

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

**OBTENÇÃO DE SUPORTES A PARTIR DA CASCA DE ARROZ:
IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS E AVALIAÇÃO EM CAPTURA DE CO₂**

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE SUPORTES A PARTIR DA CASCA DE ARROZ:
IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS E AVALIAÇÃO EM
CAPTURA DE CO₂**

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

BACHAREL EM QUÍMICA

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

Porto Alegre

Março, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE SUPORTES A PARTIR DA CASCA DE ARROZ:
IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS E AVALIAÇÃO EM
CAPTURA DE CO₂**

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: 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.

Trabalho vinculado ao Projeto: Suporte de Líquidos iônicos em materiais sólidos e sua avaliação na captura de CO₂

**Porto Alegre
Março, 2018**

Ficha Catalográfica

D843o Duczinski, Rafael Borges

Obtenção de suportes a partir da casca de arroz : Imobilização de líquidos iônicos e avaliação em captura de CO₂ / Rafael Borges Duczinski . – 2018.

63.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

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

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

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



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

**OBTENÇÃO DE SUPORTES A PARTIR DA CASCA DE ARROZ:
IMOBILIZAÇÃO DE LIQUIDOS IÔNICOS E AVALIAÇÃO EM
CAPTURA DE CO₂**

CANDIDATO: RAFAEL BORGES DUCZINSKI

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

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*“A persistência é o caminho do
êxito.”*

(Charles Chaplin)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família em virtude de seu apoio, carinho e incentivo.

Dedico também a todos aqueles que me auxiliaram desde a graduação até este momento, mas especialmente a Profa. Dra. Franciele Longaray Bernard e ao Dr. Leonardo Moreira dos Santos.

Aos colegas de projeto Engenheiras Químicas Bárbara Burlini Polesso e Daniela Maffi Rodrigues, aos bolsistas de iniciação científica Evandro Duarte, Henrique Ferrari e Marina Schwab.

A minha orientadora Profa. Dra. Sandra Einloft, pelas experiências profissionais proporcionadas que ajudaram no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à:

Profa. Dra. Sandra Einloft por sua orientação;

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS pela infraestrutura fornecida;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro e fomento a pesquisa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE SÍMBOLOS.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Mudanças Climáticas.....	20
3.2. Gás natural e emissões de CO ₂	23
3.3. Captura de CO ₂	25
3.3.1. Pós-combustão	26
3.3.2. Pré-combustão.....	26
3.3.3. Oxidcombustão	27
3.4. Processos de separação de CO ₂	28
3.4.1. Absorção.....	28
3.4.2. Adsorção.....	30
3.4.3. <i>Carbonate looping</i>	30
3.4.4. Membranas	31
3.4.5. Separação criogênica	31
3.5. Líquidos iônicos.....	32
3.6. Adsorventes sólidos para captura de CO ₂	34
3.6.1. Síntese de suportes e sua funcionalização com LIs	35
3.7. Caracterização.....	37
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS.....	38
5. CONCLUSÕES	40

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Efeito do acúmulo de gases na atmosfera.[2]	20
Figura 3.2. Reservas de gás natural comprovadas no mundo [4].	23
Figura 3.3. Processamento do gás natural [5].....	24
Figura 3.4. Tecnologias para realização de captura de CO ₂ [24].	25
Figura 3.5. Processo de absorção simplificado [47].	29
Figura 3.6. Estruturas de sílica, (a) hexagonal, (b) cubica e (c) lamelar [58].....	36
Figura 3.7. Formação de lamelas e estrutura da sílica [59].....	36

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Principais cátions e ânions utilizado em Lis.	34
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
°C	Grau Celsius
MPa	Mega Pascal (unidade de pressão)
Gt	Giga tonelada
m ³	Metro cúbico
m ²	Metro quadrado
ppm	Partes por milhão
ton	tonelada
bar	Unidade de pressão
ΔH	Entalpia
K	Kelvin
kJ	Quilo Joule
mol	Quantidade de substância
nm	Nanômetro

RESUMO

DUCZINSKI, RAFAEL BORGES. **Obtenção de suportes a partir da casca de arroz: Imobilização de líquidos iônicos e avaliação em captura de CO₂**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A imobilização de líquidos iônicos – LIs em suportes inorgânicos é uma alternativa ao uso de aminas no processo de separação e captura do dióxido de carbono contido no gás natural, pois possui vantagens ligadas ao aumento de vida útil de equipamentos, eficiência de processo e impacto ambiental. Os LIs cloreto de 1,3-bis(3-trimetoxisililpropil)imidazol e cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxisililpropil)imidazol foram imobilizados na sílica comercial MCM-41 e na sílica sintetizada a partir da casca de arroz nomeada neste trabalho como MCMRH. A imobilização química dos LIs foi realizada através da formação de ligações covalentes entre grupos silanos na estrutura do líquido iônico e grupos hidroxila presentes nos suportes. As sínteses foram realizadas em tolueno sob condições inertes para controle da hidrólise e condensação de grupos metoxi na estrutura dos silanos. Após a sua síntese, os suportes imobilizados com LIs tiveram sua capacidade de sorção de CO₂ e seletividade em relação a CO₂/CH₄ avaliadas. LIs em concentrações de 20 e 10% foram testadas. A caracterização das amostras por XPS, RMN, FTIR e TGA confirmaram a formação das estruturas dos LIs propostos e os resultados de sorção e seletividade mostraram que a imobilização reduz a capacidade de sorção em relação ao CO₂, entretanto a seletividade dos materiais foram maiores em relação aos suportes antes da imobilização. Os suportes imobilizados com o LIs cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxisililpropil)imidazol tiveram melhor desempenho em relação aos demais, o aumento de seletividade observado foi de 25% no melhor caso, onde 10% de LI foi suportado na sílica MCMRH.

Palavras-Chaves: Líquido iônico, Casca de arroz, Imobilização, captura de CO₂, adsorção de CO₂.

ABSTRACT

DUCZINSKI, Rafael. **Solid adsorbents supports from rice husk: Ionic liquid immobilization and evaluation for CO₂ capture.** Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Ionic liquids (ILs) grafting in inorganic solids sorbents is a promising alternative to replace the usual separation process of carbon dioxide from natural gas currently performed using amines. ILs presents unique properties such as, low environmental impact, non-corrosion and process efficiency. The ILs 1,3-bis(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride and 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride were immobilized in MCM-41 and MCMRH silica. The MCMRH was synthesized from rice husk. ILs chemical immobilization was carried out by grafting method, where covalent bonds are formed between silane and hydroxyl groups present in the support. Syntheses were carried out in toluene under nitrogen atmosphere to prevent the hydrolysis and condensation of methoxy groups in the silane structure. CO₂ sorption capacity and selectivity for CO₂/CH₄ were evaluated after synthesis. ILs in concentrations of 10 and 20% were tested. The samples characterization by XPS, NMR, FTIR and TGA confirmed the formation of the proposed IL structures. Sorption and selectivity results showed that the immobilization reduces the CO₂sorption capacity, however the selectivity of the materials was higher in relation to the pristine silica. Supports immobilized with ILs 1-methyl-3- (3-trimethoxysilylpropyl) imidazole chloride presented better performance. The observed selectivity increase was 25% when 10% of IL was supported on MCMRH silica.

Key-words: Ionic liquid, Rice husk, immobilization, CO₂ capture, CO₂ sorption.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional impulsionou a produção industrial durante os últimos anos. O uso de combustíveis fósseis em quantidades cada vez maiores intensificou a geração de gases que provocam o efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global. O aumento no acúmulo de gases como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxidos de nitrogênio (NO_x) provocam o aumento na temperatura da biosfera conforme registrado ao longo das últimas décadas [1]. A mitigação das emissões de CO_2 é fundamental para o controle do aquecimento global. Entretanto, o estabelecimento de tecnologias para captura em plantas industriais envolve questões técnicas e financeiras devido ao custo envolvido com as modificações necessárias das plantas instaladas. Atualmente as tecnologias existentes para tal fim são divididas em três grandes categorias, pré-combustão, pós-combustão e oxicomustão [2].

O gás natural (GN) é uma das principais fontes de energia utilizadas no mundo e a produção de energia a partir de sua queima gera menos CO_2 em relação a fontes tradicionais como carvão ou óleo. Entretanto o processo de beneficiamento do gás natural e sua exploração produzem grandes quantidades de CO_2 , somente em 2012 cerca de 400 milhões de toneladas de CO_2 foram emitidas com o processo de beneficiamento [3]. No ano de 2016 cerca de 3542,2 bilhões de metros cúbicos de gás natural foram consumidos [4]. A composição do gás é majoritariamente de CH_4 , entretanto o gás bruto pode conter concentrações de CO_2 de até 70% em volume[5]. Portanto métodos de separação do CO_2 de correntes com CH_4 são extensamente utilizados durante o processo [5]. As principais técnicas de remoção do CO_2 utilizam o processo de absorção com aminas, além disso outras técnicas de separação com uso de membranas, adsorventes sólidos e destilação criogênica também são citadas na literatura [6–8].

Líquidos iônicos surgiram como uma alternativa ao uso de aminas em processos de separação de gases, por serem seletivos ao CO_2 e por sua versatilidade, pois várias estruturas podem ser sintetizadas visando melhores capacidades de sorção e seletividade. Ao contrário do que ocorre com o uso de aminas, líquidos iônicos não geram problemas de corrosão ou degradação e possuem elevada estabilidade térmica, baixa volatilidade e requerem menor quantidade de energia para sua utilização. Entretanto seu custo de produção elevado e sua viscosidade, geralmente alta, dificultam sua aplicação em larga escala [9,10].

O objetivo de viabilizar o uso de líquidos iônicos pode ser alcançado com técnicas de imobilização em suportes sólidos através de ligações químicas ou interações físicas [11]. Suportes como a sílica oferecem sítios ativos onde líquidos iônicos funcionalizados com grupos silanois podem se fixar e formar uma camada orgânica com afinidade pelo CO_2 . A área superficial e o tamanho de poro favorecem o aumento da interface gás-sólido para que haja melhor difusão e separação do CO_2 [12].

A síntese de suportes a base de sílica pode ser realizada a partir do resíduo de processos agrícolas, como a casca de arroz, que possui em torno de 20% de cinzas, contendo cerca de 90% de sílica amorfa [13]. O Brasil é um dos 10 maiores produtores de arroz do mundo gerando cerca de 2.424.400 milhões de toneladas de casca anualmente. Atualmente a casca é principalmente utilizada como biomassa para geração de energia [14]. O reaproveitamento da casca de arroz, além de eliminar um passivo ambiental, auxilia a redução do custo envolvido com a produção de materiais híbridos como líquidos iônicos suportados [13,15].

Suportes porosos podem adsorver vários tipos de gases e sua seletividade ao CO_2 pode ser modificada através da imobilização de um LI. Segundo a literatura [16], a seletividade do suporte foi aumentada em torno de 19% em comparação ao suporte sem LI. A estrutura porosa de suportes sólidos como a sílica, acelera a cinética de adsorção do CO_2 e reduz o tempo necessário para a sua captura devido a estrutura facilitar a difusão do gás [17]. Atualmente as sílicas SBA-15 e MCM-41

são os suportes mais utilizados em pesquisas com LIs devido a sua elevada área superficial e tamanho de poro [18].

Neste trabalho foi realizada a síntese de um suporte com sílica extraída da casca de arroz e seu potencial de uso como suporte de líquidos iônicos foi avaliado. A casca de arroz foi utilizada como matéria-prima pois trata-se de um resíduo gerado em larga escala durante o beneficiamento do arroz. Dois líquidos iônicos foram imobilizados no suporte de sílica pelo método de ligação covalente. A capacidade de sorção e seletividade foram determinadas e os resultados apresentados levando em consideração o tipo de suporte e o tipo e quantidade de líquido iônico imobilizado.

2. OBJETIVOS

Sintetizar suporte a partir da casca de arroz e imobilizar líquidos iônicos em sua estrutura para avaliar seu potencial para separação de CO₂ de correntes gasosas, como por exemplo o gás natural.

2.1. Objetivos Específicos

Extrair a sílica contida na casca de arroz e utilizá-la como material de partida na síntese de um suporte com área superficial semelhante a sílica comercial MCM-41;

Sintetizar dois líquidos iônicos para imobilização nos suportes produzidos. Caracterizar e confirmar a imobilização dos LIs nos suportes;

Avaliar a capacidade de sorção para o CO₂ na pressão de 0,4 MPa a 25 °C e sua seletividade em relação aos gases CO₂/CH₄.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mudanças Climáticas

As mudanças no clima estão no centro de várias discussões a respeito de como será o nosso planeta daqui a alguns anos. Uma das consequências é o aumento da temperatura média da terra e da frequência com que ocorrem ondas de calor e frio, bem como nos níveis dos oceanos, secas, alagamentos e tempestades cada vez piores [2]. As alterações observadas no clima são decorrentes do aquecimento global, gerado pelo aumento da concentração de gases estufa de origem antropogênica, que se acumulam na atmosfera impedindo a saída de parte da radiação solar refletida pela terra, Figura 3.1. Países de quase todo o mundo têm feito esforços para reduzir o efeito estufa de acordo com o estabelecido pela UNFCCC [19].

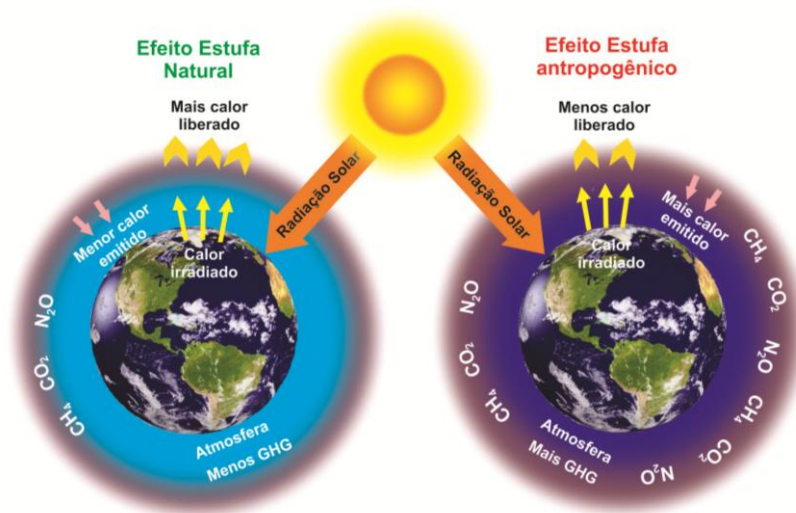


Figura 3.1. Efeito do acúmulo de gases na atmosfera.[2]

O dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás responsável pelo aquecimento global do planeta, sua presença na atmosfera em grandes concentrações é

consequência principalmente de atividades como geração de energia e processos industriais, que juntas são responsáveis por quase metade das emissões. A concentração de CO_2 na atmosfera atualmente é de 400 ppm, valor que cresce em média 2 ppm ao ano totalizando um aumento de mais de 40% nas emissões desde o início da revolução industrial no século XVIII [20]. Atualmente cerca de 30 Gt de CO_2 são produzidos por ano causando um desequilíbrio natural no ciclo do carbono [20].

A Ásia é o continente que mais emitiu CO_2 entre 1970 e 2010 junto com outros continentes como a África, por exemplo. No mesmo intervalo de tempo as emissões de metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) do planeta aumentaram 45% enquanto que o CO_2 mais que dobrou [21]. A Ásia também está no topo da lista de regiões com altos índices de emissões per capita destacando-se de outros continentes onde a diminuição ou estagnação desse indicador foi observada. A posição da Ásia como continente com maior geração de gases estufa deve-se a China, que atualmente é o país que mais produz CO_2 antropogênico devido ao intenso desenvolvimento de sua economia [22].

O CH_4 é o segundo principal causador do efeito estufa, suas fontes de emissão são diversificadas com origem de atividades antropogênicas como transporte de combustíveis, criação de bovinos e degradação de resíduos sólidos em aterros sanitários [21]. O N_2O aparece como terceiro gás estufa de maior impacto tendo origem principalmente em atividades agrícolas e industriais. Outros gases como os hidrofluorcarbonetos e fluorcarbonetos também aparecem no grupo de gases estufa sendo emitidos em pequenas quantidades em diversos processos. [21].

A queima de combustíveis fósseis para geração de energia é responsável por cerca de 83% das emissões antropogênicas de CH_4 , N_2O e CO_2 que representa cerca de 90% desse total [1]. O aumento no consumo de combustíveis fósseis se deve ao crescimento da população e também do nível de desenvolvimento do país, pois o perfil de emissão entre grupos sociais com rendas diferentes não mostra homogeneidade. A influência nas emissões de gases estufa por parte da população

é diferente de países em desenvolvimento para os já desenvolvidos, sendo um reflexo da população economicamente ativa em cada caso [23].

A geração de energia elétrica é outro ponto importante na discussão do aumento das emissões de CO₂, pois o crescimento contínuo da demanda energética causou o aumento de quase 94% na produção de energia no intervalo de 1990 a 2013. Além disso, dois terços da energia elétrica mundial é produzida a partir de combustível fóssil [24]. A substituição de combustíveis fósseis por outras fontes menos poluentes para a produção de energia elétrica, bem como a aumento de eficiência térmica e o desenvolvimento de fontes de energia limpa são algumas das medidas que podem reduzir o impacto do setor energético na emissão do CO₂ [24].

O setor de transportes é outro grande emissor de CO₂ devido ao grande número de carros produzidos e em circulação atualmente, sendo que a contribuição nas emissões é de aproximadamente 23%. Assim como no setor elétrico, a redução das emissões de CO₂ ganhou espaço nas montadoras, levando a investir cada vez mais em carros menos poluentes por meio do uso de peças mais leves produzidas a partir de plástico, por exemplo. O uso de combustíveis como metano e etanol são alternativas para os carros, pois produzem menos CO₂ durante a sua queima em relação a gasolina ou ao diesel [25].

O cenário atual impulsionou o desenvolvimento de estudos relativos a captura e armazenamento de carbono – CCS, como uma maneira de controlar o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, entretanto o custo associado a sua implantação em estações de geração de energia, por exemplo, é elevado e o processo pode diminuir a eficiência da planta [26]. Além do CCS outra linha de pesquisa centrada na reciclagem de carbono promoveu o surgimento das pesquisas em captura e utilização de carbono – CCU, onde o CO₂ capturado é usado como matéria-prima para a produção de combustíveis e plásticos, por exemplo. Entretanto o CO₂ possui grande estabilidade energética e não reage facilmente dificultado sua utilização [26].

3.2. Gás natural e emissões de CO₂

O gás natural comercial é composto basicamente por metano com concentrações entre 80 e 95%, além disso outros gases como CO₂, nitrogênio, etano, propano e outros hidrocarbonetos estão em sua composição, mas em concentrações menores [5,6]. Gases ácidos, como o CO₂ são removidos do gás natural para evitar a corrosão de tubulações de transporte e perdas de poder calorífico [27]. O gás natural aparece como alternativa para geração de energia, pois emite menos CO₂ por quilowatt de energia produzida comparado a fontes tradicionais como carvão e óleo, cerca de 45 e 30% a menos respectivamente [6,7].

Entre 1996 e 2016 o volume de gás natural bruto conhecido com potencial de exploração aumentou em mais de 50%, as maiores reservas contabilizadas em trilhões de metros cúbicos estão localizadas no oriente médio, europa e eurásia [4], conforme mostra a Figura 3.2. O Brasil ocupa a posição número 33 no *ranking-2016* de países com maior número de reservas de gás natural comprovadas com pouco mais de 377 milhões de m³, sendo 83% desse volume em reservas *offshore* [28]. A produção de gás natural para consumo no Brasil em 2016 chegou a 23,5 bilhões de m³ e no mundo cerca de 3551,6 bilhões de m³ [4].

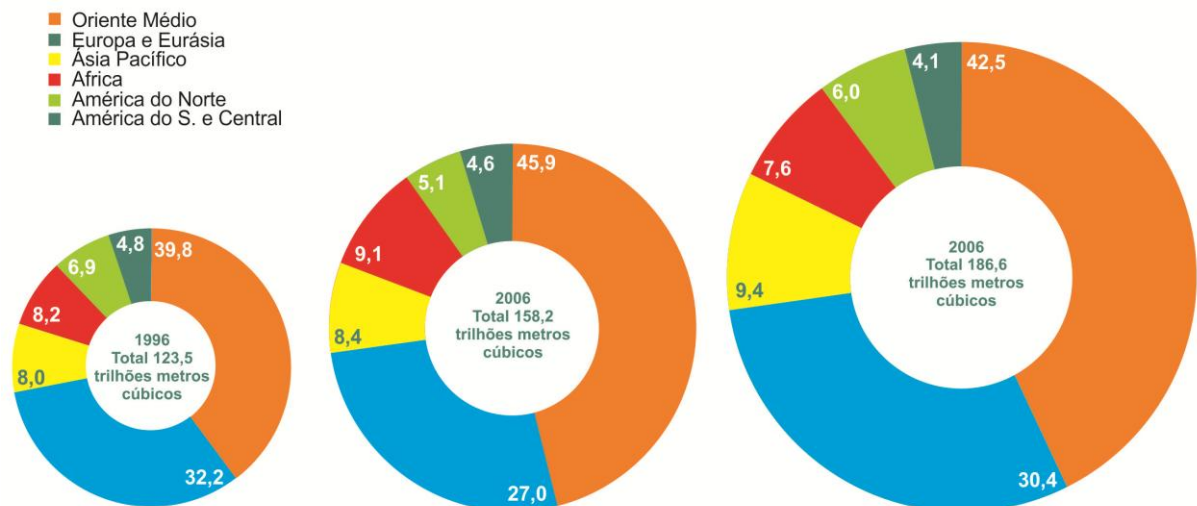


Figura 3.2. Reservas de gás natural comprovadas no mundo [4].

O processamento do gás natural bruto para o consumo envolve quatro etapas fundamentais (I) remoção de óleo e condensados, (II) remoção de água, (III)

remoção de gases ácidos (RGA) e (IV) separação do gás natural líquido [5]. A Figura 3.3 mostra o esquema que resume de forma simplificada o layout da planta de refinamento do gás natural. A remoção do CO_2 da corrente de CH_4 durante o beneficiamento do gás natural bruto é realizada antes de sua combustão, tratando-se portanto de um processo de pré-combustão [29]. Vários processos de separação CO_2/CH_4 vem sendo descritos na literatura com uso de materiais como zeólitas, sílicas, óxido de cálcio, líquidos iônicos, aminas e membranas poliméricas [6,30–33].

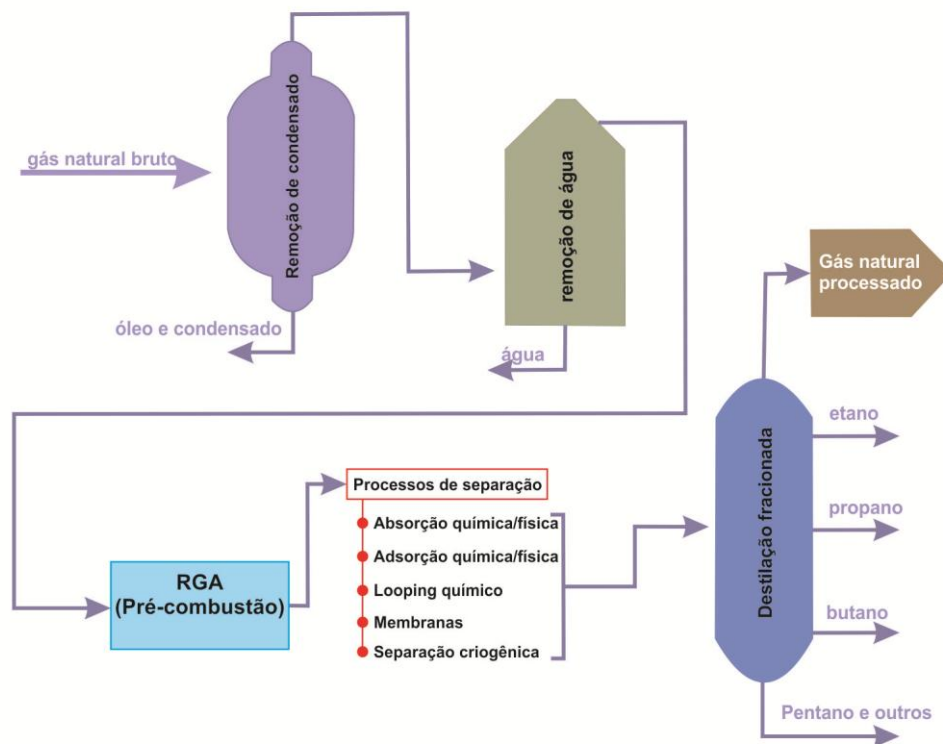


Figura 3.3. Processamento do gás natural [5]

Apesar de novas alternativas para a separação de gases presentes no gás natural, como o CO_2 , estarem sendo estudadas, a separação utilizando absorção química com aminas é a tecnologia melhor consolidada no mercado principalmente por sua elevada seletividade [5,34]. Entretanto, o uso de aminas envolve alguns problemas com manutenção de equipamentos, como corrosão de equipamento, oxidação da própria amina utilizada como solvente e custos elevados com energia [35].

3.3. Captura de CO₂

Os processos em desenvolvimento para o CCS estão focados em grandes fontes emissoras de CO₂ tornando a inovação tecnológica uma peça chave no futuro do planeta. Estudos apontam que caso nenhuma medida seja tomada, em relação a diminuição de gases estufa emitidos na atmosfera, a concentração de CO₂ pode atingir o patamar de 935 ppm até o ano de 2100 no pior cenário possível [1]. O CCS basicamente é dividido em três etapas: separação, transporte e armazenamento de CO₂. A captura de CO₂, Figura 3.4., pode ser realizada através dos processos de pós-combustão, oxicomustão, pré-combustão e processos industriais, entretanto o uso em larga escala de alguma dessas tecnologias ainda não está consolidado no mercado devido ao custo de sua operação [36].

A tecnologia de captura adequada para cada tipo de processo depende da fonte de combustível utilizada, devido às concentrações de CO₂ e impurezas presentes na corrente gasosa, que variam em função da origem. A eficiência e a seletividade ao CO₂ são parâmetros de processo extremamente importantes e eles possuem grande peso na escolha do processo de separação para operar em uma planta de captura. Os principais processos de separação estudados para CCS são absorção, membranas, adsorção e o *looping químico*. [37].

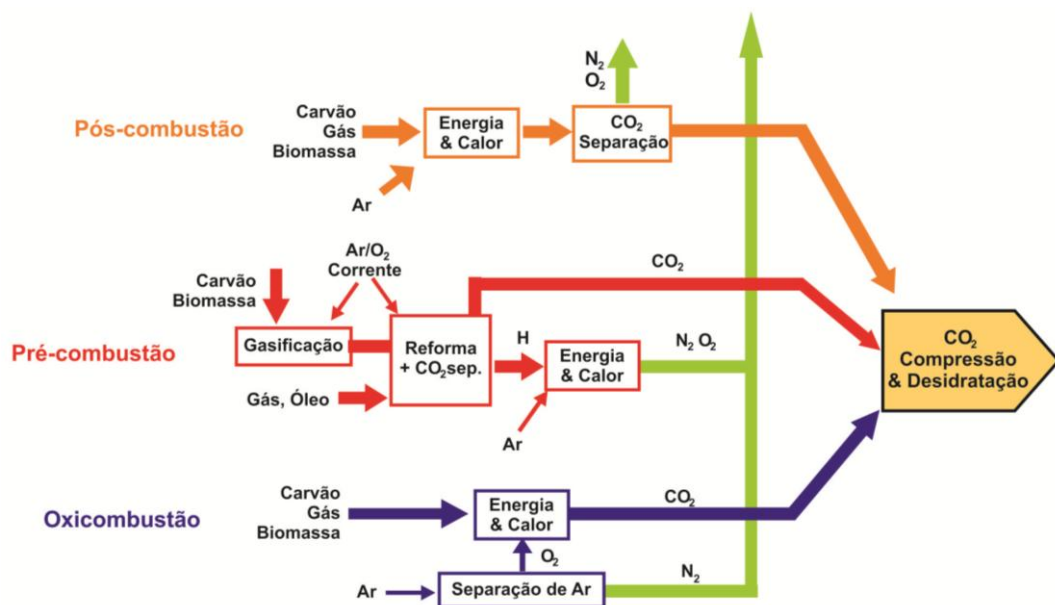


Figura 3.4. Tecnologias para realização de captura de CO₂ [24].

3.3.1. Pós-combustão

A captura de CO₂ produzido após a queima de combustíveis fósseis na geração de energia ou de biomassa é definida como captura de pós-combustão [38]. Fontes estacionárias de emissão de CO₂ queimam grandes quantidades de combustíveis (carvão e gás natural, por exemplo) diretamente com o ar para obtenção de energia, pois esse procedimento é o economicamente mais barato [38]. Entretanto a corrente de gases produzida, a partir da queima, contém vários tipos de impurezas e outros componentes gasosos indesejáveis, com pequenas pressões parciais, junto ao CO₂, que está presente em concentrações entre 3 e 15%. Por exemplo, na queima do carvão além do CO₂, N₂, O₂ e H₂O outros contaminantes como SO_x, NO_x, HCl, HF e metais também são liberados na corrente [38].

A captura através da pós-combustão têm a tecnologia mais consolidada e também versátil em relação as demais, entretanto o elevado custo ou grande pênalti energético é um problema devido a quantidade de energia térmica requerida pelo processo [39]. Por exemplo, a captura de 1 ton de CO₂ utilizando absorção com aminas requer cerca de 3,0 a 3,6 GJ de energia térmica. O principal processo de separação do CO₂ utilizado na pós-combustão é a absorção através de solventes químicos devido a sua eficiência e seletividade [40].

As aminas são o principal solvente químico utilizado na captura em pós-combustão por sua elevada reatividade com o CO₂, baixo custo de produção e estabilidade para operação em larga escala, contudo outras formas de separação vêm sendo testadas também, como: *chemical looping*, *calcium looping*, adsorventes sólidos e membranas [39]. O uso de aminas como solvente químico tem algumas desvantagens além do pênalti energético, como a degradação térmica do solvente durante o processo de recuperação do CO₂ e a corrosão provocada nos equipamentos utilizados [41,42].

3.3.2. Pré-combustão

O processo de pré-combustão gaseifica o combustível fóssil antes de sua combustão produzindo um gás de síntese também chamado de *syngas* composto por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). A partir do *syngas* reações são realizadas para converter todo o CO presente a CO₂ por meio de reformas de vapor e oxidação parcial [43]. Durante a reforma de vapor a fonte fóssil de energia sofre reação com vapor de água para a produção de monóxido de carbono (CO) que é convertido a CO₂ através da reação com água produzindo hidrogênio (H₂) ao mesmo tempo. No método de oxidação parcial a produção de CO é feita com uso de oxigênio no lugar do vapor de água. O H₂ produzido durante o processo pode ser utilizado como fonte de energia e o CO₂ é capturado [44].

O CO₂ está presente em grande concentração na corrente gasosa composta por CO₂/H₂ obtida após as reações de reforma de vapor ou oxidação parcial, a concentração fica entre 15 – 60% em pressão elevada o que facilita a remoção do CO₂ da corrente [44]. Entretanto, mesmo sendo um processo já consolidado na indústria para produção de hidrogênio ele possui custo elevado o que impede sua utilização em plantas de produção de energia, por exemplo. Em princípio o processo de pré-combustão é o mesmo quando se utiliza carvão, óleo ou gás natural, porém o uso de carvão ou óleo requer algumas etapas extras de purificação da corrente gasosa devido à presença de cinzas e compostos de enxofre [44].

Os processos de separação de CO₂ utilizados em pré-combustão são absorção, adsorção, membranas e separação criogênica [43]. A absorção física é uma tecnologia bem consolidada nesta área por sua eficiência na remoção do CO₂, presente em elevadas pressões parciais no processo. O desenvolvimento de novos solventes e suas blends exercem grande papel na redução de custos de modo que estes devem possuir características como elevada capacidade de absorção, seletividade, fácil dessorção, estabilidade térmica e química entre outros [43,45].

3.3.3. Oxicombustão

O processo de captura realizado através de oxicombustão pode ser utilizado em plantas de geração de energia que tem objetivo de realizar o CCS durante o funcionamento da planta. O combustível fóssil é queimado com oxigênio gasoso de

elevada pureza ou com uma mistura de O_2 e CO_2 e como resultado ocorre à produção de energia térmica e uma corrente gasosa com elevada concentração de CO_2 e vapor de água. O principal objetivo dessa técnica é remover o máximo de impurezas presentes na corrente de CO_2 /vapor de água para que a separação do gás ocorra pela desidratação da corrente [38,46].

Os principais elementos presentes no processo de oxidação são as unidades de produção de oxigênio, combustão e geração de calor, tratamento da corrente de gás e purificação do CO_2 . O processo de combustão do combustível elimina o nitrogênio do fluxo gasoso gerado e opera em temperaturas elevadas na ordem de 2000 °C de acordo com o tipo de processo. As impurezas que podem estar presentes na corrente produzida após a combustão são SO_x , NO_x , HCl, e alguns elementos inertes como nitrogênio, argônio e oxigênio [38].

3.4. Processos de separação de CO_2

O processo de separação do CO_2 é uma das etapas mais caras dos processos onde o CCS acontece. Atualmente as tecnologias utilizadas para a separação de CO_2 , no cenário da indústria, são consideradas rotas físico-químicas de captura dividindo-se em absorção, adsorção, *looping* químico, membrana e destilação criogênica. Os processos de separação podem estar presentes em processos de pós-combustão, pré-combustão ou oxidação de acordo com a configuração do projeto utilizado [2].

3.4.1. Absorção

O processo de absorção ocorre em uma interface gás-líquido onde um solvente entra em contato com a corrente de gás que contém CO_2 (soluto). O tipo de interação existente entre o gás e o solvente de captura define o tipo de absorção, podendo ser química ou física e a recuperação do soluto ocorre pela inversão das condições do processo. Um solvente adequado para absorção deve ter baixas viscosidade e volatilidade, elevada resistência química e toxicidade mínima [2].

A absorção química é usada industrialmente em grande escala sendo uma das tecnologias mais consolidadas no mercado, suas principais vantagens são a elevada seletividade e possibilidade de aplicação em correntes com baixas concentrações de CO_2 . Durante o processo ocorre a reação química entre o solvente e o CO_2 formando um subproduto que posteriormente é recuperado. Figura 3.5.

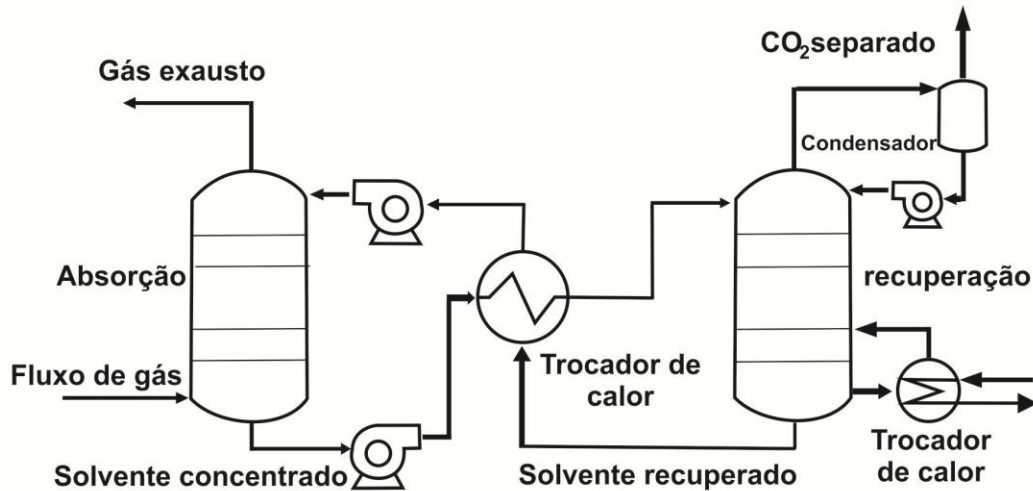


Figura 3.5. Processo de absorção simplificado [47].

Os principais equipamentos de uma planta de absorção são coluna de absorção, regeneração e trocadores de calor. Como pode ser visto na Figura 3.5 o fluxo de gás contendo CO_2 entra pela parte inferior da coluna de absorção e o solvente entra por cima da coluna, o solvente após reagir com o gás de interesse entra no topo da coluna de dessorção onde é aquecido para que ocorra a liberação do CO_2 e regeneração do solvente. O solvente regenerado é reaproveitado retornando para o início do processo novamente.

A absorção física ocorre através do contato entre o fluxo de gás que contém o CO_2 e o solvente em contracorrente em uma coluna de absorção, entretanto não ocorre alteração na composição da mistura obtida. A captura do CO_2 pelo solvente não ocorre através de reação química, mas sim por ação de forças intermoleculares de van der Waals ou por interações eletrostáticas [43]. Ao contrário do processo de absorção química, os solventes físicos usados para absorção física seguem a Lei de Henry, e a quantidade de CO_2 absorvido será proporcional a sua pressão parcial na

corrente. A pressão parcial de CO₂ ideal para ser utilizada em processo com solvente físico deve ser preferencialmente maior que 10 bar [45].

3.4.2. Adsorção

A adsorção é um processo decorrente da interação entre o CO₂ com a superfície de um sólido capaz de fixá-lo. Nesse processo o gás a ser capturado é chamado de adsorvato e o sólido onde a molécula irá ser fixada de adsorvente. O processo de separação do CO₂ da corrente gasosa ocorre devido ao surgimento de interações físicas e químicas na interface gás-sólido e pode ser chamada de fisissorção ou quimissorção [2,37].

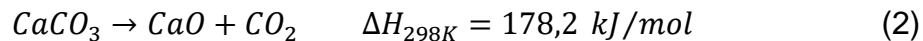
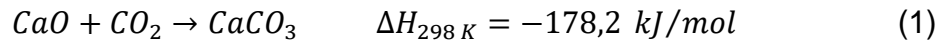
A adsorção do CO₂ depende do grau de afinidade existente entre ambos, adsorvente/adsorvato. Características como área superficial, tamanho/volume de poro e polaridade de superfície influenciam diretamente na seletividade ao CO₂ em relação a outros gases como N₂, CO e CH₄. O sólido usado para adsorver CO₂ deve ser projetado tendo em vista que esta molécula é geometricamente apolar, entretanto ela possui alta capacidade de polarização, ou seja, a habilidade de gerar dipolos instantâneos [37,48].

A etapa de dessorção do CO₂, após a saturação total do adsorvente, geralmente é realizado pela inversão de alguma condição do processo, como diminuição da pressão ou aumento da temperatura, por meio do uso de ar ou vapor aquecido até que o adsorvente esteja totalmente regenerado. O processo de adsorção é preferencialmente indicado em projetos onde a concentração de CO₂ no fluxo de gases é elevada e com pureza elevada [43].

3.4.3. Carbonate looping

Carbonate looping também chamado de *calcium looping* é um processo de separação de CO₂ no qual o óxido de cálcio – CaO é utilizado como um adsorvente químico que é capaz de reagir com o CO₂, formando um carbonato estável. As

principais reações que ocorrem nesse processo são a (1) carbonatação e (2) calcinação [34,37].



A carbonatação ocorre por volta de 650°C e a calcinação ocorre em 900°C. A concentração de CO₂ na corrente original, após o processo, pode chegar a valores abaixo de 2%. [37].

3.4.4. Membranas

A separação de CO₂ com o uso de membranas é um processo aplicado principalmente em pré-combustão devido à alta seletividade das membranas em relação a mistura de CO₂/H₂, a membrana atua como uma barreira que seletivamente permite que apenas o CO₂ dissolvido difunda-se através dela [49]. A eficiência energética das membranas é maior em relação aos adsorventes físicos e químicos utilizados em pré-combustão, além de outras vantagens como menor impacto ambiental, sistema mecânico relativamente simples, condições de operação estável, fácil *scale up* e versatilidade operacional [37].

Durante a separação do CO₂ de outros gases ou impurezas, a membrana atua como uma barreira que seletivamente permite que apenas o CO₂ dissolvido, neste caso chamado de permeado, difunda-se através dela. A velocidade de difusão depende principalmente do gradiente de pressão parcial do CO₂ ao longo da membrana[37]. A membrana pode ser orgânica quando é formada por polímeros, inorgânica ou uma mistura de ambas. Sua estrutura interna pode ser porosa, onde a separação dos gases ocorre devido ao tamanho dos poros ou de estruturas densas, onde o gás difunde-se ao longo da membrana [49].

3.4.5. Separação criogênica

A separação ou destilação criogênica é feita através do resfriamento da corrente de gases, preferencialmente onde a concentração de CO_2 seja elevada. Esse processo produz CO_2 líquido com alta pureza além de evitar o consumo elevado de água, produtos químicos de alto custo, problemas com corrosão ou emissão de solventes na atmosfera. Entretanto o custo envolvido para uma planta operar a temperaturas em torno de -100°C é elevado em razão da energia consumida [43].

A criogenia pode ser usada em plantas de pós-combustão aonde atualmente dois métodos de operação vêm sendo estudados, no primeiro exemplo o CO_2 é resfriado até o estado sólido na superfície de trocadores de calor seguido pelo aumento de temperatura e pressão para obtenção de CO_2 líquido. Em outro exemplo, foram usadas colunas empacotadas para solidificar o CO_2 e correntes de gás inerte em temperatura elevada o suficiente para remover o CO_2 [2].

3.5. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos – LIs representam uma classe de material com propriedades únicas e de importante valor científico e tecnológico [50]. Podemos defini-los como compostos líquidos com ponto de fusão sempre abaixo de 100°C que são formados por estruturas cristalinas iônico-covalentes. As propriedades de um LI são definidas pelo tipo de cátion e ânion que compõem sua estrutura em diversas combinações, o caracterizando como material de grande versatilidade em termos de síntese [51].

Os LIs são divididos em 1^a, 2^a e 3^a geração em função da evolução técnica de sua síntese e aplicação. A 1^a geração era formada por LIs com ânions sensíveis a umidade, como o AlCl_4^- posteriormente substituído por outros ânions como o tetrafluorborato, dando início a 2^a geração de LIs que eram estáveis em condições ambientes e umidade. Atualmente a 3^a geração é formada por compostos denominados como LIs de ação específica, em função de suas inúmeras aplicações de acordo com sua estrutura, alguns exemplos de áreas de aplicação são a catálise,

captura de CO₂, química ambiental, processos de carbonatação, química biologia etc [50,52].

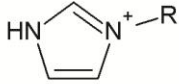
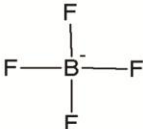
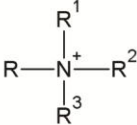
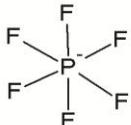
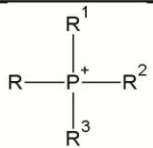

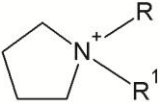
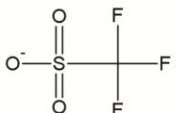
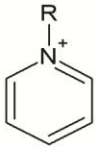
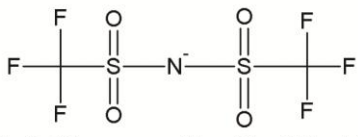
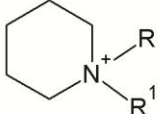
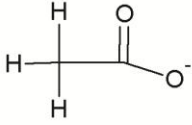
As principais técnicas para a síntese de LIs são as reações de metátese de haleto orgânico, neutralização ácido-base, alquilação direta do cátion ou carbonatação. A reação de metátese é uma das principais rotas utilizadas para a síntese de LIs, onde uma etapa de troca aniônica é necessária para a adição do ânion de interesse na estrutura. Após a reação de troca, há formação de precipitado que contém o ânion substituído e utilizam-se processos de filtração para remoção desse sólido e purificação do líquido iônico final [50].

LIs são uma importante alternativa ao uso de solventes orgânicos devido a algumas características específicas como baixa pressão de vapor, não inflamáveis, elevada seletividade para alguns gases como o CO₂, estabilidade térmica e química. O quadro 3.1. mostra os principais cátions e ânions utilizados na síntese de LIs. Os cátions compõem a parte orgânica da estrutura, enquanto que os ânions geralmente são inorgânicos e menores em relação aos cátions, entretanto existem alguns tipos de ânions orgânicos [52].

As alterações nas características dos LIs como ponto de fusão, estabilidade térmica entre outras, são causadas por interações e influências sofridas por sua estrutura. A razão de tais mudanças pode ser atribuída as forças dispersivas, ligações de hidrogênio, impedimentos estéricos, cadeias laterais, caráter hidrofóbico ou lipofílico e massa molar [53].

Líquidos iônicos podem ser próticos ou apróticos. Ligações de hidrogênio ocorrem em diferentes intensidades entre o cátion e o ânion, LIs próticos são aqueles formados por fortes ligações de hidrogênio, enquanto que aqueles onde as ligações de hidrogênio são menos intensas são chamados de apróticos [54]. A natureza dos LIs influencia a maneira de como o CO₂ é fixado, eles podem funcionar como solventes químicos quando o CO₂ se dissolve através de uma reação química com o LI, ou pode atuar como solvente físico, caso em que a dissolução do gás de interesse acontece por interações físicas, neste caso, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio fracas [55,56].

Quadro 3.1. Principais cátions e ânions utilizado em LIs.

Cátions	Ânions
 Imidazol	 Tetrafluorborato
 Tetraalquilamônio	 Hexafluorofosfato
 Tetraalquilfosfônio	 Cloreto
 Pirrolidinium	 Trifluorometano-sulfato
 Piridinium	 Bis(trifluorometilsulfonyl)imide
 Piperidinium	 Acetato

3.6. Adsorventes sólidos para captura de CO₂

Adsorventes sólidos são materiais capazes de absorver gases como o CO₂ devido às suas propriedades físico-químicas de superfícies. A interação gás-sólido é responsável pela seletividade ao CO₂ em relação aos demais gases geralmente presentes em correntes de gases exaustos. O processo de adsorção/dessorção pode ocorrer por meio de oscilações nas seguintes variáveis: pressão, temperatura, corrente elétrica e vácuo, abreviados respectivamente como PSA (*pressure swing*

adsorption), TSA (*temperature swing adsorption*), ESA (*electric swing adsorption*) e VSA (*vacuum swing adsorption*) [37,48].

Basicamente a diferença entre os processos de fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química) é a temperatura necessária para a dessorção, também chamada de regeneração, do material utilizado. Adsorventes sólidos podem sofrer modificações químicas para aumentar a sua seletividade em relação ao CO₂ através da funcionalização de sua área superficial e quando isso ocorre eles são denominados de suporte [37]. O uso de adsorventes pode eliminar problemas operacionais diminuindo a corrosão de equipamento e reduzindo o gasto energético do processo[48].

A sílica, bem como as zeólitas, MOFs e óxidos metálicos, possui grande potencial para uso em adsorção de gases [48]. Propriedades como transferência de massa, resistência a umidade, calor de adsorção e estabilidade química ao longo prazo são importantes na avaliação dos adsorventes[10]. A funcionalização de sílicas com líquidos iônicos produz um adsorvente híbrido, que combina as características de ambos os materiais melhorando seletividade, resistência físico-química e aumenta sua viabilidade econômica[57].

3.6.1. Síntese de suportes e sua funcionalização com LIs

Materiais mesoporosos são aplicados na captura de gases devido a sua elevada área superficial e sua síntese é realizada conforme as propriedades (área, tamanho de poro e geometria) desejadas. A sílica precursora organiza-se ao redor das micelas de um agente surfactante, catiônico ou aniônico, que orienta a formação da estrutura do suporte com a geometria desejada. O tipo de surfactante utilizado dependerá do pH do meio, pois a sílica comporta-se como ânion em meio básico e como cátion em meio ácido. A Figura 3.6. mostra diferentes estruturas de sílica [58–60].

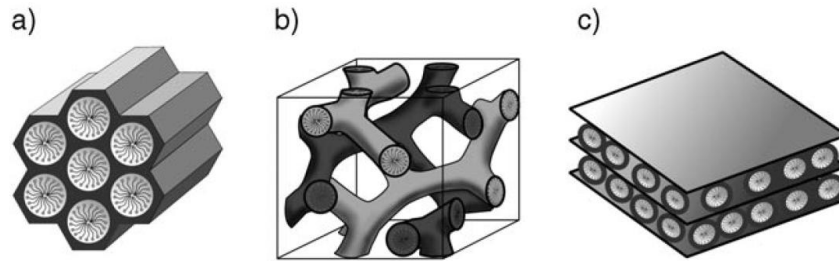


Figura 3.6. Estruturas de sílica, (a) hexagonal, (b) cubica e (c) lamelar [58].

As reações envolvidas na formação dos suportes de sílica são a hidrólise e a condensação. O controle da estrutura do suporte é realizada variando as concentrações, tipo de tensoativo, condições de pH, temperatura, quantidade de precursor e tempo de síntese [59]. O suporte pode ser classificado pelo diâmetro de seu poro, podendo ser microporoso, mesoporoso e macroporoso quando os diâmetros são <2 nm, >2 nm e <50 nm, e >50 nm respectivamente [51].

Surfactantes ou tensoativos são fundamentais durante a reação de síntese de suportes, pois eles auxiliam na formação de sua estrutura. As diferenças de polaridade entre as extremidades do surfactante formam micelas que orientam o reagente precursor do suporte, conforme visto na Figura 3.7., com centro apolar e superfície polar. Após a reação o surfactante é removido através de calcinação ou por extração de solvente. A calcinação ocorre em temperaturas acima de 500 °C durante algumas horas, enquanto que a extração por solvente além de remover o tensoativo possibilita a sua reutilização [58–60].

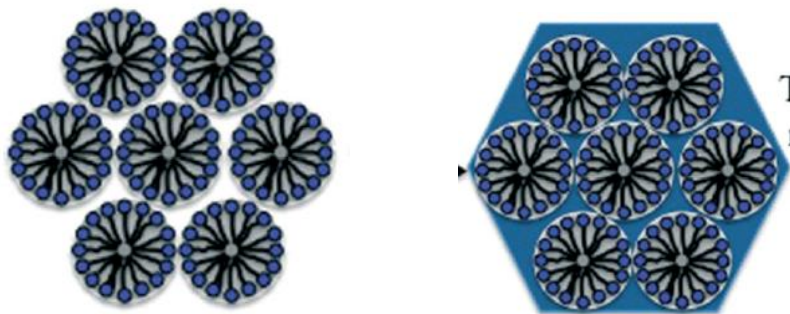


Figura 3.7. Formação de lamelas e estrutura da sílica [59].

O líquido iônico pode ser imobilizado na superfície do suporte através de interações física, sem a presença de ligações químicas, ou por meio de ligações

química onde ligações covalentes são formadas entre a molécula de LI e o suporte [57]. A imobilização química é possível pela presença de grupos silanois na molécula do LI que são capazes de ligarem-se a superfície do suporte. Silanos são sensíveis a água então a síntese de LI com esse tipo de ligante precisa ser realizada em condições inertes [57,61,62].

3.7. Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados em um espectrômetro com sensor de reflectância total atenuada na região do infravermelho (UATR-FTIR) modelo *Perkin-Elmer Spectrum One* no intervalo de 4000-650 cm^{-1} . A análise de RMN de próton foi realizada em um espectrômetro *Bruker Advance DRX-400* a 400MHz. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEVFEG) feita em um *FEI Inspect F50* no modo de elétrons secundários. Análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada em um SDT-Q600 entre 25 e 800°C com taxa de aquecimento igual a 10°C.min⁻¹ em atmosfera oxidante. Padrões de difração de raios-X (DRX) foram obtidos em um Bruker D8 Advance utilizando radiação Cu K α (1,5418 Å) no intervalo de 1 – 10° com 0,01° de 2 theta/0,5s. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram avaliadas em um NOVA 4200e High Speed com nitrogênio líquido. Área superficial e tamanho de poro foram determinados pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usado para confirmar a estrutura hexagonal do suporte de sílica sintetizado. As amostras foram analisadas em um equipamento modelo Tecnai G2 T20 FEI operando em 200KV. A análise de superfície foi feita com a plataforma XPS XPS/ISS/UPS-A Centeno SPECS equipado com analisador PHOIBOS 150 25-DLD. Uma fonte monocromática de Al K α (FOCUS 500) foi utilizada. A energia do analisador hemiesférico foi ajustado em 100 eV para o espectro de varredura geral e 60 eV para o espectro de alta resolução. A compensação da energia na superfícies foi controlada usando Flood Gun (F 15/40-PS FG 500) funcionando a 20 μ A e 0,7 eV. As regiões analisadas foram: C 1s, O 1s, N 1s, Si 2p e Cl 2p.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

O procedimento experimental e os resultados foco desse trabalho serão apresentados em formato de artigo, conforme as regras estabelecidas pelo programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais – PGETEMA da Escola Politécnica - PUCRS.

O artigo foi submetido ao periódico internacional *Journal of Natural Gas Science and Engineering* e já encontra-se disponível na sua versão on-line com status aceito.



Rafael Borges Duczinski <rafael.duczinski@acad.pucrs.br>

Track your recent Co-Authored submission to JNGSE

1 mensagem

JNGSE <eesserver@eesmail.elsevier.com>

29 de janeiro de 2018 15:13

Responder a: JNGSE <jngse@elsevier.com>

Para: rafael.duczinski@acad.pucrs.br

Dear Dr. Rafael Duczinski,

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

Journal: Journal of Natural Gas Science & Engineering

Title: Waste Derived MCMRH- Supported IL for CO₂/CH₄ separation

Corresponding Author: Sandra Einloft

Co-Authors: Rafael Duczinski; Franciele Bernard; Marisol Rojas; Evandro Duarte; Vitaly Chaban; Felipe Dalla Vecchia; Sonia Menezes;

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

Register here: <https://ees.elsevier.com/jngse/default.asp?acw=&pg=preRegistration.asp&user=coauthor&fname=Rafael&lname=Duczinski&email=rafael.duczinski@acad.pucrs.br>

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

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

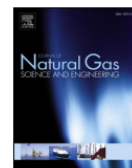
Thank you,

Journal of Natural Gas Science & Engineering



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Natural Gas Science and Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jngseWaste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separationRafael Duczinski^a, Franciele Bernard^b, Marisol Rojas^d, Evandro Duarte^b, Vitaly Chaban^e, Felipe Dalla Vecchia^{a,c,f}, Sonia Menezes^g, Sandra Einloft^{a,c,*}^a Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil^b School of Science, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil^c School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil^d School of Chemistry, Universidad Industrial de Santander, Street 9, 27, Bucaramanga, Colombia^e P.E.S., Vasilievsky Island, Saint Petersburg, Leningrad Oblast, Russia^f Institute of Petroleum and Natural Resources- Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil^g CENPES/PETROBRAS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Ionic liquid
Immobilization
CO₂ capture
Silica
Rice husk

ABSTRACT

Evaluation of immobilized ionic liquids (ILs) as an alternative to amine scrubbing has been a subject of several studies described in the literature. In this work, two ionic liquids were immobilized by grafting in two mesoporous silica samples used as solid supports: MCMRH obtained from rice husk and commercial MCM-41. Sorption capacities (CO₂) and selectivities (CO₂/CH₄) of the above materials were evaluated using the pressure decay technique at equilibrium pressure of 0.4 MPa. Samples were characterized by TEM, XPS, FTIR, NMR, TGA, XRD, FESEM and BET. The selectivities of immobilized silicas using 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride (IL-B) were approximately 25% higher when compared to the corresponding unmodified mesoporous silica samples. Encouraging selectivity values and low-cost of the MCMRH derivatives encourage engineering efforts to develop large-scale CO₂ sorption setups based on this new material.

1. Introduction

The increase in greenhouse gas emissions is mainly caused by the increased energy and fossil fuel consumption and is a major environmental problem affecting the lives of million of people (Dmitrienko et al., 2018; Fernández Rojas et al., 2017). Oil consumption as a primary source of energy accounted for about 33% of the world's energy output, followed by an increase in coal consumption of around 60% between 2004 and 2014 (Dmitrienko et al., 2018; Escudero et al., 2016). Carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere has increased from 280 ppm in the pre-industrial period to 404 ppm nowadays emphasizing the need for new technologies to reduce CO₂ emissions (Aminu et al., 2017; Ren et al., 2017). The use of natural gas contributes immensely to this problem. CO₂ concentration in natural gas varies between 2 and 70% (vol/vol) depending on the extraction source. Commercial natural gas is mainly composed of methane and its burning for power generation produces less CO₂ (3 up to 10 vol%) compared to other sources, e.g. coal and oil (Bains et al., 2017; Campo et al., 2016; Koysoumpa et al., 2017). Data from 2012 showed that only the burning of natural gas has generated around 400 million tons of CO₂ (Hajizadeh et al., 2017). In 2016, 99.75% of 3550 billion of

cubic meters of natural gas produced in the world were consumed (Dudley and Dale, 2017). The forecast is that by 2035 the natural gas market will increase by 60% (Lee et al., 2018). During the natural gas production, acidic gases such as CO₂ must be removed to meet specifications (Bains et al., 2017). CO₂ removal from natural gas is important from technical point of view since its concentrations above 3% can cause pipes corrosion increasing pipeline transportation costs (Arinelli et al., 2017; Lee et al., 2018).

The main technology for CO₂ separation from natural gas is chemical absorption with aqueous amines solutions, however, this process presents some drawbacks related to equipment corrosion, solvent losses and oxidation besides energy costs (Lee et al., 2018; Mirzaei et al., 2017; Tan et al., 2016). The use of different chemical solvents for CO₂ capture has been described in literature as ammonia and potassium carbonate solutions demanding low energy for CO₂ regeneration. These solvents can be used in natural gas purification (Borhani et al., 2015; Cui and deMontigny, 2017).

Other methods for CO₂ separation from natural gas involve using membrane permeation (Arinelli et al., 2017), zeolites (Campo et al., 2016), cryogenic distillation (Grande et al., 2017), activated carbon, functionalized silica (Mafrá et al., 2018), carbon microtubes (Keller

* Corresponding author. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil.
E-mail address: einloft@puers.br (S. Einloft).

<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>

Received 29 January 2018; Received in revised form 27 February 2018; Accepted 24 March 2018

Available online 29 March 2018

1875-5100/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

et al., 2018), hollow fiber membranes (Ibrahim et al., 2018), nanofluids formed by the mixture of solvents and nanoparticles (Z. Zhang et al., 2018a, b).

Ionic liquids (ILs) are also an alternative to the use of amines in gas separation. The damages to equipment can be avoided when ILs are used as solvents. Besides, their properties of low volatility, thermal stability, recyclability and considerable CO₂ solubility must be highlighted (Cheng et al., 2018; Nkinahamira et al., 2017). However, the high viscosity of ILs can reduce their absorption and desorption rates when compared to other conventional solvents (Althuluth et al., 2015).

The CO₂/CH₄ selectivity is an important factor for CO₂ removal process from natural gas. Improvements in CO₂/CH₄ selectivity of solid adsorbents after the ionic liquids immobilization were reported in literature (Ramdin et al., 2012). The use of ILs in natural gas treatment appears as a potential technology (Althuluth et al., 2015). Yet, the use of immobilized ionic liquids on solid supports for gases separation such as CO₂/CH₄ appears to be an interesting solution for problems related to high viscosity, production cost and low sorption/desorption rates reported when pure ILs are used in gas separation (Nkinahamira et al., 2017).

An ideal support for ILs immobilization must present specific characteristics such as elevated specific surface area, pore size and volume adjusted to the type of IL to be immobilized (Majchrzak and Nowak, 2017). Silica are materials with high potential for IL immobilization due to the presence of hydroxyl groups evenly distributed throughout their surface. Hydroxyl groups promote covalent bonds formation allowing for IL immobilization (Mirzaei et al., 2017). The ILs immobilization can be carried out by two different techniques: impregnation and grafting. In the first case, there is no chemical bonding between the IL and the support, unlike the grafting method where the IL is covalently bonded to the support (Nkinahamira et al., 2017; Zhu et al., 2018). Commercial mesoporous silicas, such as MCM and SBA, are interesting options for ILs immobilization due to their high specific surface area and pore volume (Majchrzak and Nowak, 2017). In the previous work, we showed that the IL with [Cl⁻] anion supported in commercial MCM-41 silica works as an efficient CO₂ sorbent, unlike the ILs with fluorinated anions, presenting the best performance (Aquino et al., 2015). This result must be highlighted once the imidazolium chloride is a precursor of fluorinated ILs. In addition, agriculture residues, such as rice husks, can be used to obtain low cost mesoporous MCM silica, as described in literature (Bhagiyalakshmi et al., 2010; Jang et al., 2009; Renuka et al., 2013).

The main goal of this work was evaluation of CO₂ sorption capacity and selectivity of CO₂/CH₄ mixture using supported ILs with Cl⁻ as anion. Two supports were used: low-cost MCMRH silica, synthesized from the rice husk and commercial MCM-41-silica, used as a reference. Yet, for the first time the IL 1,3-bis (3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride [IL-A] was described for CO₂ separation. The IL 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride [IL-B] also was used for comparison. Both ILs were immobilized on both supports by the grafting method.

2. Materials and methods

Rice husk was donated by Cooperativa Arrozeira Extremo Sul Ltda. Hydrochloric acid (HCl, 32% VETEC), sodium hydroxide (NaOH, 97% VETEC), sulfuric acid (H₂SO₄, 97% F.MAIA), toluene (VETEC), ethyl ether (PA, Synth), hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTAB, 98% Sigma Aldrich), imidazole (99% Sigma Aldrich), 1-methylimidazole (99% Sigma Aldrich), (3-chloropropyl)trimethoxysilane (CPTMS, 97% Sigma Aldrich). All materials were used as received.

2.1. MCMRH synthesis

Rice husk silica extraction was carried out by acid hydrolysis. The rice husk was hydrolyzed with 10% HCl solution at 125 °C for 2 h in

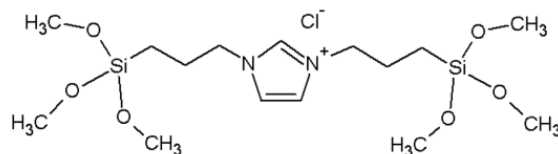


Fig. 1. Structure of ionic liquid IL-A.

autoclave. Afterwards, it was washed with distilled water to remove excess acid and dried at 100 °C for 1 day. Then the sample was calcined in the furnace under oxidized atmosphere at 600 °C for 2 h. Amorphous raw silica was obtained. Mesoporous silica MCMRH was synthesized by using HTAB as a template combined with water and sodium hydroxide (1 SiO₂: 1 NaOH: 0.2 HTAB: 100 H₂O), the solution pH 11 was adjusted. The mixture was kept under stirring for 3 days in glass reactor. Template was removed from samples by calcination process for 6 h to reach the hexagonal structure (Deekamwong and Wittayakun, 2017; Renuka et al., 2013).

2.2. Synthesis and immobilization of 1,3-bis(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride [IL-A]

Immobilization of IL-A (Fig. 1) on commercial MCM-41 and low-cost MCMRH was carried out in a single step. The experimental procedure followed literature with some modifications (Hu et al., 2016; Litschauer and Neouze, 2008; Santos et al., 2016; Ying et al., 2016; Zolfigol et al., 2016). The solid support (MCM-41 or MCMRH) was added to the reactor with CPTMS and toluene at 80 °C. After 2 h, then imidazole in ratio 2:1 (CPTMS:imidazole) was added. The system was kept under stirring and heated at reflux under N₂ atmosphere at 95 °C over 2 days. The reaction product was filtered off and washed with dry diethyl ether, followed by drying at 60 °C. The structure of modified samples with IL-A was confirmed by FTIR and XPS analysis.

2.3. Synthesis and immobilization of 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride [IL-B]

Synthesis and immobilization of IL-B (Fig. 2) was carried out in two steps as reported elsewhere (Han et al., 2008; Hiremath et al., 2016; Liu et al., 2017) with small modifications. 1-Methylimidazole was added to round bottom flask with dry toluene. CPTMS was added dropwise and the system was kept under stirring and heating at 95 °C refluxed overnight under N₂ atmosphere. Ratio 1:1 (1-methylimidazole:CPTMS) was used. Then, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature to solvent removal under reduced pressure. The yellowish viscous ionic liquid was obtained and the structure was confirmed by ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.66 (2H, t, -CH₂-Si), 2.02 (2H, m, -CH₂), 3.57 (9H, s, -OCH₃), 4.14 (2H, s, N-CH₃), 4.33 (2H, t, -N-CH₂), 6.90 (1H, d, -C-H), 7.03 (1H, d, -C-H) e 10.57 (1H, s, -C-H). The modified silicas MCM-IL-B20, MCMRH-IL-B20 or MCMRH-IL-B10A were synthesized by addition of IL-B in solution with dry toluene and MCM-41 or MCMRH. The system was kept under reflux overnight. The product was washed with diethyl ether and dried at 60 °C.

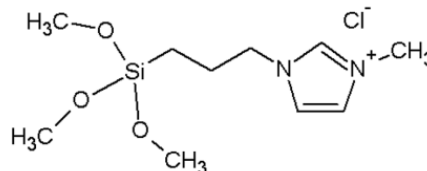


Fig. 2. Structure of ionic liquid IL-B.

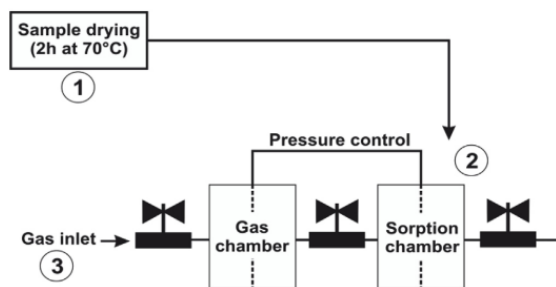


Fig. 3. Scheme of sorption tests.

2.4. Characterization

The synthesized materials were characterized by Universal Attenuated Total Reflectance sensor (UATR-FTIR) using Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer, 4000–650 cm^{-1} wavenumber range. The solution ^1H NMR spectra were recorded on Bruker Advance DRX-400 spectrometer at 400 MHz. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis was performed using FEI Inspect F50 equipment in secondary electrons (SE) mode. Thermogravimetric Analysis (TGA/DTG) was performed using TA Instruments SDT-Q600 between 25 and 800 $^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under air. X-ray diffraction (XRD) pattern was recorded by Bruker D8 Advance using $\text{Cu K}\alpha$ radiation (1.5418 \AA) 1–10 $^{\circ}$ range with 0.01 $^{\circ}$ of 2 theta step size and 0.5s step time. Nitrogen adsorption-desorption isotherm was obtained from NOVA 4200e High Speed at liquid nitrogen temperature. Surface area and pore size were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods, respectively. Transmission electron microscopy (TEM) was used to confirm the hexagonal structure of the synthesized silica support. The samples were analyzed in Tecnai G2 T20 FEI operating at 200 KV. The surface characterization was done using XPS platform XPS/ISS/UPS-A Centeno by SPECS equipped with PHOIBOS 150 25-DLD power analyzer. A monochromatic Al $\text{K}\alpha$ ray source (FOCUS 500) was used. The energy of the hemispheric analyzer was set to 100 eV for general spectra and to 60 eV for high resolution spectra. Surface charge compensation was controlled for the samples using Flood Gun (F 15/40-PS FG 500) operated at 20 μA and 0.7 eV. The regions analyzed were as follows: C 1s, O 1s, N 1s, Si 2p, Cl 2p.

2.5. CO_2 sorption measurements

CO_2 sorption measurements were performed by pressure-decay technique at 25 $^{\circ}\text{C}$ and 0.4 MPa using a dual-chamber gas sorption cell

(Koros and Paul, 1976), Fig. 3. The experiments were carried out in triplicate. Operation of such device was reported elsewhere (Bernard et al., 2018; Fernández Rojas et al., 2017). Samples were weighed (0.6–1.0 g) and dried for 2 h at 70 $^{\circ}\text{C}$ before measurements. The sample was introduced into the sample chamber and then the gas chamber was pressurized with CO_2 and temperature system was equilibrated at 25 $^{\circ}\text{C}$. Subsequently, the valve was opened to put the gas in contact with the sample for 0.5 h. The recycle tests were implemented by repeating sorption/desorption cycles for six times at 0.4 MPa with desorption following each cycle by heating the sample in the oven at 65 $^{\circ}\text{C}$.

2.6. CO_2/CH_4 selectivity experiments

The selectivity experiments were carried out at 25 $^{\circ}\text{C}$ and 4 MPa, using a standard CO_2/CH_4 gas mixture with concentration of 35/65% (mol/mol). The amounts of adsorbed gases were calculated using the same system of the tests of CO_2 sorption and the compressibility factor of the mixture (Z_{mix}) was calculated following equation (1) (Rios et al., 2013). Non-absorbed molar fraction of CO_2/CH_4 was determined by chromatography using a thermal conductivity detector. The selectivity was calculated using equation (2) that already have been described in detail by Azimi and Mirzaei (2016), where X_{CO_2} and X_{CH_4} are molar fractions of CO_2 and CH_4 in the sample and Y_{CO_2} and Y_{CH_4} are molar fractions of CO_2 and CH_4 in the gas phase, respectively.

$$Z_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n y_i Z_i \quad (1)$$

$$S = \frac{X_{\text{CO}_2}/Y_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CH}_4}/Y_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

3. Results and discussion

3.1. TEM analysis

Fig. 4A shows TEM image of mesoporous MCMRH silica synthesized from the low-cost rice husk silica. The formation of hexagonal pattern characteristics of silicas from MCM family was identified. For comparison purposes, the hexagonal structure of the commercial MCM-41 silica can be seen in Fig. 4B. The process used for MCMRH silica synthesis produced a similar structure when compared with a commercial silica as seen in Fig. 4A and B.

3.2. XPS analysis

The chemical surface composition of MCM-IL-A20 was revealed by XPS. Fig. 5a shows the MCM-IL-A20 XPS survey spectrum, their surface composition calculated from the high-resolution spectra is shown in

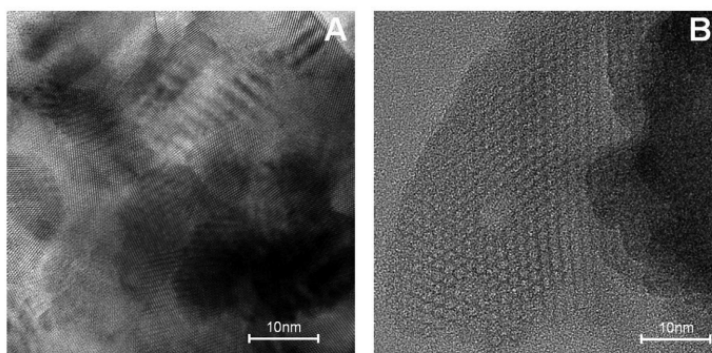


Fig. 4. Transmission electron microscopy images of (A) MCMRH and (B) MCM-41.

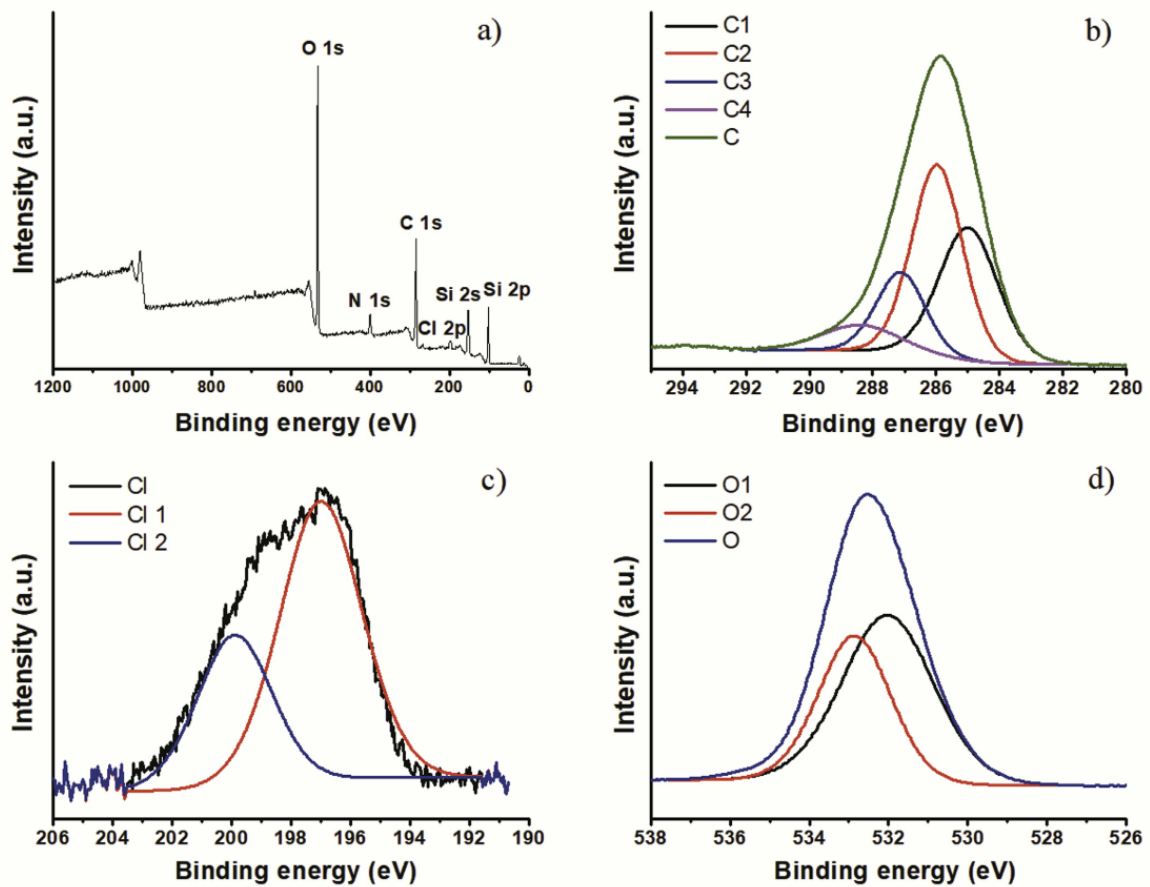


Fig. 5. XPS high resolution spectra of IL-A supported on MCM-41: a) survey spectra; b) carbon; c) chlorine; d) oxygen. Assignment: C_1 (C–C, C–H), C_2 (C–C of imidazole ring, C–N), C_3 (N–C–N), C_4 (C–O, C–Cl); Cl_1 (inorganic chlorine, i.e. the chloride anion of IL), Cl_2 (organically bound chlorine); O_1 (O–H, O–C), O_2 (Si–O).

Table 1 as atomic percentage (at.%). The MCM-41 surface consists mainly of oxygen (62.8%) and silicon (32.4%) (Bukallah et al., 2010), so in the MCM-IL-A20 spectrum the C, N and Cl peaks confirm that IL-A has been successfully immobilized on the silica supports. The experimental element ratio and the one calculated based on the proposed structure are shown in Table 1. The carbon-nitrogen and carbon-chlorine ratios are very different from the calculated ones. This shows that there are small quantities of N and Cl on the surface. However, the composition of the surface can differ significantly from the bulk composition.

The deconvoluted high-resolution spectra of C, Cl and O are shown in Fig. 5b, c and 5d, their bonds type compositions are shown in

Table 2. Four types of carbon-element bonds were identified. Those were attributed to the C–C and C–H bonds of the side chains of the cation, C–C and C–N of the imidazole ring, C–O of the methoxy groups, and C–Cl of chloropropyl remained. From high-resolution Cl, spectrum organic and inorganic chlorine species were quantified. The higher proportion of inorganic chlorine found confirms that most of (3-chloropropyl)trimethoxysilane reacts to form the anion of IL-A structure and a fraction of it remains as chloropropyl (Foelske-Schmitz et al., 2011; Udayshanker et al., 2002; Wu et al., 2016). From the deconvoluted spectra of O 1s three signals were found. One of them corresponds to the Si–O–H oxygen from the hydroxyl groups, which decreases from 6.1% (Bukallah et al., 2010) to 1.2%, proving that the coupling reaction

Table 1
Surface composition of IL-A supported on MCM-41 from high resolution XPS spectra.

Sample	Surface composition (at.%)					Element ratio							
	C	O	N	Cl	Si	C/O		C/N		C/Cl		C/Si	
						exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal
MCM-IL-A20	41.3	32.4	0.6	1.9	23.9	1.3	0.9	75.1	4.5	22.1	9.0	1.7	0.9

Binding energies (eV): 286.11(C), 532.88 (O), 401.28 (N), 197.43(Cl), 102.28(Si).

Table 2
Carbon, chlorine and oxygen type composition of MCM-IL-A20 from XPS spectra.

Carbon type composition (at. %)				Chlorine (at%)		Oxygen (at%)		
C1 (284.99 eV)	C2 (285.96 eV)	C3 (287.11 eV)	C4 (288.39 eV)	Cl_1 (197.00 eV)	Cl_2 (199.88eV)	O1 (532.01 eV)	O2 (532.86 eV)	O3 (535.64 eV)
33.3	41.7	16.7	8.3	66.7	33.3	59.3	40.1	1.2

Assignment: C1 (C–C, C–H), C2 (C–C of imidazole ring, C–N), C3 (N–C–N), C4 (C–O, C–Cl). Cl_1 (inorganic chloride), Cl_2 (organically bound chlorine). O1 (Si–O of MCM-41), O 2 (Si–O of silane) and O3 (Si–O–H).

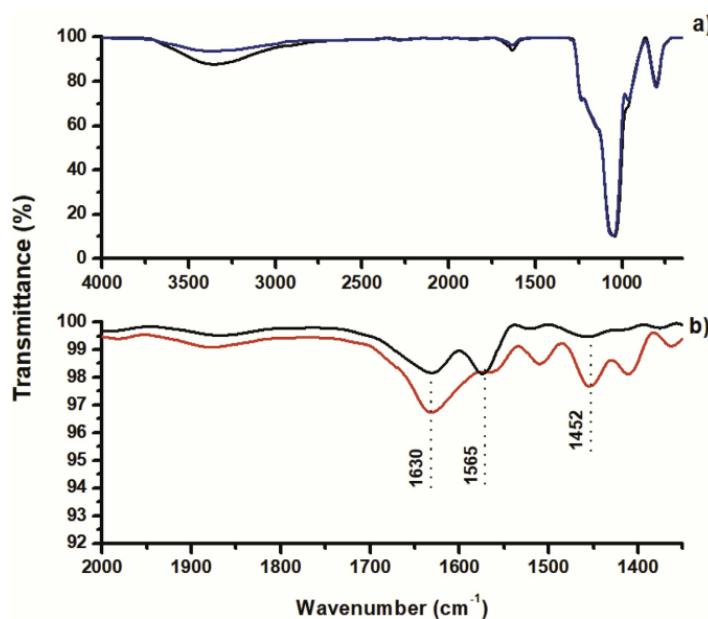


Fig. 6. FTIR of MCMRH and MCM-41 with and without ionic liquids grafted. (a) —MCM-41, —MCMRH; (b) —MCM-IL-A20, —MCMRH-IL-B10.

between the methoxysilane and silica groups occurred decreasing the number of free hydroxyl groups. The other signals appear with a difference of 0.85 eV in the region of the spectrum between 532 and 533 eV, where the Si–O–Si type bonds have been reported previously (Bukallah et al., 2010; Udayshanker et al., 2002; Zhen et al., 2012). They are attributed to the Si–O–Si bonds from the unmodified surface sites of MCM-41 (532.01 eV) and to those modified with silane (532.86 eV), since this one has Si–O–C bonds which can cause shift to higher binding energy. Our assignment agrees with the two types of silicon found in the Si 2p deconvoluted spectra at 101.42 eV (42.9%) and 102.22 eV (57.1%) attributed to modified and unmodified surface sites of MCM-41, respectively (Maity et al., 2006).

3.3. Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR

Fig. 6 shows typical FTIR spectra and ILs. The FTIR spectrum of MCM-41 and MCMRH (Fig. 6a) showed similar absorption values, having a broad band in the region of 3650–3000 cm^{-1} related to the –OH group which is present in all samples. The band at 1635 cm^{-1} is attributed to vibrational deformation of Si–OH and H–O–H (Mor et al., 2017), the band around 1050 cm^{-1} is attributed to asymmetric stretching of Si–O–Si and the band observed in the range of 790–800 cm^{-1} is attributed to symmetrical stretching of Si–O bond

(Huang et al., 2017; Jang et al., 2009). After immobilization of ionic liquids IL-A and IL-B (Fig. 6b), respectively, characteristic bands of imidazole and silane appeared in the corresponding spectra. The band around 1630 and 1565 cm^{-1} is attributed to C=C and C=N stretch of the imidazole ring (Karimi et al., 2015b; Shirini et al., 2016) the band between 1450 and 1456 cm^{-1} is related to the deformation of the silane CH_2 groups (Shirini et al., 2016). In general the intensity of the absorption bands in the supported samples with IL-A appear higher, possibly due to a greater percentage of silane groups in the structure of the ionic liquid.

3.4. Thermogravimetric analysis – TGA

TGA analysis was used to evaluate thermal stability of samples from 50 to 800 $^{\circ}\text{C}$ as well as to determine a fraction of immobilized IL in the silica supports (Table 3). The mass loss observed up to 200 $^{\circ}\text{C}$, Fig. 7a, is attributed to water adsorbed on silica MCM-41 (Qiao et al., 2015). The absence of mass losses between 200 and 800 $^{\circ}\text{C}$ confirms that the HTAB surfactant used during MCMRH synthesis was completely removed during calcination. The support functionalization with IL promoted appearance of two typical degradation steps. The first step is probably due to the degradation of the organic moiety. For IL-A modified supports, Fig. 7b, the mass loss temperature at this step starts near 300 $^{\circ}\text{C}$

Table 3
Immobilized ionic liquid contents on MCM-41 and MCMRH.

Sample	% IL-A (calculated)	% IL-A (obtained)	% IL-B (calculated)	% IL-B (obtained)
MCM-41				
MCM-RH				
MCM-IL-A20	20	21		
MCMRH-IL-A20	20	23		
MCM-IL-B20			20	21
MCMRH-IL-B20			20	15
MCMRH-IL-B10			10	9,5

% (w/w).

(Karimi et al., 2015a, 2010; Litschauer and Neouze, 2008) and for the supports modified with IL-B, Fig. 7c, at approximately 250 °C (Hiremath et al., 2016; Shirini et al., 2016). The second step with mass loss near 400 °C for both ILs is attributed to degradation of silane groups bound to the silica surface (Dugas and Chevalier, 2011; Kulkarni et al., 2008). The immobilized ionic liquid concentrations evidenced efficiency of the

immobilization methods employed in this work. Indeed, the calculated (%) values were close to the obtained (%) values, Table 3.

3.5. XRD diffraction analysis

Fig. 8 shows XRD patterns in 2 θ for support samples after and before immobilization of ionic liquids. The MCM-41 silica diffractogram evidences characteristic peaks of hexagonal mesoporous structures at 2.3° (100), 3.9° (110), 4.48° (200) and 5.7° (210) (Bhagiyalakshmi et al., 2010; Deekamwong and Wittayakun, 2017; Grisdanurak et al., 2003; Jiang et al., 2008). The MCMRH silica presents similar diffraction patterns, 2.3° (100), 4.0° (110), 4.6° (200) and 6.1° (210) confirming formation of hexagonal network as observed in the commercial silica sample. The diffractogram of samples containing immobilized ionic liquids shows a decreased intensities in planes (110) and (200). Besides, one can see a greater reduction in pattern intensity for crystalline plane (100) in sample MCMRH-IL-A20. The pores filling with IL is possibly responsible for the observed peak intensities reduction (Bhagiyalakshmi et al., 2010; Jiang et al., 2008). In samples immobilized with IL-B, the crystallinity reduction is more intense in the sample MCMRH-IL-B20

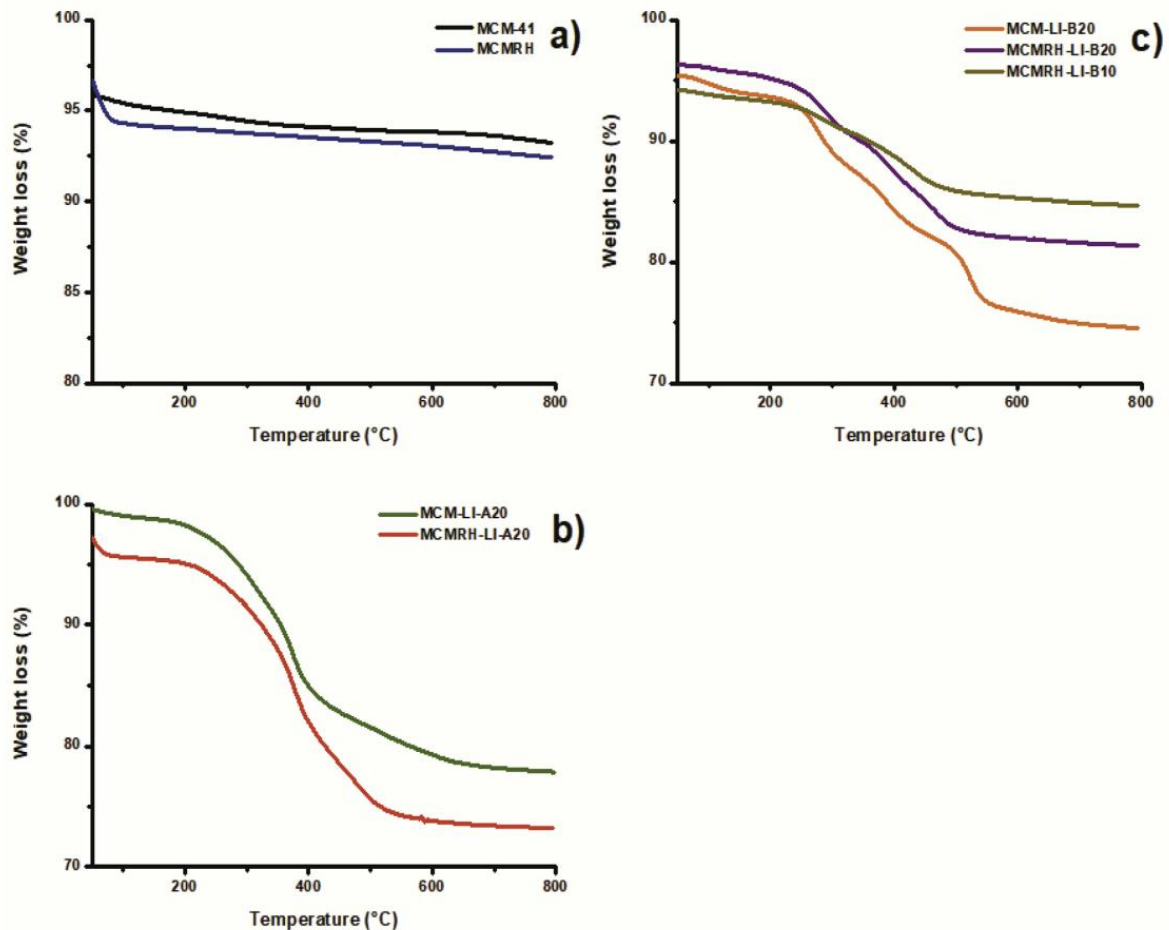


Fig. 7. Thermogravimetric analysis of unmodified silica supports and supported ionic liquids.

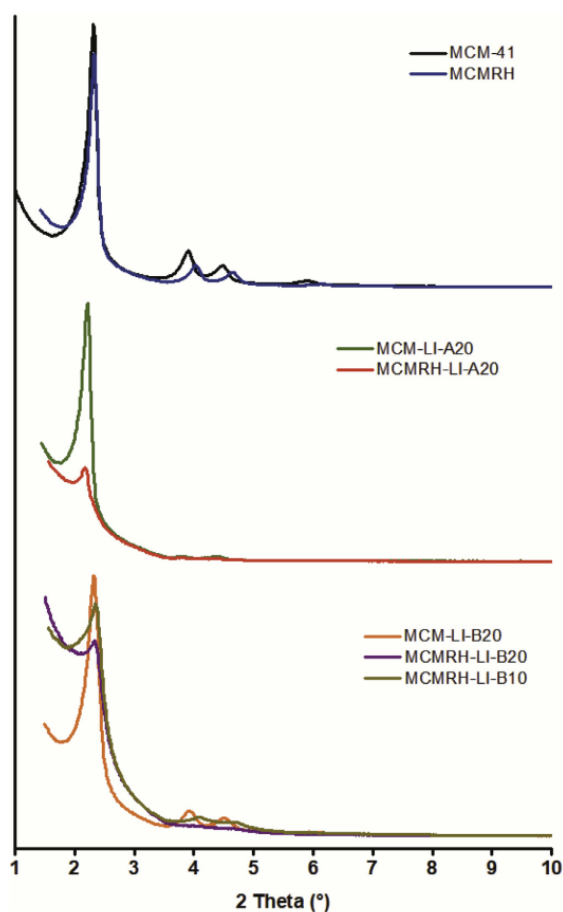


Fig. 8. XRD pattern of unmodified supports and supported ionic liquids.

where the patterns of planes 110 and 200 are negligible. When the IL concentration (MCMRH-IL-B10) is reduced the crystallinity is not significantly affected. In samples immobilized with IL-B, the crystallinity reduction is more substantial in sample MCMRH-IL-B20 where the patterns of planes 110 and 200 are notably weak. When the IL concentration is reduced (MCMRH-IL-B10), the crystallinity is not significantly affected.

3.6. Textural properties

N_2 adsorption isotherms at -196°C (77 K) were performed to evaluate structural properties of the supports before and after the IL-A and IL-B immobilization. Table 4 presents the data of specific surface area, volume and radius of pore. The MCMRH silica showed the largest specific surface area ($880.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), however it exhibited a smaller volume and pore radius ($PV = 0.67\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, $PS = 1.52\text{ nm}$) when compared to MCM-41 ($PV = 0.93\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, $PS = 2.25\text{ nm}$). The immobilization of ionic liquids resulted in specific surface area reduction as well as volume and pore radius reduction. The most significant reduction was observed for IL-A, which has both terminal carbon atoms of its chain covalently attached to the silica support. The silica MCM-41

Table 4

Structural properties of supports and ionic liquid supported.

Sample	SA ¹ ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	PV ² ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	PS ³ (nm)
MCM-41	824.3	0.93	2.25
MCMRH	880.3	0.67	1.52
MCM-IL-A20	407.6	0.33	1.64
MCMRH-IL-A20	109.9	–	–
MCM-IL-B20	455.7	0.39	1.71
MCMRH-IL-B20	413.4	0.28	1.34
MCMRH-IL-B10	562.4	0.36	1.28

1 – BET surface area; 2 – pore volume; 3 – pore size radius.

and MCMRH present type IV isotherms and hysteresis loop type H1, Fig. 9a and b, common to mesoporous materials according to IUPAC classification (Fu et al., 2015; Golezani et al., 2016; Nkinahamira et al., 2017). This behavior can be related to capillary condensation during the sorption step in the mesoporous structure of the silica supports. After immobilization, sample MCM-IL-A20, Fig. 9c, revealed maintained the same isotherm type IV. However, the MCMRH-IL-A20 sample showed a type II isotherm, Fig. 9d, common to non-porous matrices. This behavior may be associated with pores filling and blocking (Thommes et al., 2015). The supports immobilized with IL-B revealed type IV isotherm behavior.

3.7. FESEM analysis

Fig. 10 presents the FESEM images for unmodified silica supports and after their immobilization with ionic liquids. The MCMRH sample contains larger particle agglomerates than MCM-41, Fig. 10a and b. As seen in Fig. 10c and d, immobilization of IL-A on the supports smoothly changes particles distribution. A different behavior was evidenced when IL-B was immobilized on both supports. A morphology change of samples MCM-41 and MCMRH, Fig. 10e and f respectively, was evidenced when the immobilized IL content was 20%. However, at lower IL concentrations, as seen in sample MCMRH-IL-B10, the ionic liquid presence increases particles distribution relative to pristine MCMRH support. These morphological modifications are in concordance with BET results, which showed changes in samples structural properties.

3.8. CO₂ sorption measurements and recycle

The sorption capacity of CO_2 was evaluated in all samples at equilibrium pressure around 0.4 MPa at 25°C . The sorption results of functionalized silica depend on ionic liquid type and concentration. Among evaluated samples, Fig. 11a, the MCM-41 silica exhibits the highest CO_2 sorption capacity. This behavior is possibly due to the organization of its mesoporous structure and specific surface area (Chen et al., 2017; Majchrzak and Nowak, 2017), in addition to its high volume and pore radius ($PV = 0.93\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, $PS = 2.25\text{ nm}$). The MCMRH sample presented lower CO_2 sorption capacity ($85\text{ mg CO}_2\text{ g}^{-1}$) compared to the sample of MCM-41 ($108\text{ mg CO}_2\text{ g}^{-1}$), Fig. 11a. This behavior may be related to its smaller volume and pore radius ($PV = 0.67\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, $PS = 1.52\text{ nm}$). Although the obtained sorption value is lower, its advantage is in its cheapness. Recall, MCMRH was synthesized from agro-industrial waste. The IL immobilization decreases CO_2 sorption capacity (Fig. 11a), possibly due to the reduction of specific surface area, volume and pore radius, as evidenced by BET analysis. The most significant reduction in sorption values was evidenced when IL-A was immobilized ($\text{MCM-IL-A20} = 62\text{ mg CO}_2\text{ g}^{-1}$ and $\text{MCMRH-IL-A20} = 54.9\text{ mg CO}_2\text{ g}^{-1}$). This IL has both chain's terminal carbon atoms covalently bound to the silica support

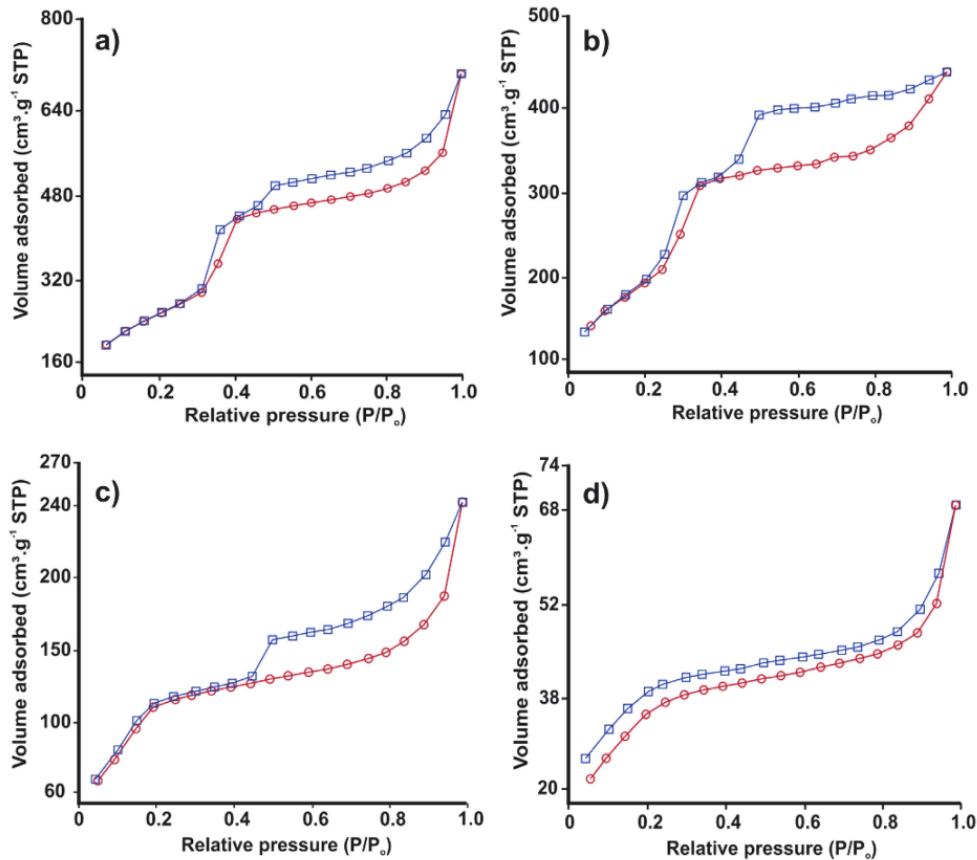


Fig. 9. N_2 —adsorption/—desorption isotherms of (a) MCM-41, (b) MCMRH, (c) MCM-IL-A20 and (d) MCMRH-IL-A20.

engendering two silane groups. A slight reduction in sorption capacity was observed for samples immobilized with IL-B (Fig. 11a). This IL is immobilized only in one side of its chain containing only one silane group. MCMRH-IL-B10 with lower ionic liquid content of 10%, presented the best sorption value ($78 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$) when compared to other evaluated samples. This result is better when compared to samples immobilized with amines described in literature (Jiao et al., 2016; Zhang et al., 2018a, b).

Recycle tests were performed on sample MCMRH-IL-B10 to evaluate sustainability of its sorption capacity, Fig. 11b. The obtained sorption capacity was $81.7 \text{ mg CO}_2/\text{g} \pm 2.4\%$. These results indicate that the sorption capacity of the MCMRH-IL-B10 sample remains similar after several sorption and desorption cycles, therefore confirming its stability and reusability.

3.9. Selectivity CO_2/CH_4

The CO_2/CH_4 selectivity was evaluated and the results are shown in Fig. 12. Comparing the unmodified silica supports, the MCM-41 sample is approximately 10% more selective than the MCMRH sample (4.91 and 4.41, respectively). Thus, the studies have shown that IL-B immobilization increases the selectivity of mesoporous silica. This behavior is due to the deposited IL layer on the surface of the support

facilitating the CO_2 molecule fixation (Arellano et al., 2015; Ruckart et al., 2015; Zhu et al., 2014), but not contributing to the CH_4 molecule fixation. Samples containing IL-B presented qualitatively the same behavior. The sample MCMRH-IL-B10 presented the best selective capacity 5.56, among all probed samples. The amount of immobilized IL may be a determinant factor for selectivity, since the IL immobilization promotes changes in the silica support structural properties. For IL-A, the tendency of increase of the selectivity was not verified, the immobilization in both supports decreased the selectivity (1.26 for MCM-IL-A20 and 3.36 for MCMRH-IL-A20), probably due to blocking of the pores by the ionic liquid, in concordance with results showed in textural properties (Perdikaki et al., 2012).

4. Conclusions

Sorption and selectivity data reported hereby suggest that CO_2 sorption is primarily influenced by specific surface area and pore size of the provided silica support, whereas selectivity is influenced mainly by the interaction of the immobilized ionic liquid with CO_2 . Immobilization of the 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride on the silica surface systematically decreases its initial CO_2 capacity (irrespective of the silica origin), but substantially increases CO_2/CH_4 selectivity of MCMRH. The grafted 1,3-bis (3-

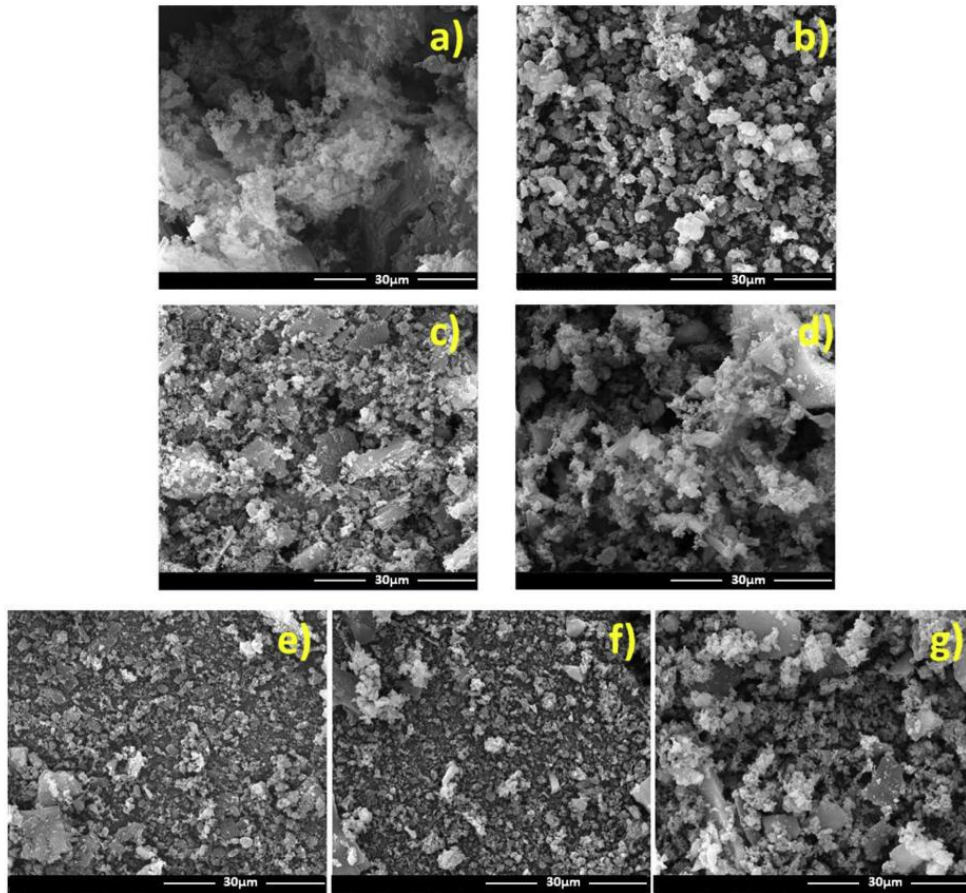


Fig. 10. Field emission scanning electron micrographs of: (a) MCM-41; (b) MCMRH; (c)MCM-LI-A20; (d) MCMRH-LI-A20; (e) MCM-LI-B20; (f) MCMRH-LI-B20 and (g) MCMRH-LI-B10.

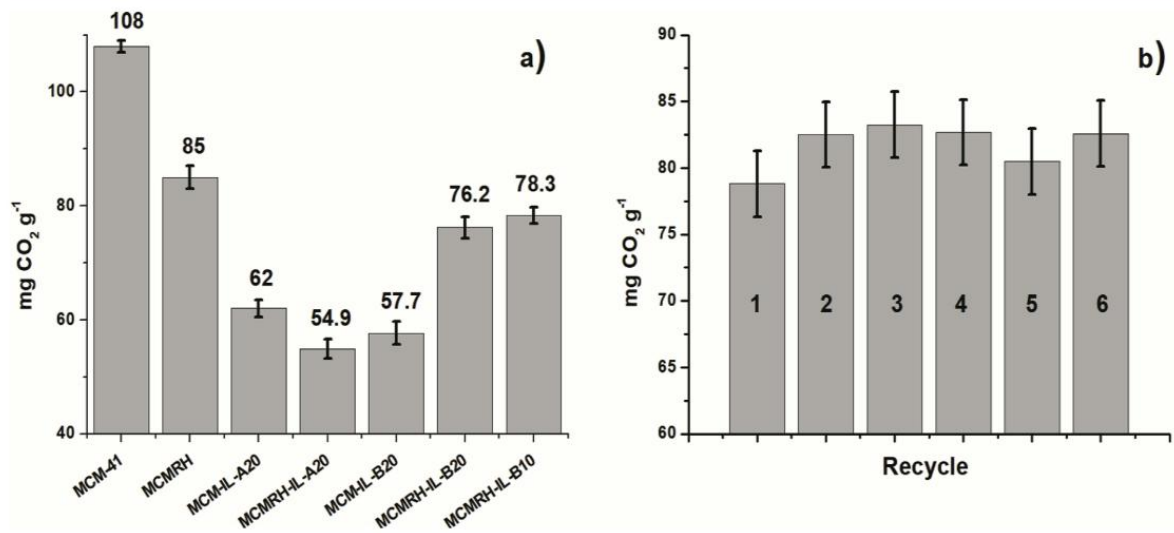


Fig. 11. Sorption results at pressure of 0.4 MPa of a) silica supports with and without immobilized ionic liquids and b) recycle test.

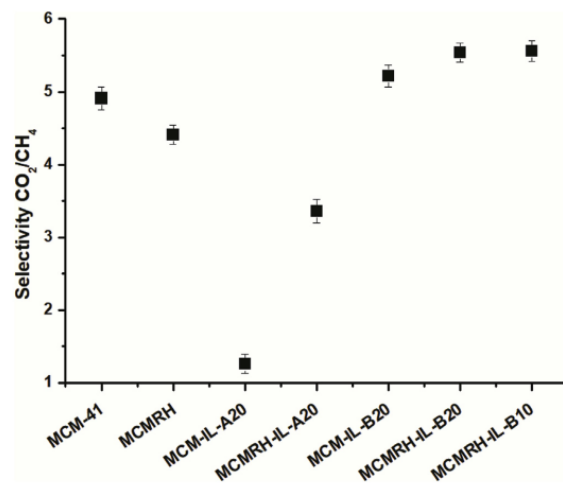


Fig. 12. Selectivities of silica supports with and without immobilized ionic liquids.

trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride and 1-methyl-3- (3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride exhibits affinity to CO₂ via an acidic hydrogen atom of the imidazole ring, whilst it does not exhibit any affinity to CH₄. It is a natural expectation that each grafted cation blocks a few potential adsorption sites (both for CO₂ and CH₄) on the silica surface. Therefore, it is straightforward to modulated CO₂/CH₄ selectivities of silicas by adjusting the fraction of the immobilized imidazolium ionic liquid.

The highest selectivity was recorded in MCMRH-IL-B10 sample with about 10% of immobilized 1-methyl-3- (3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium chloride (IL-B). An interplay between IL content and structural properties of the silica supports is an essential parameter for obtaining efficient sorbents for robust CO₂ extraction from natural gas streams. High selectivity values and low-cost of the MCMRH derivatives encourage engineering efforts to develop large-scale CO₂ sorption setups based on this new material.

Acknowledgments

The authors would like to thank Cooperativa Arrozeira Extremo Sul Ltda for donating rice husk and to Surface Science Laboratory of Guatuará Technological Park, for XPS analysis. Sandra Einloft Thanks CNPq for research scholarship. Rafael Duczinski thanks CAPES for scholarship. Marisol Rojas thanks Colciencias for scholarship.

References

- Aithuluth, M., Overbeek, J.P., van Wees, H.J., Zubeir, L.F., Haije, W.G., Berrouk, A., Peters, C.J., Kroon, M.C., 2015. Natural gas purification using supported ionic liquid membrane. *J. Membr. Sci.* 484, 80–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.033>.
- Aminu, M.D., Nabavi, S.A., Rochelle, C.A., Manovic, V., 2017. A review of developments in carbon dioxide storage. *Appl. Energy* 208, 1389–1419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.015>.
- Aquino, A., Bernard, F., Borges, J., Mafrá, L., Vecchia, F., Oliveira, M., Ligabue, R., Seferin, M., Chaban, V.V., Cabrita, E., Einloft, S., 2015. Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *RSC Adv.* 5, 64220–64227. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA07561K>.
- Arellano, I.H., Huang, J., Pendleton, P., 2015. Synergistic enhancement of CO₂ uptake in highly ordered mesoporous silica-supported zinc-functionalized ionic liquid sorbents. *Chem. Eng. J.* 281, 119–125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.083>.
- Arinelli, L. de O., Trotta, T.A.F., Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L., Araújo, O. de Q.F., 2017. Offshore processing of CO₂-rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 46, 199–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.010>.
- Azimi, A., Mirzaei, M., 2016. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of

- hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. *Chem. Eng. Res. Des.* 111, 262–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>.
- Bains, P., Psarras, P., Wilcox, J., 2017. CO₂ capture from the industry sector. *Prog. Energy Combust. Sci.* 63, 146–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.001>.
- Bernard, F.L., Duczinski, R.B., Rojas, M.F., Fialho, M.C.C., Carreño, L.A., Chaban, V.V., Vecchia, F.D., Einloft, S., 2018. Cellulose based poly(ionic liquids): tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption. *Fuel* 211, 76–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- Bhagiyalakshmi, M., Yun, L.J., Anuradha, R., Jang, H.T., 2010. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *J. Hazard Mater.* 175, 928–938. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.097>.
- Borhani, T.N.G., Azarpour, A., Akbari, V., Wan Alwi, S.R., Manan, Z.A., 2015. CO₂ capture with potassium carbonate solutions: a state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 41, 142–162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026>.
- Bukallah, S.B., Bumajdad, A., Khalil, K.M.S., Zaki, M.I., 2010. Characterization of mesoporous VOx/MCM-41 composite materials obtained via post-synthesis impregnation. *Appl. Surf. Sci.* 256, 6179–6185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.137>.
- Campo, M.C., Ribeiro, A.M., Ferreira, A.F.P., Santos, J.C., Lutz, C., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E., 2016. Carbon dioxide removal for methane upgrade by a VSA process using an improved 13X zeolite. *Fuel Process. Technol.* 143, 185–194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.11.024>.
- Chen, C., Zhang, S., Row, K.H., Ahn, W.S., 2017. Amine-silica composites for CO₂ capture: a short review. *Journal of Energy Chemistry* 26, 868–880. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.001>.
- Cheng, J., Li, Y., Hu, L., Liu, J., Zhou, J., Cen, K., 2018. CO₂ absorption and diffusion in ionic liquid [P 66614][Triz] modified molecular sieves SBA-15 with various pore lengths. *Fuel Process. Technol.* 172, 216–224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.022>.
- Cui, Z., deMontigny, D., 2017. Experimental study of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia with a hollow fiber membrane contactor. *J. Membr. Sci.* 540, 297–306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.013>.
- Deekamwong, K., Wittayakun, J., 2017. Template removal by ion-exchange extraction from siliceous MCM-41 synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Microporous Mesoporous Mater.* 239, 54–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.049>.
- Dmitrienko, M.A., Legros, J.C., Strizhak, P.A., 2018. Experimental evaluation of main emissions during coal processing waste combustion. *Environ. Pollut.* 233, 299–305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.090>.
- Dudley, B., Dale, S., 2017. BP Statistical Review of World Energy June 2017. pp. 49.
- Dugas, V., Chevalier, Y., 2011. Chemical reactions in dense monolayers: in situ thermal cleavage of grafted esters for preparation of solid surface functionalized with carboxylic acids. *Langmuir* 27, 14188–14200. <http://dx.doi.org/10.1021/la2029438>.
- Escudero, A.L., Espatolero, S., Romeo, L.M., 2016. Oxy-combustion power plant integration in an oil refinery to reduce CO₂ emissions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 45, 118–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.018>.
- Fernández Rojas, M., Pacheco Miranda, L., Martínez Ramirez, A., Pradilla Quintero, K., Bernard, F., Einloft, S., Carreño Díaz, L.A., 2017. New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture. *Fluid Phase Equil.* 452, 103–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>.
- Foelske-Schmitz, A., Weingarh, D., Kötz, R., 2011. XPS analysis of activated carbon supported ionic liquids: enhanced purity and reduced charging. *Surf. Sci.* 605, 1979–1985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2011.07.016>.
- Fu, P., Yang, T., Feng, J., Yang, H., 2015. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molten-salt method. *J. Ind. Eng. Chem.* 29, 338–343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.012>.
- Golezani, A.S., Fateh, A.S., Mehrabi, H.A., 2016. Synthesis and characterization of silica mesoporous material produced by hydrothermal continues pH adjusting path way. *Prog. Nat. Sci.: Materials International* 26, 411–414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.07.003>.
- Grande, C.A., Roussanaly, S., Anantharaman, R., Lindqvist, K., Singh, P., Kemper, J., 2017. CO₂ capture in natural gas production by adsorption processes. *Energy Procedia* 114, 2259–2264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1363>.
- Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J., 2003. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOs) adsorption. *Kor. J. Chem. Eng.* 20, 950–955. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02697304>.
- Hajizadeh, A., Mohamadi-Baghmolaei, M., Azin, R., Osfouri, S., Heydari, I., 2017. Technical and economic evaluation of flare gas recovery in a giant gas refinery. *Chem. Eng. Res. Des.* 1–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.026>.
- Han, P., Zhang, H., Qiu, X., Ji, X., Gao, L., 2008. Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* 295, 57–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2008.08.016>.
- Hiremath, V., Jadhav, A.H., Lee, H., Kwon, S., Seo, J.G., 2016. Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica. *Chem. Eng. J.* 287, 602–617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.075>.
- Hu, Y.L., Fang, D., Li, D.S., 2016. Novel and efficient heterogeneous 4-methylbenzenesulfonic acid-based ionic liquid supported on silica gel for greener Fischer indole synthesis. *Catal. Lett.* 146, 968–976. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-016-1721-x>.
- Huang, X., Li, W., Wang, M., Tan, X., Wang, Q., Zhang, M., Wang, C., Zhang, H., 2017. Synthesis of multiple-shelled organosilica hollow nanospheres via a dual-template method by using compressed CO₂. *Microporous Mesoporous Mater.* 247, 66–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.054>.

- Ibrahim, M.H., El-Naas, M.H., Zhang, Z., Van der Bruggen, B., 2018. CO₂ Capture using Hollow Fiber Membranes: a review of membrane wetting. *Energy & Fuels* **acs.energyfuels**. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03493>. 7b03493.
- Jang, H.T., Park, Y.K., Ko, Y.S., Lee, J.Y., Margandan, B., 2009. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **3**, 545–549. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.02.008>.
- Jiang, T., Tang, Y., Zhao, Q., Yin, H., 2008. Effect of Ni-doping on the pore structure of pure silica MCM-41 mesoporous molecular sieve under microwave irradiation. *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.* **315**, 299–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.015>.
- Jiao, J., Cao, J., Xia, Y., Zhao, L., 2016. Improvement of adsorbent materials for CO₂ capture by amine functionalized mesoporous silica with worm-hole framework structure. *Chem. Eng. J.* **306**, 9–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.041>.
- Karimi, B., Elhamifar, D., Clark, J.H., Hunt, A.J., 2010. Ordered mesoporous organosilica with ionic-liquid framework: an efficient and reusable support for the palladium-catalyzed Suzuki-miyaura coupling reaction in water. *Chem. Eur. J.* **16**, 8047–8053. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201000538>.
- Karimi, B., Khorasani, M., Bakhshandeh Rostami, F., Elhamifar, D., Vali, H., 2015a. Tungstate supported on periodic mesoporous organosilica with imidazolium framework as an efficient and recyclable catalyst for the selective oxidation of sulfides. *ChemPlusChem* **8**, 990–999. <http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201500010>.
- Karimi, B., Khorasani, M., Vali, H., Luque, R., 2015b. Control of plugging in bifunctional periodic mesoporous organosilica with imidazolium framework (BPFMO) via stepwise addition of silica precursors. *J. Mater. Chem.* **3**, 6575–6585. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA06542E>.
- Keller, L., Ohs, B., Lenhart, J., Abdul, L., Blanke, P., Wessling, M., 2018. High capacity polyethylenimine impregnated microtubes made of carbon nanotubes for CO₂ capture. *Carbon* **126**, 338–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.023>.
- Koros, W.J., Paul, D.R., 1976. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **14**, 1903–1907. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>.
- Koysoumpa, E.L., Bergins, C., Kakaras, E., 2017. The CO₂ economy: review of CO₂ capture and reuse technologies. *J. Supercrit. Fluids* **132**, 3–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>.
- Kulkarni, S.A., Ogale, S.B., Vijayamohan, K.P., 2008. Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 372–379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.012>.
- Lee, S.-P., Mellon, N., Sharif, A.M., Leveque, J.-M., 2018. High-pressure CO₂-CH₄ selective adsorption on covalent organic polymer. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **50**, 139–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2017.11.024>.
- Litschauer, M., Neouze, M.-A., 2008. Nanoparticles connected through an ionic liquid-like network. *J. Mater. Chem.* **18**, 640. <http://dx.doi.org/10.1039/b713442h>.
- Liu, B., Zhou, R., Bu, N., Wang, Q., Zhong, S., Wang, B., Hidetoshi, K., 2017. Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Membr. Sci.* **524**, 12–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.004>.
- Mafra, L., Čendak, T., Schneider, S., Wiper, P.V., Pires, J., Gomes, J.R.B., Pinto, M.L., 2018. Amine functionalized porous silica for CO₂/CH₄ separation by adsorption: which amine and why. *Chem. Eng. J.* **336**, 612–621. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.061>.
- Maity, N., Basu, S., Mapa, M., Rajamohan, P.R., Ganapathy, S., Gopinath, C.S., Bhaduri, S., Lahiri, G.K., 2006. Effect of spacer groups on the performance of MCM-41-supported platinum cluster-derived hydrogenation catalysts. *J. Catal.* **242**, 332–339. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.016>.
- Majchrzak, A., Nowak, W., 2017. Separation characteristics as a selection criteria of CO₂ adsorbents. *Journal of CO₂ Utilization* **17**, 69–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.007>.
- Mirzaei, M., Badii, A.R., Mokhtarani, B., Sharifi, A., 2017. Experimental study on CO₂ sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas. *J. Mol. Liq.* **232**, 462–470. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.104>.
- Mor, S., Manchanda, C.K., Kansal, S.K., Ravindra, K., 2017. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *J. Clean. Prod.* **143**, 1284–1290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142>.
- Nkinahamira, F., Su, T., Xie, Y., Ma, G., Wang, H., Li, J., 2017. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids. *Chem. Eng. J.* **326**, 831–838. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.173>.
- Perdikaki, A.V., Vangeli, O.C., Karanikolos, G.N., Stefanopoulos, K.L., Beltsios, K.G., Alexandridis, P., Kanellopoulos, N.K., Romanos, G.E., 2012. Ionic Liquid-modified Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis.
- Qiao, B., Wang, T.J., Gao, H., Jin, Y., 2015. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Appl. Surf. Sci.* **351**, 646–654. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.174>.
- Ramdin, M., De Loos, T.W., Vlucht, T.J.H., 2012. State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 8149–8177. <http://dx.doi.org/10.1021/ie3003705>.
- Ren, Y., Ding, R., Yue, H., Tang, S., Liu, C., Zhao, J., Lin, W., Liang, B., 2017. Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO₂ capture. *Appl. Energy* **198**, 250–260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.044>.
- Renuka, N.K., Praveen, A.K., Anas, K., 2013. Influence of CTAB molar ratio in tuning the texture of rice husk silica into MCM 41 and SBA-16. *Mater. Lett.* **109**, 70–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.074>.
- Rios, R.B., Stragliotto, F.M., Peixoto, H.R., Torres, A.E.B., Bastos-Neto, M., Azevedo, D.C.S., Cavalcante, C.L., 2013. Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Braz. J. Chem. Eng.* **30**, 939–951. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322013000400024>.
- Ruckart, K.N., O'Brien, R.A., Woodard, S.M., West, K.N., Glover, T.G., 2015. Porous solids impregnated with task-specific ionic liquids as composite sorbents. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20681–20697. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04646>.
- Santos, S.S.G., Pereira, M.B.B., Almeida, R.K.S., Souza, A.G., Fonseca, M.G., Jaber, M., 2016. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. *J. Hazard Mater.* **306**, 406–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.042>.
- Shirini, F., Mazloumi, M., Seddighi, M., 2016. Acidic ionic liquid immobilized on nanoporous Na⁺-montmorillonite as an efficient and reusable catalyst for the formylation of amines and alcohols. *Res. Chem. Intermed.* **42**, 1759–1776. <http://dx.doi.org/10.1007/s1164-015-2116-0>.
- Tan, Y., Nookuea, W., Li, H., Thorin, E., Yan, J., 2016. Property impacts on carbon capture and storage (CCS) processes: a review. *Energy Convers. Manag.* **118**, 204–222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.079>.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- Udayshanker, S., Williams, R.T., Salter, I.D., Hallam, K.R., Allen, G.C., 2002. XPS Studies of MCM 41 Postmodified by a Schiff Base Copper Complex. pp. 639–646. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(02\)80191-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80191-4).
- Wu, Y., Li, Z., Xia, C., 2016. Silica-gel-supported dual acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 1859–1865. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04177>.
- Ying, A., Hou, H., Liu, S., Chen, G., Yang, J., Xu, S., 2016. Ionic modified TBD supported on magnetic nanoparticles: a highly efficient and recoverable catalyst for organic transformations. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 625–632. <http://dx.doi.org/10.1021/acsschemeng.5b01757>.
- Zhang, G., Zhao, P., Hao, L., Xu, Y., 2018a. Amine-modified SBA-15(P): a promising adsorbent for CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization* **24**, 22–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.006>.
- Zhang, Z., Cai, J., Chen, F., Li, H., Zhang, W., Qi, W., 2018b. Progress in enhancement of CO₂ absorption by nanofluids: a mini review of mechanisms and current status. *Renew. Energy* **118**, 527–535. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.031>.
- Zhen, B., Jiao, Q., Zhang, Y., Wu, Q., Li, H., 2012. Acidic ionic liquid immobilized on magnetic mesoporous silica: preparation and catalytic performance in esterification. *Appl. Catal. Gen.* **445–446**, 239–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.023>.
- Zhu, J., He, B., Huang, J., Li, C., Ren, T., 2018. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous Mesoporous Mater.* **260**, 190–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>.
- Zhu, J., Xin, F., Huang, J., Dong, X., Liu, H., 2014. Adsorption and diffusivity of CO₂ in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chem. Eng. J.* **246**, 79–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.057>.
- Zolfigol, M.A., Ayazi-Nasrabadi, R., Bagheri, S., Khakyzadeh, V., Azizian, S., 2016. Applications of a novel nano magnetic catalyst in the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene and dihydropyranol[2,3-c]pyrazole derivatives. *J. Mol. Catal. Chem.* **418–419**, 54–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.027>.

5. CONCLUSÕES

A sílica da casca de arroz foi extraída e utilizada como material de partida para a síntese da sílica mesoporosa MCMRH, que teve sua estrutura comprovada por análises de TEM. A área superficial obtida após o processo de síntese da sílica mesoporosa MCMRH ($880\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) foi superior ao observado na sílica comercial MCM-41 ($824,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Entretanto o volume de poros e tamanho de raio dos poros na MCMRH (VP: 0,67 e rP: 1,52) foram menores quando comparados aos da MCM-41 (VP: 0,93 e rP: 2,25).

Dois tipos de síntese foram utilizados para a síntese dos LIs, cloreto de 1,3-bis(3-trimetoxisililpropil)imidazol e 1-metil-3-(3-trimetoxisililpropil)imidazol. Os resultados de XPS e RMN confirmaram a formação da estrutura proposta. A quantidade imobilização dos LIs foram confirmados na análise de TGA.

Os resultados obtidos no trabalho sugerem que a capacidade de sorção de CO_2 é fortemente influenciada pela área superficial e tamanho de poro do suporte utilizado. Além disso, foi observado que a seletividade em relação a mistura CO_2/CH_4 foi influenciada pela presença e quantidade de LI imobilizado no suporte. A redução de sítios disponíveis para captura de CO_2 causada pela presença de LI no suporte acarretou na redução dos valores de sorção em todas as amostras. Entretanto, a afinidade dos suportes imobilizados para com o CO_2 foi aumentada.

A imobilização do LI com grupos silanos em somente um lado do anel do imidazol teve a melhor seletividade na mistura CO_2/CH_4 . O ajuste entre o tipo de LI, quantidade imobilizada e características do suporte são extremamente importantes para a produção de materiais robustos para separação do CO_2 de correntes de gás natural.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liang, Z.; Fu, K.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P. Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2016**, *24*, 278–288, doi:10.1016/j.cjche.2015.06.013.
2. Nanda, S.; Reddy, S. N.; Mitra, S. K.; Kozinski, J. A. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Science and Engineering* **2016**, *4*, 99–122, doi:10.1002/ese3.117.
3. Hajizadeh, A.; Mohamadi-Baghmolaei, M.; Azin, R.; Osfouri, S.; Heydari, I. Technical and economic evaluation of flare gas recovery in a giant gas refinery. *Chemical Engineering Research and Design* **2017**, 1–14, doi:10.1016/j.cherd.2017.11.026.
4. Dudley, B.; Dale, S. BP Statistical Review of World Energy June 2017. **2017**, 49.
5. Bains, P.; Psarras, P.; Wilcox, J. CO₂ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *63*, 146–172, doi:10.1016/j.pecs.2017.07.001.
6. Campo, M. C.; Ribeiro, A. M.; Ferreira, A. F. P.; Santos, J. C.; Lutz, C.; Loureiro, J. M.; Rodrigues, A. E. Carbon dioxide removal for methane upgrade by a VSA process using an improved 13X zeolite. *Fuel Processing Technology* **2016**, *143*, 185–194, doi:10.1016/j.fuproc.2015.11.024.
7. Grande, C. A.; Roussanaly, S.; Anantharaman, R.; Lindqvist, K.; Singh, P.;

- Kemper, J. CO₂ Capture in Natural Gas Production by Adsorption Processes. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2259–2264, doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1363.
8. Mafra, L.; Čendak, T.; Schneider, S.; Wiper, P. V.; Pires, J.; Gomes, J. R. B.; Pinto, M. L. Amine functionalized porous silica for CO₂/CH₄ separation by adsorption: Which amine and why. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *336*, 612–621, doi:10.1016/j.cej.2017.12.061.
 9. Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J. L.; Santos, V.; Parajó, J. C. Utilization of Ionic Liquids in Lignocellulose Biorefineries as Agents for Separation, Derivatization, Fractionation, or Pretreatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015**, *63*, 8093–8102, doi:10.1021/acs.jafc.5b03461.
 10. Ruckart, K. N.; O'Brien, R. A.; Woodard, S. M.; West, K. N.; Glover, T. G. Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20681–20697, doi:10.1021/acs.jpcc.5b04646.
 11. Perdikaki, A. V.; Vangeli, O. C.; Karanikolos, G. N.; Stefanopoulos, K. L.; Beltsios, K. G.; Alexandridis, P.; Kanellopoulos, N. K.; Romanos, G. E. Ionic Liquid-Modified Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis. **2012**.
 12. Majchrzak, A.; Nowak, W. Separation characteristics as a selection criteria of CO₂ adsorbents. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *17*, 69–79, doi:10.1016/j.jcou.2016.11.007.
 13. Bakar, R. A.; Yahya, R.; Gan, S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry* **2016**, *19*, 189–195, doi:10.1016/j.proche.2016.03.092.
 14. Pode, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *53*, 1468–1485, doi:10.1016/j.rser.2015.09.051.

15. Mor, S.; Manchanda, C. K.; Kansal, S. K.; Ravindra, K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *143*, 1284–1290, doi:10.1016/j.jclepro.2016.11.142.
16. Liu, B.; Zhou, R.; Bu, N.; Wang, Q.; Zhong, S.; Wang, B.; Hidetoshi, K. Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science* **2017**, *524*, 12–19, doi:10.1016/j.memsci.2016.11.004.
17. Chen, C.; Bhattacharjee, S. Trimodal nanoporous silica as a support for amine-based CO₂ adsorbents: Improvement in adsorption capacity and kinetics. *Applied Surface Science* **2017**, *396*, 1515–1519, doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.200.
18. Yaumi, A. L.; Bakar, M. Z. A.; Hameed, B. H. Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture. *Energy* **2017**, *124*, 461–480, doi:10.1016/j.energy.2017.02.053.
19. Zuberi, M. J. S.; Ali, S. F. Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 117–131, doi:10.1016/j.rser.2014.12.028.
20. Moreira, D.; Pires, J. C. M. Atmospheric CO₂ capture by algae: Negative carbon dioxide emission path. *Bioresource Technology* **2016**, *215*, 371–379, doi:10.1016/j.biortech.2016.03.060.
21. Intergovernmental Panel on Climate Change Drivers, Trends and Mitigation. *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change* **2014**, *Chapter 5*, 351–412, doi:10.1017/CBO9781107415416.011.
22. Li, N.; Zhang, X.; Shi, M.; Zhou, S. The prospects of China's long-term economic development and CO₂ emissions under fossil fuel supply constraints. *Resources, Conservation and Recycling* **2017**, *121*, 11–22,

doi:10.1016/j.resconrec.2016.03.016.

23. Zhou, Y.; Liu, Y. Does population have a larger impact on carbon dioxide emissions than income? Evidence from a cross-regional panel analysis in China. *Applied Energy* **2016**, *180*, 800–809, doi:10.1016/j.apenergy.2016.08.035.
24. Ang, B. W.; Su, B. Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis. *Energy Policy* **2016**, *94*, 56–63, doi:10.1016/j.enpol.2016.03.038.
25. Cristina De Stefano, M.; Montes-Sancho, M. J.; Busch, T. A natural resource-based view of climate change: Innovation challenges in the automobile industry. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *139*, 1436–1448, doi:10.1016/j.jclepro.2016.08.023.
26. Bruhn, T.; Naims, H.; Olfe-Krutzle, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. *Environmental Science and Policy* **2016**, *60*, 38–43, doi:10.1016/j.envsci.2016.03.001.
27. Reis, A. de C.; de Medeiros, J. L.; Nunes, G. C.; Araújo, O. de Q. F. Upgrading of natural gas ultra-rich in carbon dioxide: Optimal arrangement of membrane skids and polishing with chemical absorption. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *165*, 1013–1024, doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.198.
28. ANP Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017. **2017**, 1–16.
29. Koytsoumpa, E. I.; Bergins, C.; Kakaras, E. the CO₂ Economy: Review of CO₂ Capture and Reuse Technologies. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, *132*, 3–16, doi:10.1016/j.supflu.2017.07.029.
30. Arinelli, L. de O.; Trotta, T. A. F.; Teixeira, A. M.; de Medeiros, J. L.; Araújo, O. de Q. F. Offshore processing of CO₂-rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*

2017, 46, 199–221, doi:10.1016/j.jngse.2017.07.010.

31. Rufford, T. E.; Smart, S.; Watson, G. C. Y.; Graham, B. F.; Boxall, J.; Diniz da Costa, J. C.; May, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, 94–95, 123–154, doi:10.1016/j.petrol.2012.06.016.
32. Rokanuzzaman, M.; Veawab, A.; Aroonwilas, A. Design Method for Layered-bed Adsorption Column for Separation of CO₂ and N₂ from Natural Gas. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2441–2449, doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1391.
33. Hu, Y.; Ahn, H. Process integration of a Calcium-looping process with a natural gas combined cycle power plant for CO₂ capture and its improvement by exhaust gas recirculation. *Applied Energy* **2017**, 187, 480–488, doi:10.1016/j.apenergy.2016.11.014.
34. Ebrahimi, H.; Rahmani, M. A new design for CO₂ capture and usage in a syngas production unit by carbonate chemical looping. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2016**, 36, 241–251, doi:10.1016/j.jngse.2016.10.007.
35. Lee, S.-P.; Mellon, N.; Shariff, A. M.; Leveque, J.-M. High-pressure CO₂-CH₄ selective adsorption on covalent organic polymer. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2018**, 50, 139–146, doi:10.1016/j.jngse.2017.11.024.
36. Walsh, J.; Wuebbles, D.; Hayhoe, K.; Kossin, J.; Kunkel, K.; Stephens, G.; Thorne, P.; Vose, R.; Wehner, M.; Willis, J.; Anderson, D.; Kharin, V.; Knutson, T.; Landerer, F.; Lenton, T.; Kennedy, J.; Somerville, R. Appendix 3: Science Supplement. *Climate Change Impacts in the United States: The Third National Climate Assessment* **2014**, 735–789, doi:10.7930/J0KS6PHH.On.
37. Abanades, J. C.; Arias, B.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T.; Wiley, D. E.; Li, H.; Ho, M. T.; Mangano, E.; Brandani, S. Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, 40, 126–166,

doi:10.1016/j.ijggc.2015.04.018.

38. Dr. Bolland, O. *Carbon dioxide capture*; 2009; ISBN 9780521863360.
39. Wang, M.; Joel, A. S.; Ramshaw, C.; Eimer, D.; Musa, N. M. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review. *Applied Energy* **2015**, *158*, 275–291, doi:10.1016/j.apenergy.2015.08.083.
40. Wang, F.; Zhao, J.; Li, H.; Deng, S.; Yan, J. Preliminary experimental study of post-combustion carbon capture integrated with solar thermal collectors. *Applied Energy* **2017**, *185*, 1471–1480, doi:10.1016/j.apenergy.2016.02.040.
41. Norouzbahari, S.; Shahhosseini, S.; Ghaemi, A. Chemical absorption of CO₂ into an aqueous piperazine (PZ) solution: development and validation of a rigorous dynamic rate-based model. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40017–40032, doi:10.1039/C5RA27869D.
42. Liang, Z. (Henry); Rongwong, W.; Liu, H.; Fu, K.; Gao, H.; Cao, F.; Zhang, R.; Sema, T.; Henni, A.; Sumon, K.; Nath, D.; Gelowitz, D.; Srisang, W.; Saiwan, C.; Benamor, A.; Al-Marri, M.; Shi, H.; Supap, T.; Chan, C.; Zhou, Q.; Abu-Zahra, M.; Wilson, M.; Olson, W.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P. (PT) Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 26–54, doi:10.1016/j.ijggc.2015.06.017.
43. Theo, W. L.; Lim, J. S.; Hashim, H.; Mustaffa, A. A.; Ho, W. S. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. *Applied Energy* **2016**, *183*, 1633–1663, doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.103.
44. Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. Van; Carbo, M. Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 167–187, doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.028.

45. Mumford, K. A.; Wu, Y.; Smith, K. H.; Stevens, G. W. Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2015**, *9*, 125–141, doi:10.1007/s11705-015-1514-6.
46. Stanger, R.; Wall, T.; Spörl, R.; Paneru, M.; Grathwohl, S.; Weidmann, M.; Scheffknecht, G.; McDonald, D.; Myöhänen, K.; Ritvanen, J.; Rahiala, S.; Hyppänen, T.; Mletzko, J.; Kather, A.; Santos, S. Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 55–125, doi:10.1016/j.ijggc.2015.06.010.
47. Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. *Energy Conversion and Management* **2016**, *118*, 204–222, doi:10.1016/j.enconman.2016.03.079.
48. Lee, S. Y.; Park, S. J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *23*, 1–11, doi:10.1016/j.jiec.2014.09.001.
49. Dai, Z.; Deng, L. Membrane absorption using ionic liquid for pre-combustion CO₂ capture at elevated pressure and temperature. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *54*, 59–69, doi:10.1016/j.ijggc.2016.09.001.
50. Vekariya, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *227*, 40, doi:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
51. Pratap, M.; Kumar, R.; Chandra, S. Progress in Materials Science Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science* **2014**, *64*, 73–120, doi:10.1016/j.pmatsci.2014.03.001.
52. Salar-García, M. J.; Ortiz-Martínez, V. M.; Hernández-Fernández, F. J.; de los Ríos, A. P.; Quesada-Medina, J. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *321*, 484–

499, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.040.

53. Zahn, S.; Brehm, M.; Brüssel, M.; Hollóczki, O.; Kohagen, M.; Lehmann, S.; Malberg, F.; Pensado, A. S.; Schöppke, M.; Weber, H.; Kirchner, B. Understanding ionic liquids from theoretical methods. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 71–76, doi:10.1016/j.molliq.2013.08.015.
54. Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1257–1288, doi:10.1039/C4CS00278D.
55. Gohndrone, T. R.; Bum Lee, T.; Desilva, M. A.; Quiroz-Guzman, M.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F. Competing reactions of CO₂ with cations and anions in azolide ionic liquids. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1970–1975, doi:10.1002/cssc.201400009.
56. Pinto, A. M.; Rodríguez, H.; Arce, A.; Soto, A. Combined physical and chemical absorption of carbon dioxide in a mixture of ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *77*, 197–205, doi:10.1016/j.jct.2013.10.023.
57. Zhu, J.; Xin, F.; Huang, J.; Dong, X.; Liu, H. Adsorption and diffusivity of CO₂ in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *246*, 79–87, doi:10.1016/j.cej.2014.02.057.
58. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 3216–3251, doi:10.1002/anie.200503075.
59. Lehman, S. E.; Larsen, S. C. Zeolite and mesoporous silica nanomaterials: greener syntheses, environmental applications and biological toxicity. *Environmental Science: Nano* **2014**, *1*, 200, doi:10.1039/c4en00031e.
60. Hesemann, P.; Nguyen, T. P.; El Hankari, S. Precursor mediated synthesis of nanostructured silicas: From precursor-surfactant ion pairs to structured materials. *Materials* **2014**, *7*, 2978–3001, doi:10.3390/ma7042978.

61. Kulkarni, S. A.; Ogale, S. B.; Vijayamohanan, K. P. Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *318*, 372–379, doi:10.1016/j.jcis.2007.11.012.
62. Jin, K.; Zhang, T.; Ji, J.; Zhang, M.; Zhang, Y.; Tang, S. Functionalization of MCM-22 by dual acidic ionic liquid and its paraffin absorption modulation properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 164–170, doi:10.1021/ie504327t.
63. Dmitrienko, M. A.; Legros, J. C.; Strizhak, P. A. Experimental evaluation of main emissions during coal processing waste combustion. *Environmental Pollution* **2018**, *233*, 299–305, doi:10.1016/j.envpol.2017.10.090.
64. Fernández Rojas, M.; Pacheco Miranda, L.; Martínez Ramírez, 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* **2017**, *452*, 103–112, doi:10.1016/j.fluid.2017.08.026.
65. Escudero, A. I.; Espatolero, S.; Romeo, L. M. Oxy-combustion power plant integration in an oil refinery to reduce CO₂ emissions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *45*, 118–129, doi:10.1016/j.ijggc.2015.12.018.
66. Aminu, M. D.; Nabavi, S. A.; Rochelle, C. A.; Manovic, V. A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy* **2017**, *208*, 1389–1419, doi:10.1016/j.apenergy.2017.09.015.
67. Ren, Y.; Ding, R.; Yue, H.; Tang, S.; Liu, C.; Zhao, J.; Lin, W.; Liang, B. Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO₂ capture. *Applied Energy* **2017**, *198*, 250–260, doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.044.
68. Mirzaei, M.; Badiei, A. R.; Mokhtarani, B.; Sharifi, A. Experimental study on CO

- 2 sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 232, 462–470, doi:10.1016/j.molliq.2017.02.104.
69. Nkinahamira, F.; Su, T.; Xie, Y.; Ma, G.; Wang, H.; Li, J. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 326, 831–838, doi:10.1016/j.cej.2017.05.173.
70. Zhu, J.; He, B.; Huang, J.; Li, C.; Ren, T. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 260, 190–200, doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.035.
71. Aquino, A.; Bernard, F.; Borges, J.; Mafra, L.; Vecchia, F.; Oliveira, M.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V. V.; Cabrita, E.; Einloft, S. Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *RSC Adv.* **2015**, 5, 64220–64227, doi:10.1039/C5RA07561K.
72. Renuka, N. K.; Praveen, A. K.; Anas, K. Influence of CTAB molar ratio in tuning the texture of rice husk silica into MCM 41 and SBA-16. *Materials Letters* **2013**, 109, 70–73, doi:10.1016/j.matlet.2013.07.074.
73. Jang, H. T.; Park, Y. K.; Ko, Y. S.; Lee, J. Y.; Margandan, B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2009**, 3, 545–549, doi:10.1016/j.ijggc.2009.02.008.
74. Bhagiyalakshmi, M.; Yun, L. J.; Anuradha, R.; Jang, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 175, 928–938, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.097.
75. Bukallah, S. B.; Bumajdad, A.; Khalil, K. M. S.; Zaki, M. I. Characterization of

- mesoporous VOx/MCM-41 composite materials obtained via post-synthesis impregnation. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 6179–6185, doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.137.
76. Wu, Y.; Li, Z.; Xia, C. Silica-Gel-Supported Dual Acidic Ionic Liquids as Efficient Catalysts for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 1859–1865, doi:10.1021/acs.iecr.5b04177.
77. Foelske-Schmitz, A.; Weingarth, D.; Kötz, R. XPS analysis of activated carbon supported ionic liquids: Enhanced purity and reduced charging. *Surface Science* **2011**, *605*, 1979–1985, doi:10.1016/j.susc.2011.07.016.
78. Udayshanker, S.; Williams, R. T.; Salter, I. D.; Hallam, K. R.; Allen, G. C. XPS studies of MCM 41 postmodified by a Schiff base copper complex. **2002**, 639–646, doi:10.1016/S0167-2991(02)80191-4.
79. Zhen, B.; Jiao, Q.; Zhang, Y.; Wu, Q.; Li, H. Acidic ionic liquid immobilized on magnetic mesoporous silica: Preparation and catalytic performance in esterification. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *445–446*, 239–245, doi:10.1016/j.apcata.2012.08.023.
80. Maity, N.; Basu, S.; Mapa, M.; Rajamohanam, P. R.; Ganapathy, S.; Gopinath, C. S.; Bhaduri, S.; Lahiri, G. K. Effect of spacer groups on the performance of MCM-41-supported platinum cluster-derived hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* **2006**, *242*, 332–339, doi:10.1016/j.jcat.2006.06.016.
81. Huang, X.; Li, W.; Wang, M.; Tan, X.; Wang, Q.; Zhang, M.; Wang, C.; Zhang, H. Synthesis of multiple-shelled organosilica hollow nanospheres via a dual-template method by using compressed CO₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *247*, 66–74, doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.054.
82. Shirini, F.; Mazloumi, M.; Seddighi, M. Acidic ionic liquid immobilized on nanoporous Na⁺-montmorillonite as an efficient and reusable catalyst for the

formylation of amines and alcohols. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, *42*, 1759–1776, doi:10.1007/s11164-015-2116-0.

83. Karimi, B.; Khorasani, M.; Vali, H.; Luque, R. Control of plugging in bifunctional periodic mesoporous organosilica with imidazolium framework (BFPMO) via stepwise addition of silica precursors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6575–6585, doi:10.1039/C4TA06542E.
84. Qiao, B.; Wang, T. J.; Gao, H.; Jin, Y. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Applied Surface Science* **2015**, *351*, 646–654, doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.174.
85. Litschauer, M.; Neouze, M.-A. Nanoparticles connected through an ionic liquid-like network. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 640, doi:10.1039/b713442h.
86. Karimi, B.; Khorasani, M.; Bakhshandeh Rostami, F.; Elhamifar, D.; Vali, H. Tungstate supported on periodic mesoporous organosilica with imidazolium framework as an efficient and recyclable catalyst for the selective oxidation of sulfides. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 990–999, doi:10.1002/cplu.201500010.
87. Karimi, B.; Elhamifar, D.; Clark, J. H.; Hunt, A. J. Ordered Mesoporous Organosilica with Ionic-Liquid Framework: An Efficient and Reusable Support for the Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction in Water. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 8047–8053, doi:10.1002/chem.201000538.
88. 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* **2016**, *287*, 602–617, doi:10.1016/j.cej.2015.11.075.
89. Dugas, V.; Chevalier, Y. Chemical reactions in dense monolayers: In situ thermal cleavage of grafted esters for preparation of solid surfaces

functionalized with carboxylic acids. *Langmuir* **2011**, *27*, 14188–14200, doi:10.1021/la2029438.

90. Deekamwong, K.; Wittayakun, J. Template removal by ion-exchange extraction from siliceous MCM-41 synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *239*, 54–59, doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.049.
91. Jiang, T.; Tang, Y.; Zhao, Q.; Yin, H. Effect of Ni-doping on the pore structure of pure silica MCM-41 mesoporous molecular sieve under microwave irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *315*, 299–303, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.08.015.
92. Grisdanurak, N.; Chiarakorn, S.; Wittayakun, J. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOCs) adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2003**, *20*, 950–955, doi:10.1007/BF02697304.
93. Fu, P.; Yang, T.; Feng, J.; Yang, H. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *29*, 338–343, doi:10.1016/j.jiec.2015.04.012.
94. Golezani, A. S.; Fateh, A. S.; Mehrabi, H. A. Synthesis and characterization of silica mesoporous material produced by hydrothermal continues pH adjusting path way. *Progress in Natural Science: Materials International* **2016**, *26*, 411–414, doi:10.1016/j.pnsc.2016.07.003.
95. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.

96. Chen, C.; Zhang, S.; Row, K. H.; Ahn, W. S. Amine-silica composites for CO₂ capture: A short review. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26*, 868–880, doi:10.1016/j.jechem.2017.07.001.
97. Zhang, G.; Zhao, P.; Hao, L.; Xu, Y. Amine-modified SBA-15(P): A promising adsorbent for CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *24*, 22–33, doi:10.1016/j.jcou.2017.12.006.
98. Jiao, J.; Cao, J.; Xia, Y.; Zhao, L. Improvement of adsorbent materials for CO₂ capture by amine functionalized mesoporous silica with worm-hole framework structure. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *306*, 9–16, doi:10.1016/j.cej.2016.07.041.
99. Arellano, I. H.; Huang, J.; Pendleton, P. Synergistic enhancement of CO₂ uptake in highly ordered mesoporous silica-supported zinc-functionalized ionic liquid sorbents. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 119–125, doi:10.1016/j.cej.2015.06.083.
100. Ying, A.; Hou, H.; Liu, S.; Chen, G.; Yang, J.; Xu, S. Ionic Modified TBD Supported on Magnetic Nanoparticles: A Highly Efficient and Recoverable Catalyst for Organic Transformations. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4*, 625–632, doi:10.1021/acssuschemeng.5b01757.
101. Zolfigol, M. A.; Ayazi-Nasrabadi, R.; Bagheri, S.; Khakyzadeh, V.; Azizian, S. Applications of a novel nano magnetic catalyst in the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene and dihydropyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *418–419*, 54–67, doi:10.1016/j.molcata.2016.03.027.
102. Hu, Y. L.; Fang, D.; Li, D. S. Novel and Efficient Heterogeneous 4-Methylbenzenesulfonic Acid-Based Ionic Liquid Supported on Silica Gel for Greener Fischer Indole Synthesis. *Catalysis Letters* **2016**, *146*, 968–976, doi:10.1007/s10562-016-1721-x.

103. Santos, S. S. G.; Pereira, M. B. B.; Almeida, R. K. S.; Souza, A. G.; Fonseca, M. G.; Jaber, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *306*, 406–418, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.11.042.
104. Han, P.; Zhang, H.; Qiu, X.; Ji, X.; Gao, L. Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *295*, 57–67, doi:10.1016/j.molcata.2008.08.016.
105. 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* **1976**, *14*, 1903–1907, doi:10.1002/pol.1976.180141014.
106. 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* **2018**, *211*, 76–86, doi:10.1016/j.fuel.2017.09.057.
107. Rios, R. B.; Stragliotto, F. M.; Peixoto, H. R.; Torres, A. E. B.; Bastos-Neto, M.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L. Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30*, 939–951, doi:10.1590/S0104-66322013000400024.
108. Azimi, A.; Mirzaei, M. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *111*, 262–268, doi:10.1016/j.cherd.2016.05.005.



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