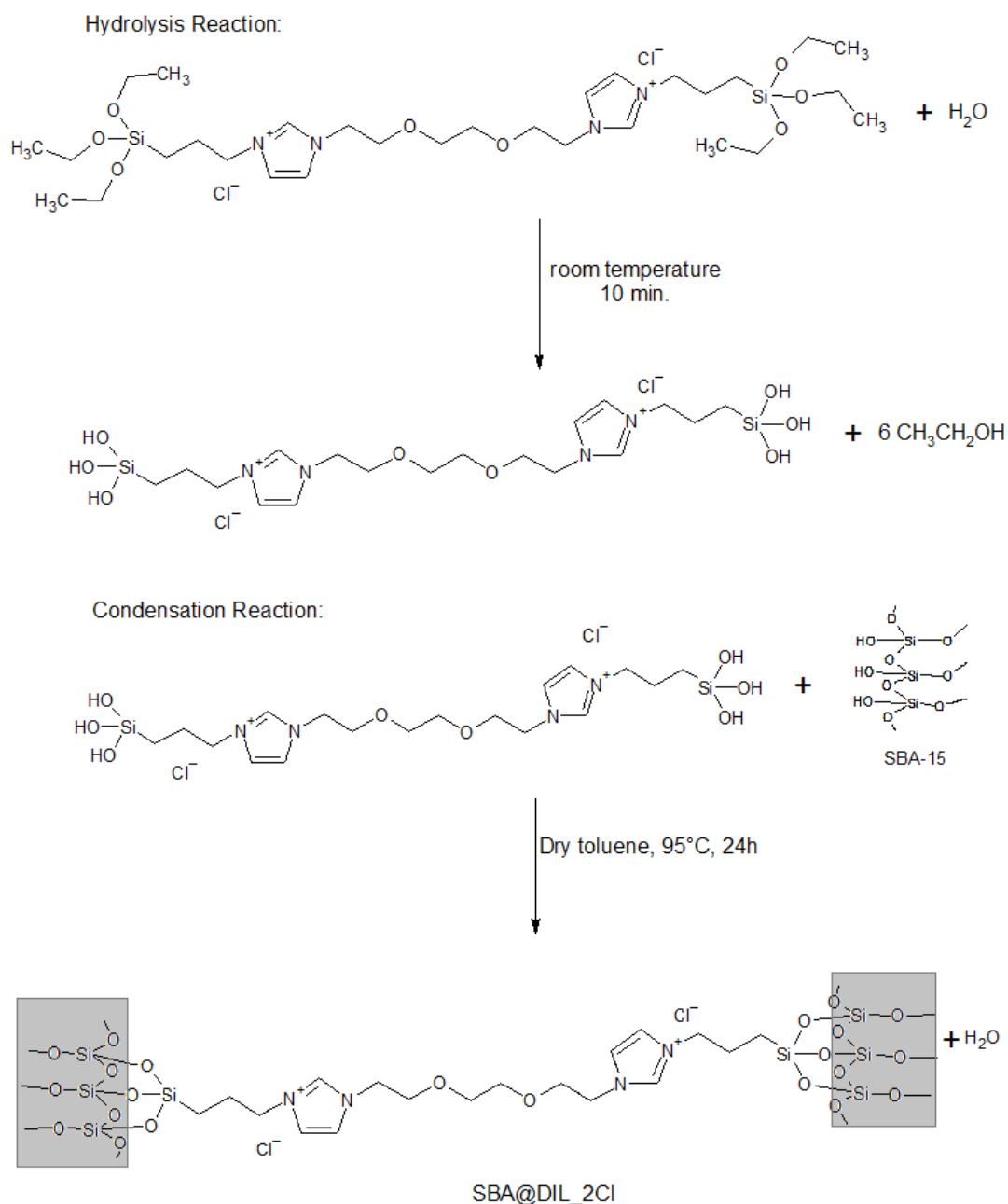


Figure 4. Schematic representation of the synthesis of hydrolysis and condensation of DIL_2Cl for immobilization on the adsorbent support, forming SBA@DIL_2Cl.

Anion exchange reaction of SBA@DIL_2Cl (Figure 5) was performed based on a procedure adapted from the literature [37], [38]. The mixture of LiNTf₂ salt (in 50 mL of distilled water) and immobilized DIL_2Cl (2:1 ratio) was stirred at room temperature

The structures of the dicationic ionic liquids (DILs) were analyzed using multiple various techniques. An infrared spectrometer, FTIR Perkin-Elmer Spectrum One with a Universal Attenuated Total Reflectance sensor (UATR-FTIR) was used for the analysis. Additionally, a Bruker Advance DRX-400 spectrometer operating at 400 MHz was used to perform the ^1H and ^{13}C NMR analyses in the liquid state, and ^{29}Si MAS-NMR in the solid state. The Brunauer-Emmett-Taller (BET) method was used to analyze the specific surface area, and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method was used to determine the pore volumes and sizes, with the aid of the Quantachrome equipment New - Surface Area & Pore Size Analyzer. To determine the thermal stability and the percentage of DIL and magnetic dicationic ionic liquid (MDIL) grafted onto the support, a thermogravimetric analysis (TGA) was performed under a nitrogen atmosphere between 25 and 800°C and a heating rate of 20°C/min, using TA Instruments Discovery SDT 650. The equation 1: $\text{IL \%} = [(W_{167} - W_{800}) / W_{167}] \times 100$ was used to calculate the actual percentage of IL grafted on the support, where W_{167} and W_{800} are the sample weights at 167°C and 800°C, respectively [39]. To gain further insights into the mesopore materials, microscopy techniques were utilized. The Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) was used, with the FEI Inspect F50 equipment in the secondary electron mode (SE), to perform microscopy analyses. The hexagonal structures of the support with and without DILs were confirmed using transmission electron microscopy (TEM) with a Tecnai G2 T20 FEI equipment operating at 200 kV. The anionic iron complexes contained in the supports were characterized using Raman spectroscopy, which was performed with a Horibam LabRamHr Evolution Laser Raman Spectrometer, model DXR (laser excitation wavelength of 532 nm), and Access alpha 300 (632.8 nm - micro-Raman single-spot analysis and mapping microscope). Finally, the magnetic properties were analyzed via

a Vibrant Sample Magnetometer (VSM), model EZ9 by MicroSense, to evaluate the impact of an external magnetic field on the samples.

2.5 CO₂ SORPTION MEASUREMENTS

The CO₂ sorption capacity was determined using the pressure decay method, as described in the literature [40]. The experiment was conducted three times to ensure accuracy. The sample, weighing approximately 0.6g, was dried in an oven at 80°C for 1.5 hours prior to the test. The CO₂ sorption tests were carried out at 25°C and the amount of CO₂ adsorbed was calculated using the method described in our previous works [41], [42].

2.6 CO₂/N₂ SELECTIVITY TESTS

The selectivity experiments were carried out at 25°C and 20 bar in a dual-chamber gas sorption cell based on Koros et al [40] using a binary mixture (15.89 mol % de CO₂ and balance of N₂). Gas chromatography with a thermal conductivity detector was used to determine the composition at the exit of the sorption system, obtaining the non-adsorbed CO₂/N₂ fraction. To calculate the separation efficiency, the procedure described in the literature was followed [41], [43]. The molar fractions were determined in the gas phase (Y_i) and sample phase (X_i) according to equation 2:

$$S = \frac{X_{CO_2}/Y_{CO_2}}{X_{N_2}/Y_{N_2}} \quad (2)$$

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 PRECURSORS AND IONIC LIQUIDS CHARACTERIZATION

The IR spectra in Figure 6 provide valuable information about the molecular structure of the synthesized molecules, confirming the success of the synthesis and supporting the NMR results. In Figure 6a, PEG, the starting molecule of the reaction, shows characteristic absorption of O-H stretching bands (3388 cm^{-1}), stretching of aliphatic C-H ($2925 - 2869\text{ cm}^{-1}$), folding of aliphatic C-H ($1455 - 1351\text{ cm}^{-1}$), stretching of C-O-C of ether group (1116 and 1056.9 cm^{-1}) [35]. Figure 6b presents TsOPEGTsO spectrum presenting characteristic band vibrations of aromatic C-H elongation ($2959 - 2929\text{ cm}^{-1}$), C=C aromatic ($1596 - 1348\text{ cm}^{-1}$) and aliphatic S=O elongation (1169 cm^{-1}), indicating the presence of p-toluenesulfonate group [44]. The aliphatic C-H elongation band ($2899 - 2872\text{ cm}^{-1}$), and the stretching C-O-C of the ether group ($1133 - 1092\text{ cm}^{-1}$) are also seen. The disappearance of the O-H stretching indicates the TsOPEGTsO formation (3388 cm^{-1}).

From Figure 6c one can see the typical imidazolium bands replacing the p-toluenesulfonate. Aromatic =C-H elongation (3111 cm^{-1}), aliphatic C-H elongation ($2911 - 2869\text{ cm}^{-1}$), C=N elongation (1673.2 cm^{-1}), C=C elongation ($1506.1 - 1440.5\text{ cm}^{-1}$) and C-N elongation (1229 cm^{-1}). Also, the band characteristic of C-O-C of PEG is maintained (1077 cm^{-1}).

Figure 6d, after CTPEs addition in ImPEGIm an intense band characteristic of Si-O-C (1035 cm^{-1}) and Si-C elongation (817 cm^{-1}) can be seen confirming the obtainment of DIL₂Cl.

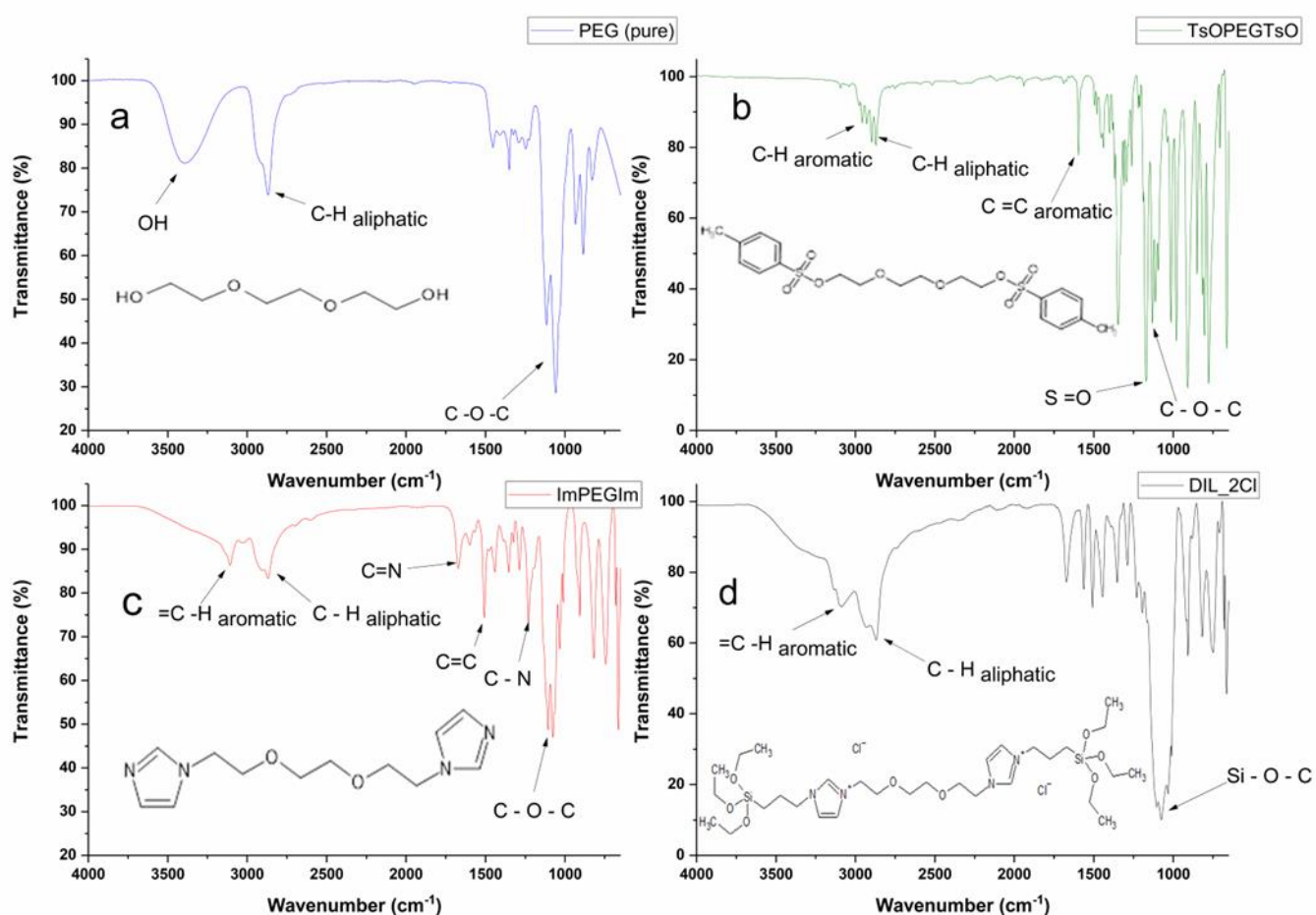


Figure 6. FT-IR spectra of a) PEG (pure), b) TsOPEGTsO, c) ImPEGIm, d) DIL₂Cl.

3.2 SUPPORTED DICATIONIC IONIC LIQUIDS - CHARACTERIZATION

The immobilization of the ionic liquid on the SBA-15 mesoporous support was evaluated by ^{29}Si MAS-NMR (Figure 7). The pristine mesoporous silica (Figure 7a) spectra show three typical resonance frequencies at -110ppm, -100ppm and -92ppm, assigned to $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ (Q^4), $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ (Q^3) and $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ (Q^2) groups of the SBA-15. After DILs immobilization [10% (w/w)] (see Figure 7 b, c and d) a reduction in bands of Q^2 , Q^3 and Q^4 was observed indicating the reaction of hydroxyl groups of SBA-15 with silane groups present in the DILs corroborating the DIL immobilization on the solid support.

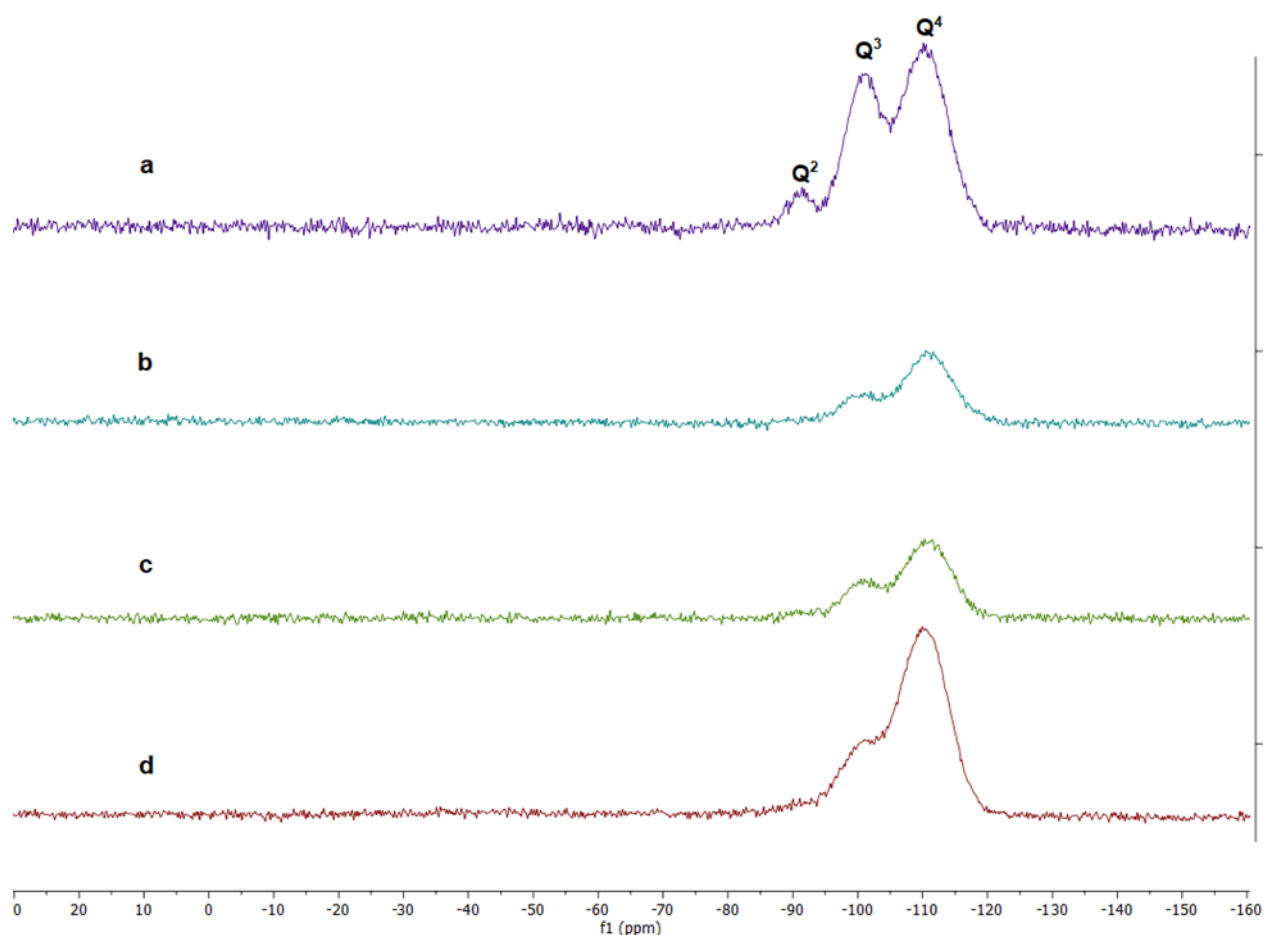


Figure 7. ^{29}Si MAS-NMR spectra of a) SBA-15 (pure), b) SBA@DIL_2NTf2 10%, c) SBA@DIL_NTf2/FeCl4 10%, d) SBA@DIL_2FeCl4 10%.

Figure 8 presents the ^{29}Si MAS-RMN spectra for a sample with 20% of DIL immobilized in SBA-15. This sample with a higher DIL content was synthesized to improve the signal related to the IL and confirm the DIL immobilization. A reduction in Q^2 and Q^3 bands and the appearance of T^1 and T^3 bands (bands at -48ppm and -68ppm attributed to $[\text{R-Si}(\text{OSi})(\text{OH})_2]$ (T^1) and $[\text{R-Si}(\text{OSi})_3]$ (T^3)) suggests that the DIL has reacted with the hydroxyl groups of the SBA-15 and formed a covalent bond with the mesoporous material [45].

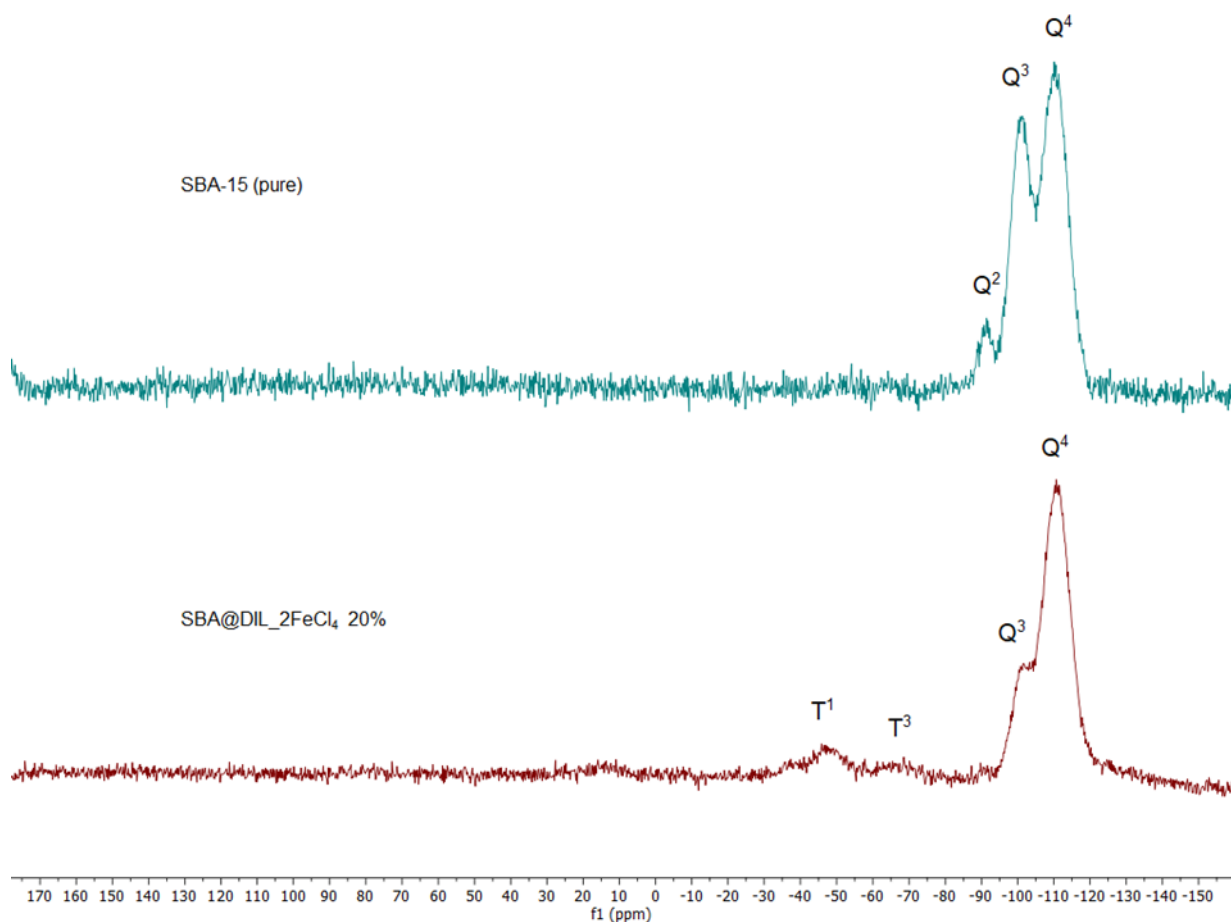


Figure 8. ^{29}Si MAS-NMR spectra of SBA-15 (pure) and SBA@DIL_2Cl 20%.

The TGA analysis results of pristine SBA-15, DILs and MDILs that were immobilized in the solid support are shown in Figure 9. All of the samples exhibited a first stage of mass loss between 25 and 82°C attributed to the moisture adsorbed by the hygroscopic SBA-15 [46]. Pristine SBA-15 showed a more significant mass loss compared to the supports with immobilized DILs or MDILs. This behavior is probably associated with the filling of pores and the presence of the ILs on solid surfaces reducing the availability of hydroxyl groups and inhibiting the presence of moisture [47]. The second stage of mass loss is linked to the silane ligands present on the surface of the support, starting at around 167°C for all three samples containing DILs. The third stage of mass loss is associated with less accessible organic fragments remaining from the DILs and can be used to calculate the percentage of DIL and MDIL grafted onto the support [48], [49]. The mass loss of SBA@DIL_2NTf₂, SBA@DIL_2FeCl₄ and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ was 11.3%, 9.9% and 11.6%, respectively, which confirms that the immobilized DIL content is in close accordance of the theoretical value of 10%.

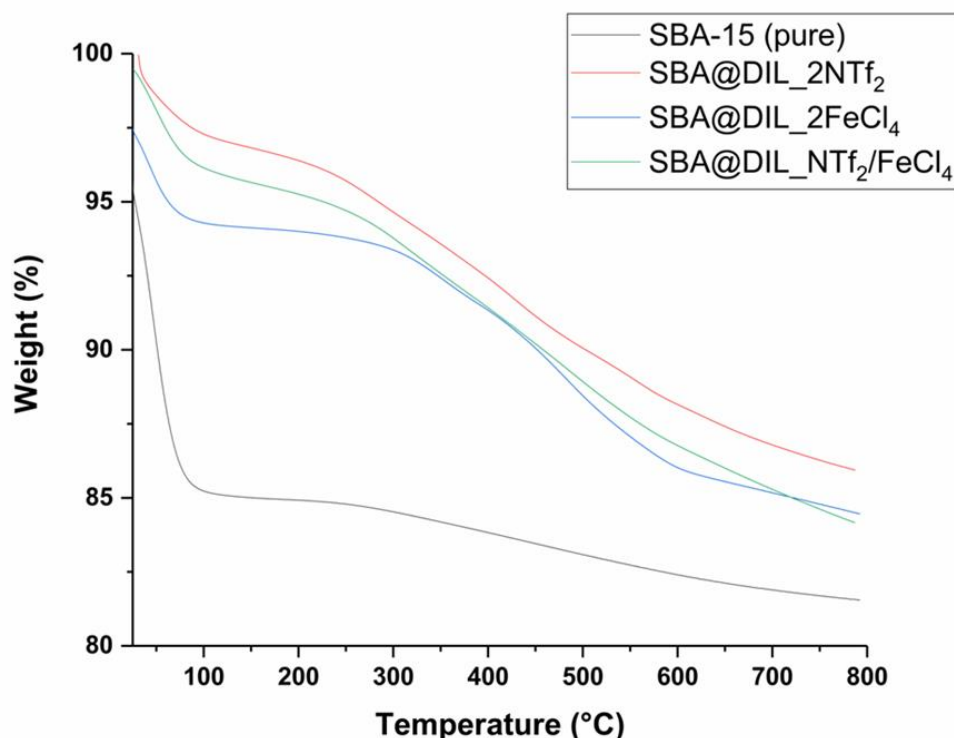


Figure 9. Thermogravimetric analysis (TGA)

The specific surface area of pristine SBA-15 and DILs and MDILs immobilized on SBA-15 were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Figure 10). The results showed that SBA-15 (Figure 10a) and SBA@DIL_2FeCl₄ (Figure 10c) have type IV isotherms, and H1-type hysteresis loop, which are characteristic of regular cylindrical pores and a high degree of pore size uniformity, a typical feature of mesoporous materials [50]. SBA@DIL_2NTf₂ (Figure 10b) and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ (Figure 10d) exhibited type II isotherms and H1-type hysteresis loop, indicating that with the addition of NTf₂⁻, resulted in a more significant change in the support pores. This change is likely due to the formation of larger aggregates that fill the pores, as the NTf₂⁻ anion is a larger molecule than FeCl₄⁻ and can hinder the N₂ permeability [51]. The highest specific surface area was observed for SBA-15 (777m²/g), which

decreased with the immobilization of DILs and MDILs [SAB@DIL_2FeCl₄ (347 m²/g), SAB@DIL_NTf₂/FeCl₄ (263 m²/g) and SAB@DIL_2NTf₂ (258 m²/g)].

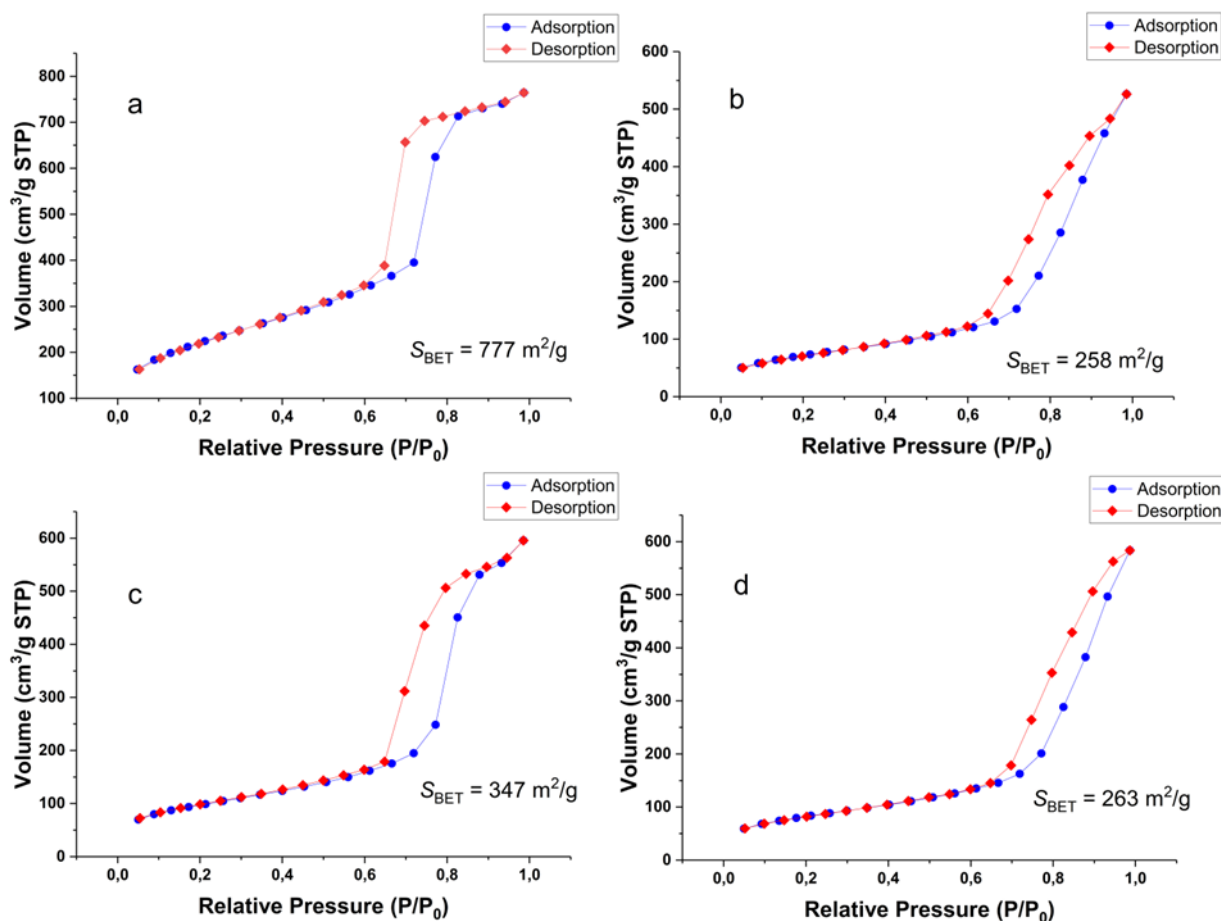


Figure 10. Nitrogen adsorption/desorption BET isotherms at 77 K, for a) SBA-15 (pure), b) SBA@DIL_2NTf₂, c) SBA@DIL_2FeCl₄ e d) SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄.

The pore size distribution and cumulative volume of pristine SBA-15 and SBA-15 with immobilized DILs and MDILs were determined using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model on isothermal adsorption data (Figure 11). The results showed that the pore volume of the solid support decreased after immobilization with DILs and

MDILs. The cumulative pore volume of SBA-15 was found to be $1.021 \text{ cm}^3/\text{g}$, while it decreased to $0.802 \text{ cm}^3/\text{g}$ for SBA@DIL_2NTf₂, $0.899 \text{ cm}^3/\text{g}$ for SBA@DIL_2FeCl₄, and $0.870 \text{ cm}^3/\text{g}$ for SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄. The average pore radius was calculated from the pore distribution curves and was found to be in the range of 4.216 to 5.366 nm.

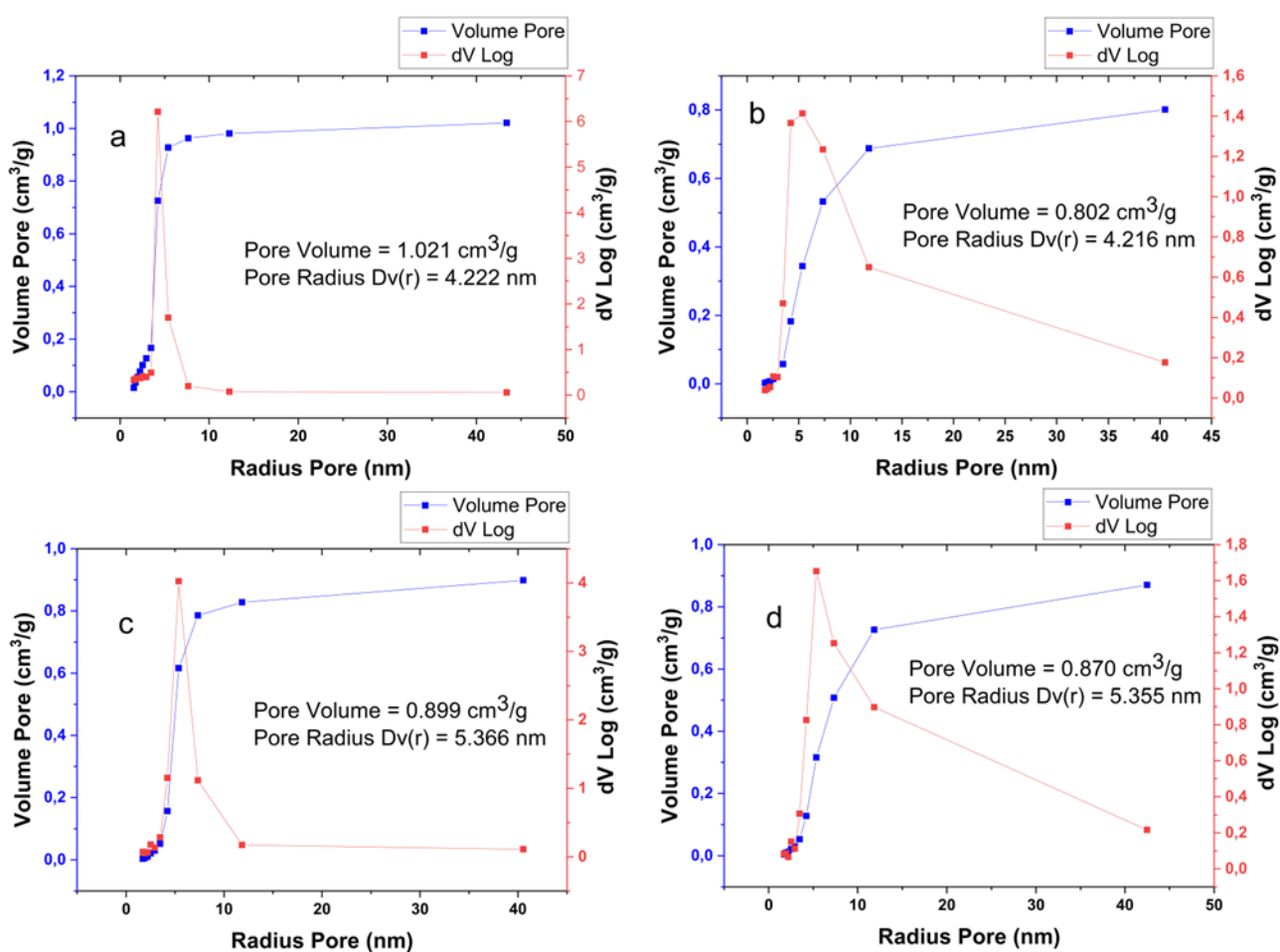


Figure 11. BJH pore size distribution (red) and cumulative pore volume (blue) from the isotherm with nitrogen at 77 K generated on a) SBA-15 (pure), b) SDIL_2NTf₂, c) SDIL_2FeCl₄, d) SDIL_NTf₂/FeCl₄.

The Raman spectra of samples are shown in Figure 12. The spectra of SBA@DIL_2FeCl₄ and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ display bands at 292 and 388 cm⁻¹, which are attributed to the symmetric bending and stretching vibrations of Cl–Fe–Cl bonds. These bands are characteristic of the FeCl₄⁻ anionic complex, as shown in Table 1. The bands in SBA@DIL_2FeCl₄ are more intense due to the higher content of FeCl₄⁻ anions. No peaks are observed in the spectra of SBA-15 and SBA@DIL_2NTf₂ as there is no presence of the iron anionic complex in these samples.

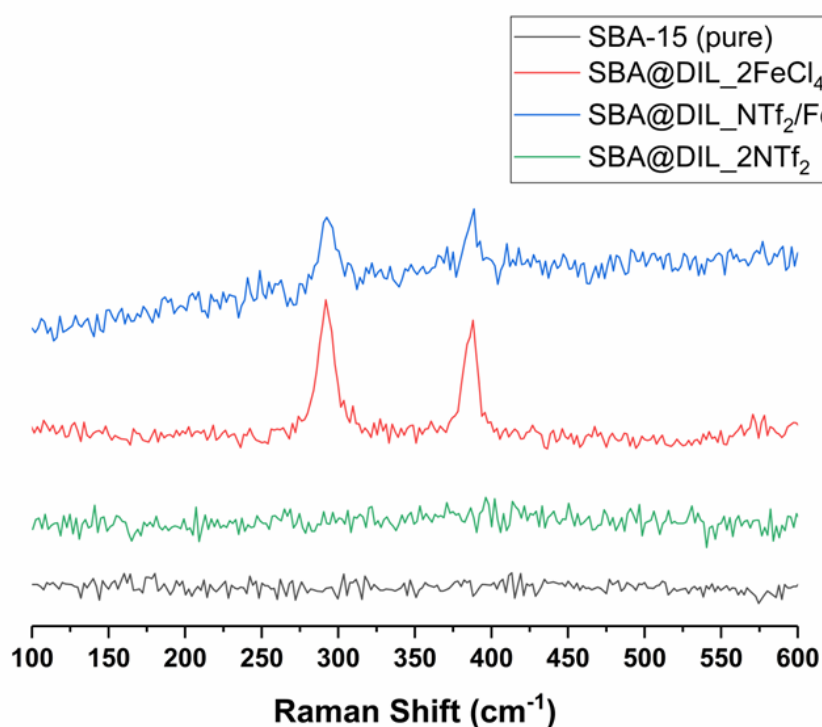


Figure 12. Raman spectra of SBA-15 (pure), SBA@DIL_2NTf₂, SBA@DIL_2FeCl₄ and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄.

Chemical specie	Peaks (cm ⁻¹)		References
FeCl ₄ ⁻	200	330	[66]
	134	334	[67]
	333	384	[68]
	333	384	[69]
	292	388	This Work

Table 1. Overview of the major peaks and assigned vibrations of the reference Raman spectra FeCl₄⁻.

The SEM and TEM images of the samples are displayed in Figure 13. The pristine SBA-15 (see Figure 13a) has a worm-like appearance in the form of cylindrical tubes, made up of rope-like clusters as described in the literature [52]. These same structural characteristics are evident in the images of SBA@DIL_2NTf₂ (Figure 13b), SBA@DIL_2FeCl₄ (Figure 13c) and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ (Figure 13d) suggesting that the silica support retains its structure even after immobilization with DILs and MDILs.

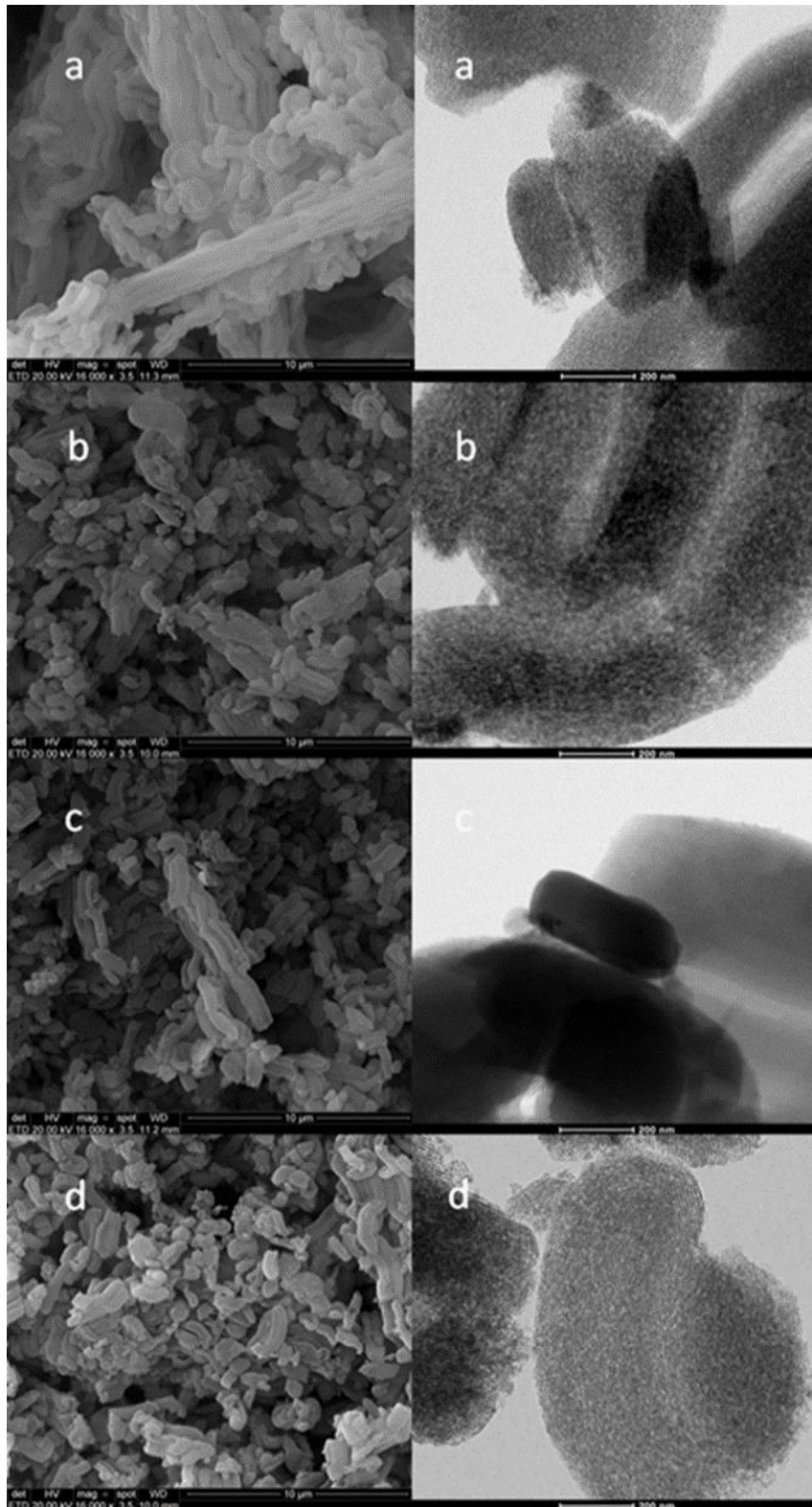


Figure 13. SEM (10 μ m) and TEM (200nm) of a) SBA-15 (pure), b) SBA@DIL_2NTf2, c) SBA@DIL_2FeCl4 and d) SBA@DIL_NTf2/FeCl4.

Magnetic properties of the samples containing the anion FeCl_4^- (SBA@DIL_2FeCl₄ and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄) were evaluated (see Figure 13). Very weak ferromagnetic-intensity signals were observed (loops with coercivity of approximately 350 and 180 Oe, respectively), attributed to the low MDIL content in the samples. Besides, overlapping with diamagnetic signals of the support and the sample holder is also taking place. The data shown in Figure 13 indicate that an application of an external magnetic field would hardly lead to a significant improvement in the performance of this material.

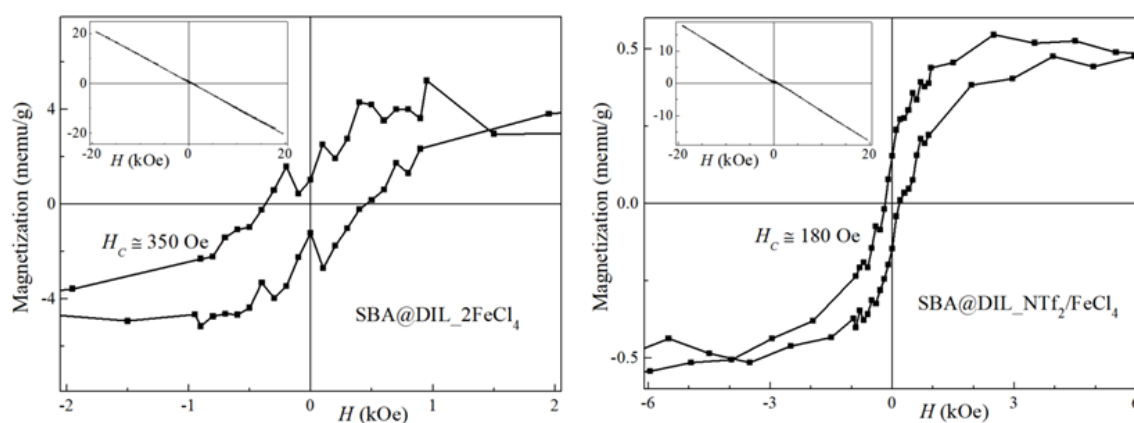


Figure 14. Magnetization hysteresis loops of the SBA@DIL_2FeCl₄ and SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ samples. The insets show the raw data in the whole magnetic-field range before performing diamagnetic correction.

3.3 CO₂ SORPTION AND CO₂ /N₂ SELECTIVITY TESTS

The CO₂ sorption performance of pristine SBA-15, supported DILs and MDILs can be seen in Figure 15. SBA-15 has a higher CO₂ sorption capacity compared to the

supported samples, especially at higher CO₂ pressures, which can be attributed to its higher specific surface area and pores availability, as previously described by our research group [39], [45], [53], [54]. At low pressures, SBA-15 [58.61 (±4.48) mgCO₂/g] and SBA@DIL_2FeCl₄ [57.31 (±0.02) mgCO₂/g] show similar CO₂ sorption capacities. The CO₂ sorption capacities decreased in the following order SBA-15 ≈SBA@DIL_2FeCl₄ > SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ > SBA@DIL_2NTf₂. This is related to the specific surface area values of the samples: SBA-15 (777m²/g), SAB@DIL_2FeCl₄ (347 m²/g), SAB@DIL_NTf₂/FeCl₄ (263 m²/g) and SAB@DIL_2NTf₂ (258 m²/g). The greater occupation of the pores by NTf₂⁻ compared to FeCl₄⁻, which is likely due to its larger molecule size, results in a reduction in the CO₂ sorption capacity of the supports.

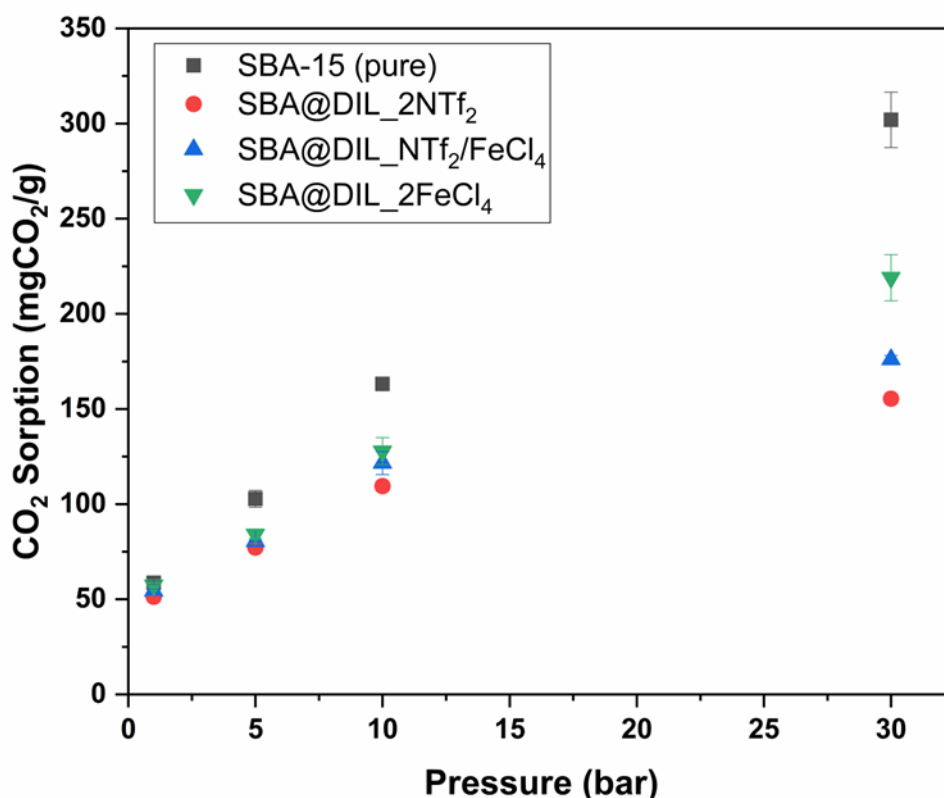


Figure 15. CO₂ sorption at 25°C at different pressures.

Unlike CO₂ sorption capacity, which is higher for SBA-15, selectivity behaves oppositely, as demonstrated in Figure 16. SBA-15 had the lowest CO₂/N₂ selectivity [3.22 (±0.45)]. On the other hand, SBA@DIL_2FeCl₄ [12.27 (±0.72)], exhibited the highest selectivity, followed by SBA@DIL_NTf₂/FeCl₄ [11.17 (±0.44)] and SBA@DIL_2NTf₂ [9.92 (±0.72)]. This increase in selectivity was previously documented in the literature and is related to the interactions between the imidazole cations and CO₂, including Van der Waals forces, hydrogen and halogen bonds, and the steric effect of the imidazole cations [55], [56]. Furthermore, the presence of an ether group as a ligand between the cations enables Lewis's acid-base interactions, with CO₂ acting as a Lewis acid, due to its low electronic density in comparison to PEG [57], [58]. However, the impact of anions on CO₂ sorption is considered to be more significant than that of the cations [59], [60]. Among the fluorinated anions described in the literature, NTf₂⁻ has been shown to have a significant impact on CO₂ capture through its dispersion forces and electrostatic interactions contributing to the stabilization of the adsorbed CO₂ [61], [62]. However, the best CO₂ sorption capacity was obtained with the metallic complex FeCl₄⁻, which is attributed to coordination interactions between the weak electrophilic CO₂ and the metallic center of the anion [63]. These results suggest that the immobilized MDILs can be a good alternative for selective CO₂ capture.

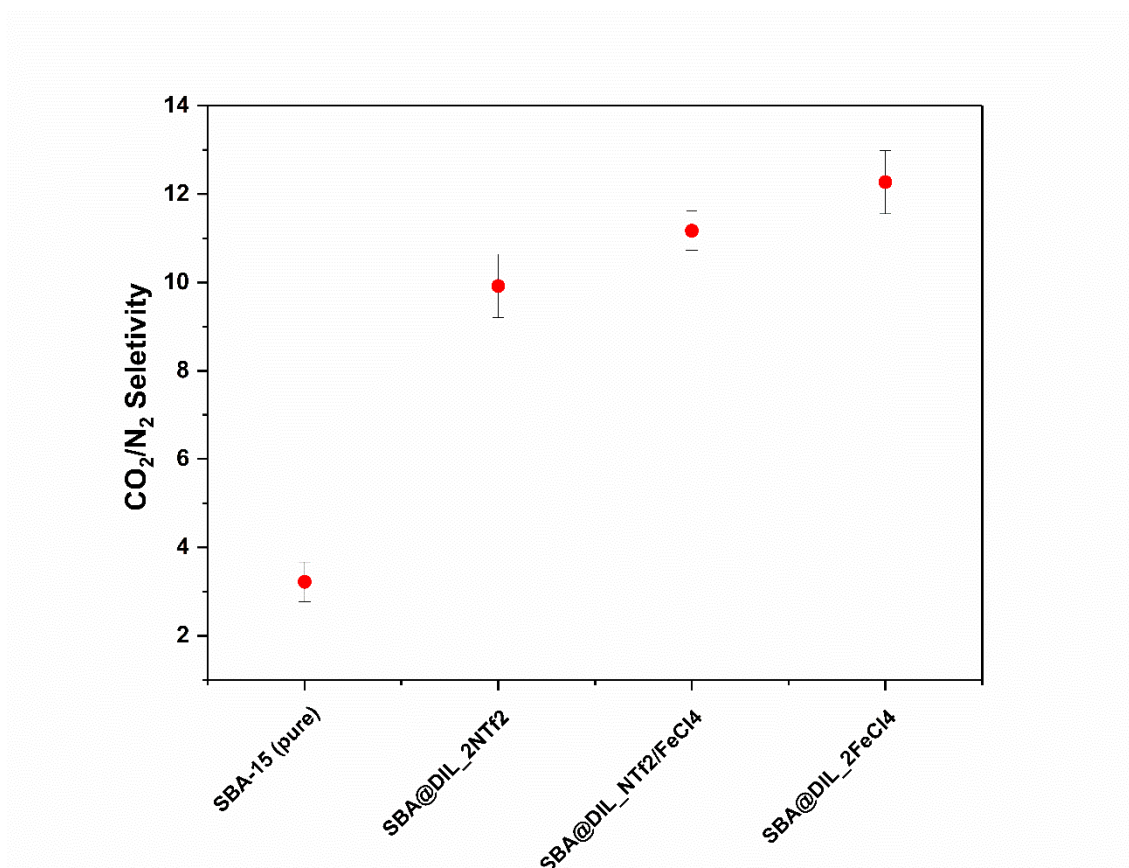


Figure 16. CO₂/N₂ selectivities at 25°C and 20 bar.

Table 2 compares the CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity results obtained in this work with the results from previous studies. DILs display better selectivity than ILs due to the greater number of coordination sites available [64]. It is also important to note that the FeCl₄⁻ anion demonstrates higher CO₂ sorption capacity and selectivity compared to NTf₂⁻, even though the latter has been described as a good option for CO₂ capture due to its dispersion forces and electrostatic interactions [62], [65].

Support	Funcionalization	Ionic Liquid	CO ₂ sorption		Experimental Conditions		CO ₂ /N ₂ Selectivity	Ref.
			mgCO ₂ /g	mmol/g	P _{CO2} (bar)	T (°C)		
Silica particles	Grafted	[P ₈₈₈₃][TFSI] 10%	-	0.99	1	40	6.0	[70]
ZIF-8	Impregnation	[Emim][Ac] 10%	-	0.3	1	30	~7.5	[71]
Commercial Silica	Impregnation	mbmim[Tf ₂ N]10%	52.1	-	4	45	6.9	[53]
Commercial Alumina	Impregnation	mbmim[Tf ₂ N]10%	56.0	-	4	45	3.7	[53]
Commercial Silica	Grafted	[i-C ₅ TPIIm][Cl] 10%	60.68	-	4	45	4.34	[45]
Commercial Silica	Grafted	[i-C ₅ TPIIm][Tf ₂ N] 10%	69.38	-	4	45	4.38	[45]
Activated Carbon	Impregnation	[bmpy][Tf ₂ N] 10%	-	0.62	1	25	-	[72]
SiO ₂	Grafted	[bmim][CF ₃ SO ₃] 10%	11.90	-	1	25	-	[73]
SBA-15	Grafted	DIL_2FeCl ₄ 10%	57.30	1.30	1	25	12.3	This work
SBA-15	Grafted	DIL_NTf ₂ /FeCl ₄ 10%	54.42	1.24	1	25	11.2	This work

SBA-15	Grafted	DIL_2FeCl ₄ 10%	90.33	2.05	5	25	12.3	This work
SBA-15	Grafted	DIL_NTf ₂ /FeCl ₄ 10%	80.48	1.83	5	25	11.2	This work

Table 2. CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity, materials measured in this work compared to reported values in literature.

3.3 STABILITY TESTS

The SBA@DIL_2FeCl₄ underwent 10 sorption and desorption tests as shown in Figure 17. The results showed a constant CO₂ sorption capacity [90.17 (±0.37)] indicating the stability of the material in both chemical and mechanical aspects.

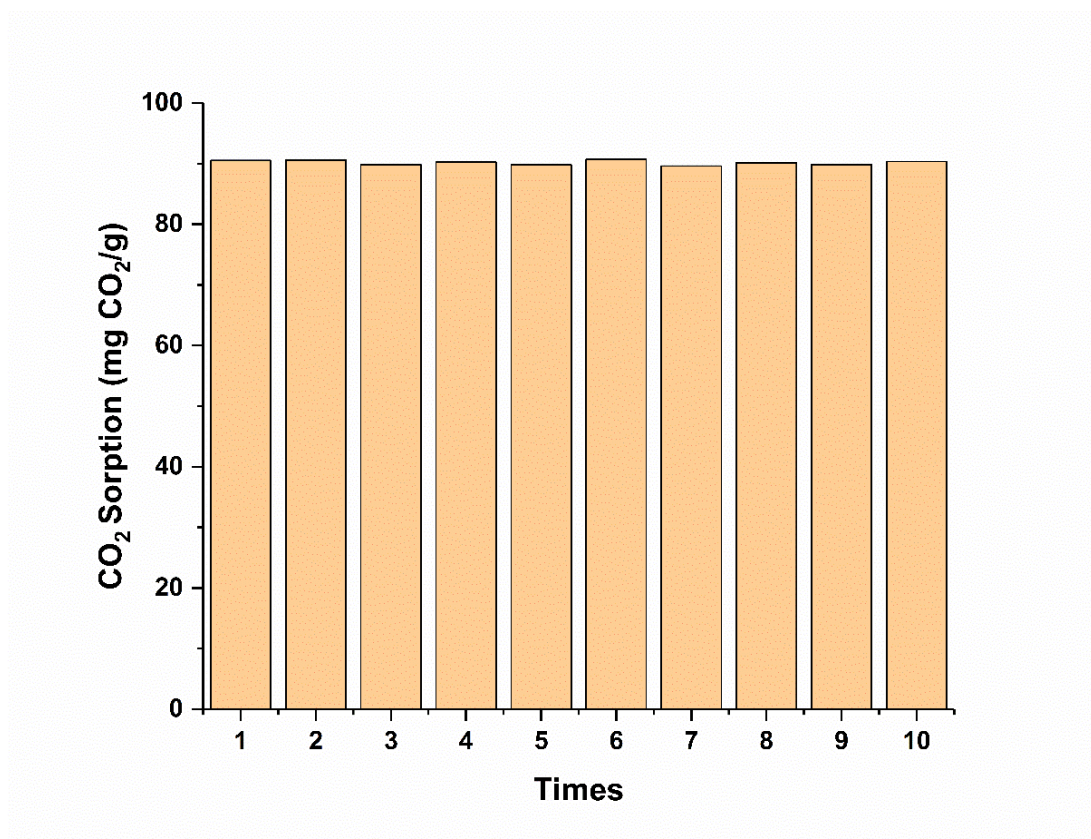


Figure 17. CO₂ sorption/desorption tests on SBA@DIL_2FeCl₄ (25°C; 5 bar)

4 CONCLUSION

To expand the options for CO₂ capture and separation, we developed imidazolium-based dicationic ionic liquids (DILs) linked by PEG and combined with different anions (2NTf₂⁻, 2FeCl₄⁻ and NTf₂⁻/FeCl₄⁻). DILs were successfully supported in the SBA-15 10% (w/w). MDIL with FeCl₄⁻ anion presented the best results both for CO₂ sorption and CO₂/N₂ separation compared to the fluorinated anions. Yet, SBA@DIL_2FeCl₄ proved to be chemically and mechanically stable, making it a promising option for use in post-combustion processes.

Compared to the results obtained with monocationic ionic liquids described in the literature, using similar supports and IL content, our findings demonstrate that the use of DILs results in improved CO₂ capture and selectivity due to the increased availability of coordination sites.

5 ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and CNPq through a PQ grant.

6 REFERENCES

- [1] United Nations, “What Is Climate Change? | United Nations”, Accessed: Jan. 28, 2022. [Online]. Available: <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>
- [2] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, “WMO ATLAS OF MORTALITY AND ECONOMIC LOSSES FROM WEATHER, CLIMATE AND WATER EXTREMES (1970–2019),” 2021.
https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=10989 (accessed Jul. 05, 2022).

- [3] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, "State of the Global Climate 2021," 2022.
- [4] Climatewatch, "Climate Watch Historical Country Greenhouse Gas Emissions Data (1990-2018)," 2021. https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=gas&chartType=area&end_year=2018&start_year=1990 (accessed Mar. 02, 2022).
- [5] IPCC, "Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change," 2022. https://report.ipcc.ch/ar6wg3/pdf/IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_FullReport.pdf (accessed Jul. 05, 2022).
- [6] NOAA, "Carbon dioxide now more than 50% higher than pre-industrial levels | National Oceanic and Atmospheric Administration," 2022. Accessed: Jun. 12, 2022. [Online]. Available: <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels>
- [7] NOAA, "Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide," 2021. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed Feb. 05, 2022).
- [8] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Carbon Capture and Utilization Update," *Energy Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, 2017, doi: 10.1002/ente.201600747.
- [9] I. Ghiat and T. Al-Ansari, "A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus," *J. CO₂ Util.*, vol. 45, p. 101432, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JCOU.2020.101432.
- [10] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava,

- “Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 2, no. 1, pp. 9–20, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [11] O. Akeeb, L. Wang, W. Xie, R. Davis, M. Alkasrawi, and S. Toan, “Post-combustion CO₂ capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 313, p. 115026, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2022.115026.
- [12] S. Y. Oh, M. Binns, H. Cho, and J. K. Kim, “Energy minimization of MEA-based CO₂ capture process,” *Appl. Energy*, vol. 169, pp. 353–362, May 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.02.046.
- [13] N. Wang, Z. Peng, H. Gao, T. Sema, J. Shi, and Z. Liang, “New insight and evaluation of secondary Amine/N-butanol biphasic solutions for CO₂ Capture: Equilibrium Solubility, phase separation Behavior, absorption Rate, desorption Rate, energy consumption and ion species,” *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 133912, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.133912.
- [14] A. Mukherjee, J. A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu, and A. K. Dalai, “Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon,” *J. Environ. Sci.*, vol. 83, pp. 46–63, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.JES.2019.03.014.
- [15] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, “Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 272–279, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.APENERGY.2012.05.028.
- [16] P. Zhao, G. Zhang, H. Yan, and Y. Zhao, “The latest development on amine

- functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture: Analysis review," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 35, pp. 17–43, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.CJCHE.2020.11.028.
- [17] P. Zhao, Y. Yin, W. Cheng, X. Xu, D. Yang, and W. Yuan, "Development of facile synthesized mesoporous carbon composite adsorbent for efficient CO₂ capture," *J. CO₂ Util.*, vol. 50, p. 101612, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JCOU.2021.101612.
- [18] N. A. Rashidi and S. Yusup, "An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture," *J. CO₂ Util.*, vol. 13, pp. 1–16, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.JCOU.2015.11.002.
- [19] J. Zhang *et al.*, "Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent via amine modification and applications in CO₂ capture," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 537, p. 147938, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.147938.
- [20] A. Berthod, M. J. Ruiz-Ángel, and S. Carda-Broch, "Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques," *Journal of Chromatography A*, vol. 1559. Elsevier B.V., pp. 2–16, Jul. 20, 2018. doi: 10.1016/j.chroma.2017.09.044.
- [21] S. Zeng *et al.*, "Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 14, pp. 9625–9673, Jul. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00072.
- [22] V. Hiremath, A. H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon, and J. G. Seo, "Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica," *Chem. Eng. J.*, vol. 287, pp. 602–617, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.11.075.

- [23] A. O. Ezzat, A. M. Atta, and H. A. Al-Lohedan, "Demulsification of stable seawater/Arabian heavy crude oil emulsions using star-like tricationic pyridinium ionic liquids," *Fuel*, vol. 304, p. 121436, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121436.
- [24] L. Qiao, X. Shi, X. Lu, and G. Xu, "Preparation and evaluation of surface-bonded tricationic ionic liquid silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1396, pp. 62–71, May 2015, doi: 10.1016/j.chroma.2015.03.081.
- [25] Arjun Kumbhar, Sanjay Jadhav, Rajendra Shejwal, Gajanan Rashinkar, and Rajshri Salunkhe, "Application of novel multi-cationic ionic liquids in microwave assisted 2-amino-4 H -chromene synthesis," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 23, pp. 19612–19619, Feb. 2016, doi: 10.1039/C6RA01062H.
- [26] R. Pan, Y. Guo, Y. Tang, D. Wei, L. Mengli, and D. He, "Dicationic liquid containing alkenyl modified CuBTC improves the performance of the composites: Increasing the CO₂ adsorption effect," *Chem. Eng. J.*, vol. 430, p. 132127, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132127.
- [27] A. Hafizi, M. Rajabzadeh, M. H. Mokari, and R. Khalifeh, "Synthesis, property analysis and absorption efficiency of newly prepared tricationic ionic liquids for CO₂ capture," *J. Mol. Liq.*, vol. 324, p. 115108, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115108.
- [28] S. Li, W. Zhao, G. Feng, and P. T. Cummings, "A computational study of dicationic ionic liquids/co₂ interfaces," *Langmuir*, vol. 31, no. 8, pp. 2447–2454, Mar. 2015, doi: 10.1021/la5048563.
- [29] Y. Zhang, P. Yu, and Y. Luo, "Absorption of CO₂ by amino acid-functionalized

- and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms," *Chem. Eng. J.*, vol. 214, pp. 355–363, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.10.080.
- [30] M. M. Cruz *et al.*, "Thermophysical and magnetic studies of two paramagnetic liquid salts: [C4mim][FeCl₄] and [P66614][FeCl₄]," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 350, pp. 43–50, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.03.001.
- [31] J. Albo *et al.*, "Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs)," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 97, pp. 26–33, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2012.01.034.
- [32] E. Santos, J. Albo, C. I. Daniel, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, and A. Irabien, "Permeability modulation of Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs) by an external magnetic field," *J. Memb. Sci.*, vol. 430, pp. 56–61, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2012.12.009.
- [33] W. Shan *et al.*, "A New Class of Type III Porous Liquids: A Promising Platform for Rational Adjustment of Gas Sorption Behavior."
- [34] Y. Wang, C. Yue, X. Li, and J. Luo, "Synthesis of a novel poly(ethylene glycol) grafted triethylamine functionalized dicationic ionic liquid and its application in one-pot synthesis of 2-amino-2-chromene derivatives in water," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 8, pp. 1021–1026, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CRCI.2016.03.002.
- [35] M. K. Dinker and P. S. Kulkarni, "Insight into the PEG-linked bis-imidazolium bridged framework of mesoporous organosilicas as ion exchangers," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 230, pp. 145–153, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2016.05.008.

- [36] S. Magalhães *et al.*, “Brief Overview on Bio-Based Adhesives and Sealants,” *Polym.* 2019, Vol. 11, Page 1685, vol. 11, no. 10, p. 1685, Oct. 2019, doi: 10.3390/POLYM11101685.
- [37] A. S. Aquino *et al.*, “Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 79, pp. 64220–64227, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5RA07561K.
- [38] Y. L. Hu, “Preparation of Silica Supported Ionic Liquids for Highly Selective Hydroxylation of Aromatics with Hydrogen Peroxide under Solvent-free Conditions,” 2016. Accessed: Jun. 06, 2022. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2016000400207#ch3
- [39] B. B. Polesso, F. L. Bernard, H. Z. Ferrari, E. A. Duarte, F. D. Vecchia, and S. Einloft, “Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process,” *Heliyon*, vol. 5, no. 7, p. e02183, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.HELIYON.2019.E02183.
- [40] W. J. Koros and D. R. Paul, “Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 14, no. 10, pp. 1903–1907, Oct. 1976, doi: 10.1002/POL.1976.180141014.
- [41] M. Fernández Rojas *et al.*, “New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 452, pp. 103–112, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.FLUID.2017.08.026.
- [42] F. L. Bernard *et al.*, “Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption,” *Fuel*, vol. 211, pp. 76–86, Jan.

- 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.09.057.
- [43] A. Azimi and M. Mirzaei, "Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 111, pp. 262–268, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.CHERD.2016.05.005.
- [44] M. Ates, N. Uludag, and T. Karazehir, "Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy)ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 8, pp. 2639–2649, Aug. 2012, doi: 10.1007/S10008-012-1688-5.
- [45] R. Duczinski *et al.*, "Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 3, p. 103740, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2020.103740.
- [46] G. Zante *et al.*, "Grafted mesoporous silicas for radionuclide uptake: Radiolytic stability under electron irradiation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 336, p. 111851, May 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111851.
- [47] E. P. F. Nhavene, G. F. Andrade, J. A. Q. Arantes Faria, D. A. Gomes, and E. M. B. de Sousa, "Biodegradable Polymers Grafted onto Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles for Gene Delivery," *ChemEngineering 2018*, Vol. 2, Page 24, vol. 2, no. 2, p. 24, May 2018, doi: 10.3390/CHEMENGINEERING2020024.
- [48] J. McElwee, R. Helmy, and A. Y. Fadeev, "Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 285,

- no. 2, pp. 551–556, May 2005, doi: 10.1016/J.JCIS.2004.12.006.
- [49] Y. Sánchez-Vicente, C. Pando, M. Cortijo, and A. Cabañas, “Chemical surface modification of mesoporous silica SBA-15 with a tertiary aminosilane using supercritical carbon dioxide,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 193, pp. 145–153, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2014.03.021.
- [50] K. S. W. Rouquerol, Jean; Rouquerol, Françoise; Llewellyn, Philip ; Maurin, Guillaume; Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Application*, 2nd ed. Academic Press, 1999. Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: https://books.google.com.br/books?hl=en&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&ots=0T-TICskjx&sig=SGufVZYmAnBWGCXiPTkm5zowLLc&redir_esc=y#v=onepage&q=hysteresis&f=false
- [51] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/PAC198557040603/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [52] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998, doi: 10.1021/JA974025I/SUPPL_FILE/JA6024.PDF.
- [53] B. B. Polesso *et al.*, “Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and Alumina Supports for CO₂ Capture”, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-

0810.

- [54] R. Duczinski *et al.*, "Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 54, pp. 54–64, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.JNGSE.2018.03.028.
- [55] M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud, and M. Hochlaf, "Carbon dioxide interaction with isolated imidazole or attached on gold clusters and surface: competition between σ H-bond and π stacking interaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 24, pp. 12503–12509, May 2014, doi: 10.1039/C4CP01292E.
- [56] M. Salah, K. Marakchi, S. Dalbouha, M. L. Senent, O. K. Kabbaj, and N. Komiha, "Influence of the functionalization of imidazole on its CO₂ uptake efficiency. A theoretical contribution," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1073, pp. 1–8, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.COMPTC.2015.09.010.
- [57] B. S. Lee, "Effect of specific interaction of CO₂ with poly(ethylene glycol) on phase behavior," *J. CO₂ Util.*, vol. 28, pp. 228–234, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.JCOU.2018.10.002.
- [58] C. L. Bentley, T. Song, B. J. Pedretti, M. J. Lubben, N. A. Lynd, and J. F. Brennecke, "Effects of Poly(glycidyl ether) Structure and Ether Oxygen Placement on CO₂ Solubility," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, no. 7, pp. 2832–2843, Jul. 2021, doi: 10.1021/ACS.JCED.1C00219/ASSET/IMAGES/LARGE/IE1C00219_0008.JPEG.
- [59] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids," 2005, doi: 10.1021/jp046404l.

- [60] O. Yuksel Orhan, "Effects of various anions and cations in ionic liquids on CO₂ capture," *J. Mol. Liq.*, vol. 333, p. 115981, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.115981.
- [61] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids," 2004, doi: 10.1021/JP046895.
- [62] X. Zheng *et al.*, "Understanding the interactions between the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion and absorbed CO₂ using X-ray diffraction analysis of a soft crystal surrogate," *Commun. Chem.* 2020 31, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, Oct. 2020, doi: 10.1038/s42004-020-00390-1.
- [63] B. Li, C. Wang, Y. Zhang, and Y. Wang, "High CO₂ absorption capacity of metal-based ionic liquids: A molecular dynamics study," *Green Energy Environ.*, vol. 6, no. 2, pp. 253–260, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.GEE.2020.04.009.
- [64] S. D. Hojniak *et al.*, "Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen or Methane by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs): Influence of the Cation Charge of the Ionic Liquid," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 48, pp. 15131–15140, Dec. 2013, doi: 10.1021/JP409414T.
- [65] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids," 2004, doi: 10.1021/JP046895.
- [66] Y. Kemmizaki, Y. Katayama, H. Tsutsumi, and K. Ueno, "Redox-active glyme-li tetrahalogenoferrate(III) solvate ionic liquids for semi-liquid lithium secondary batteries," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 7, pp. 4129–4136, 2020, doi:

10.1039/C9RA10149G.

- [67] X. Yu, X. Yuan, Y. Zhao, and L. Ren, "From Paramagnetic to Superparamagnetic Ionic Liquid/Poly(ionic liquid): The Effect of π - π Stacking Interaction," *ACS Macro Lett.*, vol. 8, pp. 1504–1510, 2019, doi: 10.1021/ACSMACROLETT.9B00714/ASSET/IMAGES/LARGE/MZ9B00714_0004.JPEG.
- [68] J. G. Li, Y. F. Hu, S. F. Sun, S. Ling, and J. Z. Zhang, "Ionic structures of nanobased FeCl₃/[C4mim]Cl ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 22, pp. 6461–6464, Jun. 2012, doi: 10.1021/JP206819H/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2011-06819H_0007.JPEG.
- [69] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, and R. G. Freeman, "Ionic liquids based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman scattering and ab initio calculations," *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 10, pp. 2298–2304, May 2001, doi: 10.1021/IC001042R/SUPPL_FILE/IC001042R_S.PDF.
- [70] J. Zhu, B. He, J. Huang, C. Li, and T. Ren, "Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 260, pp. 190–200, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2017.10.035.
- [71] M. Mohamedali, H. Ibrahim, and A. Henni, "Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, pp. 817–828, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.10.104.
- [72] S. S. Fatima, A. Borhan, M. Ayoub, and N. A. Ghani, "CO₂ Adsorption Performance on Surface-Functionalized Activated Carbon Impregnated with

Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid,” *Process*. 2022, Vol. 10, Page 2372, vol. 10, no. 11, p. 2372, Nov. 2022, doi: 10.3390/PR10112372.

- [73] T. S. Marliza, M. A. Yarmo, A. H. Lahuri, and Y. H. Taufiq-Yap, “CO₂ capture using ionic liquid hybrid sorbent: Physical and chemical adsorption-desorption study,” *Mater. Today Proc.*, vol. 64, pp. 20–26, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.03.471.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKEEB, O.; WANG, L.; XIE, W.; DAVIS, R.; ALKASRAWI, M.; TOAN, S. Post-combustion CO₂ capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 313, p. 115026, 1 Jul. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115026>.

AKI, S. N. V. K.; MELLEIN, B. R.; SAURER, E. M.; BRENNECKE, J. F. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. 2004. DOI 10.1021/JP046895. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed on: 15 Jan. 2022.

AL-MAMOORI, A.; KRISHNAMURTHY, A.; ROWNAGHI, A. A.; REZAEI, F. Carbon Capture and Utilization Update. **Energy Technology**, vol. 5, no. 6, p. 834–849, 2017. <https://doi.org/10.1002/ente.201600747>.

ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, A. H. CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique. **Science of The Total Environment**, vol. 788, p. 147850, 20 Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147850>.

ALBO, J.; SANTOS, E.; NEVES, L. A.; SIMEONOV, S. P.; AFONSO, C. A. M.; CRESPO, J. G.; IRABIEN, A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). **Separation and Purification Technology**, vol. 97, p. 26–33, 3 Sep. 2012. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.01.034>.

ANDERSON, J. L.; DING, R.; ELLERN, A.; ARMSTRONG, D. W. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 127, no. 2, p. 593–604, 19 Jan. 2005. DOI 10.1021/ja046521u. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed on: 9 May 2021.

AQUINO, A. S.; BERNARD, F. L.; BORGES, J. V.; MAFRA, L.; VECCHIA, F. D.;

VIEIRA, M. O.; LIGABUE, R.; SEFERIN, M.; CHABAN, V. V.; CABRITA, E. J.; EINLOFT, S. Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. **RSC Advances**, vol. 5, no. 79, p. 64220–64227, 27 Jul. 2015. DOI 10.1039/C5RA07561K. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra07561k>. Accessed on: 20 Jun. 2022.

ARJUN KUMBHAR; SANJAY JADHAV; RAJENDRA SHEJWAL; GAJANAN RASHINKAR; RAJSHRI SALUNKHE. Application of novel multi-cationic ionic liquids in microwave assisted 2-amino-4 H -chromene synthesis. **RSC Advances**, vol. 6, no. 23, p. 19612–19619, 17 Feb. 2016. DOI 10.1039/C6RA01062H. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra01062h>. Accessed on: 26 Sep. 2021.

ATES, M.; ULUDAG, N.; KARAZEHIR, T. Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy)ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 16, no. 8, p. 2639–2649, Aug. 2012. <https://doi.org/10.1007/S10008-012-1688-5>.

AZEVEDO, A. M. O.; SANTOS, J. L. M.; WARNER, I. M.; SARAIVA, M. L. M. F. S. GUMBOS and nanoGUMBOS in chemical and biological analysis: A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1133, p. 180–198, 9 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.06.028>.

AZIMI, A.; MIRZAEI, M. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 111, p. 262–268, 1 Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2016.05.005>.

BAO, W.; WANG, Z.; LI, Y. Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids. **Journal of Organic Chemistry**, vol. 68, no. 2, p. 591–593, 24 Jan. 2003. DOI 10.1021/JO020503I/SUPPL_FILE/JO020503I_S.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jo020503i>. Accessed on: 13 Jan. 2022.

BEHBAHANI, M.; BAGHERI, S.; OMIDI, F.; AMINI, M. M. An amino-functionalized mesoporous silica (KIT-6) as a sorbent for dispersive and ultrasonication-assisted micro solid phase extraction of hippuric acid and methylhippuric acid, two biomarkers for toluene and xylene exposure. **Microchimica Acta**, vol. 185, no. 11, p. 1–8, 1 Nov. 2018. DOI 10.1007/S00604-018-3038-5/TABLES/4. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-018-3038-5>. Accessed on: 16 Jan. 2023.

BERNARD, F. L.; DUCZINSKI, R. B.; ROJAS, M. F.; FIALHO, M. C. C.; CARREÑO, L. Á.; CHABAN, V. V.; VECCHIA, F. D.; EINLOFT, S. Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption. **Fuel**, vol. 211, p. 76–86, 1 Jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.09.057>.

BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M. J.; CARDA-BROCH, S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques. **Journal of Chromatography A**, vol. 1559, p. 2–16, 20 Jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>.

CAPARICA, R. Applicability of Ionic Liquids in Topical Drug Delivery Systems: A Mini

Review. **Journal of pharmacology & clinical research**, vol. 4, no. 5, 21 Dec. 2017. DOI 10.19080/JPCR.2018.04.555649. Available at: https://www.researchgate.net/publication/322331463_Applicability_of_Ionic_Liquids_in_Topical_Drug_Delivery_Systems_A_Mini_Review. Accessed on: 14 Jan. 2022.

CARLOTTO, V.; DUEÑAS, A.; INGOL-BLANCO, E.; SANTA-CRUZ, S. A multi-criteria approach to the selection of geological storage of CO₂ sites in Peru. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, vol. 114, p. 103600, 1 Feb. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2022.103600>.

CARR, D. L.; NORMAN, E. S. Global civil society? The Johannesburg World Summit on Sustainable Development. **Geoforum**, vol. 39, no. 1, p. 358–371, 1 Jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/J.GEOFORUM.2007.07.006>.

CECCHINI, M. M.; CHARNAY, C.; DE ANGELIS, F.; LAMATY, F.; MARTINEZ, J.; COLACINO, E. Poly(ethylene glycol)-Based Ionic Liquids: Properties and Uses as Alternative Solvents in Organic Synthesis and Catalysis. **ChemSusChem**, vol. 7, no. 1, p. 45–65, 1 Jan. 2014. DOI 10.1002/CSSC.201300421. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201300421>. Accessed on: 3 Aug. 2021.

CHAO, C.; DENG, Y.; DEWIL, R.; BAEYENS, J.; FAN, X. Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 138, p. 110490, 1 Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110490>.

CHEN, C.; YANG, S. The energy demand and environmental impacts of oxy-fuel combustion vs. post-combustion capture in China. **Energy Strategy Reviews**, vol. 38, p. 100701, 1 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.ESR.2021.100701>.

CHIAPPE, C.; POMELLI, C. S. Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications. **European Journal of Organic Chemistry**, vol. 2014, no. 28, p. 6120–6139, 1 Oct. 2014. DOI 10.1002/EJOC.201402093. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejoc.201402093>. Accessed on: 10 Feb. 2022.

CHIAPPE, C.; POMELLI, C. S.; BARDI, U.; CAPORALI, S. Interface properties of ionic liquids containing metal ions: Features and potentialities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 14, no. 15, p. 5045–5051, 21 Apr. 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cp24012b>.

CLARK, K. D.; NACHAM, O.; PURSLOW, J. A.; PIERSON, S. A.; ANDERSON, J. L. Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 934, p. 9–21, 31 Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.06.011>.

CLIMATEWATCH. Climate Watch Historical Country Greenhouse Gas Emissions Data (1990-2018). 2021. Available at: https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=gas&chartType=area&end_year=2018&start_year=1990. Accessed on: 2 Mar. 2022.

CRUZ, M. M.; BORGES, R. P.; GODINHO, M.; MARQUES, C. S.; LANGA, E.; RIBEIRO, A. P. C.; LOURENÇO, M. J. V.; SANTOS, F. J. V.; NIETO DE CASTRO, C. A.; MACATRÃO, M.; TARIQ, M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; CANONGIA LOPES, J. N.; AFONSO, C. A. M.; REBELO, L. P. N. Thermophysical and magnetic studies of two paramagnetic liquid salts: [C₄mim][FeCl₄] and [P66614][FeCl₄]. **Fluid Phase**

Equilibria, vol. 350, p. 43–50, 5 Jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.03.001>.

DA SILVA, A. C.; MAFRA, G.; SPUDEIT, D.; MERIB, J.; CARASEK, E. Magnetic ionic liquids as an efficient tool for the multiresidue screening of organic contaminants in river water samples. **Separation Science Plus**, vol. 2, no. 2, p. 51–58, Feb. 2019. <https://doi.org/10.1002/sscp.201900010>.

DANIEL, T.; MASINI, A.; MILNE, C.; NOURSHAGH, N.; IRANPOUR, C.; XUAN, J. Techno-economic Analysis of Direct Air Carbon Capture with CO₂ Utilisation. **Carbon Capture Science & Technology**, vol. 2, p. 100025, 1 Mar. 2022. DOI 10.1016/J.CCST.2021.100025. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772656821000257>. Accessed on: 21 Jan. 2022.

DE JESUS, S. S.; MACIEL FILHO, R. Are ionic liquids eco-friendly? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 157, p. 112039, 1 Apr. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.112039>.

DIEJOMAOH ABAFE, O. T.; AZIM, M. M.; MARTINCIGH, B. S.; STARK, A. Cation-fluorinated ionic liquids: Synthesis, physicochemical properties and comparison with non-fluorinated analogues. **Journal of Molecular Liquids**, , p. 118104, 17 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118104>.

DINKER, M. K.; KULKARNI, P. S. Insight into the PEG-linked bis-imidazolium bridged framework of mesoporous organosilicas as ion exchangers. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 230, p. 145–153, 1 Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.05.008>.

DUCZINSKI, R.; BERNARD, F.; ROJAS, M.; DUARTE, E.; CHABAN, V.; VECCHIA, F. D.; MENEZES, S.; EINLOFT, S. Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, vol. 54, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>.

DUCZINSKI, Rafael; POLESSO, B. B.; BERNARD, F. L.; FERRARI, H. Z.; ALMEIDA, P. L.; CORVO, M. C.; CABRITA, E. J.; MENEZES, S.; EINLOFT, S. Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 3, p. 103740, 1 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103740>.

ERDEM, P.; ALTINIŞIK TAĞAÇ, A.; TASHAKKORI, P.; SEYHAN BOZKURT, S.; MERDIVAN, M. Biopolymer-imidazolium based dicationic ionic liquid modified clay bionanocomposite coating for solid-phase microextraction of phthalate esters. **Microchemical Journal**, vol. 170, p. 106648, 1 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.106648>.

EZZAT, A. O.; ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A. Demulsification of stable seawater/Arabian heavy crude oil emulsions using star-like tricationic pyridinium ionic liquids. **Fuel**, vol. 304, p. 121436, 15 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121436>.

FATIMA, S. S.; BORHAN, A.; AYOUB, M.; ABD GHANI, N. Development and progress of functionalized silica-based adsorbents for CO₂ capture. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 338, p. 116913, 15 Sep. 2021.

<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116913>.

FATIMA, S. S.; BORHAN, A.; AYOUB, M.; GHANI, N. A. CO₂ Adsorption Performance on Surface-Functionalized Activated Carbon Impregnated with Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid. **Processes** **2022**, Vol. **10**, Page **2372**, vol. 10, no. 11, p. 2372, 12 Nov. 2022. DOI 10.3390/PR10112372. Available at: <https://www.mdpi.com/2227-9717/10/11/2372/htm>. Accessed on: 30 Jan. 2023.

FEIDER, N. O.; MAHURIN, S. M.; DO-THANH, C. L.; DAI, S.; JIANG, D. en. Molecular dynamics simulations of a dicationic ionic liquid for CO₂ capture. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 335, p. 116163, 1 Aug. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116163>.

FENG, X.; XU, X.; LIU, Z.; XUE, S.; ZHANG, L. Novel functionalized magnetic ionic liquid green separation technology coupled with high performance liquid chromatography: A rapid approach for determination of estrogens in milk and cosmetics. **Talanta**, vol. 209, 1 Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120542>.

FERNÁNDEZ ROJAS, M.; PACHECO MIRANDA, L.; MARTINEZ RAMIREZ, A.; PRADILLA QUINTERO, K.; BERNARD, F.; EINLOFT, S.; CARREÑO DÍAZ, L. A. New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 452, p. 103–112, 25 Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2017.08.026>.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, vol. 2, no. 1, p. 9–20, 1 Jan. 2008a. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1).

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, vol. 2, no. 1, p. 9–20, 1 Jan. 2008b. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1).

GHIAT, I.; AL-ANSARI, T. A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 45, p. 101432, 1 Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101432>.

GODAJDAR, B. M.; ANSARI, B. Preparation of novel magnetic dicationic ionic liquid polymeric phase transfer catalyst and their application in nucleophilic substitution reactions of benzyl halides in water. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 202, p. 34–39, 1 Feb. 2015. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2014.12.009>.

HAFIZI, A.; RAJABZADEH, M.; MOKARI, M. H.; KHALIFEH, R. Synthesis, property analysis and absorption efficiency of newly prepared tricationic ionic liquids for CO₂ capture. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 324, p. 115108, 15 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115108>.

HARADA, L. K.; PEREIRA, J. F. B.; CAMPOS, W. F.; SILVA, E. C.; MOUTINHO, C. G.; VILA, M. M. D. C.; OLIVEIRA, J. M.; TEIXEIRA, J. A.; BALCÃO, V. M.; TUBINO, M. Insights into Protein-Ionic Liquid Interactions Aiming at Macromolecule Delivery Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 29, no. 10, p. 1983–1998, 2018. DOI 10.21577/0103-5053.20180141. Available at:

<http://www.scielo.br/j/jbchs/a/3C8vCDzL7XyMsvtjhBNDxCr/?lang=en>. Accessed on: 16 Jan. 2022.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; LARACHI, F. Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, vol. 49, no. 4, p. 313–322, 1 Apr. 2010. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2010.03.008>.

HAYASHI, S.; HAMAGUCHI, H. O. Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄. **Chemistry Letters**, vol. 33, no. 12, p. 1590–1591, 5 Dec. 2004. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1590>.

HIREMATH, V.; JADHAV, A. H.; LEE, H.; KWON, S.; SEO, J. G. Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, vol. 287, p. 602–617, 1 Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.11.075>.

HOJNIK, S. D.; KHAN, A. L.; HOLLÓCZKI, O.; KIRCHNER, B.; VANKELECOM, I. F. J.; DEHAEN, W.; BINNEMANS, K. Separation of carbon dioxide from nitrogen or methane by supported ionic liquid membranes (silms): Influence of the cation charge of the ionic liquid. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 117, no. 48, p. 15131–15140, 5 Dec. 2013a. <https://doi.org/10.1021/jp409414t>.

HOJNIK, S. D.; KHAN, A. L.; HOLLÓCZKI, O.; KIRCHNER, B.; VANKELECOM, I. F. J.; DEHAEN, W.; BINNEMANS, K. Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen or Methane by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs): Influence of the Cation Charge of the Ionic Liquid. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 117, no. 48, p. 15131–15140, 5 Dec. 2013b. DOI 10.1021/JP409414T. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp409414t>. Accessed on: 16 Jul. 2021.

HU, Y. L. Preparation of Silica Supported Ionic Liquids for Highly Selective Hydroxylation of Aromatics with Hydrogen Peroxide under Solvent-free Conditions. 2016. Available at: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2016000400207#ch3. Accessed on: 6 Jun. 2022.

İNAN, S.; MUMCU, T.; SEYHAN BOZKURT, S. Box-Behnken design for removal of uranium(VI) from aqueous solution using poly(ethylene glycol) based dicationic ionic liquid impregnated chitosan. vol. 44, p. 756–774, 2020. <https://doi.org/10.3906/kim-1911-73>.

IPCC. CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE. , p. 1–443, 2018a. .

IPCC. Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. 2022. Available at: https://report.ipcc.ch/ar6wg3/pdf/IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_FullReport.pdf. Accessed on: 5 Jul. 2022.

IPCC. **IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage**. [S. l.: s. n.], 2018b.

IPCC AR6 WG1. **Climate Change 2021** . [S. l.: s. n.], 2021. Available at: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report_s_maller.pdf. Accessed on: 25 Sep. 2021.

JAHANDAR LASHAKI, M.; ZIAEI-AZAD, H.; SAYARI, A. Unprecedented

improvement of the hydrothermal stability of amine-grafted MCM-41 silica for CO₂ capture via aluminum incorporation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 450, p. 138393, 15 Dec. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138393>.

JOSEPH, A.; ZYŁA, G.; THOMAS, V. I.; NAIR, P. R.; PADMANABHAN, A. S.; MATHEW, S. Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 218, p. 319–331, 1 Jun. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.086>.

KANNICHE, M.; GROS-BONNIVARD, R.; JAUD, P.; VALLE-MARCOS, J.; AMANN, J. M.; BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, vol. 30, no. 1, p. 53–62, 1 Jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2009.05.005>.

KEMMIZAKI, Y.; KATAYAMA, Y.; TSUTSUMI, H.; UENO, K. Redox-active glyme-li tetrahalogenoferrate(III) solvate ionic liquids for semi-liquid lithium secondary batteries. **RSC Advances**, vol. 10, no. 7, p. 4129–4136, 2020. DOI 10.1039/C9RA10149G. Available at: https://www.researchgate.net/publication/338796265_Redox-active_glyme-Li_tetrahalogenoferrate_iii_solvate_ionic_liquids_for_semi-liquid_lithium_secondary_batteries. Accessed on: 7 Nov. 2022.

KOHLI, R. Applications of Ionic Liquids in Removal of Surface Contaminants. **Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques Volume 11**, , p. 619–680, 1 Jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815577-6.00016-5>.

KOROS, W. J.; PAUL, D. R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, vol. 14, no. 10, p. 1903–1907, 1 Oct. 1976. DOI 10.1002/POL.1976.180141014. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pol.1976.180141014>. Accessed on: 5 Aug. 2022.

KOSUGE, K.; KUBO, S.; KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. **Langmuir**, vol. 23, no. 6, p. 3095–3102, 13 Mar. 2007. DOI 10.1021/LA062616T/SUPPL_FILE/LA062616TSI20070110_034116.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la062616t>. Accessed on: 31 Dec. 2021.

KUDŁAK, B.; OWCZAREK, K.; NAMIEŚNIK, J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 22, no. 16, p. 11975–11992, 27 Aug. 2015. DOI 10.1007/S11356-015-4794-Y/FIGURES/8. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-4794-y>. Accessed on: 14 Jan. 2022.

KUMAR, A.; PARK, G. D.; PATEL, S. K. S.; KONDAVEETI, S.; OTARI, S.; ANWAR, M. Z.; KALIA, V. C.; SINGH, Y.; KIM, S. C.; CHO, B. K.; SOHN, J. H.; KIM, D. R.; KANG, Y. C.; LEE, J. K. SiO₂ microparticles with carbon nanotube-derived mesopores as an efficient support for enzyme immobilization. **Chemical Engineering Journal**, vol. 359, p. 1252–1264, 1 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.052>.

KURIYAMA, A.; ABE, N. Ex-post assessment of the Kyoto Protocol – quantification of CO₂ mitigation impact in both Annex B and non-Annex B countries-. **Applied Energy**, vol. 220, p. 286–295, 15 Jun. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2018.03.025>.

LATINI, G.; SIGNORILE, M.; ROSSO, F.; FIN, A.; D'AMORA, M.; GIORDANI, S.; PIRRI, F.; CROCELLÀ, V.; BORDIGA, S.; BOCCHINI, S. Efficient and reversible CO₂ capture in bio-based ionic liquids solutions. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 55, p. 101815, 1 Jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101815>.

LI, J. G.; HU, Y. F.; SUN, S. F.; LING, S.; ZHANG, J. Z. Ionic structures of nanobased FeCl₃/[C₄mim]Cl ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 116, no. 22, p. 6461–6464, 7 Jun. 2012. DOI 10.1021/JP206819H/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2011-06819H_0007.JPEG. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp206819h>. Accessed on: 7 Nov. 2022.

LI, J.; KANG, Y.; LI, B.; WANG, X.; LI, D. PEG-Linked Functionalized Dicationic Ionic Liquids for Highly Efficient SO₂ Capture through Physical Absorption. **Energy and Fuels**, vol. 32, no. 12, p. 12703–12710, 20 Dec. 2018. DOI 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B02802/SUPPL_FILE/EF8B02802_SI_001.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.energyfuels.8b02802>. Accessed on: 2 Jan. 2022.

LI, S.; ZHAO, W.; FENG, G.; CUMMINGS, P. T. A computational study of dicationic ionic liquids/co₂ interfaces. **Langmuir**, vol. 31, no. 8, p. 2447–2454, 3 Mar. 2015. DOI 10.1021/la5048563. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed on: 7 May 2021.

LIU, F.; SHEN, Y.; SHEN, L.; ZHANG, Y.; CHEN, W.; WANG, X.; WANG, Q.; LI, S.; ZHANG, S.; LI, W. Thermodynamics and kinetics of novel amino functionalized ionic liquid organic solvent for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, vol. 286, p. 120457, 1 Apr. 2022. DOI 10.1016/J.SEPPUR.2022.120457. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358662200017X>. Accessed on: 14 Jan. 2022.

MACCHIERALDO, R.; ESSER, L.; ELFGEN, R.; VOEPEL, P.; ZAHN, S.; SMARSLY, B. M.; KIRCHNER, B. Hydrophilic Ionic Liquid Mixtures of Weakly and Strongly Coordinating Anions with and without Water. **ACS Omega**, vol. 3, no. 8, p. 8567–8582, 1 Aug. 2018. DOI 10.1021/ACSOMEGA.8B00995/SUPPL_FILE/AO8B00995_SI_001.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.8b00995>. Accessed on: 15 Jan. 2022.

MADEJSKI, P.; CHMIEL, K.; SUBRAMANIAN, N.; KUŚ, T. Methods and Techniques for CO₂ Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. **Energies**, vol. 15, no. 3, 1 Feb. 2022. <https://doi.org/10.3390/EN15030887>.

MAGALHÃES, S.; ALVES, L.; MEDRONHO, B.; FONSECA, A. C.; ROMANO, A.; COELHO, J. F. J.; NORGRÉN, M. Brief Overview on Bio-Based Adhesives and Sealants. **Polymers 2019, Vol. 11, Page 1685**, vol. 11, no. 10, p. 1685, 15 Oct. 2019. DOI 10.3390/POLYM11101685. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/10/1685/htm>. Accessed on: 4 Aug. 2022.

MANTRIPRAGADA, H. C.; RUBIN, E. S. Chemical Looping for Pre-combustion and Post-combustion CO₂ Capture. **Energy Procedia**, vol. 114, no. November 2016, p. 6403–6410, 2017. DOI 10.1016/j.egypro.2017.03.1776. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1776>.

MARLIZA, T. S.; YARMO, M. A.; LAHURI, A. H.; TAUFIQ-YAP, Y. H. CO₂ capture using ionic liquid hybrid sorbent: Physical and chemical adsorption-desorption study. **Materials Today: Proceedings**, vol. 64, p. 20–26, 1 Jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.03.471>.

MOHAMEDALI, M.; IBRAHIM, H.; HENNI, A. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture. **Chemical Engineering Journal**, vol. 334, p. 817–828, 15 Feb. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.10.104>.

MUCHAN, P.; SAIWAN, C.; NITHITANAKUL, M. Carbon dioxide adsorption/desorption performance of single- and blended-amines-impregnated MCM-41 mesoporous silica in post-combustion carbon capture. **Clean Energy**, vol. 6, no. 3, p. 424–437, 1 Jun. 2022. DOI 10.1093/CE/ZKAC020. Available at: <https://academic.oup.com/ce/article/6/3/424/6598933>. Accessed on: 15 Jan. 2023.

MUKHERJEE, A.; OKOLIE, J. A.; ABDELRASOUL, A.; NIU, C.; DALAI, A. K. Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, vol. 83, p. 46–63, 1 Sep. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2019.03.014>.

NASA. NASA: Climate Change and Global Warming. [s. d.]. Available at: <https://climate.nasa.gov/>. Accessed on: 23 Jan. 2022.

NGUYEN, V. H.; NGUYEN, B. S.; VO, H. T.; NGUYEN, C. C.; BAE, S. R.; KIM, S. Y.; VAN LE, Q. Recent advances in selective photo-epoxidation of propylene: A review. **Catalysts**, vol. 10, no. 1, 1 Jan. 2020. <https://doi.org/10.3390/CATAL10010087>.

NIEDERMEYER, H.; HALLETT, J. P.; VILLAR-GARCIA, I. J.; HUNT, P. A.; WELTON, T. Mixtures of ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, vol. 41, no. 23, p. 7780–7802, 5 Nov. 2012. DOI 10.1039/C2CS35177C. Available at: https://www.researchgate.net/publication/230665949_Mixtures_of_Ionic_Liquids. Accessed on: 13 Jan. 2022.

NOAA. **Carbon dioxide now more than 50% higher than pre-industrial levels | National Oceanic and Atmospheric Administration**. [S. l.: s. n.], 2022. Available at: <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels>. Accessed on: 12 Jun. 2022.

NOAA. Carbon dioxide peaks near 420 parts per million at Mauna Loa observatory . 2021a. Available at: <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2764/Coronavirus-response-barely-slows-rising-carbon-dioxide>. Accessed on: 23 Jan. 2022.

NOAA. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. 2021b. Available at: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Accessed on: 5 Feb. 2022.

NORDSTRAND, D.; DAO, N. B. D.; BRUCE, G. M. Post-Combustion Emissions Control. **Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems**. [S. l.]: Elsevier

Inc., 2008. p. 341–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373611-6.00009-4>.

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. IPCC AR6, WG1: RESUMO COMENTADO . 2021. .

OH, S. Y.; BINNS, M.; CHO, H.; KIM, J. K. Energy minimization of MEA-based CO₂ capture process. **Applied Energy**, vol. 169, p. 353–362, 1 May 2016. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2016.02.046>.

OLIVEIRA, D. E. F.; CHAGAS, J. A. O.; DE LIMA, A. L.; MOTA, C. J. A. CO₂Capture over MCM-41 and SBA-15 Mesoporous Silicas Impregnated with Chitosan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 61, no. 29, p. 10522–10530, 27 Jul. 2022. DOI 10.1021/ACS.IECR.2C00385/ASSET/IMAGES/LARGE/IE2C00385_0010.JPEG. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.iecr.2c00385>. Accessed on: 15 Jan. 2023.

OSMAN, A. I.; HEFNY, M.; ABDEL MAKSOUD, M. I. A.; ELGARAHY, A. M.; ROONEY, D. W. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2020 19:2, vol. 19, no. 2, p. 797–849, 22 Nov. 2020. DOI 10.1007/S10311-020-01133-3. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-020-01133-3>. Accessed on: 19 Jan. 2022.

PAN, R.; GUO, Y.; TANG, Y.; WEI, D.; MENGLI, L.; HE, D. Dicationic liquid containing alkenyl modified CuBTC improves the performance of the composites: Increasing the CO₂ adsorption effect. **Chemical Engineering Journal**, vol. 430, p. 132127, 15 Feb. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132127>.

PANG, L.; YANG, P.; PANG, R.; LI, S. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based frozen ionic liquid for the hollow-fiber solid-phase microextraction of dichlorodiphenyltrichloroethane and its main metabolites. **Journal of Separation Science**, vol. 40, no. 16, p. 3311–3317, 1 Aug. 2017. DOI 10.1002/JSSC.201700429. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jssc.201700429>. Accessed on: 12 Jan. 2022.

PARK, J.; JUNG, Y.; KUSUMAH, P.; LEE, J.; KWON, K.; LEE, C. K. Application of ionic liquids in hydrometallurgy. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 15, no. 9, p. 15320–15343, 29 Aug. 2014. <https://doi.org/10.3390/IJMS150915320>.

PLAZA, M. G.; GONZÁLEZ, A. S.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, vol. 99, p. 272–279, 1 Nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2012.05.028>.

POLESSO, B.B.; BERNARD, F. L.; FERRARI, H. Z.; DUARTE, E. A.; VECCHIA, F. D.; EINLOFT, S. Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process. **Heliyon**, vol. 5, no. 7, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02183>.

POLESSO, Bárbara B.; BERNARD, F. L.; FERRARI, H. Z.; DUARTE, E. A.; VECCHIA, F. D.; EINLOFT, S. Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process. **Heliyon**, vol. 5, no. 7, p. e02183, 1 Jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E02183>.

POLESSO, Bárbara Burlini; DUCZINSKI, R.; LONGARAY BERNARD, F.; FERRARI, H. Z.; DA LUZ, M.; DALLA VECCHIA, F.; CABRAL DE MENEZES, S. M.; EINLOFT, S. Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and Alumina Supports for CO₂ Capture. [s. d.]. DOI 10.1590/1980-5373-MR-2018-0810. Available at: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0810>. Accessed on: 30 Dec. 2022.

QI, M.; ARMSTRONG, D. W. Dicationic ionic liquid stationary phase for GC-MS analysis of volatile compounds in herbal plants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 388, no. 4, p. 889–899, 10 Jun. 2007. DOI 10.1007/S00216-007-1290-3/TABLES/7. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-007-1290-3>. Accessed on: 3 Jan. 2022.

QIAO, L.; SHI, X.; LU, X.; XU, G. Preparation and evaluation of surface-bonded tricationic ionic liquid silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1396, p. 62–71, 29 May 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.03.081>.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. **American Journal of Applied Sciences**, vol. 7, no. 12, p. 1579–1586, 2010. .

RAMANATHAN, A.; SUBRAMANIAM, B.; MAHESWARI, R.; HANEFELD, U. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 167, p. 207–212, 1 Feb. 2013. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.09.008>.

RAMDIN, M.; LOOS, T. W. de; VLUGT, T. J. H. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 51, no. 24, p. 8149–8177, 20 Jun. 2012. DOI 10.1021/IE3003705. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie3003705>. Accessed on: 1 Sep. 2021.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 13, p. 1–16, 1 Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2015.11.002>.

RATANPARA, A.; SHAW, A.; THOMAS, M.; PATEL, R. N.; KIM, M. Microfluidic analysis of seawater-based CO₂ capture in an amine solution with nickel nanoparticle catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 53, p. 101712, 1 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101712>.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 105, no. 29, p. 6817–6823, 26 Jul. 2001. DOI 10.1021/JP010621U. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp010621u>. Accessed on: 31 Dec. 2021.

ROOHI, H.; GILDEH, S. F. G.; MEHRDAD, M.; GHAURI, K. Exploring the physicochemical properties of para-xylyl linked DBU-based dicationic ionic liquids consist of various anions: A GD3–M06–2X study. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 310, p. 113060, 15 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.113060>.

SALAMI, M.; EZABADI, A. Synthesis of the nano-magnetic ionic liquid based on caffeine and its catalytic application in the synthesis of xanthenes. **Research on**

Chemical Intermediates, vol. 46, no. 10, p. 4611–4626, 1 Oct. 2020.
<https://doi.org/10.1007/s11164-020-04224-6>.

SANTOS, E.; ALBO, J.; DANIEL, C. I.; PORTUGAL, C. A. M.; CRESPO, J. G.; IRABIEN, A. Permeability modulation of Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs) by an external magnetic field. **Journal of Membrane Science**, vol. 430, p. 56–61, 1 Mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.009>.

SANTOS, Esther; ALBO, J.; ROSATELLA, A.; AFONSO, C. A. M.; IRABIEN, Á. Synthesis and characterization of Magnetic Ionic Liquids (MILs) for CO₂ separation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol. 89, no. 6, p. 866–871, 2014. <https://doi.org/10.1002/jctb.4323>.

SASAKI, M.; OSADA, M.; SUGIMOTO, N.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; FUKUOKA, A.; ICHIKAWA, M. Novel templating fabrication of nano-structured Pt clusters and wires in the ordered cylindrical mesopores of FSM-16 and their unique properties in catalysis and magnetism. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 21, no. 4–6, p. 597–606, 1 May 1998. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00116-4).

SCHOTT, J. A. **Elucidating the Role of Physiochemical Properties on Gas Elucidating the Role of Physiochemical Properties on Gas Transport in Ionic Liquids and Porous Liquids for Carbon Dioxide Transport in Ionic Liquids and Porous Liquids for Carbon Dioxide Separations**. [S. l.: s. n.], [s. d.]. Available at: https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss. Accessed on: 28 May 2021.

SCURTO, A. M.; NEWTON, E.; WEIKEL, R. R.; DRAUCKER, L.; HALLETT, J.; LIOTTA, C. L.; LEITNER, W.; ECKERT, C. A. Melting Point Depression of Ionic Liquids with CO₂: Phase Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 47, no. 3, p. 493–501, 6 Feb. 2007. DOI 10.1021/IE070312B. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie070312b>. Accessed on: 13 Jan. 2022.

SEYFANG, G. Environmental mega-conferences—from Stockholm to Johannesburg and beyond. **Global Environmental Change**, vol. 13, no. 3, p. 223–228, 1 Oct. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0959-3780\(03\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S0959-3780(03)00006-2).

SHAHRIMAN, M. S.; RAMACHANDRAN, M. R.; ZAIN, N. N. M.; MOHAMAD, S.; MANAN, N. S. A.; YAMAN, S. M. Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. **Talanta**, vol. 178, p. 211–221, 1 Feb. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2017.09.023>.

SHAN, W.; FULVIO, P. F.; KONG, L.; SCHOTT, J. A.; DO-THANH, C.-L.; TIAN, T.; HU, X.; MAHURIN, S. M.; XING, H.; DAI, S. **A New Class of Type III Porous Liquids: A Promising Platform for Rational Adjustment of Gas Sorption Behavior**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

SHIRAYAMA, Y.; THORNTON, H. Effect of increased atmospheric CO₂ on shallow water marine benthos. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, vol. 110, no. C9, p. 1–7, 1 Sep. 2005. DOI 10.1029/2004JC002618. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2004JC002618>. Accessed on: 28 Jan. 2022.

SHIROTA, H.; KAKINUMA, S. Temperature-dependent features in low-frequency spectra of ionic liquids. **Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties**, , p. 159–187, 1 Jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820280-7.00001-2>.

SHOKRI, M.; BEIRAGHI, A.; SEIDI, S. In situ emulsification microextraction using a dicationic ionic liquid followed by magnetic assisted physisorption for determination of lead prior to micro-sampling flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, vol. 889, p. 123–129, 19 Aug. 2015. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.07.007>.

SHUKLA, M.; SAHA, S. A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies. **Ionic Liquids - New Aspects for the Future**, 23 Jan. 2013. DOI 10.5772/51797. Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/40011>. Accessed on: 16 Jan. 2022.

SILVA, W.; ZANATTA, M.; FERREIRA, A. S.; CORVO, M. C.; CABRITA, E. J. Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. **International Journal of Molecular Sciences 2020, Vol. 21, Page 7745**, vol. 21, no. 20, p. 7745, 19 Oct. 2020. DOI 10.3390/IJMS21207745. Available at: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/20/7745/htm>. Accessed on: 12 Jan. 2022.

SITZE, M. S.; SCHREITER, E. R.; PATTERSON, E. V.; FREEMAN, R. G. Ionic liquids based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman scattering and ab initio calculations. **Inorganic Chemistry**, vol. 40, no. 10, p. 2298–2304, 7 May 2001. DOI 10.1021/IC001042R/SUPPL_FILE/IC001042R_S.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ic001042r>. Accessed on: 7 Nov. 2022.

SOARES, C. Gaseous Emissions and the Environment. **Gas Turbines**, , p. 637–667, 2015. DOI 10.1016/B978-0-12-410461-7.00011-0. Available at: https://books.google.com/books/about/Gas_Turbines.html?hl=pt-BR&id=ubJZAAQBAJ. Accessed on: 27 Dec. 2021.

SUBA, M.; POPA, A.; VERDEȘ, O.; BORCĂNESCU, S.; BARVINSCHI, P. Ni and Ce Grafted Ordered Mesoporous Silica KIT-6 for CO₂ Adsorption. **Catalysts 2022, Vol. 12, Page 1339**, vol. 12, no. 11, p. 1339, 1 Nov. 2022. DOI 10.3390/CATAL12111339. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/11/1339/htm>. Accessed on: 15 Jan. 2023.

SUN, R.; QIAO, P.; WANG, Z.; WANG, W. Monodispersed large-mesopore mesoporous silica nanoparticles enabled by sulfuric acid assisted hydrothermal process. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 317, p. 111023, 1 Apr. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111023>.

TANG, S.; BAKER, G. A.; RAVULA, S.; JONES, J. E.; ZHAO, H. PEG-functionalized ionic liquids for cellulose dissolution and saccharification. **Green Chemistry**, vol. 14, no. 10, p. 2922–2932, 1 Oct. 2012. DOI 10.1039/C2GC35631G. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/gc/c2gc35631g>. Accessed on: 2 Jan. 2022.

THIELEMANN, J. P.; GIRGSDIES, F.; SCHLÖGL, R.; HESS, C. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 2, no. 1, p. 110, 2011. DOI 10.3762/BJNANO.2.13. Available at: </pmc/articles/PMC3148055/>. Accessed on: 1 Jan. 2022.

TORRALBA-CALLEJA, E.; SKINNER, J.; GUTIÉRREZ-TAUSTE, D. CO₂ capture in ionic liquids: A review of solubilities and experimental methods. **Journal of Chemistry**, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/473584>.

UNITED NATIONS. Conferences | Environment and sustainable development | United Nations. 2020a. Available at: <https://www.un.org/en/conferences/environment>. Accessed on: 6 Feb. 2022.

UNITED NATIONS. COP26: Together for our planet | United Nations. 2021. Available at: <https://www.un.org/en/climatechange/cop26>. Accessed on: 7 Feb. 2022.

UNITED NATIONS. The Paris Agreement | United Nations. 2020b. Available at: <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement>. Accessed on: 7 Feb. 2022.

UNITED NATIONS. United Nations Conference on Sustainable Development | United Nations. 2012. Available at: <https://www.un.org/en/conferences/environment/rio2012>. Accessed on: 7 Feb. 2022.

UNITED NATIONS. What Is Climate Change? | United Nations. [s. d.]. Available at: <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>. Accessed on: 28 Jan. 2022.

UNITED NATIONS. World Leaders Meet in Paris to Tackle Climate Change | United Nations. 2015. Available at: <https://www.un.org/en/academic-impact/world-leaders-meet-paris-tackle-climate-change>. Accessed on: 7 Feb. 2022.

VIJAYAN, G.; SARAVANANE, R.; SUNDARARAJAN, T. Carbon Footprint Analyses of Wastewater Treatment Systems in Puducherry. **Computational Water, Energy, and Environmental Engineering**, vol. 06, no. 03, p. 281–303, 2017. <https://doi.org/10.4236/CWEEE.2017.63019>.

WAN, X.; WANG, X.; WAN, T.; YAN, Y.; YE, Z.; PENG, X. Bio-inspired ferromagnetic graphene oxide/magnetic ionic liquid membrane for highly efficient CO₂ separation. **Applied Materials Today**, vol. 24, p. 101164, Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101164>.

WANG, J.; LI, Y.; ZHANG, Z.; HAO, Z. Mesoporous KIT-6 silica-polydimethylsiloxane (PDMS) mixed matrix membranes for gas separation †. 2015. DOI 10.1039/c4ta07127a. Available at: www.rsc.org/MaterialsA. Accessed on: 15 Jan. 2023.

WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDEERS, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 89, no. 9, p. 1609–1624, 1 Sep. 2011. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2010.11.005>.

WANG, N.; PENG, Z.; GAO, H.; SEMA, T.; SHI, J.; LIANG, Z. New insight and evaluation of secondary Amine/N-butanol biphasic solutions for CO₂ Capture: Equilibrium Solubility, phase separation Behavior, absorption Rate, desorption Rate, energy consumption and ion species. **Chemical Engineering Journal**, vol. 431, p. 133912, 1 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133912>.

WANG, Y.; YUE, C.; LI, X.; LUO, J. Synthesis of a novel poly(ethylene glycol) grafted triethylamine functionalized dicationic ionic liquid and its application in one-pot synthesis of 2-amino-2-chromene derivatives in water. **Comptes Rendus Chimie**,

vol. 19, no. 8, p. 1021–1026, 1 Aug. 2016.
<https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2016.03.002>.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. State of the Global Climate 2021. 2022. .

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. WMO ATLAS OF MORTALITY AND ECONOMIC LOSSES FROM WEATHER, CLIMATE AND WATER EXTREMES (1970–2019). 2021. Available at:
https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=10989. Accessed on: 5 Jul. 2022.

YAN, X.; KOMARNENI, S.; YAN, Z. CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 390, no. 1, p. 217–224, 15 Jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2012.09.038>.

YANG, Z.-Z.; ZHAO, Y.-N.; HE, L.-N. CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. **RSC Advances**, vol. 1, no. 4, p. 545–567, 20 Sep. 2011. DOI 10.1039/C1RA00307K. Available at:
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/ra/c1ra00307k>. Accessed on: 7 Sep. 2021.

YU, X.; YUAN, X.; ZHAO, Y.; REN, L. From Paramagnetic to Superparamagnetic Ionic Liquid/Poly(ionic liquid): The Effect of π - π Stacking Interaction. **ACS Macro Letters**, vol. 8, p. 1504–1510, 2019. DOI 10.1021/ACSMACROLETT.9B00714/ASSET/IMAGES/LARGE/MZ9B00714_0004.JPEG. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsmacrolett.9b00714>. Accessed on: 7 Nov. 2022.

ZAVAR MOUSAVI, K.; YAMINI, Y.; SEIDI, S. Dispersive liquid-liquid microextraction using magnetic room temperature ionic liquid for extraction of ultra-trace amounts of parabens. **New Journal of Chemistry**, vol. 42, no. 12, p. 9735–9743, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8nj01154k>.

ZENG, S.; ZHANG, X.; BAI, L.; ZHANG, X.; WANG, H.; WANG, J.; BAO, D.; LI, M.; LIU, X.; ZHANG, S. Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process. **Chemical Reviews**, vol. 117, no. 14, p. 9625–9673, 26 Jul. 2017. DOI 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00072. Available at:
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.7b00072>. Accessed on: 15 Jan. 2022.

ZENG, W.; BAI, H. Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, vol. 251, p. 1–9, 1 Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.04.041>.

ZHANG, J.; ZUO, J.; AI, W.; ZHANG, J.; ZHU, D.; MIAO, S.; WEI, C. Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent via amine modification and applications in CO₂ capture. **Applied Surface Science**, vol. 537, p. 147938, 30 Jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.147938>.

ZHANG, Y.; WU, Z.; CHEN, S.; YU, P.; LUO, Y. CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: Effect of functionalized cation and dication. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 52, no. 18, p. 6069–6075, 8 May 2013. DOI 10.1021/IE302928V/SUPPL_FILE/IE302928V_SI_001.PDF. Available at:

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie302928v>. Accessed on: 3 Jan. 2022.

ZHANG, Y.; YU, P.; LUO, Y. Absorption of CO₂ by amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, vol. 214, p. 355–363, 1 Jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.080>.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 120, no. 24, p. 6024–6036, 1998. DOI 10.1021/JA974025I/SUPPL_FILE/JA6024.PDF. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja974025i>. Accessed on: 1 Jan. 2022.

ZHAO, P.; YIN, Y.; CHENG, W.; XU, X.; YANG, D.; YUAN, W. Development of facile synthesized mesoporous carbon composite adsorbent for efficient CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 50, p. 101612, 1 Aug. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101612>.

ZHAO, P.; ZHANG, G.; YAN, H.; ZHAO, Y. The latest development on amine functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture: Analysis review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 35, p. 17–43, 1 Jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.11.028>.

ZHOU, Y.; XU, X.; WANG, Z.; GONG, S.; CHEN, H.; YU, Z.; KIEFER, J. The effect of introducing an ether group into an imidazolium-based ionic liquid in binary mixtures with DMSO. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 22, no. 27, p. 15734–15742, 15 Jul. 2020. DOI 10.1039/D0CP01568G. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/cp/d0cp01568g>. Accessed on: 16 Jan. 2023.

ZHU, J.; HE, B.; HUANG, J.; LI, C.; REN, T. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 260, p. 190–200, 1 Apr. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.10.035>.



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