

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

HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI

**PARTÍCULAS MINERAIS SÍLICO-METÁLICAS SINTÉTICAS (SSMMP) COMO CARGAS EM  
MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> DE GASES PÓS-  
COMBUSTÃO**

Porto Alegre  
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**PARTÍCULAS MINERAIS SÍLICO-METÁLICAS SINTÉTICAS (SSMMP)  
COMO CARGAS EM MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA  
SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> DE GASES PÓS-COMBUSTÃO**

**HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI**  
ENGENHEIRO QUÍMICO

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

**Porto Alegre**  
**Janeiro, 2023**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PARTÍCULAS MINERAIS SÍLICO-METÁLICAS SINTÉTICAS (SSMMP)  
COMO CARGAS EM MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA  
SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> DE GASES PÓS-COMBUSTÃO**

**HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI**

ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: Prof.<sup>a</sup>. DR.<sup>a</sup>. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT

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

**Porto Alegre  
Janeiro, 2023**

## Ficha Catalográfica

F375p Ferrari, Henrique Zucchetti

Partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) como cargas em membranas de matriz mista para separação do CO<sub>2</sub> de gases pós-combustão / Henrique Zucchetti Ferrari. – 2023.

110.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

1. Membranas de matriz mista. 2. SSMMPs. 3. Separação CO<sub>2</sub>. 4. Líquidos iônicos. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Título.





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

**Partículas Minerais Sílicio - Metálicas Sintéticas (SSMMP)  
como Cargas em Membranas de Matriz Mista para  
Separação do CO<sup>2</sup> de Gases Pós - combustão**

**CANDIDATO: HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI**

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**

**DR. MUHAMMAD NISAR - FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS DE  
CHILE - UNIVERSIDAD DE CHILE**

**DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - DO PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central

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

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

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

www.pucrs.br/politecnica

*“Aquilo que mais receamos é o que nos faz sair dos nossos hábitos”.  
(Fiódor Dostoiévski)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico aos meus pais, Aicaro e Luciane, meu irmão Arthur e meu amor, Luísa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a elaboração deste trabalho:

Aos meus pais pelo amor, carinho, incentivo e oportunidades oferecidas durante toda minha vida, bem como os ensinamentos de resiliência e força. Ao meu irmão, por todos os momentos de felicidade e amor que vivemos desde a infância.

À minha namorada, Luísa, por todo apoio, amor, carinho e motivação, sempre presente com palavras de incentivo.

À minha orientadora, professora Sandra, pela sua dedicação e paciência durante o trabalho, com valiosas contribuições.

A todos os meus amigos do grupo (Bárbara Polesso, Daniela Rodrigues, Franciele Bernard, Leonardo do Santos, Evandro Duarte, Guilherme Dias e Rafael Duczinsk) pela ajuda, troca de ideias e momentos de descontração.

À PUCRS e todos os seus professores que sempre proporcionaram um ensino de alta qualidade com excelente estrutura para a pesquisa.

À CAPES, pela oportunidade e bolsa oferecidas.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Emissões de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Tecnologias de Captura e Separação de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1. Processo de Absorção .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.2. Processo de Adsorção .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.3. Processo Criogênico .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3. Processo de Separação por Membranas .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.1. Equações de Transporte através da Membrana.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2. Materiais das Membranas .....</b>	<b>30</b>
3.3.2.1. Poli(imidas) .....	30
3.3.2.2. Acetato de Celulose .....	31
3.3.2.3. Polissulfona (PSF) .....	32
<b>3.3.3. Membranas de Matriz Mista (MMMs) .....</b>	<b>33</b>
3.3.3.1. Seleção do Enchimento .....	35
<b>3.4. Partículas Minerais Sílico-metálicas Sintéticas (SSMMPs) .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5. Líquidos Iônicos .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.1. Membranas de Matriz Mista de Líquidos Iônicos (ILMMMs).....</b>	<b>41</b>

<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS .....</b>	<b>42</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera .....	19
Figura 3.2. Emissões Anuais de CO <sub>2</sub> .....	20
Figura 3.3. Emissões de CO <sub>2</sub> e (t) em diferentes setores da economia brasileira .....	21
Figura 3.4 – Abordagens para Captura e Separação de CO <sub>2</sub> .....	23
Figura 3.5 – Configuração típica do processo de absorção .....	24
Figura 3.6 – Transporte através da membrana .....	28
Figura 3.7 – Limite Superior de Robeson .....	33
Figura 3.8 – Limite Superior de Robeson CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	34
Figura 3.9 – Estrutura Cristalina do Talco .....	37
Figura 3.10 – Estruturas dos cátions e ânions comumente utilizados para captura do CO <sub>2</sub> .....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais fornecedores de sistemas de separação de gás natural por membrana .....	27
Tabela 3.2 – Módulos de membrana disponíveis comercialmente testados com gás de pós-combustão.....	27
Tabela 3.3 - Performance de diferentes Membranas de Matriz Mista relatadas na literatura .....	36



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EOR	Recuperação de Óleo Aprimorada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GEE	Gases do Efeito Estufa
Im(nBu)I	Imidazol n-butil Iodo
Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N	Imidazol n-butil Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato
LIs	Líquidos Iônicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMM	Membranas de Matriz Mista
MOFs	<i>Metal Organic Framework</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PSF	Polissulfona
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEEG	Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa
SSMMP	Partículas Minerais Sílico-Metálicas Sintéticas
TGA	Termogravimetria

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de permeação	$m^2$
C	Concentração	$mol/m^3$
D	Coeficiente de difusão	$m^2/s$
J	Fluxo	$mol\ s^{-1}\ m^{-2}$
l	Espessura	m
n	Número de mols	mol
P	Permeabilidade	Barrer
$P_{CNTP}$	Pressão Condições Normais de Pressão e Temperatura	mmHg
S	Solubilidade	$mol\ m^{-3}Pa^{-1}$
t	Tempo	s
$T_{CNTP}$	Temperatura Condições Normais de Pressão e Temperatura	K
$T_{AMB}$	Temperatura Ambiente	K
$V_{sistema}$	Volume da célula de permeação	$m^3$
$\alpha$	Seletividade ideal	
$\Delta p$	Variação da pressão parcial	Pa

## RESUMO

ZUCCHETTI FERRARI, Henrique. **Partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMP) como cargas em membranas de matriz mista para separação do CO<sub>2</sub> de gases pós-combustão.** Porto Alegre. 2023. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As membranas de matriz mistas (MMMs) foram concebidas para combinar as propriedades de uma matriz polimérica com um enchimento inorgânico seletivo, aprimorando propriedades mecânicas e químicas, bem como a separação de CO<sub>2</sub>. Neste estudo, a polissulfona, um polímero com boa seletividade ao CO<sub>2</sub>, foi combinada com as partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMPs), produzidas em um processo preliminar ao talco sintético. A estrutura química de sua molécula apresenta grande quantidade de grupos hidroxila, se tornando um material atraente para compatibilidade com polímeros e produção de membranas com alta seletividade à mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. As SSMMPs também foram combinadas com líquidos iônicos (Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N e Im(nBu)I), uma vez que é conhecido na literatura, a capacidade em aumentar a afinidade com o CO<sub>2</sub>. As MMMs foram sintetizadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). As análises de permeabilidade foram medidas em triplicata e conduzidas na temperatura de 25°C e pressão de 0,4MPa. Os resultados obtidos demonstram que após a adição de SSMMP puro e SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, a seletividade das membranas aumentou em todas as concentrações utilizadas. Usando SSMMP/Im(nBu)I, as seletividades foram majoritariamente reduzidas, enquanto a permeabilidade foi aumentada em todas as concentrações estudadas. O melhor resultado corresponde a amostra com 2% em massa de SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, cuja seletividade foi de 71,9, valor 4 vezes superior a amostra de polissulfona pura. Os resultados sugerem que as MMMs produzidas, neste trabalho, têm potencial para uso em aplicações de separação de CO<sub>2</sub>.

Palavras-Chaves: Membranas de Matriz Mista, SSMMPs, Líquidos Iônicos, Separação CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

ZUCCHETTI FERRARI, Henrique. **Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as fillers in Mixed Matrix Membranes for separation of CO<sub>2</sub> from post-combustion gases**. Porto Alegre. 2023. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Mixed Matrix Membranes (MMMs) are designed to combine the properties of a polymeric matrix with a selective inorganic filler, enhancing mechanical and chemical properties as well as CO<sub>2</sub> separation. In this study, polysulfone, a polymer with good CO<sub>2</sub> selectivity, was combined with synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMPs), produced in a preliminary process to synthetic talc. The chemical structure of SSMMP presents a large number of hydroxyl groups, making it an attractive material for compatibility with polymers and the production of membranes with high selectivity to the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture. SSMMPs were also combined with ionic liquids (Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N e Im(nBu)I), known from the literature for the ability of increasing affinity with CO<sub>2</sub>. MMM were synthesized and characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). Permeability analyses were measured in triplicate, at a temperature of 25°C and pressure of 0.4MPa. The results demonstrate that after adding bare SSMMP and SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, the selectivity of the membranes increased at all concentrations used. Using SSMMP/Im(nBu)I, selectivity was reduced, while permeability was increased at all concentrations studied. The best result corresponds to the sample with 2% by mass of SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, whose selectivity was 71,9, a value 4 times higher than the pure polysulfone sample. The results suggest that the manufactured MMMs have potential for use in CO<sub>2</sub> separation applications.

Keywords: Mixed Matrix Membrane, SSMMPs, Ionic Liquids, CO<sub>2</sub> Separation.

## 1. INTRODUÇÃO

A redução das emissões de gases do efeito estufa pode mitigar efeitos negativos no meio ambiente causados pelo aumento da temperatura média global, como a perda de biodiversidade, mudança nos ecossistemas, aumento do nível do mar e diminuição da produtividade de alimentos. Entre as estratégias mais eficientes capazes de frear as emissões de gases poluidores, a captura e armazenamento de carbono (CCS) apresentou resultados promissores, sendo apta a separar o CO<sub>2</sub> produzido nos mais diversos setores da economia e, em seguida, armazenar em locais seguros como poços de petróleo abandonados e aquíferos salinos. É estimado um número total de 800 bacias sedimentares, localizadas em todos os continentes, como local geológico adequado para armazenamento de CO<sub>2</sub> (POWELL; QIAO, 2006; RAZA et al., 2019; WILBERFORCE et al., 2021).

Contudo, a taxa de implantação bem-sucedida da tecnologia CCS permanece muito mais lenta do que o esperado, a grande maioria dos projetos atuais estão no setor *upstream*, predominantemente usinas de processamento de gás natural. Uma interpretação para esse comportamento pode estar relacionada com a impulsão de projetos para operações de recuperação avançada de petróleo (EOR), onde o CO<sub>2</sub> é injetado com outros fins, não necessariamente o de armazenamento a longo prazo, mas para tornar a extração de óleo mais eficiente (MARTIN-ROBERTS et al., 2021; ROUSSANALY et al., 2021). Dessa forma, a difusão da tecnologia CCS para os demais setores da economia é de extrema importância.

O dióxido de carbono possui diferentes fontes de origem, sendo uma delas a pós-combustão, onde combustíveis fósseis e carvão são usados em fornos e caldeiras e, como resultado da queima, são obtidos os gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> que passam por um processo de separação. Entre as técnicas de separação, a absorção com aminas é a mais utilizada, entretanto, processos de separação por membranas também já foram estudados e possuem a vantagem de baixo consumo de energia e baixo custo

operacional. Em termos de mercado, a absorção com aminas ocupa 90% do mercado de separação do CO<sub>2</sub>, enquanto as membranas possuem apenas 10% de participação, sendo usadas principalmente para adoçamento de gás natural e purificação de biogás (DAI et al., 2016; KÁRÁSZOVÁ et al., 2020; WILBERFORCE et al., 2021).

Para que a tecnologia de membranas seja capaz de ocupar uma fatia do mercado maior, o desenvolvimento de materiais com alta permeabilidade e alta seletividade vem sendo extensamente estudado. Nos últimos anos, diferentes abordagens foram utilizadas, entre elas estão as membranas de matriz mista (MMMs), que atuam com o objetivo de cruzar o Limite Superior de Robeson (LU; KHAN; VANKELECOM, 2016; NOBLE, 2011).

As membranas de matriz mista são preparadas a partir da mistura de uma matriz polimérica com enchimentos inorgânicos, visando aumentar a seletividade e a permeabilidade, já que os enchimentos inorgânicos atuam como uma via de permeação para moléculas pequenas e, como barreira, para moléculas maiores. (GHASEMI ESTAHBANATI; OMIDKHAH; EBADI AMOOGHIN, 2017; LIU et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

Entre os enchimentos estudados nas MMMs, os que apresentam maior utilização são as zeólitas, sílicas e estruturas metalorgânicas (MOFs). Um enchimento raramente usado em MMMs é o talco e o talco sintético, embora em compósitos sejam materiais bem conhecidos, úteis na redução de custos de produção e melhoria nas propriedades físicas e químicas dos materiais. Mesmo com excelentes vantagens, os talcos naturais possuem algumas desvantagens, como baixa homogeneidade em tamanhos de partículas micrométricas. Consequentemente, os talcos sintéticos foram desenvolvidos para evitar problemas intrínsecos dos talcos naturais. Na formação do talco sintético, é necessária uma etapa preliminar para formar um precursor (CLAVERIE et al., 2018; DUMAS et al., 2015; YOUSFI et al., 2013).

Esse precursor é conhecido como partícula mineral sílico-metálica sintética (SSMMP), caracterizada por uma mistura com proporções adequadas de magnésio e silício e com quantidades significativas de grupos hidroxilas. É esperado que as SSMMPs sejam fortes candidatas para utilização na captura de CO<sub>2</sub>, majoritariamente por dois motivos. O primeiro tem relação com suas propriedades físico-químicas, os grupos polares presentes em sua molécula podem elevar a afinidade com o CO<sub>2</sub>. Em

membranas, pode resultar em valores de permeabilidade e seletividades maiores. Além disso, os grupos polares são capazes de criar interações mais fortes com materiais com os quais estão sendo misturados, através de ligações de hidrogênio. Na tecnologia de membranas de matriz mista, pode levar a uma melhor dispersão com a matriz polimérica, melhorando propriedades mecânicas. O segundo fator tem relação com o baixo custo energético de produção das SSMMPs, uma vez que são produzidas através de mistura sem aquecimento térmico. Ou seja, possuem uma baixa pegada ambiental durante a fabricação.

À vista do exposto, as SSMMPs foram utilizadas nesse trabalho para avaliar a melhora na permeabilidade e seletividade de um polímero comercialmente disponível para a separação do dióxido de carbono do gás de pós-combustão.

De acordo com levantamento realizado na literatura, nenhum outro trabalho foi desenvolvido combinando SSMMPs em MMMs, tornando este estudo inédito. Os materiais sintetizados foram caracterizados por MEV, EDS, Mapeamento, FTIR, TGA, DRX para auxiliar no entendimento dos resultados obtidos.

## 2. OBJETIVOS

Avaliar o efeito do emprego de SSMMP puro e modificado com líquidos iônicos  $\text{Im}(\text{nBu})\text{Tf}_2\text{N}$  e  $\text{Im}(\text{nBu})\text{I}$  como enchimentos em membranas poliméricas de polissulfona para separação da mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  através da análise experimental de permeabilidade e seletividade.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar as SSMMPs;
- Sintetizar as Membranas de Matriz Mista (MMMs) com diferentes quantidades de SSMMP, SSMMP/ $\text{Im}(\text{nBu})\text{Tf}_2\text{N}$  e SSMMP/ $\text{Im}(\text{nBu})\text{I}$ ;
- Caracterizar os materiais desenvolvidos em função de suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas;
- Determinar a eficiência de separação de  $\text{CO}_2$  por meio da permeabilidade para a mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e na pressão de 0,4 MPa;
- Determinar a seletividade ideal das membranas para a mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

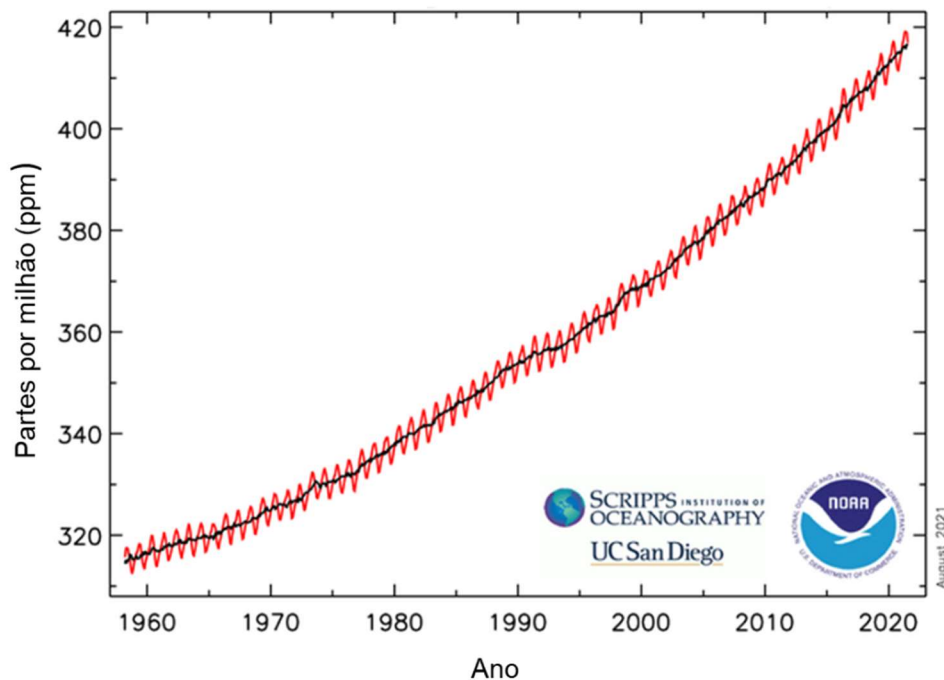
#### **3.1. Emissões de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) existe naturalmente em uma concentração relativamente pequena na atmosfera terrestre e sua baixa concentração desempenha um papel vital na manutenção da vida. O CO<sub>2</sub> é produzido e consumido naturalmente no ciclo do carbono. Contudo, como os humanos estão atualmente consumindo, em quantidades significativas, o carbono enterrado há muito tempo na forma de combustíveis fósseis e carvão, o excesso é liberado na atmosfera, perturbando a ordem natural. O rápido aumento no consumo de energia e a industrialização, fez com que o ciclo do carbono fosse alterado, levando a um impacto na mudança climática com o aquecimento global (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018; CHAWLA et al., 2020).

As mudanças climáticas têm sido um tema de muito debate nas últimas décadas, se tornando um grande desafio a ser enfrentado pelo mundo (DAUDA et al., 2021)(JIANG et al., 2021). Níveis elevados de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases de efeito estufa (GEE) são responsáveis pelo aquecimento global, sendo o dióxido de carbono responsável pela maior parte das emissões, juntamente com o metano (CH<sub>4</sub>) (BAINS; PSARRAS; WILCOX, 2017)(KIZILDENIZ et al., 2018). Estudos do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) indicam que, para limitar o aquecimento global a cerca de 1,5 a 2°C até o final do século 21, é necessário reduzir drasticamente as emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa (ABANADES et al., 2017).

De acordo com *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*, a média mensal de CO<sub>2</sub> na atmosfera, em agosto de 2022, foi de 417,19 ppm, valor superior que a média mensal em agosto de 2021, de 414,47 ppm. Tal crescimento anual na concentração de CO<sub>2</sub>, pode ser observado desde década de 1960, como ilustrado na Figura 3.1.

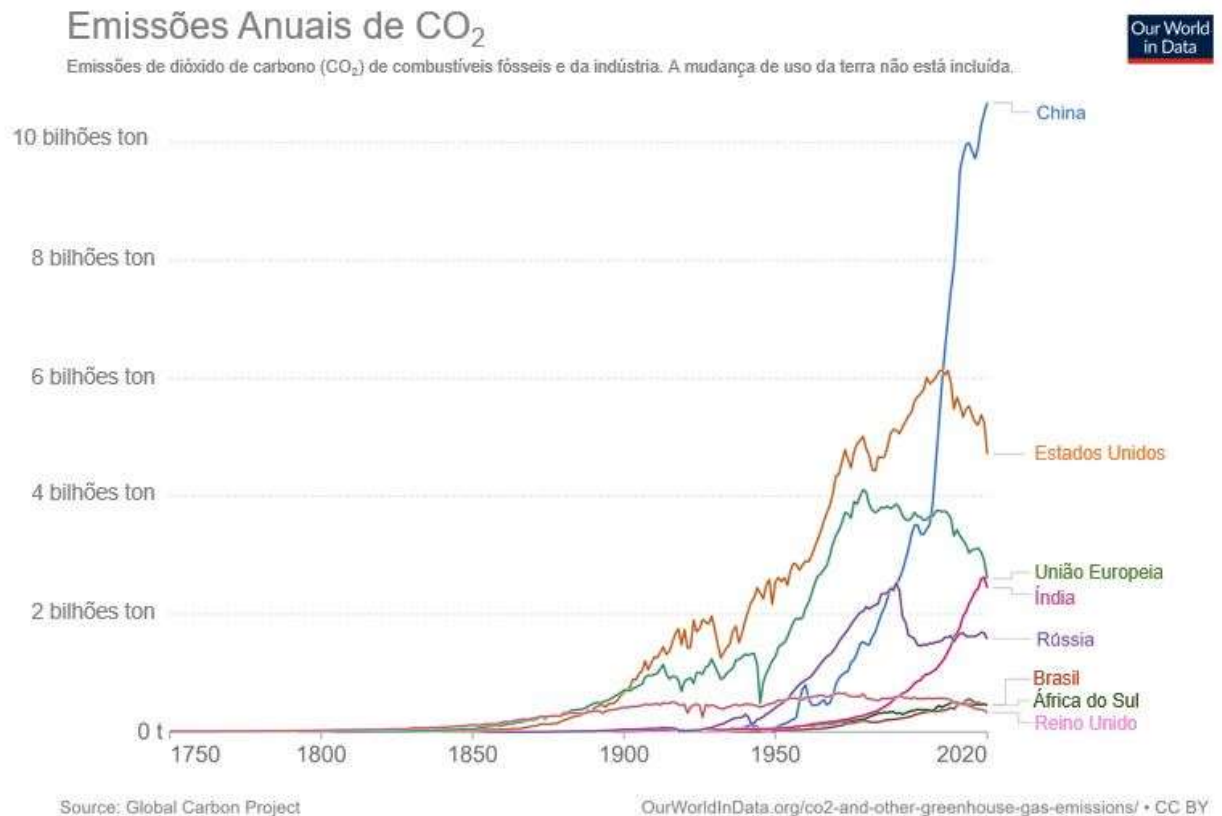
Figura 3.1. Concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera



Fonte: Adaptado de NOAA (2021)

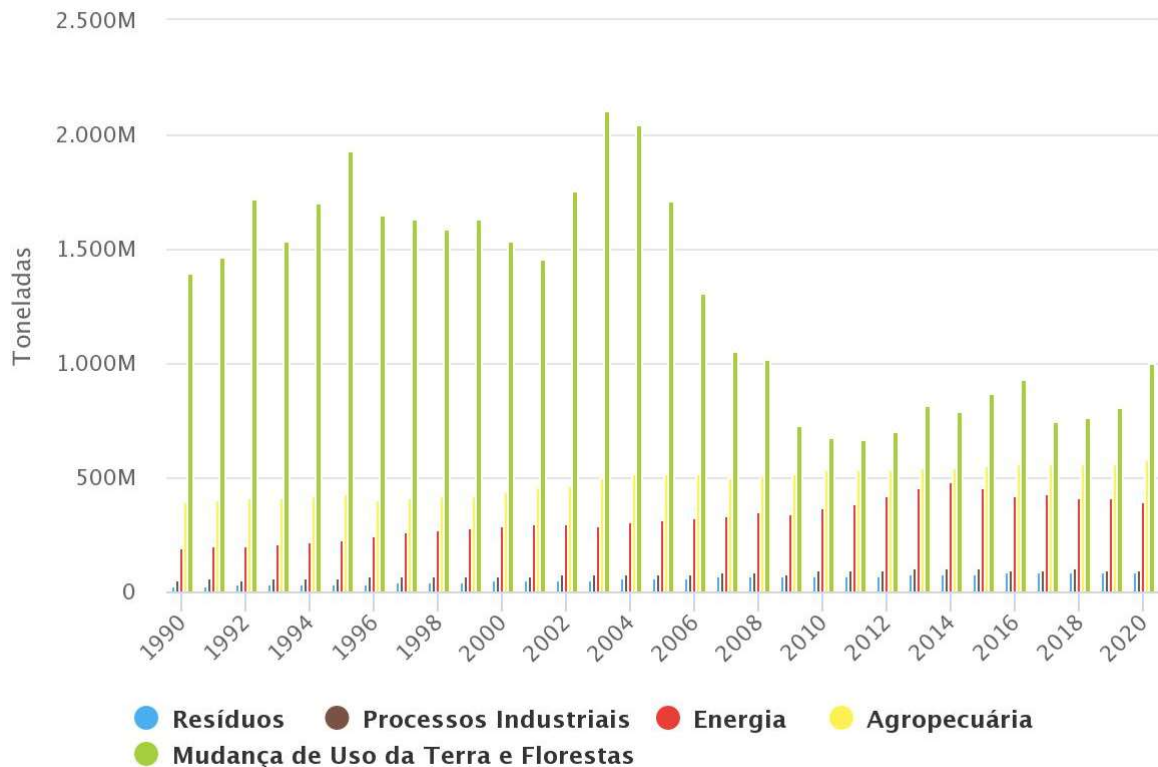
Smith et al. (2018) desenvolveram um estudo, implementando diversos modelos para avaliar as emissões de dióxido de carbono. Os resultados demonstram que as emissões de CO<sub>2</sub> atuais, seguem a tendência da previsão mais alarmante. Tal estudo reforça a importância da captura e separação de dióxido de carbono das diversas fontes emissoras.

As parcelas de emissões de dióxido de carbono de combustíveis fósseis e de indústrias, específicas para cada país, podem ser visualizadas na Figura 2. O aumento das emissões de CO<sub>2</sub> de combustíveis fósseis, mostram que a origem é predominantemente da China, Estados Unidos, União Europeia e Índia. A Rússia e o Brasil são os países que aparecem na sequência. Em 2020, o Brasil emitiu 467,38 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>.

Figura 3.2. Emissões Anuais de CO<sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de Ritchie, Roser (2020)

No Brasil, emissões de CO<sub>2</sub> são avaliadas pelo Observatório do Clima, que conta com uma plataforma chamada de Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG), que elabora estimativas anuais das emissões de gases de efeito estufa usando documentos analíticos sobre a evolução ao longo do tempo (SEEG, 2021). As emissões de CO<sub>2</sub> equivalente (toneladas) obtidas através da métrica do 5º relatório do IPCC, em diferentes fontes emissoras, podem ser visualizadas pela Figura 3.3.

Figura 3.3. Emissões de CO<sub>2</sub>e (t) em diferentes setores da economia brasileira

Fonte: SEEG (2021)

### 3.2. Tecnologias de Captura e Separação de CO<sub>2</sub>

As tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> tem sido tema de interesse de muitos pesquisadores, uma vez que a recuperação de CO<sub>2</sub> de grandes fontes de emissões é um desafio tecnológico e científico, especialmente, o desenvolvimento de processos capazes de atingir desempenhos consideráveis, com baixa penalidade energética (BRUNETTI et al., 2010; NORAHIM et al., 2018).

A captura e armazenamento de carbono (CCS) é atualmente considerada uma técnica viável em escala comercial, usando uma variedade de tecnologias. Sua implementação ocorreu, pela primeira vez, na década de 1920 para separar o CO<sub>2</sub> do metano extraído de reservatórios de gás natural. Somente mais tarde, em 1977, a CCS foi usada para reduzir as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> (AKEEB et al., 2022).

O dióxido de carbono capturado por essa técnica pode ser comprimido a aproximadamente 100 bar (ou mais) e transportado para armazenamento em formações geológicas estáveis capazes de armazená-lo por várias centenas ou milhares de anos, evitando sua subsequente emissão para a atmosfera, ou usando

como matéria-prima para processos industriais (BOOT-HANDFORD et al., 2014; GIBBINS; CHALMERS, 2008; WANG et al., 2017b).

Em geral, a captura de CO<sub>2</sub> pode ser classificada em três abordagens principais na indústria: i. Pré-combustão, ii. Pós-combustão, e iii. Oxi-combustão, como pode ser observado na Figura 3.4 (KENARSARI et al., 2013; NORAHIM et al., 2018; YANG et al., 2008).

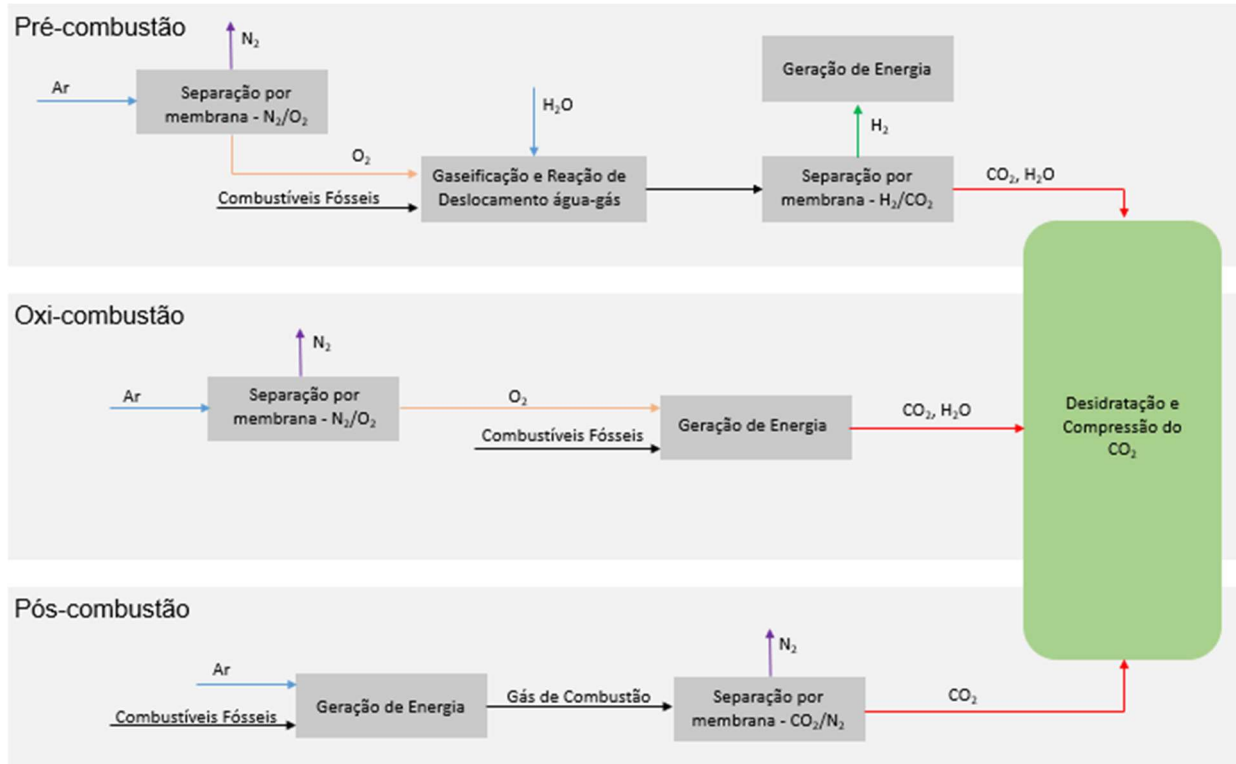
i. Os sistemas de pré-combustão processam combustível fóssil em reatores por meio de oxidação parcial, reforma a vapor ou reforma autotérmica de hidrocarbonetos. O produto da reação é uma mistura composta principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), conhecida como gás de síntese. Hidrogênio adicional, juntamente com CO<sub>2</sub>, são produzidos através da reação de CO com vapor em um reator de deslocamento. O H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> são separados por meio de um sistema de membrana e o H<sub>2</sub> segue como combustível limpo para turbinas para gerar energia e/ou calor. Esse sistema produz altas concentrações de CO<sub>2</sub> no reator de deslocamento, cerca de 15% a 60% em base seca. A separação de CO<sub>2</sub> pode ocorrer em pressões muito altas, até 80 bar, com altas temperaturas (300–700 °C) (BRUNETTI et al., 2010; KENARSARI et al., 2013; NORAHIM et al., 2018).

ii. Os sistemas de pós-combustão separam o CO<sub>2</sub> dos gases emitidos após a queima de combustíveis fósseis. A captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão é uma tecnologia que pode ser adaptada à maioria das usinas a carvão existentes, sendo a absorção, adsorção e membranas as tecnologias de captura do CO<sub>2</sub> mais importantes nesse sistema. A separação do CO<sub>2</sub> é realizada a uma temperatura relativamente baixa, de uma corrente gasosa à pressão atmosférica e com baixa concentração de CO<sub>2</sub> (cerca de 5–25% se o ar for usado durante a combustão). Essa abordagem é a mais desafiadora, uma vez que uma mistura diluída, de baixa pressão, quente e úmida de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> deve ser tratada (BRUNETTI et al., 2010; KENARSARI et al., 2013; NORAHIM et al., 2018).

iii. Os sistemas de oxi-combustão são baseados na queima de combustível fóssil em um gás rico em oxigênio, resultando em CO<sub>2</sub> e vapor, o que torna o processo de captura mais fácil visto que o CO<sub>2</sub> é recuperado após a condensação do vapor de água. A vantagem de alimentar uma mistura de gás enriquecido com oxigênio (95% de oxigênio) em vez de ar, é a obtenção de um fluxo de purga rico em CO<sub>2</sub> e água com teor de N<sub>2</sub> muito baixo. O sistema possui a desvantagem de requerer grandes unidades criogênicas de separação de ar para a produção de oxigênio, o que aumenta

os custos dessa tecnologia (BRUNETTI et al., 2010; KENARSARI et al., 2013; NORAHIM et al., 2018).

Figura 3.4 – Abordagens para Captura e Separação de CO<sub>2</sub>



Fonte: Adaptado de NORAHIM (2018)

Várias tecnologias estão disponíveis para a captura CO<sub>2</sub>. As principais incluem absorção física e química, adsorção, processos criogênicos e tecnologia de membranas (FERNÁNDEZ; GARCIA; SANZ-PÉREZ, 2020; MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).

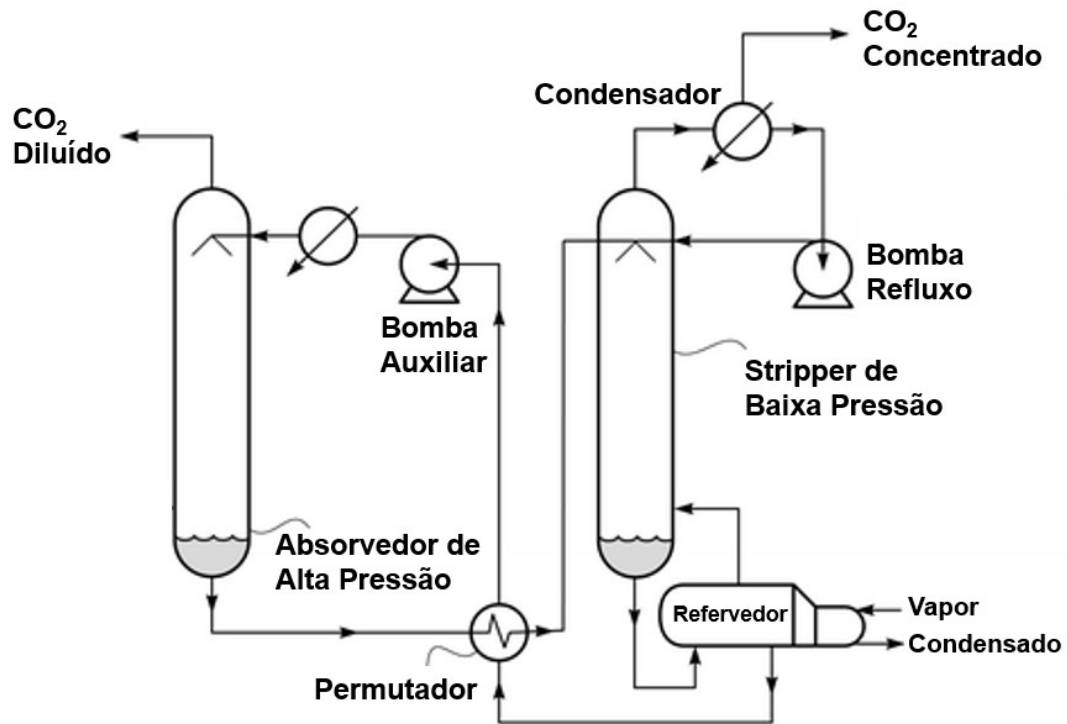
### 3.2.1. Processo de Absorção

Os processos de absorção química ou física são utilizados nas usinas de petróleo, gás natural e carvão, bem como nas indústrias químicas para separação de CO<sub>2</sub> (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).

Neste método, o absorvedor e o regenerador trabalham continuamente (Figura 3.5). A corrente de gás contendo CO<sub>2</sub> é introduzida na parte inferior do absorvedor. O absorvente é introduzido no topo da coluna, que leva ao contato contracorrente entre o gás e o solvente, ocorrendo uma absorção seletiva de CO<sub>2</sub>. Em seguida, o fluxo rico em CO<sub>2</sub> é alimentado no regenerador, onde ocorre a dessorção de CO<sub>2</sub> e o solvente

regenerado é reciclado para uso posterior. O CO<sub>2</sub> dessorvido é comprimido e enviado para armazenamento (LOCKWOOD, 2017; MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Figura 3.5 – Configuração típica do processo de absorção



Fonte: Adaptado de BAKER (2008)

Os solventes mais utilizados nos processos industriais são a dietanolamina (DEA), monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), metil dietanolamina (MDEA), hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH<sub>3</sub>), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e, entre todos esses solventes, MEA é considerado o mais eficaz para a absorção de CO<sub>2</sub> com eficácia de absorção mais de 90% (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).

### 3.2.2. Processo de Adsorção

A adsorção é considerada uma das opções tecnológicas mais promissoras para captura e armazenamento de carbono (CCS), envolvendo a separação de um componente gasoso utilizando um adsorvente sólido. Os processos de adsorção são

baseados em forças intermoleculares significativas entre gases e as superfícies de certos materiais sólidos (como por exemplo as peneiras moleculares e carvão ativado. Alta seletividade, alta área de superfície específica e alta capacidade de regeneração são os principais parâmetros de seleção do potencial adsorvente sólido (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).

A regeneração do adsorvente pode ocorrer pela aplicação de calor (adsorção por oscilação de temperatura, TSA) ou pela redução da pressão (adsorção por oscilação de pressão, PSA) (WANG et al., 2011).

A adsorção tem grande potencial devido ao consumo de energia relativamente baixo, equipamentos simples e baixa corrosividade. Os adsorventes desenvolvidos para a captura de CO<sub>2</sub> incluem carvão ativado, grafeno, zeólitas, polímeros porosos, nanotubos de carbono, materiais de estrutura orgânica metálica (MOF), materiais de sílica, metal alcalino e óxido de metal à base de carbonato (OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020).

### **3.2.3. Processo Criogênico**

Este processo envolve a compressão e resfriamento das misturas de gases em vários estágios para induzir mudanças de fase do CO<sub>2</sub> nos gases de combustão. No sistema de destilação criogênica, o CO<sub>2</sub> é separado com base nos pontos de orvalho e pontos de sublimação, em vez de pontos de ebulição como nos processos de destilação convencionais. A principal vantagem da captura criogênica de CO<sub>2</sub> é que nenhum absorvente químico é necessário e o processo pode operar à pressão atmosférica. Além disso, produz diretamente CO<sub>2</sub> líquido, necessário para o transporte econômico, como em navios e oleodutos. A principal desvantagem deste processo é o teor de umidade na alimentação da corrente de gás que deve ser minimizado para evitar o aumento insatisfatório da perda de pressão ou entupimento pelo gelo durante a operação (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).

O método de separação criogênico é amplamente utilizado comercialmente para a separação de CO<sub>2</sub> de fluxos com altas concentrações de CO<sub>2</sub> (normalmente mais de 50%). Normalmente não é usado para fluxos diluídos de CO<sub>2</sub>, como gás de combustão de caldeiras a carvão/gás natural, pois a quantidade de energia necessária para refrigeração não é econômica (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; MUKHTAR et al., 2020).



O presente estudo trabalhará especificamente com a tecnologia de separação e captura do CO<sub>2</sub> por membranas. À vista disso, essa área terá uma seção particular no referencial teórico.

### **3.3. Processo de Separação por Membranas**

A separação baseada em membrana oferece uma alternativa promissora para a separação de CO<sub>2</sub> comparada às demais técnicas de captura. Isso devido às suas inúmeras vantagens, como natureza ecológica, área de superfície elevada, design compacto, facilidade de manutenção e baixo custo de capital e operacional. A separação por membrana consome 90% menos energia do que a destilação (CHAWLA et al., 2020; CHENG et al., 2018).

Contudo, as membranas também apresentam algumas desvantagens, que podem ser resumidas em três aspectos: i) o molhamento da membrana, que acarreta em aumento da resistência à transferência de massa; ii) a estabilidade de operação por longos períodos, uma vez que podem estar sendo utilizadas com pressões e temperaturas elevadas; e iii) a presença de outros compostos na corrente gasosa que limitam a transferência de massa e alteram valores de permeabilidade e seletividade (LUIS; VAN GERVEN; VAN DER BRUGGEN, 2012).

A permeabilidade e seletividade (permseletividade) são os parâmetros da tecnologia de membrana mais importantes, pois determinam a economia dos processos de separação. A seletividade mais baixa requer operações mais complexas e de custo mais alto devido ao processamento em várias etapas, enquanto a permeabilidade se correlaciona com a produtividade da membrana e, portanto, determina a área ou o número de módulos de membrana necessários. Ambos os fatores afetam o investimento de capital no processo (DECHNIK et al., 2017).

Em geral, o transporte de gás através das membranas poliméricas segue o mecanismo de difusão da solução. Em tais membranas, as moléculas de gás primeiro se dissolvem na interface do lado da alimentação, e, então, se difundem através da membrana para o lado do permeado. A permeabilidade é o produto da solubilidade e difusividade do gás. Como resultado, o polímero com estrutura específica ou alta afinidade para moléculas de CO<sub>2</sub> pode fornecer alta permseletividade de CO<sub>2</sub> (WANG et al., 2017a).

A Tabela 3.1 e a Tabela 3.2 apresentam, respectivamente, os sistemas de separação por membranas produzidos comercialmente para o gás natural e para gases pós-combustão.

Tabela 3.1 – Principais fornecedores de sistemas de separação de gás natural por membrana

<b>Empresa</b>	<b>Componente de Separação</b>	<b>Módulo</b>	<b>Material da Membrana</b>
<b>Medal (Air Liquid)</b>	CO <sub>2</sub>	Hollow Fiber	Poli(imida)
<b>W.R. Grace</b>	CO <sub>2</sub>	Spiral-Wound	Acetato de Celulose
<b>Separex (UOP)</b>	CO <sub>2</sub>	Spiral-Wound	Acetato de Celulose
<b>Cynara (Natco)</b>	CO <sub>2</sub>	Hollow Fiber	Acetato de Celulose
<b>Permea (Air Products)</b>	Água	Hollow Fiber	Polissulfona

Fonte: Adaptado de BAKER (2008)

Tabela 3.2 – Módulos de membrana disponíveis comercialmente testados com gás de pós-combustão

<b>Empresa</b>	<b>Membrana</b>	<b>Permeabilidade (GPU)</b>	<b>Seletividade (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	<b>Polímero</b>
<b>Air Liquid</b>	Medal	-	50	Poli(imida)
<b>Air Products</b>	PRISM™	760	13	Polissulfona
<b>MTR</b>	Polaris™ gen 1	1000	50	Polietileno-Poliamida copol.
	Polaris™ gen 2	2000	49	Polietileno-Poliamida copol.
<b>Helmholtz-Zentrum</b>	PolyActive™	1480	55	Poli(óxido de etileno) – Poli(tereftalato de butileno)
<b>PermSelect</b>	PermSelect®	32,5	12	Polidimetilsiloxano

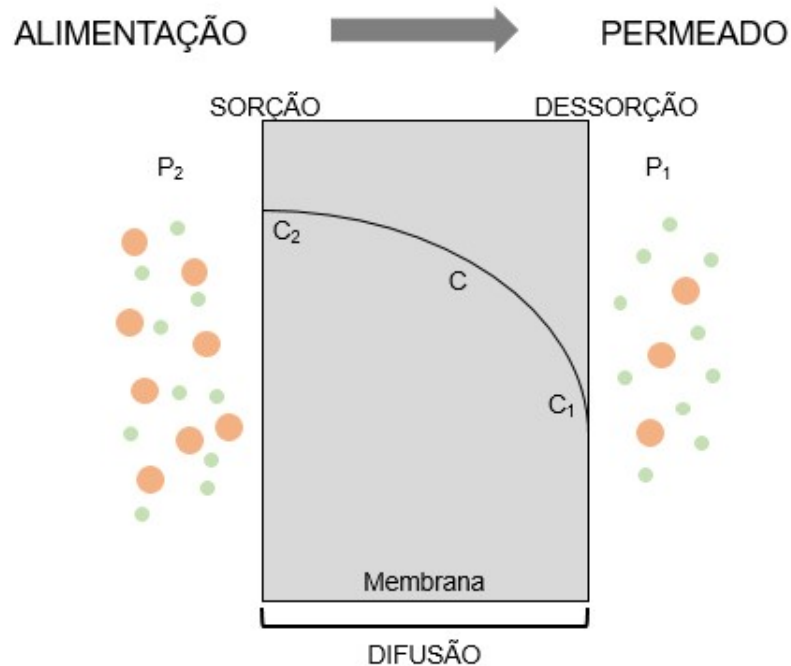
Fonte: Adaptado de KÁRÁSZOVÁ (2008)

A seguir são descritos a permeação de gás, as equações de transporte, materiais da membrana e as membranas de matriz mista (MMMs).

### 3.3.1. Equações de Transporte através da Membrana

A força motriz para permeação de gases é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (Figura 3.6) (HABERT, 2006).

Figura 3.6 – Transporte através da membrana



Fonte: Adaptado de HABERT (2006)

As etapas do transporte de gases ocorrem pela solubilização das moléculas do gás na matriz polimérica, pela difusão e posterior desorção no lado de menor pressão parcial. A Lei de Fick (Equação 3.1) é frequentemente utilizada para descrever a difusão através de uma matriz polimérica (HABERT, 2006).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

Onde  $J$  é o fluxo através da membrana e  $D$  representa o coeficiente de difusão do permeante na matriz polimérica.

No estado estacionário e com difusão em membrana de espessura  $l$ , a equação que representa a lei de Fick pode ser integrada para as seguintes condições de contorno:  $x = 0$   $C=C_1$  e  $x = l$   $C = C_2$ , como mostrado na Equação 3.2 (HABERT, 2006).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (3.2)$$

Admitindo uma relação linear entre a concentração no polímero e a pressão na fase vapor, tem-se a Equação 3.3 (HABERT, 2006).

$$C_i = S_i \times p_i \quad (3.3)$$

Onde S é o coeficiente de solubilidade do permeante na matriz polimérica.

Para polímeros não reativos, o transporte de moléculas de gás normalmente segue o mecanismo de difusão de solução, e o coeficiente de permeabilidade é geralmente dado pela Equação 3.4 (HAN; HO, 2021).

$$P_i = S_i \times D_i \quad (3.4)$$

Onde  $S_i$  e  $D_i$  são os coeficientes de solubilidade e difusividade das espécies no polímero, respectivamente.

A permeabilidade em estado estacionário de uma membrana polimérica a uma espécie gasosa é definida pela Equação 3.5 (HAN; HO, 2021).

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i} \quad (3.5)$$

Onde  $P_i/l$ ,  $J_i$  e  $\Delta p_i$  são, respectivamente, a permeabilidade, o fluxo e o diferencial de pressão parcial transmembrana das espécies  $i$ . A permeação reflete a resistência de transferência de massa através da membrana, que é normalmente relatada na Unidade de Permeação de Gás (GPU, 1 GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ). A condução intrínseca do polímero pode então ser calculada multiplicando a permeabilidade pela espessura da membrana ( $l$ ), que é definida como o coeficiente de permeabilidade ao gás ( $P_i$ ) com uma unidade de Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ) (HAN; HO, 2021).

A partir da Equação 3.5 e considerando como gás ideal o lado do permeado, o fluxo pode ser calculado conforme Equação 3.6 (SILVA, 2016).

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} = \frac{dn}{dt} \left( \frac{T_{CNTP} R}{P_{CNTP}} \right) \frac{1}{A} \quad (3.6)$$

Onde  $A$  é a área de permeação,  $R$  é a constante dos gases,  $T_{CNTP}$  e  $P_{CNTP}$  são os valores de temperatura e pressão nas condições normais de temperatura e pressão,  $dn/dt$  é a variação no número de mols do gás por tempo e  $dV/dt$  é a variação do volume permeado de gás por tempo.

Como é considerado comportamento ideal do gás, a variação do número de mols ( $dn/dt$ ) pode ser substituída pela Equação 3.7 (SILVA, 2016).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB}R} \quad (3.7)$$

Onde  $T_{AMB}$  é a temperatura ambiente e  $dp/dt$  é a variação da pressão com o tempo e  $V_s$  é volume do sistema, previamente conhecido.

Assim, ao substituir a Equação 3.6 e Equação 3.7 na Equação 3.5, surge a Equação 3.8 (SILVA, 2016).

$$\frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left( \frac{V_s}{A\Delta P} \right) \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{AMB}P_{CNTP}} \right) \quad (3.8)$$

A seletividade ideal de espécies  $i$  sobre espécies  $j$  é a proporção de suas permeabilidades de gás puro ou de gases mistos, conforme Equação 3.9 (HAN; HO, 2021).

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left( \frac{S_i}{S_j} \right) \left( \frac{D_i}{D_j} \right) \quad (3.9)$$

Onde  $S_i/S_j$  é a seletividade de solubilidade e  $D_i/D_j$  é a seletividade de difusividade. Portanto, a separação surge da diferença nas solubilidades ou difusividades do par de gases no polímero (HAN; HO, 2021).

### 3.3.2. Materiais das Membranas

Entre as membranas de separação de gás preparadas a partir de polímeros tradicionais, muitos estudos foram realizados com acetato de celulose (CA), polissulfona (PSF) e poliimidas (PI) (FAVVAS et al., 2017).

#### 3.3.2.1. Poli(imidas)

Membranas de poli(imida) foram propostas e avaliadas em vários processos, graças às suas excelentes resistências térmica, mecânica e química. Membranas de Poli(imidas) são boas candidatas para uso em materiais de separação de gás, pois possuem um desempenho seletivo significativamente melhor do que membranas

feitas de polímeros vítreos convencionais, como acetato de celulose e polisulfonas (BOS et al., 1998; FAVVAS et al., 2017).

As membranas de PI têm excelentes propriedades intrínsecas de separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e possuem propriedades mecânicas robustas para suportar alimentações de gás natural em alta pressão. O uso das membranas de PI alcança sucesso nessa separação, juntamente com a mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Apesar de suas propriedades atrativas, a suscetibilidade à plastificação também causa declínios de desempenho para PI, o que afeta negativamente a economia do processo e a confiabilidade (FAVVAS et al., 2017; WIND; PAUL; KOROS, 2004).

Harasimowicz et al (2007) utilizaram membranas de PI para a purificação de biogás. O enriquecimento de  $\text{CH}_4$  ocorreu a partir das concentrações iniciais de 55–85% chegando a concentrações de 91–94,4%, além de garantir a redução das concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  e vapor d'água (HARASIMOWICZ et al., 2007).

As Poli(imidas) são a classe de polímeros com maior volume de pesquisas. Outro alvo de pesquisa considerável é a poli(imida) comercial, Matrimid 5218. As PI que incorporam grupos -6FDA apresentam valores de permeabilidade ao dióxido de carbono extremamente altos (BRUNETTI et al., 2010; FAVVAS et al., 2017).

#### 3.3.2.2. Acetato de Celulose

O acetato de celulose (CA) é um importante éster de celulose, obtido pela reação da celulose com anidrido acético e ácido acético na presença de ácido sulfúrico (FISCHER et al., 2008). As membranas de acetato de celulose são amplamente relatadas para separação de  $\text{CO}_2$  do  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  por causa de suas propriedades, incluindo maior desempenho de separação de  $\text{CO}_2$  tendo, por exemplo, seletividade para o par  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 30 e para  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de 25,5 (HAO; WANG, 1998)(SANAEEPUR; KARGARI, 2015).

O  $\text{CO}_2$  pode ser removido efetivamente de misturas com  $\text{CH}_4$  e de outros hidrocarbonetos superiores por permeação através de membranas de acetato de celulose (CA). Essa técnica tem amplo campo de utilização para aprimoramento de gás natural e em escala menor para purificação de biogás (HOUDE et al., 1996).

As principais vantagens da membrana CA são sua fonte facilmente disponível, baixo custo, método de síntese simples, boas propriedades mecânicas, reprodutibilidade e escalabilidade. No entanto, as membranas de acetato de celulose

têm limitações, sofrendo restrição de desempenho, inchaço, incrustação e instabilidade da estrutura em alta temperatura (GHASEMINEZHAD; BARIKANI; SALEHIRAD, 2019; MUBASHIR et al., 2018).

O desempenho do CA pode ser melhorado misturando com aditivos apropriados para atender a novos requisitos e propriedades (ARTHANAREESWARAN et al., 2004). Várias tentativas foram feitas para aumentar o desempenho da membrana em separações de gases usando membranas de matriz mista (MMMs) (AHMAD et al., 2014).

### 3.3.2.3. Polissulfona (PSF)

A polissulfona é um termoplástico de engenharia com aplicações importantes, inclusive como material para membrana de separação de gases. A temperatura de transição vítrea desse polímero normalmente é de 180 – 185°C. A polissulfona apresenta relaxamentos secundários resultantes de movimentos da estrutura do polímero. Acredita-se que tais movimentos sejam responsáveis pela excelente tenacidade mecânica e podem ser importantes no transporte de penetrantes de baixo peso molecular através da membrana (ERB; PAUL, 1981).

Uma unidade básica de polissulfona consiste em um grupo sulfônico, um grupo éter, um ou mais grupos aril e outros grupos funcionais. A polissulfona aromática tem muitas propriedades importantes, como a estabilidade oxidativa e térmica. Ela apresenta resistência significativa a ambientes ácidos ou básicos em uma faixa significativa de concentrações e temperaturas e apresentam transparência óptica (SERBANESCU; VOICU; THAKUR, 2020).

A membrana de PSF é uma membrana que possui boa resistência termomecânica, permeabilidade e seletividade. Sua alta resistência à plastificação a pressões acima de 30 bar a torna adequada para o desenvolvimento de membranas. No entanto, existem algumas limitações em sua aplicação, como dificuldade de síntese e alto custo do processo, por isso mais pesquisas estão voltadas para a combinação de membranas poliméricas ou revestimento de superfície com enchimentos inorgânicos (KALANTARI et al., 2018; RAFIQ et al., 2012).

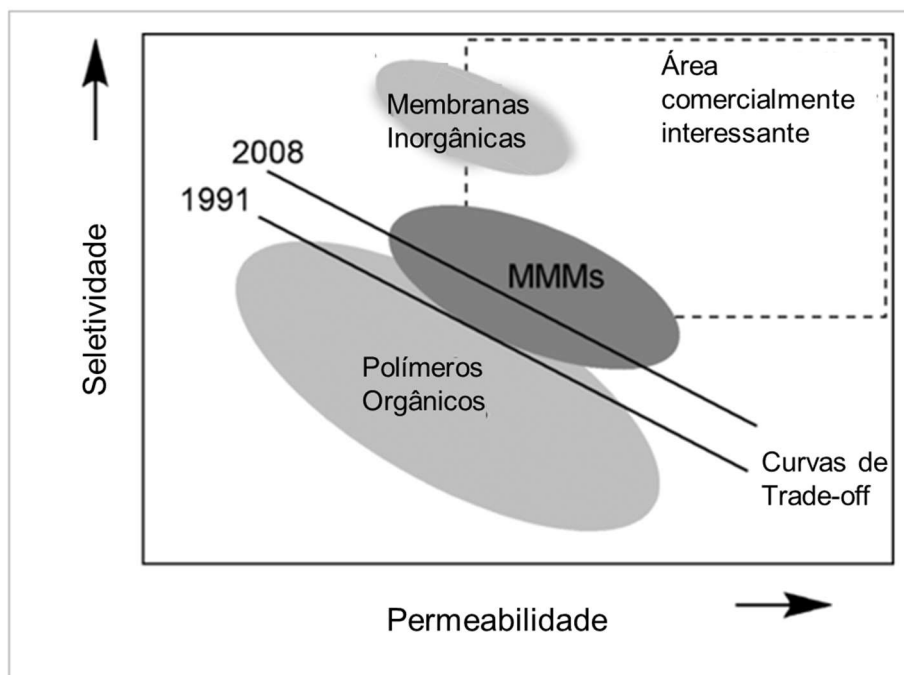
A membrana PSF é uma membrana bem conhecida, usada comercialmente em indústrias. O CO<sub>2</sub> é preferencialmente adsorvido na matriz de polissulfona em comparação ao N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, principalmente devido à semelhança de sua estrutura com

o grupo sulfonila e sua maior temperatura crítica (MOHAMAD; FONG; SHARIFF, 2016).

### 3.3.3. Membranas de Matriz Mista (MMMs)

Embora as membranas poliméricas tenham sido usadas na indústria para separação de gases desde a década de 1980, elas enfrentam desafios. A rota mais importante para expandir o uso da tecnologia de membranas é o desenvolvimento de materiais com melhor seletividade, permeabilidade, estabilidade contra o envelhecimento físico e à plastificação de CO<sub>2</sub> (ADEWOLE et al., 2013; BAKER; LOKHANDWALA, 2008; DECHNIK et al., 2017; ROBESON, 2008). O conhecido gráfico de Robeson (log de permeabilidade versus log de seletividade), afirma que, conforme aumenta a permeabilidade, a seletividade das membranas diminui (Figura 3.7), o gráfico é conhecido como Limite Superior de Robeson (ROBESON, 2008).

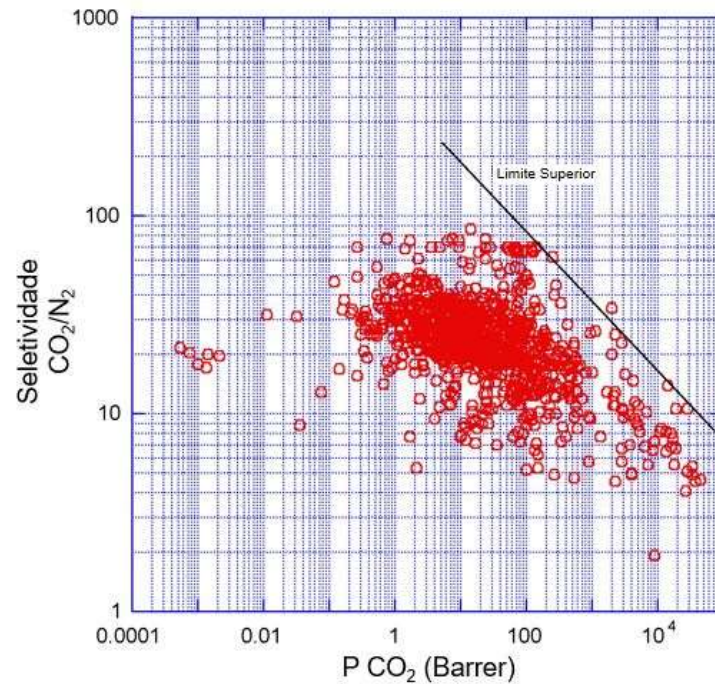
Figura 3.7 – Limite Superior de Robeson



Fonte: Adaptado de DECHNIK et al (2017)

Para a mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, tema de estudo desse trabalho, a curva de *trade-off* do limite superior de Robeson é apresentada na Figura 3.8.



Figura 3.8 – Limite Superior de Robeson CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de ROBESON (2008)

Na Figura 3.8 é possível visualizar que apenas o limite de 2008 está disponível, uma vez que não existem dados suficientes para formar a correlação do ano de 1991. Isso pode ser um indicador do crescimento de estudos voltados para a separação da mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, nos últimos anos. É possível visualizar também que apenas um número reduzido de membranas conseguiu superar a fronteira tecnológica, o que aponta uma necessidade de novos materiais e técnicas para adaptar as membranas às exigências do mercado.

A membrana de matriz mista é um candidato promissor com potencial significativo para superar a compensação de limite superior de Robeson em relação às membranas poliméricas (DECHNIK et al., 2017). Membranas de matriz mista (MMMs) foram propostas por meio da dispersão de materiais orgânicos/inorgânicos como enchimentos em materiais poliméricos usados como matrizes, com objetivo de combinar sinergicamente a boa processabilidade dos polímeros e o excelente desempenho de separação dos enchimentos. A interação polímero - enchimento inorgânico evita a aglomeração de partículas, bloqueio de poro, formação de vazios e rigidificação de polímero na fabricação de MMMs, além de melhorar o desempenho de separação de gás (CHENG et al., 2018; NIK; CHEN; KALIAGUINE, 2012; VINOBA et al., 2017).

A seleção do polímero como fase em MMMs para conseguir a separação do CO<sub>2</sub> deve respeitar alguns requisitos: o polímero deve ter não apenas alta permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, mas também alta seletividade. Para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, o diâmetro cinético da molécula de CO<sub>2</sub> é menor que o da molécula de N<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>, sendo necessário que a seletividade do polímero seja maior do que um (WANG et al., 2017a).

Alguns aspectos das MMMs não se encontram totalmente desenvolvidos e devem ser explorados mais detalhadamente, como, por exemplo, o estudo de técnicas mais eficientes para melhorar a compatibilidade da matriz com o enchimento, o desenvolvimento de membranas de matriz mista com alto desempenho industrial combinados com testes em escala piloto e instalação em uma planta industrial. Além disso, a produção das MMMs com alta permseletividade em escala industrial também é um desafio (WANG et al., 2017a).

#### 3.3.3.1. Seleção do Enchimento

Para alcançar eficiente separação do CO<sub>2</sub> utilizando as MMMs, o enchimento necessita de alta seletividade e boa capacidade de difusão do CO<sub>2</sub>. Além disso, o enchimento selecionado deve ter boa compatibilidade com a matriz polimérica. A incorporação de cargas adequadas, com uma pequena fração, na matriz do polímero pode aumentar significativamente a eficiência geral de separação e pode resultar em desempenho superior de seletividade de gás nas MMMs (VINOBA et al., 2017; WANG et al., 2017a).

Enchimentos de zeólita tais como ZSM-5, 3A, 4A, 5A e Na-X; enchimento do tipo sílica, tais como MCM-41, SBA-15 e SiO<sub>2</sub>; enchimentos de carbono como CMS, CNTs e grafeno, e estruturas orgânicas de metal (MOFs) como UiO-66, ZIF, MIL e MOFs baseados em cobre foram investigados para a fabricação de MMMs (CHAWLA et al., 2020; VINOBA et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

Um enchimento menos estudado para membranas de matriz mista são os talcos naturais, talcos sintéticos ou partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (precursores dos talcos sintético). Apenas um artigo foi encontrado na literatura, Kalantari et al. (2018) utilizaram a argila como carga na polissulfona para separação do CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub>. Os resultados obtidos mostram que, conforme o conteúdo de argila

na membrana de PSF é aumentado, a permeabilidade ao gás é aumentada, enquanto a seletividade é ligeiramente diminuída para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Já para as partículas minerais sílico-metálica sintéticas, nenhum estudo para separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas como de pós-combustão, pré-combustão, gás natural, biogás, entre outros, por meio de membranas, foi encontrado. Evidenciando um grande campo de exploração e estudo, caso os resultados de seletividade e permeabilidade se mostrem eficientes.

Uma ampla variedade de MMMs está publicada na literatura. A Tabela 3.3 apresenta a permeabilidade e a seletividade de alguns materiais já sintetizados, com diferentes polímeros e enchimentos.

Tabela 3.3 - Performance de diferentes Membranas de Matriz Mista relatadas na literatura

MMMs	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		Condições	Ref
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		
10 wt% ZIF-301/6FDA-DAM	700	34,4	-	20,4	-	5 bar; 25°C	(WANG et al., 2021)
ZIF-8/6FDA-durene	1426	49,71	-	28,7	-	3,5bar;30°C	(JUSOH et al., 2017)
MOF UiO-66/6FDA-DAM	1912	62,07	-	30,8	-	3 bar; 35°C	(AHMAD et al., 2018)
NH <sub>2</sub> -MIL-53 (Al)/6FDA-DAM	47,1	0,6	-	78,5	-	10bar; 35°C	(TIEN-BINH et al., 2015)
6 wt% ZSM-5/Matrimid	-	-	-	15,6	-	2 bar; 35°C	(DOROSTI; OMIDKHAH; ABEDINI, 2015)
15 wt% MCM-41/PEBAX	690	34,5	13,3	20	52	1 bar; 25°C	(WU et al., 2014)
20 wt% MCM-41/PEBAX	752	39,6	14,5	19	52	1 bar; 25°C	(WU et al., 2014)
30 wt% 4A/PSF	4,65	0,15	-	31	-	5 bar; RT	(PAKIZEH; HOKMABADI, 2017)
20 wt% NA-Y/CA	4,87	-	-	-	25	4 bar; 25°C	(SANAEEPUR; KARGARI, 2015)
MCM-41/PES	2,69	0,09	0,09	28,6	28,5	8 bar; 25°C	(LAGHAEI et al., 2016)
0,4 wt% Gamma-Cyclodextrin MOF/CA	17	0,44	-	38,49	-	5 bar; 25°C	(MEHMOOD et al., 2021)
g-α-cyclodextrin-300/PI	373	22,25	31,58	16,79	11,83	10atm;35°C	(ASKARI et al., 2012)

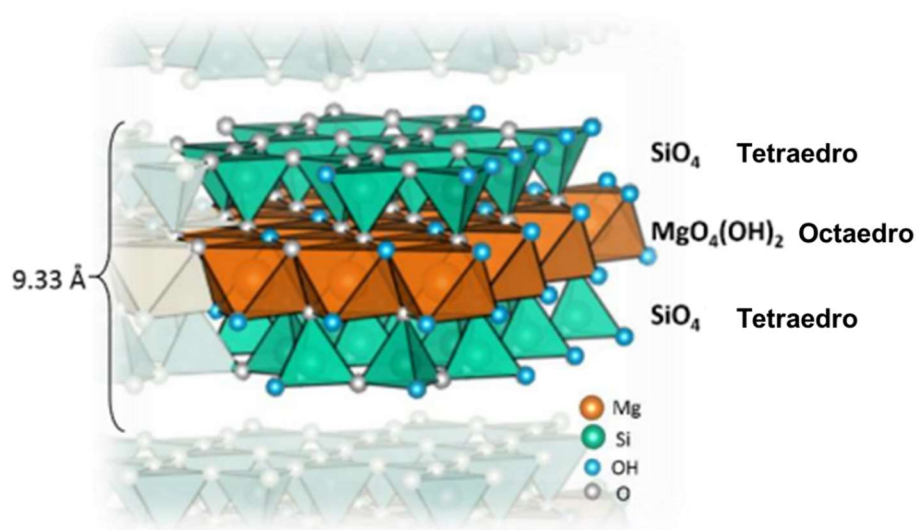
### 3.4. Partículas Minerais Sílico-metálicas Sintéticas (SSMMPs)

Para introduzir as partículas minerais sílico-metálicas sintéticas, é necessário apresentar, inicialmente, o talco. O talco é um mineral de silicato de magnésio, com a fórmula ideal  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , encontrado amplamente em reservas, sendo utilizado em indústrias como agente de enchimento, revestimento ou pó em tintas, lubrificantes, indústrias de plásticos, cosméticos, produtos farmacêuticos e cerâmicas (CHABROL et al., 2010; XIE et al., 2021).

O talco apresenta uma estrutura lamelar, composta por folhas elementares sobrepostas e empilhadas umas sobre as outras (Figura 3.9). Cada uma delas é constituída por uma camada octaédrica de magnésio-oxigênio/hidroxil prensado entre duas camadas tetraédricas de silício-oxigênio. Nessas folhas, os átomos são ligados por ligações covalentes, enquanto as folhas são unidas apenas por interações fracas de van der Waals e, portanto, o talco é facilmente submetido à clivagem para formar partículas lamelares (CHABROL et al., 2010; CLAVERIE et al., 2018; DUMAS et al., 2013b, 2015).

O talco é usado em compósitos para reduzir custos de produção, melhorar propriedades físicas e químicas e para fornecer novas funcionalidades (CLAVERIE et al., 2018; DUMAS et al., 2013a, 2013b, 2015). Tais características são face a face comparadas com as características ideais para as cargas das membranas de matriz mista.

Figura 3.9 – Estrutura Cristalina do Talco



Fonte: Adaptado de CLAVERIE (2018)

Materiais poliméricos são preenchidos com compostos inorgânicos naturais ou sintéticos para melhorar suas propriedades ou simplesmente para reduzir custos. A quantidade de nanopartículas utilizadas é, em geral, inferior a 5% em peso. Entre todos os potenciais enchimentos de nanocompósitos, aqueles baseados em argila e silicatos em camadas foram os mais amplamente investigados, provavelmente porque as argilas são materiais facilmente disponíveis (DIAS et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2018; YOUSFI et al., 2013).

Contudo, o talco natural apresenta algumas desvantagens. O talco consiste em uma mistura de diferentes minérios, levando a heterogeneidade da estrutura química. Além disso, as aplicações industriais geralmente requerem partículas pequenas e homogêneas. Isso não pode ser alcançado por trituração do talco natural, uma vez que a estrutura cristalina se torna amorfizada (BLANCHARD et al., 2018; DUMAS et al., 2013a).

Em função do exposto, talcos sintéticos começaram a ser produzidos. No final da década de 1980, Decarreau et al. (1989) usaram tratamento hidrotérmico de baixa temperatura e pressão autógena (80-240°C) para obter estevensita, cerólita e talco. O material era um gel com uma razão Mg/Si idêntica à do talco (DUMAS et al., 2015; YOUSFI et al., 2013).

A vantagem dos minerais sintéticos sobre o natural deve-se à possibilidade de se obter amostras com composição química bem definida, alta pureza, homogeneidade e porosidade controlada (CHABROL et al., 2010).

De acordo com Dumas et al (2013) a preparação do talco sintético ocorre em duas etapas:

- i. Preparação do precursor do talco à temperatura ambiente, obtida pela coprecipitação de metassilicato de sódio e acetato de magnésio, com proporção adequada de Mg/Si. Na literatura, esse material é denominado como Partículas Mineraiis Sílico-metálicas Sintéticas (SSMMPs);

- ii. Tratamento hidrotérmico com as seguintes condições de referência: um precursor do talco de pH de 8,8, acetato de sódio (NaAc) a uma concentração de 4 M, uma temperatura de 300°C, uma pressão de 85 bar e um tratamento hidrotérmico de 6 h.

A partir do método de preparação descrito, é possível notar a simplicidade de produção das SSMMPs, bem como o reduzido gasto energético. Contudo, para a

produção do talco sintético, na segunda etapa, o gasto energético é elevado, em função da alta temperatura e da alta pressão requerida.

Além disso, em termos de estrutura química, como resultado da não realização do processo hidrotérmico, os SSMMPs não possuem formação de estrutura lamelar pelo empilhamento de folhas octaédricas e tetraédricas. Sendo assim, as partículas de SSMMP apresentam uma estrutura amorfa, composta por alguns octaedros de Mg ligados a tetraedros de Si distribuídos na parte inferior e superior (DUMAS et al., 2013a, 2013b, 2015; RODRIGUES et al., 2022).

SSMMPs também podem ser modificados com líquidos iônicos, Dumas et al (2013c) desenvolveu uma síntese para substituir os grupos funcionais das SSMMPs pelos grupos funcionais característicos de LIs (WO2013093339). Essa abordagem pode contribuir na aplicação desse material na captura seletiva do CO<sub>2</sub>, inclusive em membranas de matriz mista.

A próxima seção tratará de forma mais aprofundada sobre as características e vantagens da utilização de líquidos iônicos para a captura e separação do dióxido de carbono.

### 3.5. Líquidos Iônicos

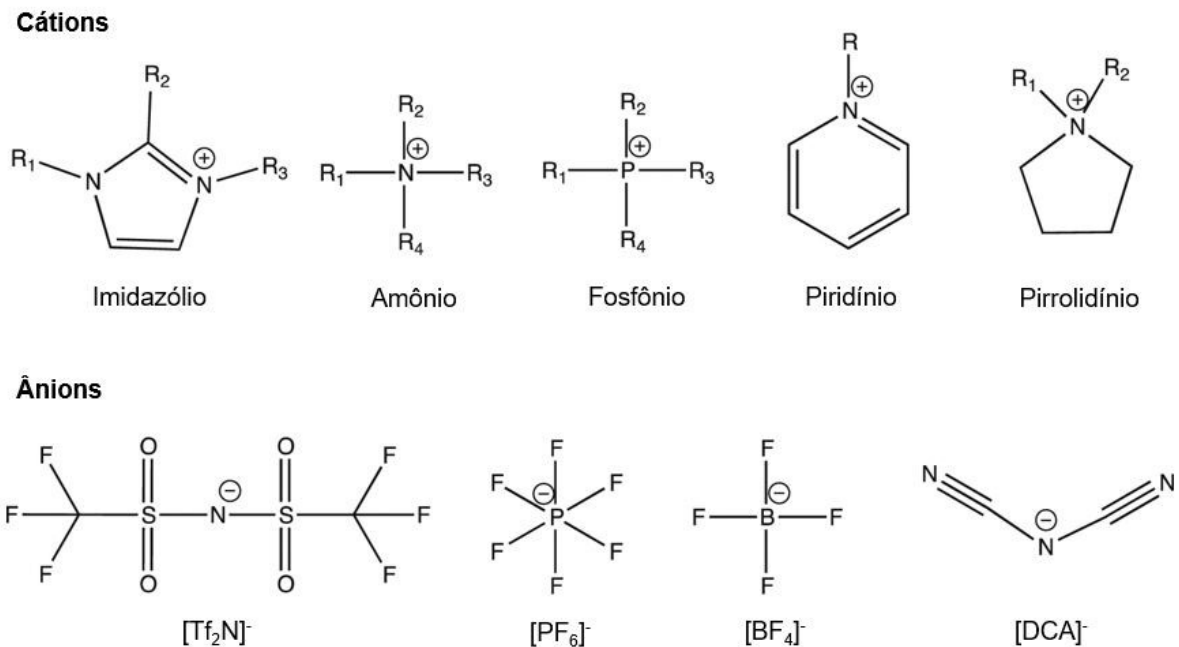
Os Líquidos Iônicos (LIs) são sais de baixo ponto de fusão e úteis em uma ampla variedade de aplicações devido a sua característica de não volatilidade. Além disso, existem inúmeras combinações de cátions e ânions para a produção de LIs (Figura 3.10). Essa flexibilidade pode ser usada para ajustar propriedades químicas e físicas, sendo importante para projetar um absorvente líquido com eficiência energética na captura do CO<sub>2</sub> (BRENNECKE; GURKAN, 2010; KARADAS; ATILHAN; APARICIO, 2010).

Acredita-se que o ânion desempenhe um papel fundamental na dissolução do CO<sub>2</sub>, enquanto o cátion possui um papel secundário (RAMDIN; DE LOOS; VLUGT, 2012). Em relação aos cátions dos LIs, os baseados em imidazólio têm sido amplamente estudados, não apenas na absorção de CO<sub>2</sub>, mas também na investigação da origem da interação entre os grupos de CO<sub>2</sub> e imidazólio. O próton mais ácido do grupo imidazólio localizado no átomo C2 é o provável responsável por essa interação (KARADAS; ATILHAN; APARICIO, 2010). Contudo, a natureza do ânion parece ter uma influência mais forte na solubilidade do gás do que a do cátion.

Os líquidos iônicos que possuem ânion  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  apresentam maior solubilidade de  $\text{CO}_2$  (HASIB-UR-RAHMAN; SIAJ; LARACHI, 2010).

A solubilidade dos gases em  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  a 298 K diminui na seguinte ordem:  $\text{SO}_2 > \text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4 > \text{O}_2 > \text{N}_2$ . Tendências semelhantes de solubilidade de gás foram observadas nos LIs  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  e  $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Em geral, as solubilidades de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  são muito mais baixas em comparação com o  $\text{CO}_2$ , levando a uma alta seletividade de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  ou  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (RAMDIN; DE LOOS; VLUGT, 2012).

Figura 3.10 – Estruturas dos cátions e ânions comumente utilizados para captura do  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Adaptado de DAI et al (2016)

Os LIs convencionais capturam o  $\text{CO}_2$  por meio de um mecanismo de absorção física. Como a maioria dos LIs interagem com o  $\text{CO}_2$  devido ao seu momento quádruplo e forças de dispersão (no caso da fisissorção), com a interação sendo desenvolvida entre o  $\text{CO}_2$  e o ânion do LI através de uma interação ácido-base de Lewis fraca, o processo de regeneração pode ser alcançado com pouco calor (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018; KARADAS; ATILHAN; APARICIO, 2010).

Os LIs apresentam propriedades atraentes como sua alta estabilidade térmica e capacidade de dissolver compostos com várias polaridades. Do ponto de vista ambiental, os LIs são não inflamáveis, não voláteis e recicláveis, o que os torna ecologicamente corretos, em comparação com outros produtos químicos, como as

aminas. Entretanto, os LIs possuem a desvantagem de possuírem alta viscosidade, além de complexos processos de síntese e purificação e elevado custo. A alta viscosidade os torna menos adequados para a captura industrial de CO<sub>2</sub>, uma vez que a taxa na qual o CO<sub>2</sub> é absorvido pelos LIs é muito mais lenta. Solventes com viscosidade mais baixa tendem a ser mais favoráveis para esse propósito de separação, pois os custos de bombeamento são menores e as taxas de transferência de massa são normalmente maiores (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018).

Para contornar os problemas descritos, a imobilização de LIs em suportes sólidos ou membranas pode solucionar as adversidades e atender às exigências do ponto de vista da indústria química (GAO et al., 2018).

Nos últimos anos, diferentes tipos de processos de separação por membrana contendo LIs foram estudados, incluindo membranas de líquido iônico suportado (SILMs), membranas de polímero composto de LIs (ILPMs), membranas de matriz mista de líquidos iônicos (ILMMMs), membranas de poli (líquido iônico) (PILMs), membranas de gel de líquido iônico (ILGMs) e contatores de membrana de líquido iônico (ILMCs) (BAN et al., 2015; HAO et al., 2013; YAN et al., 2019).

### **3.5.1. Membranas de Matriz Mista de Líquidos Iônicos (ILMMMs)**

Em ILMMMs, LIs são usados para aumentar a capacidade de absorção e se combinam com matrizes de polímero para melhorar ainda mais o desempenho de separação de membranas devido ao efeito sinérgico (YAN et al., 2019). Geralmente, a síntese de ILMMMs envolve várias etapas adicionais em comparação com a síntese de membranas poliméricas puras (ZIA UL MUSTAFA et al., 2019).

Hao et al (2013) sintetizaram uma ILMMM cuja constituição é PEBAX/[bmim][Tf<sub>2</sub>N]/ZIF-8, as condições do teste de permeação foram na temperatura de 298K e 1 bar. Os resultados do desempenho da membrana foram excelentes. Para o par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a seletividade foi de 83,9. Já para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a seletividade foi de 34,8.

Outro estudo desenvolvido por Ban et al (2015) avaliou as ILMMMs, nas condições de ensaio de 303K e 6 bar de pressão. A membrana composta de PSF/[bmim][Tf<sub>2</sub>N]/ZIF-8 apresentou seletividade para o par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 130, com permeabilidade para o CO<sub>2</sub> de 279 barrer.



#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

O artigo intitulado “A new class of fillers in mixed matrix membranes: use of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as a highly selective component for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, submetido à revista *International Journal of Greenhouse Gas Control*, descreve os procedimentos experimentais e os resultados deste trabalho (Anexo 1). SSMMP pura e imobilizada com os líquidos iônicos Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N e Im(nBu)I foram adicionadas na matriz polimérica de polissulfona em diferentes concentrações: 0,5%, 1%, 2% e 3% em massa. Todos os materiais produzidos foram caracterizados e as técnicas utilizadas compreendem MEV, EDS, Mapeamento, AFM, TGA, DSC, DRX, FTIR, RMN, BET. As membranas produzidas foram testadas no sistema de permeação apresentado no Anexo 2. Os resultados indicam boa capacidade de separação da mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, especialmente quando utilizada SSMMP pura e SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, uma vez que resultaram em aumento significativo na seletividade. O presente estudo permitiu avaliar uma nova variedade de enchimentos em membranas de matriz mista, visto que esse trabalho foi o precursor ao se tratar da utilização de SSMMPs em membranas.

## **A new class of fillers in mixed matrix membranes: use of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as a highly selective component for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation**

Henrique Z. Ferrari<sup>a</sup>, Daniela M. Rodrigues<sup>a</sup>, Franciele L. Bernard<sup>b</sup>, Leonardo M. dos Santos<sup>b</sup>, Christophe Le Roux<sup>c</sup>, Pierre Micoud<sup>c</sup>, François Martin<sup>c</sup>, Sandra Einloft<sup>a,b</sup>

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

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

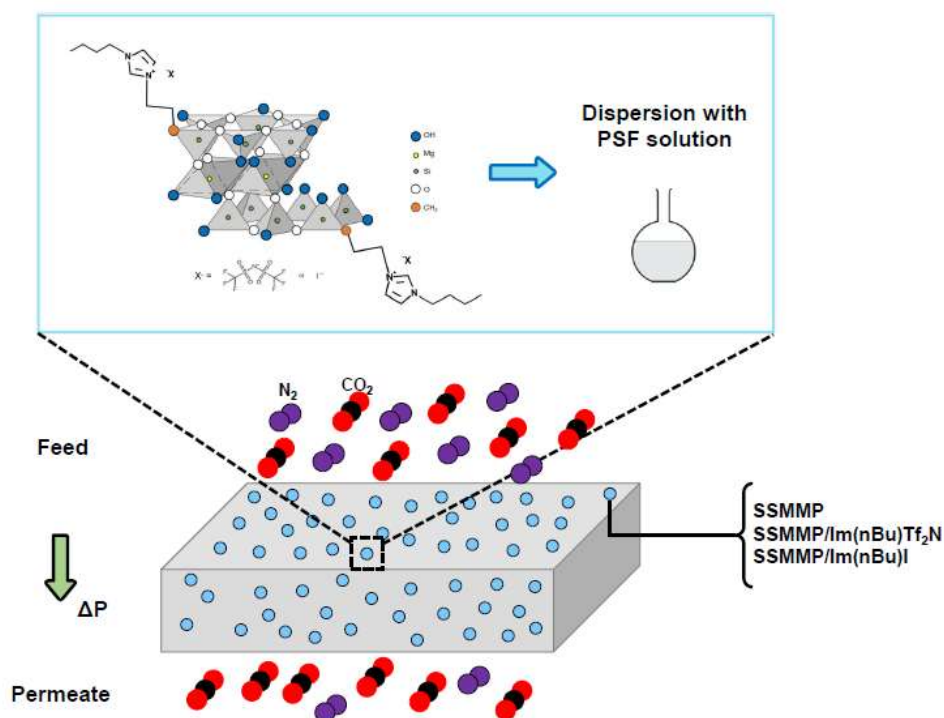
<sup>c</sup>GET/OMP (CNRS, UT3PS, IRD, CNES), Université de Toulouse, ERT Géomatériaux, (Toulouse) France

### **Abstract**

Membrane-based CO<sub>2</sub> separation technology is a promising technology of low operating and energy costs and high scalability. This work describes the influence of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) and SSMMP/ionic liquids (IL) associated with polysulfone (PSF) to produce new mixed matrix membranes (MMM) for post-combustion technology. SSMMP is the precursor of synthetic talc undergoing no hydrothermal process resulting in a low-cost, energy-demanding, and CO<sub>2</sub>-free emission material due to its synthesis process. SSMMP have many reactive OH groups free on their surface making this material ideal to be compatibilized in a polymeric matrix. IL was immobilized in SSMMP to further improve CO<sub>2</sub> affinity. As far as we know is the first time this material is used to obtain MMMs. MMMs were prepared with concentrations of 0.5, 1, 2 and 3 wt% of fillers via melting solution and solvent evaporation. The obtained MMMs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) with elemental mapping, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). Permeability analyzes were carried out at 25°C and 0.4MPa. The addition of pristine SSMMP and SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, improved membrane selectivity decreasing the permeability for the majority tested filler content. When using SSMMP/Im(nBu)I to obtain MMMs a different behavior was observed decreasing selectivity (except for MMM with 2% (w/w) of filler) and increasing permeability in all studied concentrations. The best result was obtained for sample SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N (2%w/w) achieving a selectivity of 71.9, four times higher than pristine polysulfone membrane.

**Keywords:** Mixed Matrix Membranes; SSMMPs; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation; ionic liquids.

## Graphical Abstract



## 1. Introduction

The mitigation of environmental impacts caused by carbon dioxide emissions is urgent. The burning of fossil fuels plays an important role in climate change being imperative to capture and store the CO<sub>2</sub> due to the adverse environmental effects caused by the increasing concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology is a strong ally for this purpose separating mainly CO<sub>2</sub> from N<sub>2</sub>. This technology can be adapted to most existing coal-fired power plants, absorption, adsorption, and membranes being the most important CO<sub>2</sub> capture technologies in this system (Brunetti et al., 2010; Chang et al., 2022; Kárászová et al., 2020; Zhao et al., 2008).

The use of membranes for gas separation is increasing in industry. Membrane technology offers significant advantages, such as low capital investment and minimum energy requirements compared to the benchmark amine technology. Membrane materials can be broadly classified into polymeric, inorganic and mixed matrix membranes (Han and Ho, 2021; Kamble et al., 2021). However, some challenges need to be overcome for this technology to be fully accepted in

the industry, the trade-off phenomenon presented by Robeson is the most notable (Robeson, 2008). The ideal membrane should present high selectivity and permeability maximizing the separation. However, as permeability increases, selectivity decreases and vice versa (Goh et al., 2022; Robeson, 2008). One way of surpassing membrane limitations is by adding fillers to a polymeric matrix obtaining new mixed matrix membranes (MMMs). MMMs combine the properties of a polymeric matrix with gas-selective inorganic fillers. Different fillers are being studied, including zeolites (Guan et al., 2020; Tantekin-Ersolmaz et al., 2000; Zagho et al., 2021; Zornoza et al., 2009), silicas (Hassanajili et al., 2013; Nezhadmoghadam et al., 2018; Setiawan and Chiang, 2019; Waqas Anjum et al., 2015), carbon nanotubes (Borgohain et al., 2019; Norouzi et al., 2022; Wang et al., 2019), metal-organic frameworks (MOF) (Ahmad et al., 2020; Basu et al., 2011; Chen et al., 2021; Ferreira et al., 2021), and mesoporous materials, among others (Shen et al., 2016; Vinoba et al., 2017; Wijenayake et al., 2013; Wu et al., 2014; Zhang et al., 2019). Kalantari (2018) (Kalantari et al., 2018) tested natural talc as filler in polysulfone polymer matrix for CO<sub>2</sub> removal from natural gas. Results indicate that increasing the talc content, increases gas permeability, and slightly decreases selectivity. Furthermore, the thermal properties of the synthesized membranes were improved, due to the filler's superior thermal degradation properties. The use of natural talc as filler to obtain MMMs is poorly described in literature while no references were found for the use of synthetic talc and SSMMP.

Natural talc is widely used in industry in a range of applications, both for material properties improvement and/or to reduce manufacturing costs. Synthetic talc emerged to overcome natural talc drawbacks, such as heterogeneity due to the different ores mixture and the difficulty of achieving small and homogeneous particles, since natural talc is amorphized after too strong grinding (Blanchard et al., 2018; Dumas et al., 2015, 2013a, 2013b). The addition of natural or synthetic talc and SSMMP to polymeric matrix aims to improve stiffness and heating resistance (Claverie et al., 2018; Dumas et al., 2013a).

Literature describes the use of synthetic talc and SSMMP in polyurethane-based composites (Dias et al., 2020; dos Santos et al., 2018). The use of synthetic talc

as filler in water-based polyurethane nanocomposites obtained by in situ polymerization produced materials with superior thermal properties (Dias et al., 2020). Interaction of hydroxyl groups present in the synthetic talc favors the interaction filler/polymer improving thermal stability. When  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthetic talc was used as filler in water-based polyurethane ferromagnetic composites, improved mechanical properties were obtained (dos Santos et al., 2018). Synthetic talc was also described to improve thermal and mechanical properties of polypropylene and polyamide 6 (Yousfi et al., 2013). The best result was obtained for composites synthetic talc-PA6 due to the interaction of filler polar groups and the polyamide 6.

SSMMP, precursor of synthetic talc, is obtained at room temperature by the coprecipitation of sodium metasilicate and magnesium acetate, with an adequate Mg/Si ratio (3/4), undergoing no hydrothermal treatment as needed to obtain the synthetic talc (Dumas et al., 2013a; Rodrigues et al., 2022). It is precisely in this aspect that the advantage of SSMMP over synthetic talc resides, a lower energy expenditure for manufacturing the filler. The search for materials able capture  $\text{CO}_2$  with a low environmental footprint, low cost and with large-scale production capacity is crucial to making this process feasible. The use of SSMMP as filler has the advantage of the low environmental impact of their synthesis when compared to zeolites, and MOFs, besides meeting the requirements to be used as filler to produce MMMs (Dindi et al., 2019; Jang et al., 2009; Kaithwas et al., 2012). Another advantage of SSMMP is the presence of hydroxyl groups capable of creating strong compatibility with polymeric matrices by hydrogen bond formation. The amount of hydroxyl groups is higher in SSMMP than in synthetic talc, SSMMP being an amorphous material forming no lamellae, while synthetic talc is a crystalline material (Claverie et al., 2018; Dumas et al., 2013a).

It is well known and described in literature (Hasib-ur-Rahman et al., 2010; Wan et al., 2014) that adsorbent materials properties can be improved when modified with ionic liquids (ILs). ILs have a high affinity for  $\text{CO}_2$  increasing mass transfer rate. ILs impregnation in porous structures of solid supports can also improve the adsorption kinetics through the formation of thin IL films on the inner walls of the

solid support (Mohamedali et al., 2020). In mixed matrix membranes, the presence of ionic liquids usually improves permeability and/or selectivity.

(Huang et al., 2018) prepared Pebax mixed matrix membranes with ionic liquid modified graphene oxide (GO). Results indicate an improvement of over 90% in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and 50% in CO<sub>2</sub> permeability for the GO-IL MMMs compared to the pure Pebax membrane. Furthermore, the incorporation of IL-NH<sub>2</sub> improved the interfacial interaction and the filler-polymer compatibility.

Polysulfone membranes are well described in literature due to their good properties, such as thermal and mechanical resistance, high tensile strength and pressure resistance. It also exhibits significant resistance to acidic or basic environments, over a significant range of concentrations and temperatures (Farrokhara and Dorosti, 2020; Serbanescu et al., 2020). Numerous studies have been carried out using polysulfone as a polymeric matrix in MMMs, with good results being attributed (Ahn et al., 2008; Chai et al., 2017; Khan et al., 2020; Kim et al., 2007; Suhail et al., 2021).

In the present work, SSMMP and SSMMP functionalized with IL, Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N or Im(nBu)I, were used as fillers in the polysulfone polymer matrix to obtain new MMMs. The obtained membranes were tested in the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture. Pristine polysulfone membrane selectivity and permeability in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> were evaluated and used to compare with the performances of synthesized MMMs. According to literature, no previous study was found on MMMs using SSMMP as fillers indicating that these results can open new perspectives and future researches.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

Polysulfone (pellets) with an average molar mass of approximately 35,000 was purchased from Sigma Aldrich. Tetrahydrofuran (99% purity) used as solvent was obtained from Dinâmica, Brazil. The CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases (purity of 99.80% and 99.99%, respectively), were purchased from White Martins. For SSMMP production, sodium metasilicate pentahydrate was obtained from Dinâmica, Brazil, and magnesium acetate tetrahydrate from Merck (purity of 99.5%). For

SSMMP/ionic liquids production, the reagents sodium iodide and lithium salt of bis(trifluoromethane)sulfonimide [LiNTf<sub>2</sub>], were purchased from Sigma Aldrich. All chemicals were used without further purification. 1-(triethoxysilylpropyl)-3-n-butylimidazolium chloride [Im(nBu)-Cl-silane] was made in GET laboratory.

## 2.2 Synthesis of SSMMP

SSMMP was obtained following literature procedures at room temperature and adequate Mg/Si ratio (Dumas et al., 2013a, 2013b). The Si source is sodium metasilicate pentahydrate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5(H<sub>2</sub>O)) and Mg source is magnesium tetrahydrate (Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O)). Two solutions were prepared. In the first one, the sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in water. In the second one, magnesium acetate tetrahydrate was solubilized in water and acetic acid. Then solution 2 was added to solution 1 under constant stirring. The obtained precipitate was washed in distilled water and centrifuged 3 times to remove sodium acetate, and dried in an oven at a temperature of 100 °C for 48 hours.

## 2.3 Synthesis of SSMMP/IL

SSMMP/IL were synthesized using procedures described in literature (WO2013093339, Dumas et al., 2013c, Rodrigues et al., 2022). They are obtained by functionalizing the SSMMP by replacing 5% of the Si source (sodium metasilicate pentahydrate) by Im(nBu)-Cl-silane. The Cl<sup>-</sup> anion is exchanged by Tf<sub>2</sub>N anion using LiTf<sub>2</sub>N, forming Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, or by I using sodium iodide to obtaining Im(nBu)I (Rodrigues et al., 2022). See Figure S1 for SSMMP/IL structure.

## 2.4 MMMs preparation

Mixed matrix membranes were prepared following the procedure of melting solution and solvent evaporation. The polymer matrix and fillers were dried at 70°C for 24 hours before starting the process. Pristine membrane was prepared by mixing 2 g of polysulfone in 20mL of THF. The mixture was kept under constant agitation for 24 hours, then poured into a Petri plate and placed for 48h in a closed container under an inert atmosphere to delay the solvent evaporation and avoid bubbles formation and moisture. A similar protocol was used to produce the

MMMs with SSMMP and SSMMP/IL (SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and SSMMP/Im(nBu)I). Initially, fillers are stirred with an adequate amount of THF (10 ml per gram) for 2 hours. Then, the polysulfone is added in the amount necessary to form the membranes with 0.5%, 1%, 2% and 3% by mass of filler. The filler/polysulfone solution was stirred for 24 hours at room temperature. After this time, the mixture is sonicated for 10 minutes in ultrasound to efficiently disperse the filler. Subsequently, the solution is poured into a Petri plate and follows the drying process identical to the pristine membrane.

The produced membranes were identified according to the filler content and type. The membranes with SSMMP received the label PSF-SSMMP 0.5wt%, PSF-SSMMP 1wt%, PSF-SSMMP 2wt%, PSF-SSMMP 3wt%. Samples with SSMMP/IL were labeled PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 0.5wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 1wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 3wt% for the anion Tf<sub>2</sub>N. Samples with SSMMP/IL with the anion I were labeled PSF-SSMMP/Im(nBu)I 0.5wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%, PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3wt%. The pristine membrane was labeled PSF.

## 2.5 Characterization

### 2.5.1 BET

SSMMP surface area was calculated using the method developed by Brunauer-Emmett-Teller (BET). The N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms were determined at 77K, using the Quantachrome NOVA 4200e equipment. The samples were previously treated for 20 hours at 120°C under vacuum.

### 2.5.2 NMR

SSMMP solid state nuclear magnetic resonance (NMR) experiments were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer equipped with a 4 mm probe operating at 399.60 MHz for <sup>1</sup>H and 79.39 MHz for <sup>29</sup>Si. Samples were rotated at the magic angle at a frequency of 5 kHz in 4 mm diameter rotors at room temperature. The <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectra were obtained by a single pulse sequence with a recycle delay of 10.0 s.



### 2.5.3 SEM/EDS/Mapping

SSMMP morphology, as well as the evaluation of filler distribution in the polysulfone polymeric matrix, were carried out by scanning electron microscopy (SEM) technique. Philips Model XL 30 Microscope, equipped with EDS and Mapping was used. The EDS and Mapping analyzes were used in order to confirm the membrane distribution of the constituent elements.

### 2.5.4 AFM

AFM analysis were performed in the peak force tapping mode using a Bruker Dimension Icon PT equipped with TAP150A probe (Bruker, resonance frequency of 150 kHz and 5 Nm<sup>-1</sup> spring constant). The scanned area of the images was 5 μm × 5 μm with a resolution of 512 frames per area.

### 2.5.5 TGA

TGA analysis was used to verify the influence of SSMMP on the thermal stability of PSF membranes. MMMs were tested from 25°C to 800°C, with a heating rate of 10°C/min under N<sub>2</sub> atmosphere.

### 2.5.6 DSC

Differential scanning calorimetry was performed to determine the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of the MMMs. TA Instrument Q20 differential scanning calorimeter in the range 0°C to 250°C and heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere was used for analysis.

### 2.5.7 FTIR

FTIR analysis was used to verify the typical bonds of SSMMP and SSMMP/polymer matrix. PerkinElmer Frontier FT-IR spectrometer with wavelengths from 600 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup> was used.

### 2.5.8 XRD

MMMs and SSMMP were analyzed by XRD (X-ray Diffraction) to evaluate the crystallinity when inserting the inorganic filler into the polymer matrix. The test was performed on a D8 Advance A25 X-ray Diffractometer (Bruker).

### 2.6 Permeability tests

CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeability and selectivity of the membranes were evaluated using a system consisting of two plates and tests carried out in triplicate. A cavity of 4 cm in diameter is present between the two plates where the membrane was inserted. Initially, vacuum is performed on the membrane and system before feeding the gases. CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> are feed at a pressure of 4 bar. At the bottom, a pressure transducer computes the amount of gas passing through the membrane over time (dP/dt). Permeability was determined from the slope (dP/dt) of the linear portion of the pressure versus time curve using Equation 1 (Dorosti et al., 2011; Laghaei et al., 2016).

$$Permeability = \frac{273.15 l V}{76 PAT} \left( \frac{dP}{dt} \right) \quad (1)$$

Where Permeability is the permeation coefficient in cm<sup>3</sup>(STP)cm/(cm<sup>2</sup>.s.cmHg) [1Barrer = 1×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)cm/(cm<sup>2</sup>.s.cmHg)], *l* is the membrane thickness (cm), *P* is the feed pressure; *A* corresponds to the membrane area (cm<sup>2</sup>); *V* is the permeation cell volume (cm<sup>3</sup>); *T* is the experimental temperature (K).

The ideal selectivity was calculated from Equation 2, dividing CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeabilities.

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (2)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Characterization of SSMMP and SSMMP/IL

Aiming to investigate the synthesized SSMMP and SSMMP/IL properties, a series of characterizations were performed. Table 1 presents the textural properties of pristine SSMMP and SSMMP/ILs.

Table 1 – Textural properties of SSMMP.

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SSMMP	300.4
SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N	151.0
SSMMP/Im(nBu)I	156.0

Specific surface area of SSMMP is 300.4 m<sup>2</sup>/g, higher when compared to natural and synthetic talc, 20 m<sup>2</sup>/g and 125 m<sup>2</sup>/g, respectively (Rodrigues et al., 2022). For samples SSMMP/IL, a reduction in specific surface area was evidenced (Polesso et al., 2019). Similar results were reported in the literature, as described by Shi and coworkers (Shi et al., 2020) for supported ionic liquids in SBA-15 and for Mohamedali and coworkers (Mohamedali et al., 2020) when immobilizing [bmim][Ac] on MCM-41 and SBA-15. Solids with higher specific surface area present a greater number of available active sites resulting in greater adsorption capacity (Zhao et al., 2016). Besides, the production of the SSMMP is substantially simpler, with less energy expenditure than the production of synthetic talc, corroborating why SSMMP was chosen as a filler for MMMs.

Figure S2 shows SEM images for pristine SSMMP and SSMMP/IL. SSMMP consists of an agglomerate of granules-type particles with relatively regular particle size. For SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and SSMMP/Im(nBu)I, images similar to pristine SSMMP were obtained evidencing that the ILs have no visible influence on filler morphology.

Figure S3 shows FTIR spectra for pristine SSMMP and SSMMP/ILs. A wide band vibration between 3400-3500 cm<sup>-1</sup> is associated with the OH stretching vibrations

of water molecules, while at  $1635\text{ cm}^{-1}$  is associated with their bending vibrations (Ansari et al., 2018; Selvam et al., 2011). The small band around  $3676\text{ cm}^{-1}$  is attributed to stretching vibration of OH groups involving Si and/or Mg cations. The band near  $1000\text{ cm}^{-1}$  is attributed to Si–O stretching modes. The band at  $655\text{ cm}^{-1}$  corresponds to OH libration motions.

Figure S3 ((b) and (c)) shows the spectra of SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and SSMMP/Im(nBu)I, respectively. Three new bands are observed at  $1560\text{ cm}^{-1}$  attributed to C = C of imidazolium cation, at  $1440\text{ cm}^{-1}$  to ILs CH<sub>2</sub> deformation and at  $1140\text{ cm}^{-1}$  related to Si-C bond of imidazolium side chain (Rodrigues et al., 2022).

Figure S4 presents the SSMMP and SSMMP/IL thermal degradation analysis. The pristine SSMMP presents three thermal decomposition events. The first one occurs near  $110^{\circ}\text{C}$ , corresponding to moisture loss. The second occurs from  $110^{\circ}\text{C}$  to  $800^{\circ}\text{C}$ , associated with the loss of hydroxyl groups bonded to silicon and/or magnesium atoms and present at the surface of SSMMP (Rodrigues et al., 2022). For samples functionalized with ILs, the first loss event is attributed to moisture and the second to the degradation of imidazolium cation in addition to the loss of hydroxyl groups present at the surface of SSMMP (Rodrigues et al., 2022). SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N evidenced superior thermal stability than SSMMP/Im(nBu)I.

Figure S5 presents the DRX of SSMMP and SSMMP/IL. All samples present an X-ray diffraction pattern with low-intensity and broad diffraction peaks, confirming the amorphous structure and lower stacking order and growth in the ab plane (Claverie et al., 2018; Rodrigues et al., 2022).

<sup>29</sup>Si NMR spectra (Figure S6) show 2 main signals for SSMMP at  $-85.5$  and  $-92.7$  ppm corresponding to Q-type Si atoms (with Si-O-Si, Si-O-Mg and Si-OH bonds), Q<sup>1</sup> (around  $-85.5$ ) and Q<sup>2</sup> (around  $-92,7$ ) for the most part because of the small TOT entities of the SSMMP (Dumas et al., 2013a). For selective CO<sub>2</sub> separation from gas streams, the design of materials with hydroxyl groups can enhance selectivity. Literature describes that increasing polar groups in sorbent surfaces increase the CO<sub>2</sub> sorption capacity and selectivity (Molavi et al., 2018).

## 3.2 MMMs characterization

### 3.2.1 Morphology

MMMs SEM images are shown in Figure 1. For membranes with bare SSMMP (Figures 1b and c), a good dispersion was achieved for samples with low filler content. When adding 3 wt% of filler, some filler agglomerates are evidenced indicating a maximum filler content is supported to produce uniform membranes.

For MMMs using SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N (Figure 1 d, e, and f), even with higher filler concentration, uniform membranes were obtained with no agglomerates. Better morphological characteristics for MMMs using SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N as filler indicate the importance of the IL in the filler dispersion into the polymeric matrix. Unlike SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, the use of SSMMP/Im(nBu)I (Figure 1 g, h and i) provided a poor compatibility filler/polysulfone matrix for all filler content. As seen in SEM images, filler agglomerates can be observed increasing with filler concentration.

SSMMP/Im(nBu)I samples surface magnification was performed (see Figure S7). As seen, cavities are visible on the surface and, apparently, they are filled by the filler, corroborating the poor compatibility filler/polysulfone.

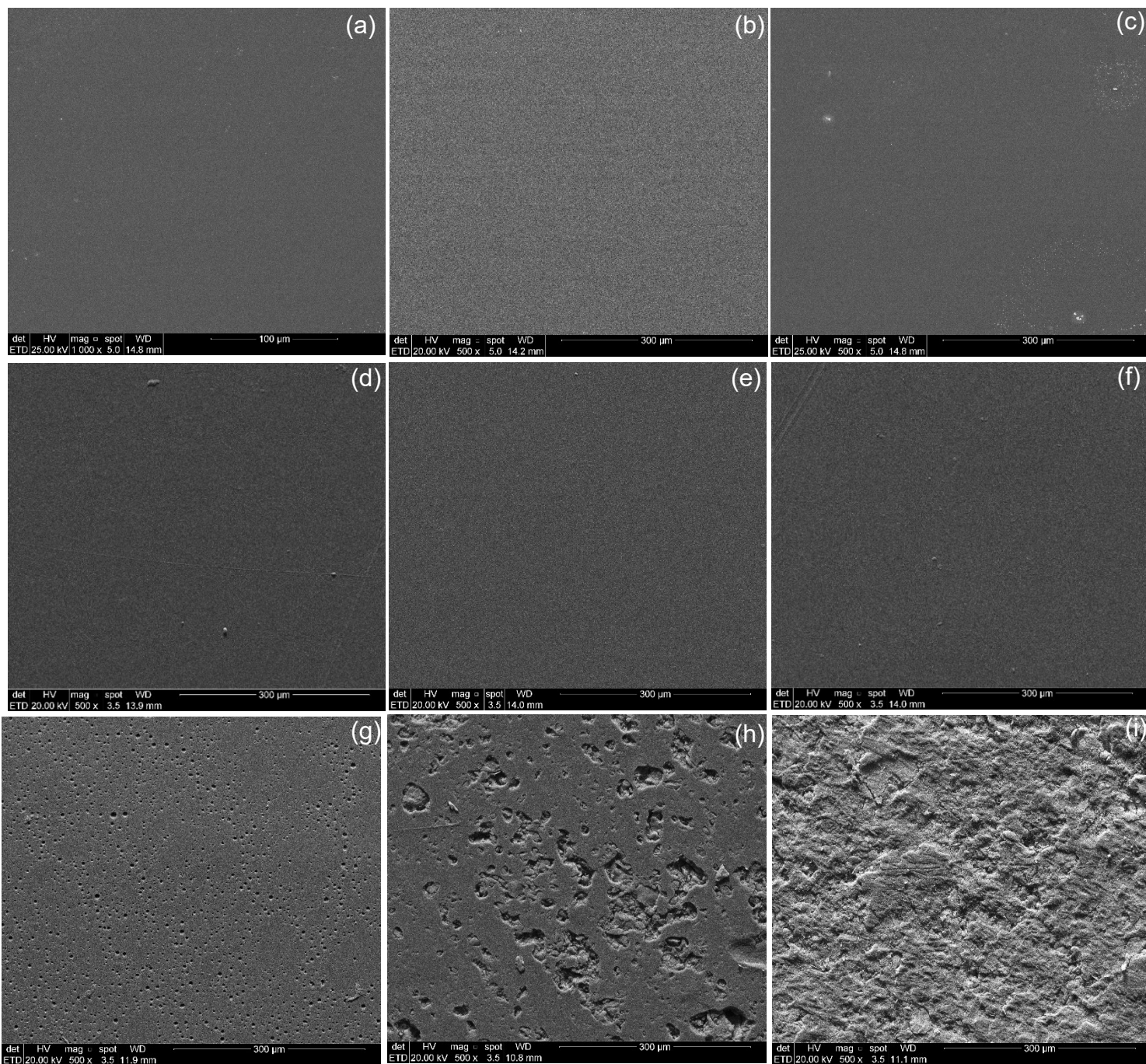


Figure 1 - MMMs SEM images: (a) bare PSF, (b) PSF-SSMMP 0.5 wt%, (c) PSF-SSMMP 3wt%, (d) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 0.5wt%, (e) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2wt%, (f) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 3wt%, (g) PSF SSMMP/Im(nBu)I 1wt%, (h) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%, (i) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3wt%.

MMMs Cross-sectional images are shown in Figure S8. Compared to bare PSF (Fig S8a), the MMMs present similar cross-sectional images for MMMs with low filler content of bare SSMMP (Fig S8b) and SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N (Fig S8c). MMMs gradually became more uneven with filler addition. For PSF-SSMMP/Im(nBu)I 0.5wt% (Fig S8d), some incompatibility filler/polymer can be seen, and for PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3 wt% (Fig S8e), the incompatibility is higher to form two phases in the membrane. Importantly, the cavities in SSMMP/Im(nBu)I are present only on the surface.

### 3.2.2 EDS/Mapping

#### EDS

As seen in EDS analysis (see Table S1), all samples show carbon, oxygen and sulfur from PSF matrix. SSMMP-containing samples present also magnesium and silicon. When Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and Im(nBu)I are incorporated into MMMs, fluorine and iodine are evidenced. For MMMs with SSMMP/Im(nBu)I, no behavior of proportionality between filler amount and element concentration is observed, probably due to low polymer/filler compatibility.

Figure 2 shows MMMS EDS mapping results. For sample with 3wt% of SSMMP (Figure 2a), cluster formation can be identified, similar to that seen in Figure 1c. For samples PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N (Figure 2 b, c and d), a uniform filler distribution is observed regardless the filler content indicating that the Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N acts like a compatibilizer agent. PSF-SSMMP/Im(nBu)I (Figure 2 e) showed a different behavior evidencing that, unlike Tf<sub>2</sub>N, I present no filler/polymer compatibilizer effect (compare Figure 2 b,c,d and e).



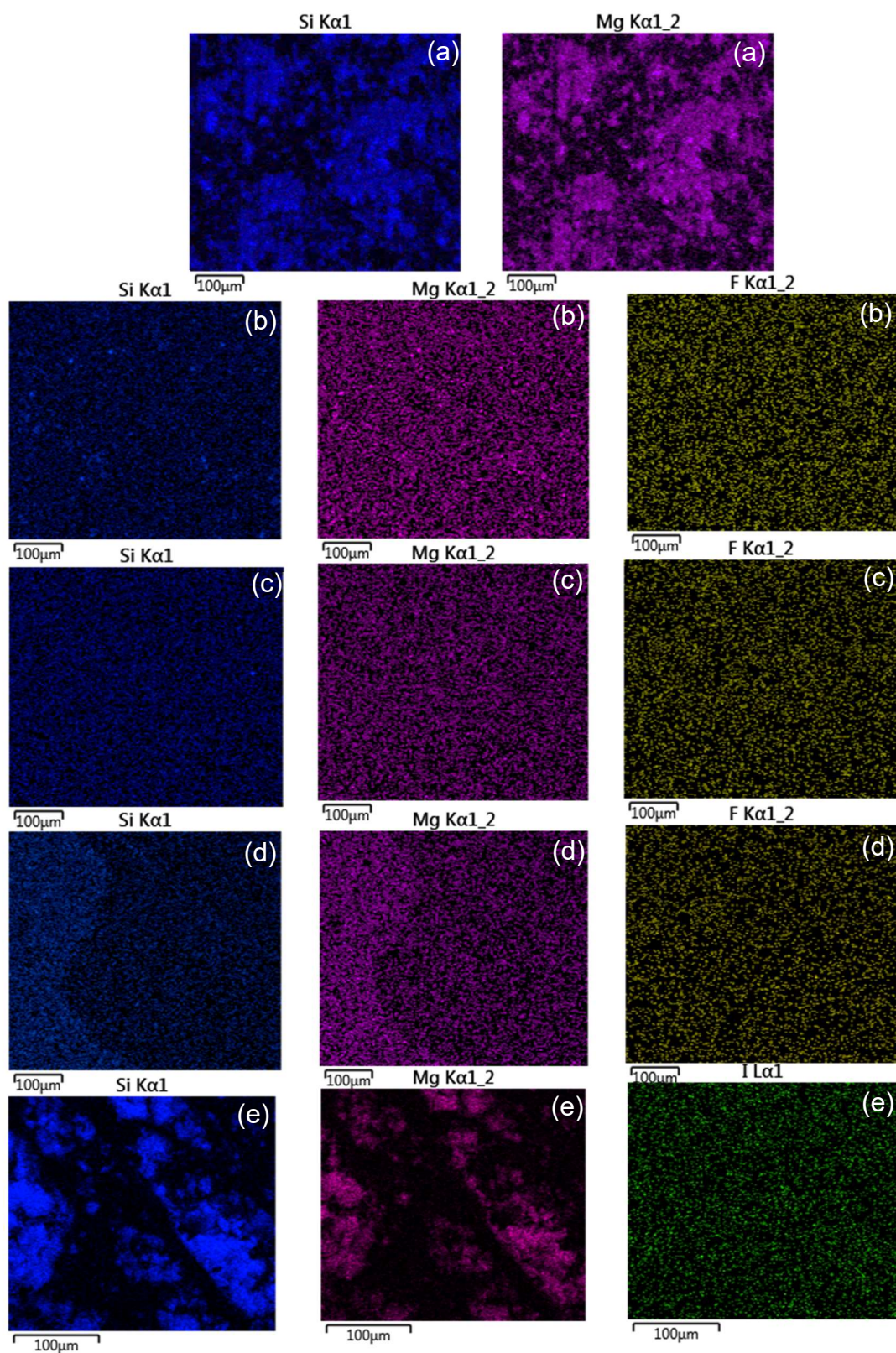


Figure 2 – Mapping of MMM: (a) PSF-SSMMP 3wt%, (b) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 0.5wt%, (c) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2wt%, (d) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 3wt%, (e) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%.



### 3.2.3 Thermal stability

MMMs organic and inorganic phases good compatibility is a fundamental requirement for large-scale application contributing to a more efficiently CO<sub>2</sub> separation, increasing selectivity, besides contributing to membrane stability and resistance (Vinoba et al., 2017; Wang et al., 2017). Figure 3 shows TGA for bare PSF membrane and MMMs. Thermogram of bare PSF membrane reveals a single weight loss occurring at a maximum temperature of 540°C in agreement with literature (Sasikumar et al., 2019). The weight loss is attributed to PSF backbone thermal decomposition (Natarajan et al., 2021). The residual weight of bare PSF at 800°C was 31.9% attributed to the aromatic fraction in the PSF main chain producing thermally stable carbonaceous constituents during degradation (Nisar et al., 2021).

For membranes with SSMMP, SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and SSMMP/Im(nBu)I, the thermograms indicate two weight losses, one related to the PSF degradation around 540°C and the other at a maximum temperature of approximately 170°C. Furthermore, we can note that the MMMs filled with SSMMP are a little bit more stable than the other MMMs (bare PSF or SSMMP/IL). This may be due to a better crystallinity of the PSF matrix when filled with SSMMP which improves it, contrary to the ones filled with SSMMP/IL which are a little bit less stable than PSF. It seems compatible with the possible fact that IL act as plasticizing agent in PSF matrix (see a few lines further in the article, on the T<sub>g</sub> values).

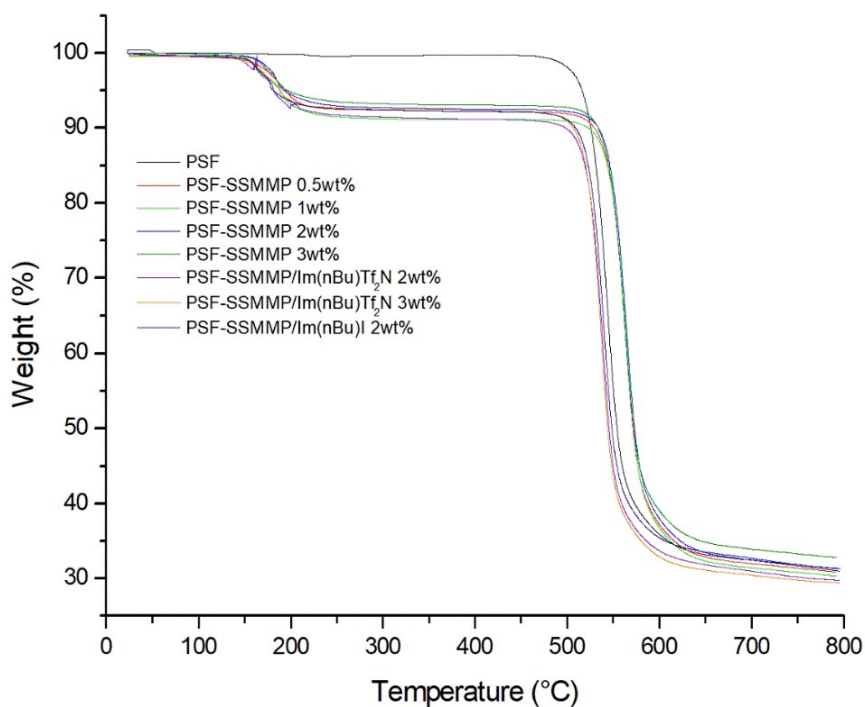


Figure 3 – TGA for MMMs samples

### 3.2.4 DSC

Polysulfone is an amorphous polymer. Table 2 shows filler effect in Tg of the MMMs.

Table 2 – Tg for MMMs PSF-SSMMP and PSF-SSMMP/IL

Membranes	Tg (°C)
PSF	185.17
PSF- SSMMP 0.5 wt%	185.32
PSF- SSMMP 1 wt%	185.93
PSF- SSMMP 2 wt%	185.36
PSF- SSMMP 3 wt%	186.92
PSF- SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 0.5 wt%	186.83
PSF- SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 1 wt%	186.18
PSF- SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 2 wt%	180.39
PSF- SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 3 wt%	184.59
PSF- SSMMP/Im(nBu)I 0.5 wt%	187.91
PSF- SSMMP/Im(nBu)I 1 wt%	183.90
PSF- SSMMP/Im(nBu)I 2 wt%	184.24
PSF- SSMMP/Im(nBu)I 3 wt%	185.57

The  $T_g$  of bare PSF membrane was  $185.17^\circ\text{C}$ , close to values reported in literature (Ahn et al., 2008; Rafiq et al., 2012). MMMs  $T_g$  values are very close to bare PSF membrane showing that the filler introduction has no effect on PSF chain dynamics (Zahri et al., 2016).

For sample PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2wt%, the change in  $T_g$  value was more evident being reduced compared to bare PSF. This result is probably related to the IL acting as a plasticizing agent in this filler content providing additional conformational flexibility and improved polymer/filler compatibility (Nisar et al., 2021; Shahid et al., 2015). Precisely with this sample, the best selectivity result was obtained.

### 3.2.5 XRD

Figure 4 presents XRD analysis for MMMs. PSF sample present a characteristic peak at  $17^\circ$ . The XRD of MMMs PSF-SSMMP are similar to bare PSF (except for 3%) even SSMMP being amorphous (see Figure S5). For the sample with 3% of filler, a decrease in peak intensity is observed which can be related to the formation of the agglomerate.

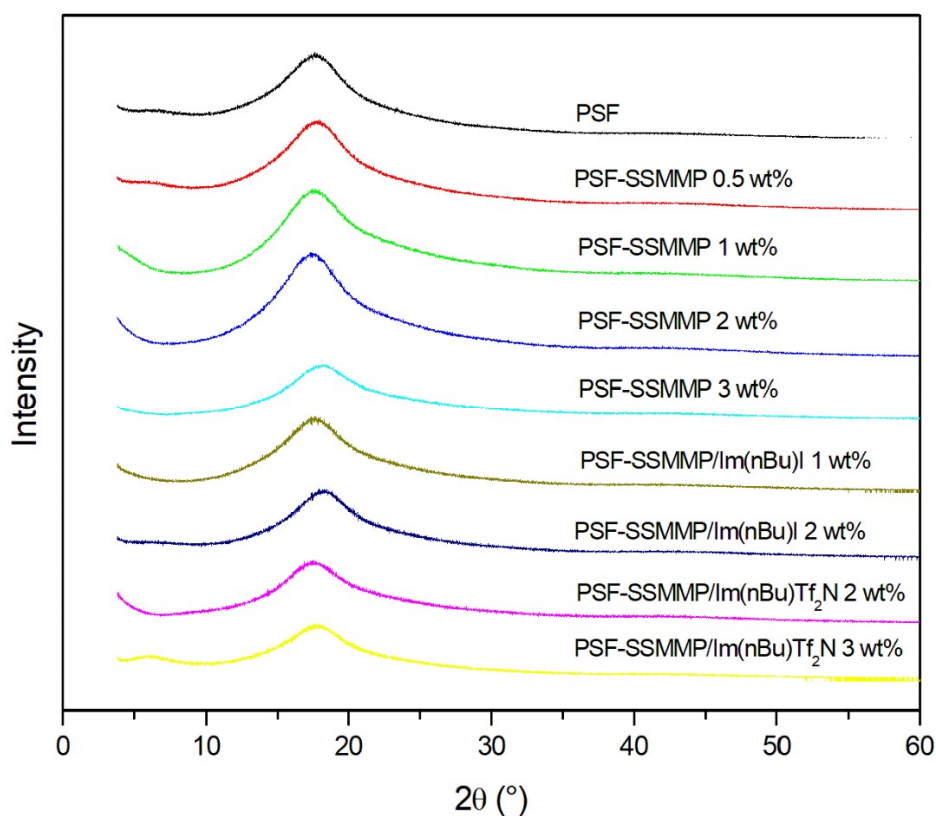


Figure 4 – XRD of obtained MMMs

For samples PSF-SSMMP/IL, a slight decrease in the peak intensity is observed. The IL/PSF matrix interaction is probably interfering in the polymer chain organization as described in literature. Estahbanati et al (2017) (Ghasemi Estahbanati et al., 2017) described Pebax membranes with ionic liquids. According to their findings, the increase in IL content decreases the hydrogen bonds increasing membrane amorphous character. The same behavior was observed for gel membranes (PVDF-HFP) and [bmim][BF<sub>4</sub>]. The IL addition modified the matrix crystallinity due to the complexation of the IL cation with the polymeric matrix (Chaurasia et al., 2012).

### 3.2.6 AFM

AFM analysis allows a more detailed investigation of the MMMs surface. Table 3 presents values of mean roughness (Ra), mean square roughness (Rq) and maximum height roughness (Rmax). Figure 5 presents the three-dimensional

images of the prepared membranes. The light areas stand to the highest points, and the dark areas to the valleys of the membranes (Rezaee et al., 2015).

Filler addition promotes rearrangements in polymer matrix structure due to the Van der Waals forces adhesion of the filler particles/membrane surface (Khan et al., 2020). The MMMs presented a higher roughness than the bare PSF membrane, except in the PSF-SSMMP 0.5wt% sample, for which the roughness was lower. In Figure 5 b, it is possible to notice that the light areas present in the pure polysulfone, in a punctual way, transformed into a region exclusively dominated by the light area, indicating the replacement of large peaks by several small peaks in the sample PSF-SSMMP 0.5wt%.

Literature results describe similar results for the incorporation of graphene oxide in polyethersulfone (Zinadini et al., 2014) and clay in PSF (Kalantari et al., 2018), both authors describing the decrease of peaks and valleys resulting in a smoother surface. For the other samples, the increase in membrane roughness is possibly linked to low dispersion and to filler accumulation corroborated by SEM images and XRD analyses (see Figure 4) (compare PSF-SSMMP 3wt% (Figure 1c) with high roughness and the bare PSF membrane (Figure 1a). PSF-SSMMP/Im(nBu)I samples also presented a higher roughness compared to bare PSF (see agglomerates in Figure S7) corroborating the low compatibility filler/matrix.

Table 3 – Surface roughness parameters of bare PSF membrane and MMMs

<b>Membrana</b>	<b>Rq (nm)</b>	<b>Ra (nm)</b>	<b>Rmax (nm)</b>
PSF	6.04	4.32	123.0
PSF-SSMMP 0.5wt%	1.98	1.32	91.9
PSF-SSMMP 3wt%	20.4	16.3	158.0
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 2wt%	10.5	7.90	80.0
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 3wt%	9.02	4.76	144.0
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%	13.4	9.81	140.0
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%	14.7	11.3	130.0

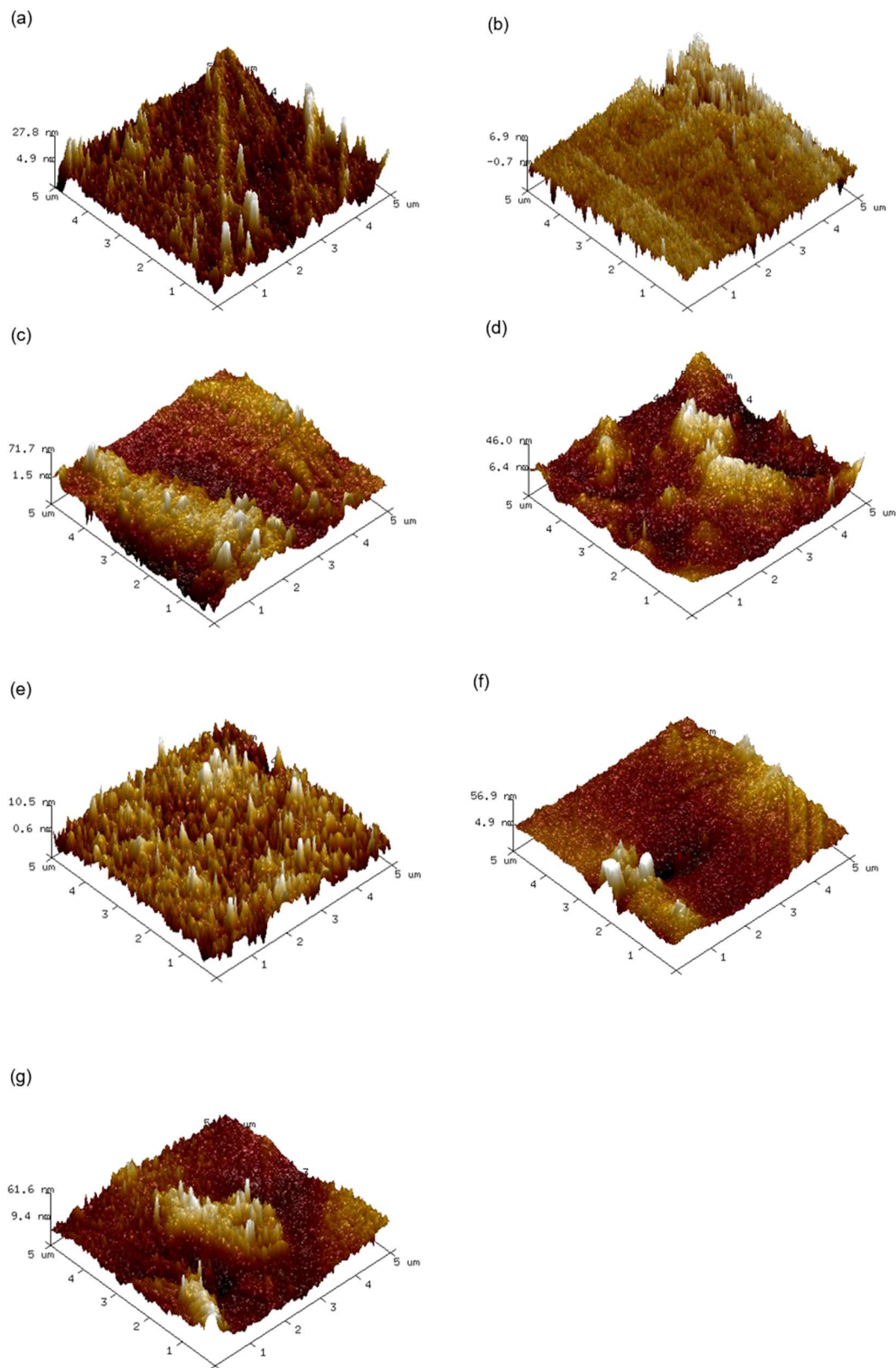


Figure 5 - AFM images of MMMs: a) bare PSF , b) PSF-SSMMP 0.5wt%, c) PSF-SSMMP 3wt%, d) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2wt%, e) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 3wt%, f) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%, g) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%.

### 3.3 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance

Table 4 and Figure S9 presents the ideal selectivity and pure gas permeability results for bare PSF membrane and MMMs.

Table 4 – Permeability and ideal selectivity for MMMs PSF-SSMMP, PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and PSF-SSMMP/Im(nBu)I

Membrane	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (barrer) <sup>1</sup>	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (barrer) <sup>1</sup>	α <sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> <sup>1</sup>
PSF	4.73 ± 0.34	0.26 ± 0.07	18.2
PSF-SSMMP 0.5wt%	2.82 ± 0.05	0.048 ± 0.02	59.3
PSF-SSMMP 1wt%	1.96 ± 0.15	0.064 ± 0.00	30.9
PSF-SSMMP 2wt%	2.18 ± 0.01	0.048 ± 0.01	45.3
PSF-SSMMP 3wt%	1.85 ± 0.30	0.039 ± 0.00	47.9
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 0.5wt%	3.10 ± 0.50	0.046 ± 0.02	67.3
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 1wt%	3.20 ± 0.52	0.069 ± 0.01	46.7
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 2wt%	4.03 ± 0.30	0.056 ± 0.00	71.9
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 3wt%	10.60 ± 1.15	0.34 ± 0.05	31.6
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 0.5wt%	10.57 ± 0.43	1.32 ± 0.08	8.0
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%	16.52 ± 1.22	1.30 ± 0.08	12.7
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%	9.62 ± 0.23	0.39 ± 0.20	24.3
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3wt%	6.90 ± 0.38	0.69 ± 0.05	10.1

<sup>1</sup>Temperature of 25 °C and CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> pressure of 4 bar

It is interesting to note that in membranes with SSMMP, the permeability for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> decreases, being sharper for N<sub>2</sub>. SSMMP addition increases selectivity, achieving maximum value of 59.3 when 0.5 wt% of SSMMP is added. For all MMMs, a higher CO<sub>2</sub> selectivity was obtained when compared to the bare PSF membrane of 18.2.

For MMMs with SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, CO<sub>2</sub> permeability is not reduced as pure SSMMP, while N<sub>2</sub> permeability is kept practically constant compared to pure SSMMP (except at 3 wt%), increasing CO<sub>2</sub> selectivity to 71.9. The imidazolium-based ionic liquid containing Tf<sub>2</sub>N as anion is widely known in literature for showing a strong affinity with CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> high solubility and selectivity in the presence of this IL are probably due to the presence of fluor and the size of the

anion (Aquino et al., 2015; Bernard et al., 2021; Yuksel Orhan, 2021; Zhang et al., n.d.). The sample with 3 wt% of filler presented a lower CO<sub>2</sub> selectivity and an increased permeability probably due to the filler agglomeration as depicted in SEM images.

For MMMs with SSMMP/Im(nBu)I, for all filler content, increased gas permeability was observed compared to bare PSF membrane. As previously seen in SEM images, filler agglomeration was observed even for low filler content, increasing gas permeation probably by forming preferential paths and decreasing CO<sub>2</sub> selectivity. Iodine anion and PSF membrane are incompatible, resulting in phase separation and defects formation, decreasing CO<sub>2</sub> selectivity.

Figure S10 summarizes the selectivity results for MMMs. When using SSMMP as filler, selectivity was superior for all filler content compared to bare PSF membrane, showing a good compatibility filler/matrix. The OH present in the SSMMP is probably responsible for this compatibility. Similar result was obtained for SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N showing that the Tf<sub>2</sub>N is a good filler/matrix compatibilizer besides having a good affinity for CO<sub>2</sub> corroborated by the high selectivity values when compared to bare PSF membranes and PSF-SSMMP MMM (see Table 4 and Figure S9). The iodine anion showed incompatibility with PSF resulting in membranes with low CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity (see Table 4 and Figure S10).

Table 5 presents a comparison regarding MMMs CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and permeability results obtained in this work and the literature. The selectivity results when using SSMMP and SSMMP/ Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N are superior compared to the majority of MMMs described in literature, being inferior only to the MMMs using 15 wt% of ZIF-8 as filler (see Table 5) (Li et al., 2016). ZIF-8 is more expensive, with a more complicated synthesis when compared to pristine and IL-functionalized SSMMP, which are low-cost and energy-demand fillers.



Table 5 – Comparing MMMs from literature and the present work

Membrane	Filler/ Loading (wt%)	Pressure (bar)	Permeability CO <sub>2</sub> (barrer)	Selectivity CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ref
PSF	P-C15A / 1wt%	4	18.01	18.34	(Natarajan et al., 2021)
PSF	MCM-48 / 20wt%	4	18.21	23.65	(Kim et al., 2006)
PSF	GO / -	5	-	44.40	(Zahri et al., 2016)
PSF	Pyrazole modified SBA-16 / 30wt%	10	14.43	46.13	(Suhail et al., 2021)
PEBAX	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]-ZIF-8 / 15wt%	1	104.90	83.9	(Li et al., 2016)
PSF	RHS-AMP / 40wt%	10	8.46	33.31	(Waheed et al., 2016)
PSF	SSMMP/0.5wt%	4	2.82	59.3	This work
PSF	SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N / 2wt%	4	4.03	71.9	This work
PSF	SSMMP/Im(nBu)I / 2wt%	4	9.62	24.3	This work

Figure 6 presents the Robeson Upper Bound (Robeson, 2008) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with bare PSF membrane, PSF-SSMMP and PSF-SSMMP/IL MMMs. The use of SSMMP and SSMMP/IL as fillers considerably increases the separation properties of PSF. Despite the good selectivity, the low permeability needs still to be improved to surpass the Robeson Upper Bound.

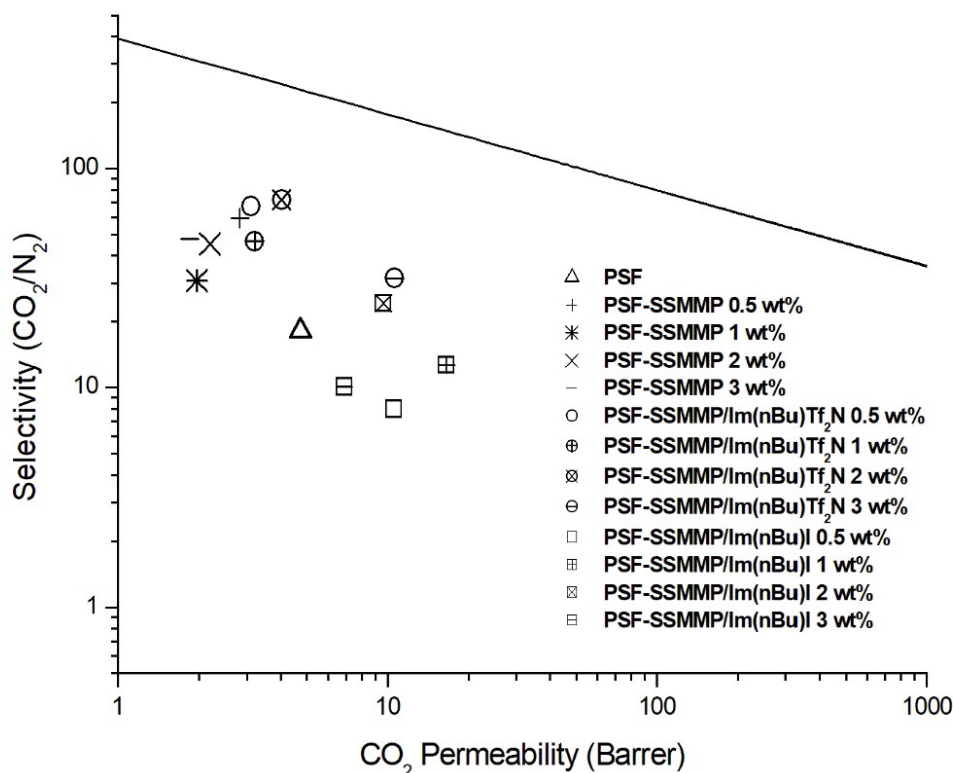


Figure 6 – MMMs and Robeson Upper Bound

MMMs using SSMMP and SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N as fillers can be used for CO<sub>2</sub> separation from post-combustion gases presenting a high selectivity. Membranes with SSMMP/Im(nBu)I had an increase in permeability to CO<sub>2</sub>, with a drastic reduction in selectivity. Based on the simulation study presented in literature (Giordano et al., 2018), the combination of the two membranes can offer a good alternative for CO<sub>2</sub> separation: one membrane with high selectivity combined with a membrane with high permeability. Yet, future studies may focus on using a polymer matrix with greater CO<sub>2</sub> permeability than polysulfone, such as PEBA, Matrimid, among others, and then verify the change in permeability and selectivity parameters in the Robeson Upper Bound.

## 4. Conclusion

As far as we know here, we reported for the first time the use of SSMMP and SSMMP/IL as filler in mixed matrix membranes. Polysulfone-based membranes were successfully produced, leading to a uniform filler distribution in an adequate filler concentration. The presence of hydroxyl groups in the fillers strengthened polymer/filler interaction. Compared to pristine SSMMP, SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N showed superior interfacial compatibility with PSF, leading to a uniform charge distribution in the polymer matrix. SSMMP/Im(nBu)I showed poor compatibility with PSF, corroborated by the presence of particles agglomerates. The addition of SSMMP to the membrane increases the selectivity for the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture, whereas SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N increases both permeability and selectivity, indicating better affinity with CO<sub>2</sub>. The membranes have high separation performance, with the best result obtained with PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2 wt% sample with a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 71.9, an increase of 295% compared to bare PSF. These results evidenced that the use of SSMMP and SSMMP/IL are promising for use in post-combustion process due to low-cost reagents needed for their synthesis, low energy consumption and easy synthesis, besides no heating steps nor need for calcination unlike other materials presented in literature as suitable fillers for MMMs.

## Acknowledgments

This study was written by some members of the Capes- PRINT Internationalization Project from PUCRS University and was financed in part by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel- Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Henrique Ferrari and Daniela M. Rodrigues thank CAPES; Sandra Einloft thanks CNPq for research scholarship. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

## References

- Ahmad, M.Z., Peters, T.A., Konnertz, N.M., Visser, T., Téllez, C., Coronas, J., Fila, V., de Vos, W.M., Benes, N.E., 2020. High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes. *Sep Purif Technol* 230, 115858. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.115858>
- Ahn, J., Chung, W.J., Pinnau, I., Guiver, M.D., 2008. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J Memb Sci* 314, 123–133. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.01.031>
- Ansari, A., Ali, A., Asif, M., Shamsuzzaman, 2018. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. *New Journal of Chemistry* 42, 184–197. <https://doi.org/10.1039/c7nj03742b>
- Aquino, A.S., Bernard, F.L., Borges, J. v, Mafra, L., Dalla Vecchia, F., Vieira, M.O., Ligabue, R., Seferin, M., Chaban, V. v, Cabrita, E.J., Einloft, S., 2015. Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica †. <https://doi.org/10.1039/c5ra07561k>
- Basu, S., Cano-Odena, A., Vankelecom, I.F.J., 2011. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. *Sep Purif Technol* 81, 31–40. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2011.06.037>
- Bernard, F.L., Duarte, E.A., Polesso, B.B., Duczinski, R.B., Einloft, S., 2021. CO<sub>2</sub> sorption using encapsulated imidazolium-based fluorinated ionic liquids. *Environmental Challenges* 4, 100109. <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100109>
- Blanchard, M., Méheut, M., Delon, L., Poirier, M., Micoud, P., le Roux, C., Martin, F., 2018. Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. *Phys Chem Miner* 45, 843–854. <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0966-x>

- Borghain, R., Jain, N., Prasad, B., Mandal, B., Su, B., 2019. Carboxymethyl chitosan/carbon nanotubes mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *React Funct Polym* 143, 104331. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2019.104331>
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., 2010. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *J Memb Sci* 359, 115–125. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2009.11.040>
- Chai, P. v., Mahmoudi, E., Teow, Y.H., Mohammad, A.W., 2017. Preparation of novel polysulfone-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO mixed-matrix membrane for humic acid rejection. *Journal of Water Process Engineering* 15, 83–88. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2016.06.001>
- Chang, R., Wu, X., Cheung, O., Liu, W., 2022. Synthetic solid oxide sorbents for CO<sub>2</sub> capture: state-of-the art and future perspectives. <https://doi.org/10.1039/d1ta07697c>
- Chaurasia, S.K., Singh, R.K., Chandra, S., 2012. Thermal Stability, Complexing Behavior, and Ionic Transport of Polymeric Gel Membranes Based on Polymer PVdF-HFP and Ionic Liquid, [BMIM][BF<sub>4</sub>]. <https://doi.org/10.1021/jp307694q>
- Chen, W., Zhang, Z., Yang, C., Liu, J., Shen, H., Yang, K., Wang, Z., 2021. PIM-based mixed-matrix membranes containing MOF-801/ionic liquid nanocomposites for enhanced CO<sub>2</sub> separation performance. *J Memb Sci* 636, 119581. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2021.119581>
- Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Aymonier, C., 2018. Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry - A European Journal*. <https://doi.org/10.1002/chem.201702763>
- Dias, G., Prado, M., le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F., Einloft, S., 2020. Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis. *Polymer Bulletin* 77, 975–987. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02789-w>

- Dindi, A., Quang, D.V., Vega, L.F., Nashef, E., Abu-Zahra, M.R.M., 2019. Applications of fly ash for CO<sub>2</sub> capture, utilization, and storage. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 29, 82–102. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.11.011>
- Dorosti, F., Omidkhah, M.R., Pedram, M.Z., Moghadam, F., 2011. Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation. *Chemical Engineering Journal* 171, 1469–1476. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.081>
- dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.F., Martin, F., Corvo, M., Almeida, P., Einloft, S., 2018. Waterborne polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-synthetic talc composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. *Polymer Bulletin* 75, 1915–1930. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2133-9>
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., le Roux, C., Petit, S., 2013a. Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Appl Clay Sci* 85, 8–18. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.09.006>
- Dumas, A., Martin, F., le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O., Greenhill-Hooper, M., 2013b. Phyllosilicates synthesis: A way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Phys Chem Miner* 40, 361–373. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5>
- Dumas, A. C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud. 2013c. Method for preparing a hydrogel comprising silico-metallic mineral particles and hydrogel Patent Application WO2013/093339 (2013).
- Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F., Requejo, F.G., 2015. Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Cryst Growth Des* 15, 5451–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076>

- Farrokhara, M., Dorosti, F., 2020. New high permeable polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation. *Chin J Chem Eng* 28, 2301–2311. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.04.002>
- Ferreira, I.C., Ferreira, T.J., Barbosa, A.D.S., de Castro, B., Ribeiro, R.P.P.L., Mota, J.P.B., Alves, V.D., Cunha-Silva, L., Esteves, I.A.A.C., Neves, L.A., 2021. Cr-based MOF/IL composites as fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Sep Purif Technol* 276, 119303. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119303>
- Ghasemi Estahbanati, E., Omidkhah, M., Ebadi Amooghin, A., 2017. Preparation and characterization of novel ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO<sub>2</sub>/light gases separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 51, 77–89. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2017.02.017>
- Giordano, L., Roizard, D., Favre, E., 2018. Life cycle assessment of post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 68, 146–163. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2017.11.008>
- Goh, S.H., Lau, H.S., Yong, W.F., 2022. Metal–Organic Frameworks (MOFs)-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Gas Separation: A Review on Advanced Materials in Harsh Environmental Applications. *Small*. <https://doi.org/10.1002/smll.202107536>
- Guan, W., Dai, Y., Dong, C., Yang, X., Xi, Y., 2020. Zeolite imidazolate framework (ZIF)-based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. <https://doi.org/10.1002/app.48968>
- Han, Y., Ho, W.S.W., 2021. Polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. *J Memb Sci* 628, 119244. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2021.119244>
- Hasib-ur-Rahman, M., Sijaj, M., Larachi, F., 2010. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture—Development and progress. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49, 313–322. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2010.03.008>

- Hassanajili, S., Masoudi, E., Karimi, G., Khademi, M., 2013. Mixed matrix membranes based on polyetherurethane and polyesterurethane containing silica nanoparticles for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gases. *Sep Purif Technol* 116, 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2013.05.017>
- Huang, G., Isfahani, A.P., Muchtar, A., Sakurai, K., Shrestha, B.B., Qin, D., Yamaguchi, D., Sivaniah, E., Ghalei, B., 2018. Pebax/ionic liquid modified graphene oxide mixed matrix membranes for enhanced CO<sub>2</sub> capture. *J Memb Sci* 565, 370–379. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.08.026>
- Jang, H.T., Park, Y.K., Ko, Y.S., Lee, J.Y., Margandan, B., 2009. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 545–549. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2009.02.008>
- Kaithwas, A., Prasad, M., Kulshreshtha, A., Verma, S., 2012. Industrial wastes derived solid adsorbents for CO<sub>2</sub> capture: A mini review. *Chemical Engineering Research and Design* 90, 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2012.02.011>
- Kalantari, K., Moradihamedani, P., Ibrahim, N.A., Abdullah, A.H. bin, Afifi, A.B.M., 2018. Polysulfone mixed-matrix membrane incorporating talc clay particles for gas separation. *Polymer Bulletin* 75, 3723–3738. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2234-5>
- Kamble, A.R., Patel, C.M., Murthy, Z.V.P., 2021. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 145, 111062. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111062>
- Kárászová, M., Zach, B., Petrusová, Z., Červenka, V., Bobák, M., Šyc, M., Izák, P., 2020. Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. *Sep Purif Technol* 238, 116448. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116448>
- Khan, I.U., Othman, M.H.D., Jilani, A., Ismail, A.F., Hashim, H., Jaafar, J., Zulfhairun, A.K., Rahman, M.A., Rehman, G.U., 2020. ZIF-8 based polysulfone hollow fiber



- membranes for natural gas purification. *Polym Test* 84, 106415. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106415>
- Kim, S., Chen, L., Johnson, J.K., Marand, E., 2007. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. *J Memb Sci* 294, 147–158. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.02.028>
- Kim, S., Marand, E., Ida, J., Gulians, V. v., 2006. Polysulfone and mesoporous molecular sieve MCM-48 mixed matrix membranes for gas separation. *Chemistry of Materials* 18, 1149–1155. <https://doi.org/10.1021/cm052305o>
- Laghaei, M., Sadeghi, M., Ghalei, B., Shahrooz, M., 2016. The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41. *J Memb Sci* 513, 20–32. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.04.039>
- Li, H., Tuo, L., Yang, K., Jeong, H.K., Dai, Y., He, G., Zhao, W., 2016. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid. *J Memb Sci* 511, 130–142. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.03.050>
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., Henni, A., 2020. Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials* 294, 109916. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109916>
- Molavi, H., Eskandari, A., Shojaei, A., Mousavi, S.A., 2018. Enhancing CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr). *Microporous and Mesoporous Materials* 257, 193–201. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.08.043>
- Natarajan, P., Sasikumar, B., Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Ismail, A.F., Youravong, W., Yuliwati, E., 2021. Pillared cloisite 15A as an enhancement filler in polysulfone mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation. *J Nat Gas Sci Eng* 86, 103720. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2020.103720>

- Nezhadmoghadam, E., Chenar, P., Omidkhah, M., Nezhadmoghadam, A., Abedini, R., 2018. Aminosilane grafted Matrimid 5218/nano-silica mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> /light gases separation. *Korean J. Chem. Eng* 35, 526–534. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0282-z>
- Nisar, M., Bernard, F.L., Duarte, E., Chaban, V. v., Einloft, S., 2021. New polysulfone microcapsules containing metal oxides and ([BMIM][NTf<sub>2</sub>]) ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture. *J Environ Chem Eng* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104781>
- Norouzi, A.M., Elyasi Kojabad, M., Chapalaghi, M., Hosseinkhani, A., Arabloo nareh, A., Nemat Lay, E., 2022. Polyester-based polyurethane mixed-matrix membranes incorporating carbon nanotube-titanium oxide coupled nanohybrid for carbon dioxide capture enhancement: Molecular simulation and experimental study. *J Mol Liq* 360, 119540. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119540>
- Polesso, B.B., Bernard, F.L., Ferrari, H.Z., Duarte, E.A., Vecchia, F.D., Einloft, S., 2019. Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation process. *Heliyon* 5, e02183. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E02183>
- Rafiq, S., Man, Z., Maulud, A., Muhammad, N., Maitra, S., 2012. Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes. *Sep Purif Technol* 90, 162–172. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.02.031>
- Rezaee, R., Nasser, S., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., Mousavi, S.A., Rashidi, A., Jafari, A., Nazmara, S., 2015. Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. *J Environ Health Sci Eng* 13. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0217-8>
- Robeson, L.M., 2008. The upper bound revisited. *J Memb Sci* 320, 390–400. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.04.030>
- Rodrigues, D., Bernard, F., le Roux, C., Duarte, E., Micoud, P., Castillo, A., Martin, F., Einloft, S., 2022. Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP: A new option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from post-combustion technology. *Appl Clay Sci* 226, 106572. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106572>

- Sasikumar, B., Arthanareeswaran, G., Sankaranarayanan, K., Jeyadheepan, K., 2019. Synthesis and Formation of Phase-Tuned TiO<sub>2</sub>-/Ionic Liquid-Incorporated Polymeric Membranes for Ammonia Sensing at Room Temperature. *ACS Sustain Chem Eng*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01850>
- Selvam, N.C.S., Kumar, R.T., Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., 2011. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. *J Alloys Compd* 509, 9809–9815. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.08.032>
- Serbanescu, O.S., Voicu, S.I., Thakur, V.K., 2020. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. *Mater Today Chem* 17, 100302. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2020.100302>
- Setiawan, W.K., Chiang, K.Y., 2019. Silica applied as mixed matrix membrane inorganic filler for gas separation: A review. *Sustainable Environment Research* 1. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0028-1>
- Shahid, S., Nijmeijer, K., Nehache, S., Vankelecom, I., Deratani, A., Quemener, D., 2015. MOF-mixed matrix membranes: Precise dispersion of MOF particles with better compatibility via a particle fusion approach for enhanced gas separation properties. *J Memb Sci* 492, 21–31. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.05.015>
- Shen, J., Zhang, M., Liu, G., Guan, K., Jin, W., 2016. Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *AIChE Journal* 62, 2843–2852. <https://doi.org/10.1002/aic.15260>
- Shi, Z., Su, Q., Ying, T., Tan, X., Deng, L., Dong, L., Cheng, W., 2020. Ionic liquids with multiple active sites supported by SBA-15 for catalyzing conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 39, 101162. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101162>
- Suhail, F., Batool, M., Shah, A.T., Tabassum, S., Khan, A.L., Gilani, M.A., 2021. Highly CO<sub>2</sub> selective mixed matrix membranes of polysulfone based on hetaryl

modified SBA-16 particles. *Sep Purif Technol* 258, 117999. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117999>

Tantekin-Ersolmaz, Ş.B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., 2000. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer–zeolite mixed matrix membranes. *J Memb Sci* 175, 285–288. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00423-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00423-3)

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A.A., Pérez, A., Rana, M.S., 2017. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Sep Purif Technol* 188, 431–450. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.07.051>

Waheed, N., Mushtaq, A., Tabassum, S., Gilani, M.A., Ilyas, A., Ashraf, F., Jamal, Y., Bilad, M.R., Khan, A.U., Khan, A.L., 2016. Mixed matrix membranes based on polysulfone and rice husk extracted silica for CO<sub>2</sub> separation. *Sep Purif Technol* 170, 122–129. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.06.035>

Wan, M.M., Zhu, H.Y., Li, Y.Y., Ma, J., Liu, S., Zhu, J.H., 2014. Novel CO<sub>2</sub>-capture derived from the basic ionic liquids orientated on mesoporous materials. *ACS Appl Mater Interfaces* 6, 12947–12955. <https://doi.org/10.1021/am5028814>

Wang, D., Yao, D., Wang, Y., Wang, F., Xin, Y., Song, S., Zhang, Z., Su, F., Zheng, Y., 2019. Carbon nanotubes and graphene oxide-based solvent-free hybrid nanofluids functionalized mixed-matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Sep Purif Technol* 221, 421–432. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.04.005>

Wang, M., Wang, Z., Zhao, S., Wang, J., Wang, S., 2017. Recent advances on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Chin J Chem Eng* 25, 1581–1597. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2017.07.006>

Waqas Anjum, M., de Clippel, F., Didden, J., Laeeq Khan, A., Couck, S., Baron, G. v., Denayer, J.F.M., Sels, B.F., Vankelecom, I.F.J., 2015. Polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separations using carbon–silica nanocomposite fillers. *J Memb Sci* 495, 121–129. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.08.006>

- Wijenayake, S.N., Panapitiya, N.P., Versteeg, S.H., Nguyen, C.N., Goel, S., Balkus, K.J., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., 2013. Surface cross-linking of ZIF-8/polyimide mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation. *Ind Eng Chem Res* 52, 6991–7001. <https://doi.org/10.1021/ie400149e>
- Wu, H., Li, X., Li, Y., Wang, S., Guo, R., Jiang, Z., Wu, C., Xin, Q., Lu, X., 2014. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. *J Memb Sci* 465, 78–90. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2014.04.023>
- Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2013. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. *J Colloid Interface Sci* 403, 29–42. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2013.04.019>
- Yuksel Orhan, O., 2021. Effects of various anions and cations in ionic liquids on CO<sub>2</sub> capture. *J Mol Liq* 333, 115981. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.115981>
- Zagho, M.M., Hassan, M.K., Khraisheh, M., Al-Maadeed, M.A.A., Nazarenko, S., 2021. A review on recent advances in CO<sub>2</sub> separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances* 6, 100091. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2021.100091>
- Zahri, K., Wong, K.C., Goh, P.S., Ismail, A.F., 2016. Graphene oxide/polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes for gas separation. *RSC Adv* 6, 89130–89139. <https://doi.org/10.1039/c6ra16820e>
- Zhang, J., Xin, Q., Li, X., Yun, M., Xu, R., Wang, S., Li, Y., Lin, L., Ding, X., Ye, H., Zhang, Y., 2019. Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO<sub>2</sub> separation. *J Memb Sci* 570–571, 343–354. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.10.075>
- Zhang, Xiangping, Zhang, Xiaochun, Dong, H., Zhao, Z., Zhang, S., Huang, Y., n.d. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress †. <https://doi.org/10.1039/c2ee21152a>

- Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J.P., Li, S., Tao, S., 2016. A comparative evaluation of coal specific surface area by CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption and its influence on CH<sub>4</sub> adsorption capacity at different pore sizes. *Fuel* 183, 420–431. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.06.076>
- Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L., Stolten, D., 2008. A parametric study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture. *J Memb Sci* 325, 284–294. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.07.058>
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., 2014. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *J Memb Sci* 453, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>
- Zornoza, B., Irusta, S., Ellez, C.T., In Coronas, J., 2009. Mesoporous Silica Sphere-Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. <https://doi.org/10.1021/la900656z>

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

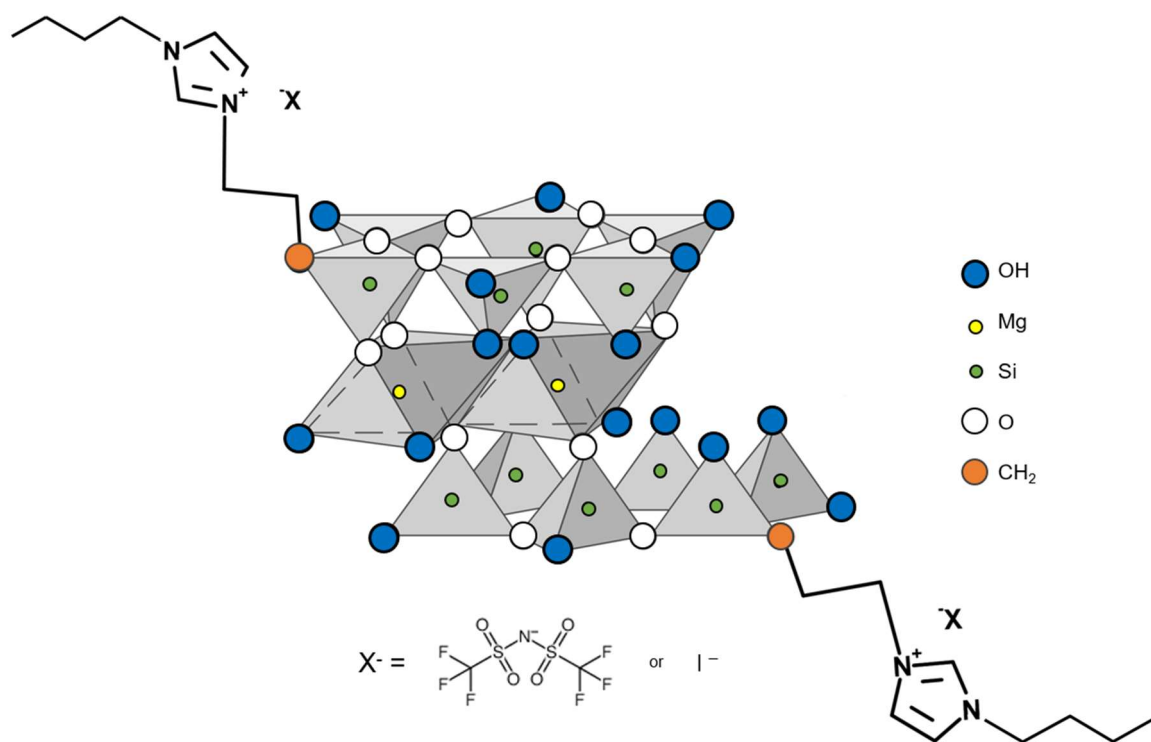


Figure S1 – SSMMP/IL structure. Adapted from Rodrigues et al (2022).

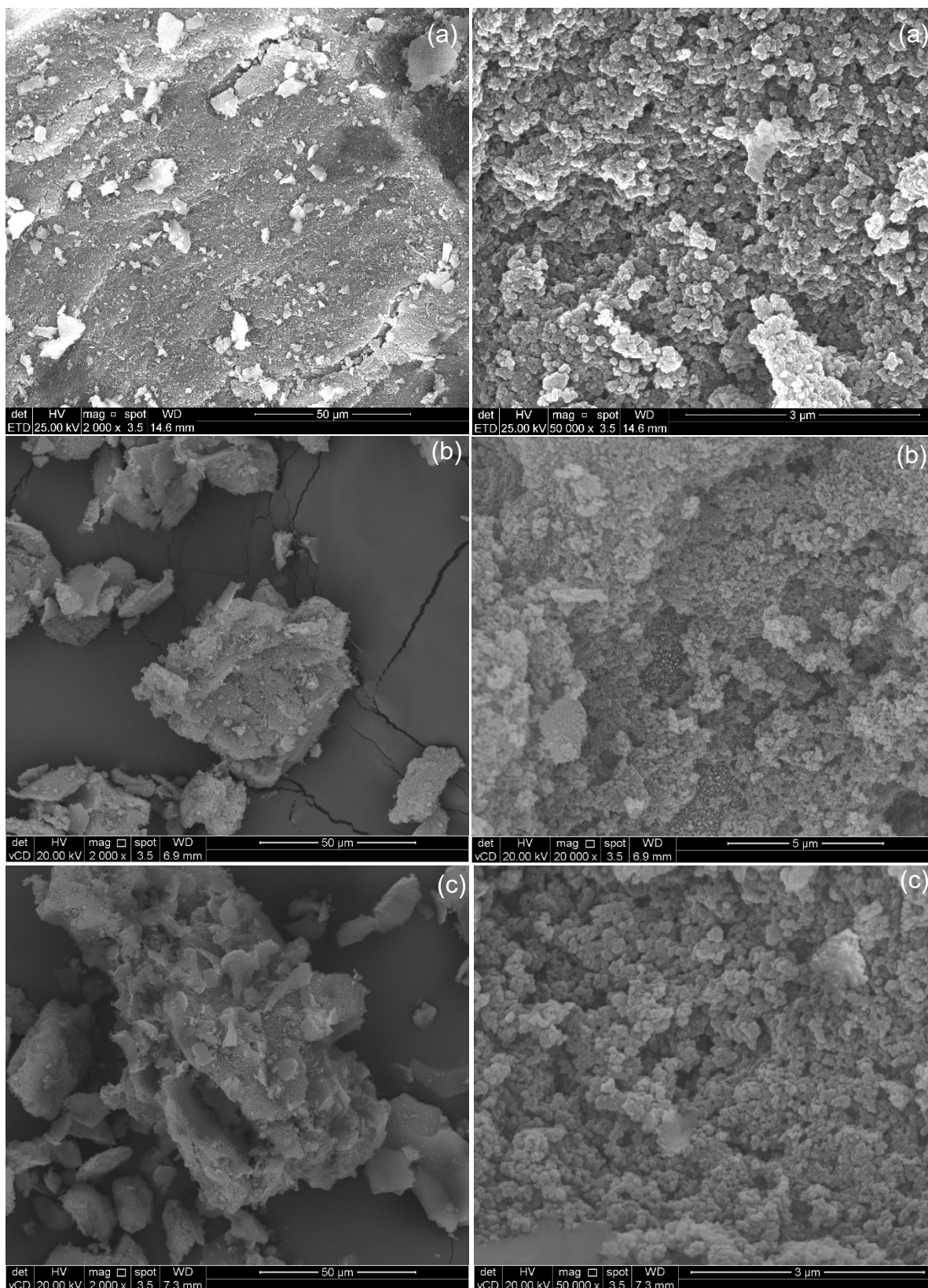


Figure S2 – SEM image of fillers: (a) SSMMP, (b) SSMMP/Im(nBu)I and (c) SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N



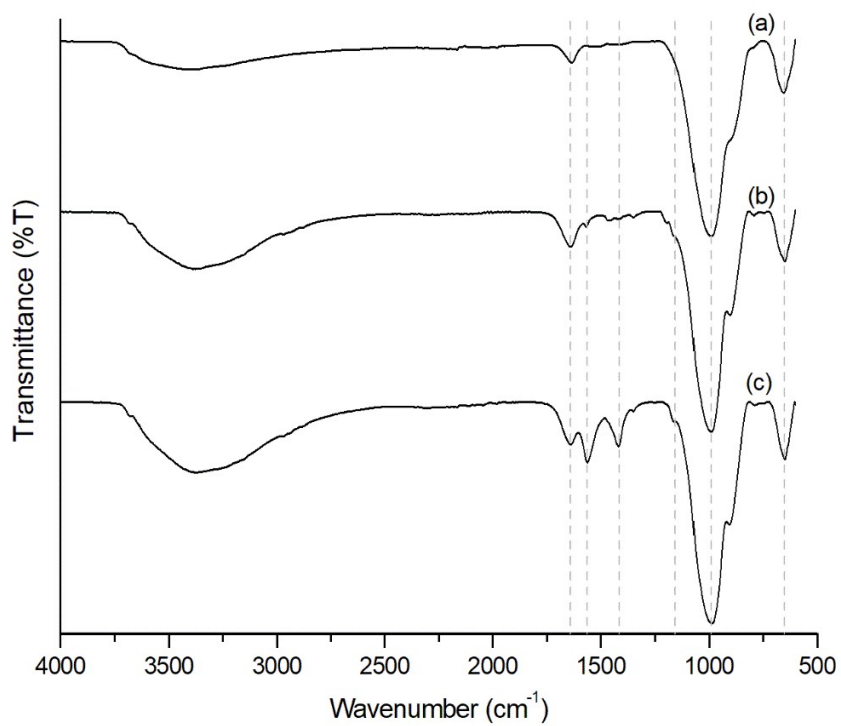


Figure S3 – FTIR spectra of (a) SSMMP, (b) SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and (c) SSMMP/Im(nBu)I

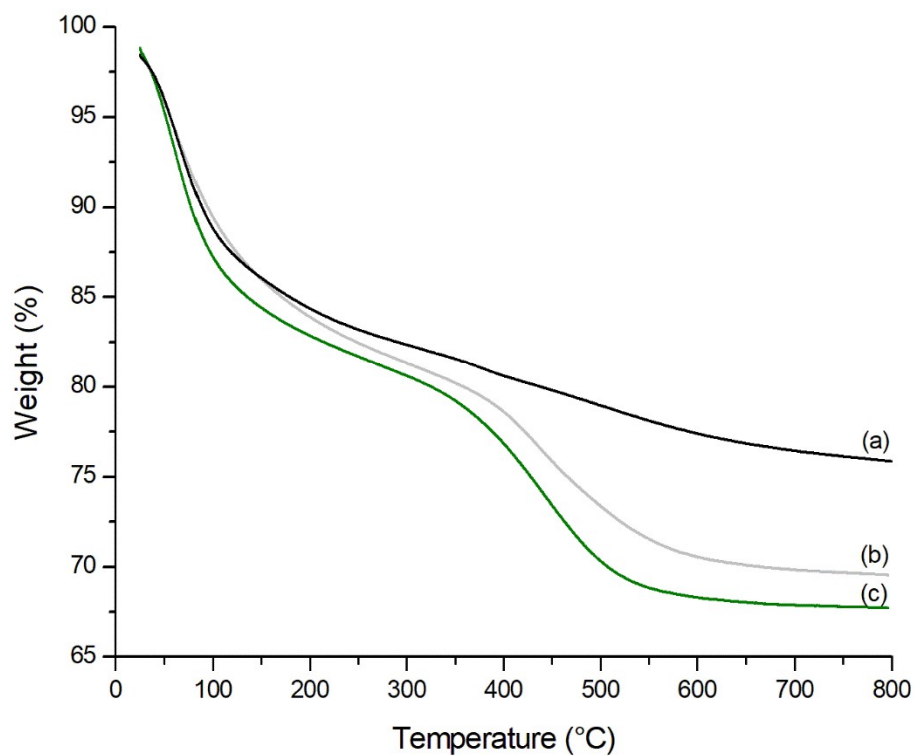


Figure S4 – Thermal degradation of (a) SSMMP; (b) SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N; (c) SSMMP/Im(nBu)I

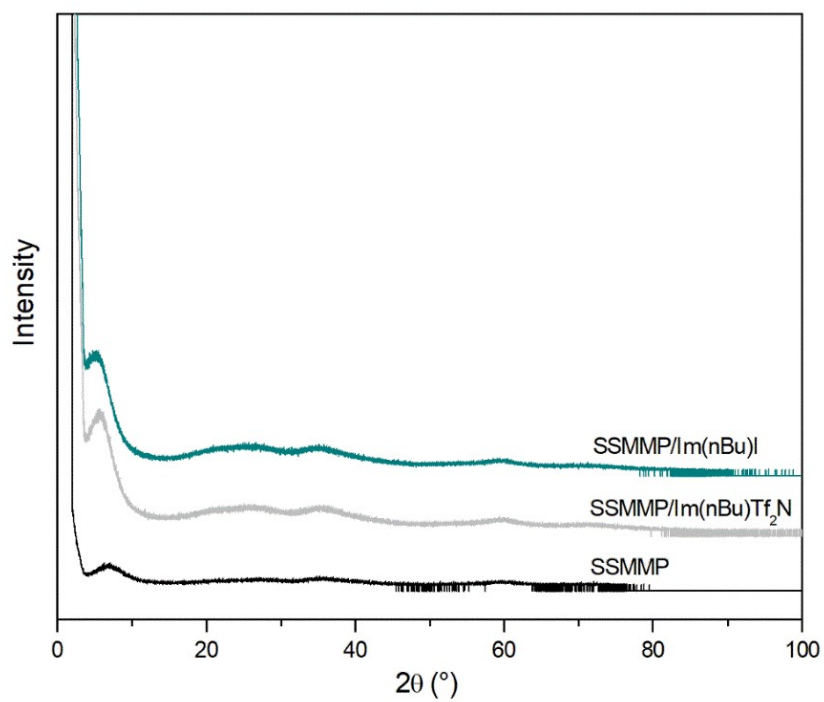


Figure S5 – XRD patterns of SSMMP, SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N and SSMMP/Im(nBu)I

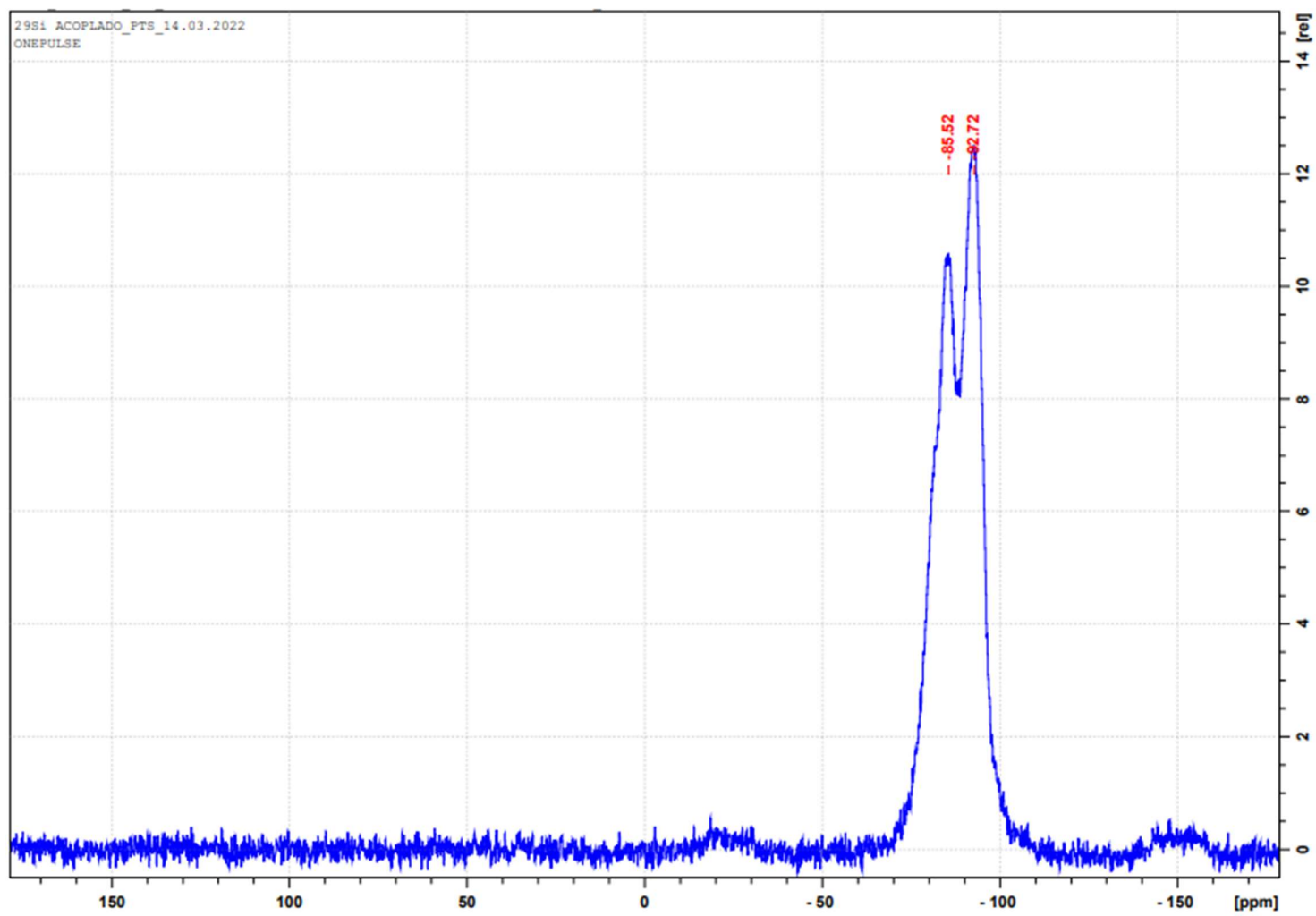


Figure S6 -  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR of SSMMP filler

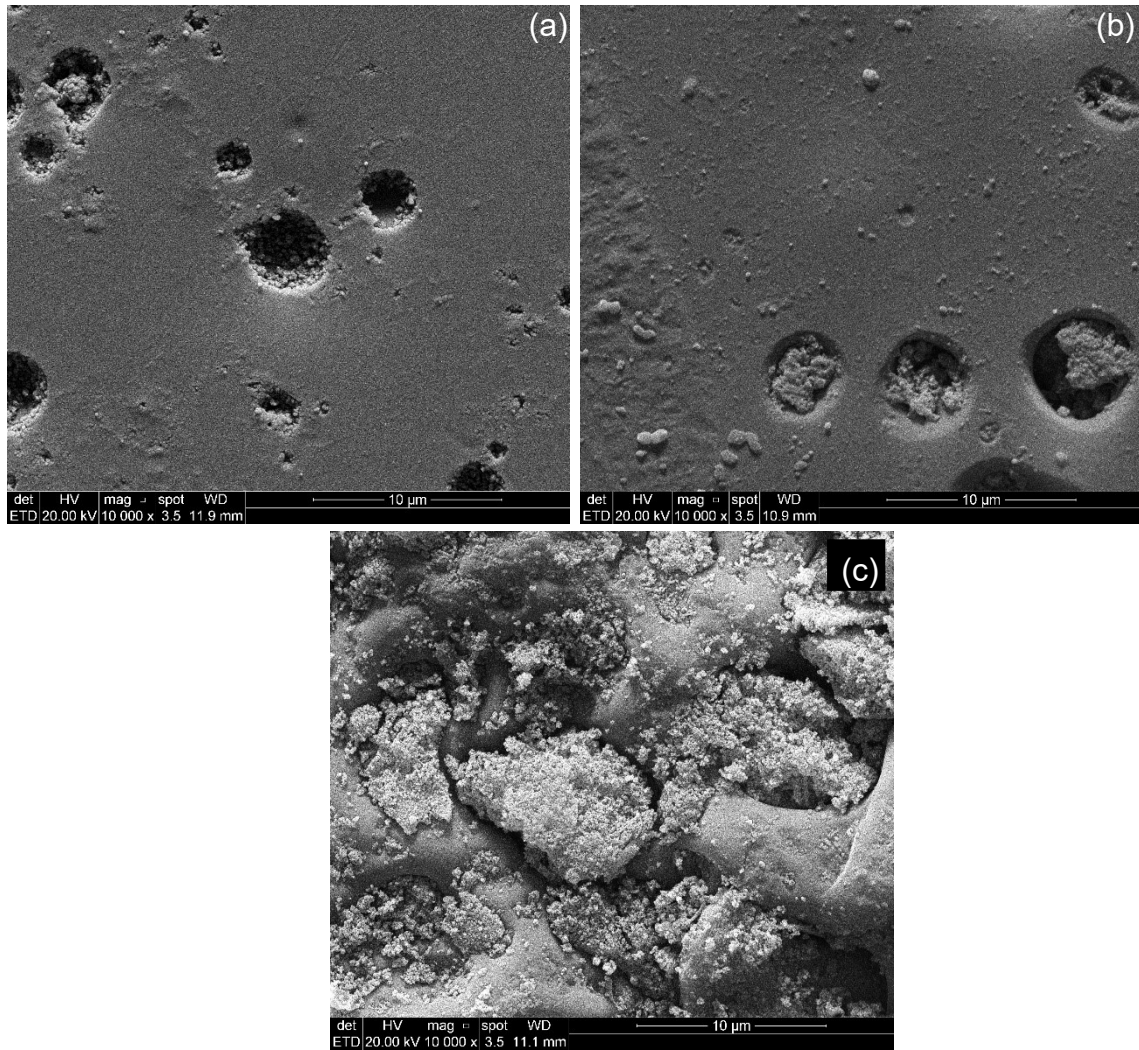


Figure S7 – SEM images 10.000 mag of: (a) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%; (b) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%; (c) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3wt%.

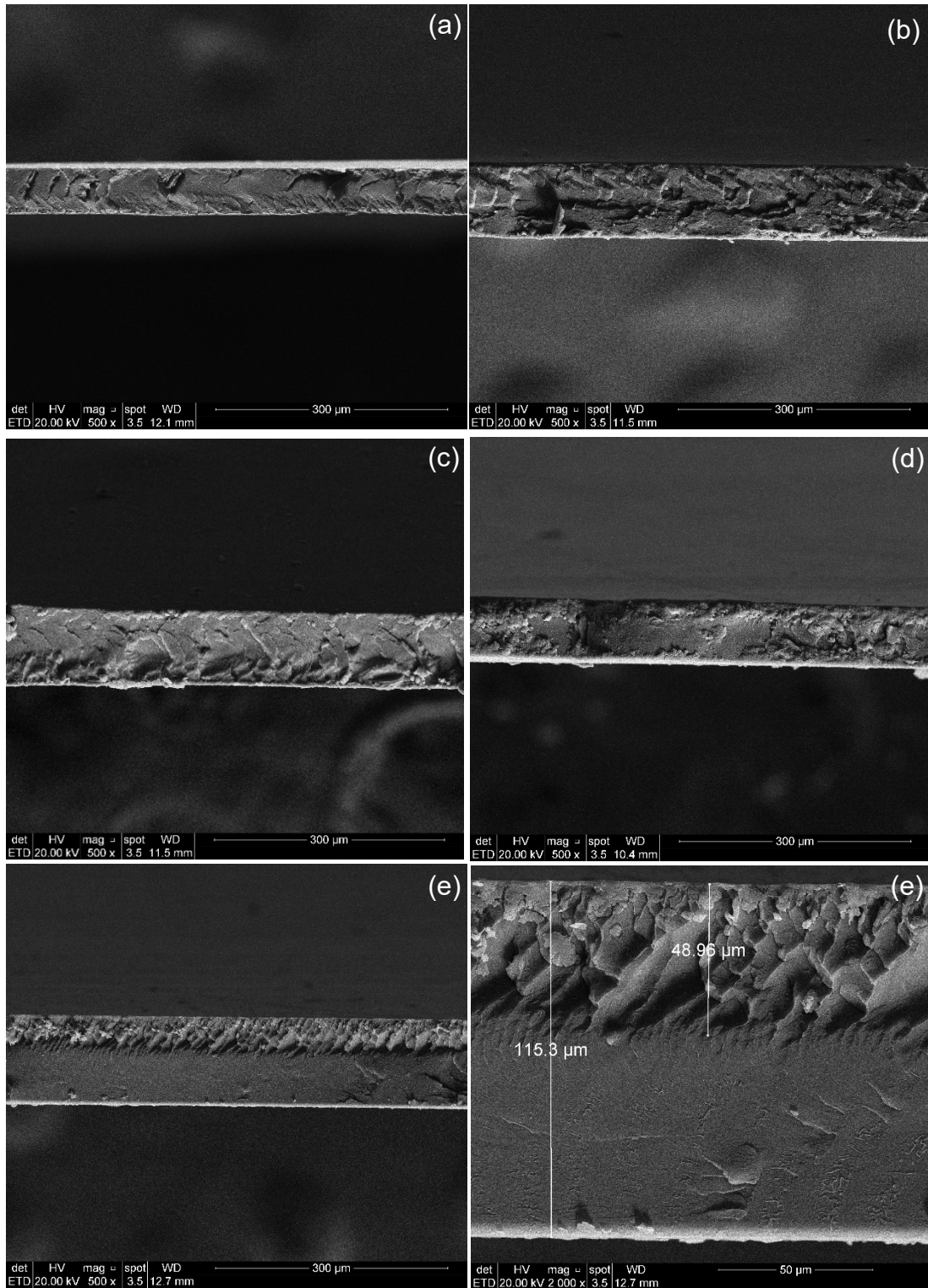
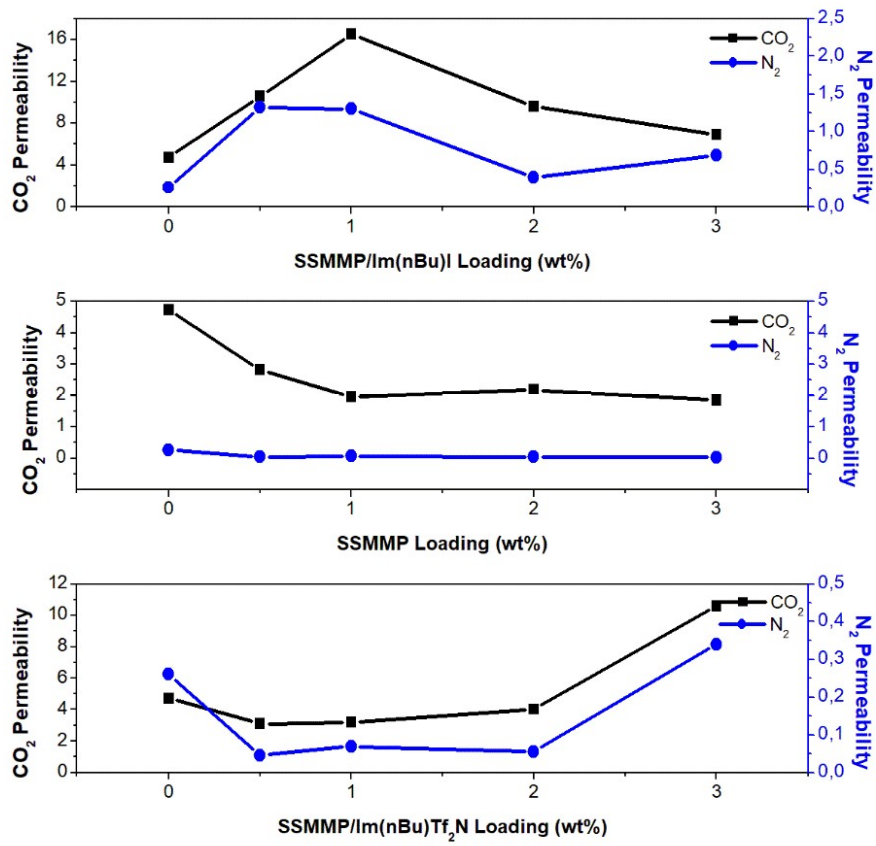


Figure S8 - SEM images of MMMs Cross-sectional: (a) bare PSF; (b) PSF-SSMMP 3 wt%; (c) PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N 2 wt%; (d) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 0.5 wt%; (e) PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3 wt%.

Table S1 – Elemental analysis by EDS of bare PSF and MMMs

Membrane	Carbon	Oxygen	Sulfur	Magnesium	Silicon	Fluorine	Iodine
PSF	78.21	12.62	8.81	-	-	-	-
PSF-SSMMP 0.5wt%	76.78	14.25	8.91	0.04	0.02	-	-
PSF-SSMMP 1wt%	74.67	15.51	9.33	0.24	0.26	-	-
PSF-SSMMP 2wt%	73.67	15.75	8.42	0.73	1.43	-	-
PSF-SSMMP 3wt%	63.95	21.18	6.76	3.17	4.94	-	-
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 0,5wt%	75.19	15.19	8.83	0.28	0.19	0.32	-
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 1wt%	70.46	19.17	8.49	0.41	0.55	0.39	-
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 2wt%	74.57	15.73	8.90	0.17	0.09	0.54	-
PSF-SSMMP/Im(nBu)Tf <sub>2</sub> N 3wt%	73.47	15.61	8.06	0.63	1.27	0.95	-
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 0,5wt%	68.18	17.70	12,66	0.53	0.42	-	0.52
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 1wt%	74.74	12.14	11.38	0.58	0.94	-	0.22
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 2wt%	51.14	33.54	5.82	3.69	5.77	-	0.04
PSF-SSMMP/Im(nBu)I 3wt%	59.35	28.67	6.39	2.27	3.03	-	0.28

Figure S9 - MMMs CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Permeability

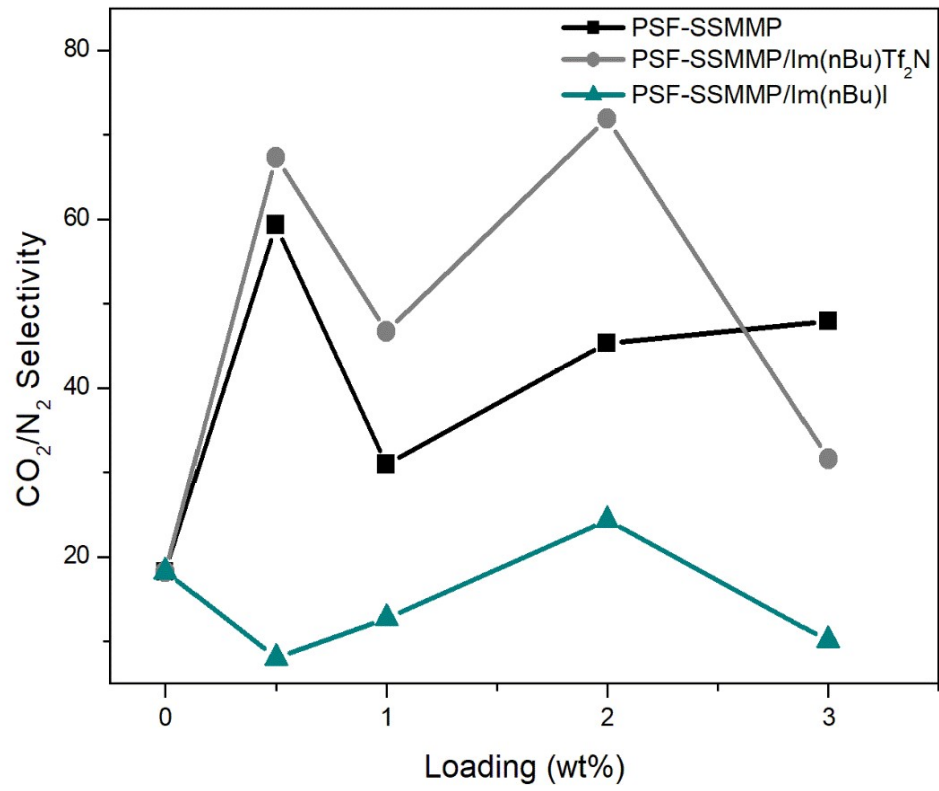


Figure S10 – MMMs ideal selectivity



## 5. CONCLUSÕES

Tendo em vista a necessidade de produzir materiais capazes de remover, de forma eficiente, os percentuais de dióxido de carbono dos gases pós-combustão, esse trabalho desenvolveu membranas de matriz mistas, baseadas na mistura de um polímero comercial, a polissulfona, com as partículas minerais sílico-metálicas sintéticas (SSMMPs) puras e imobilizadas com líquidos iônicos. O presente estudo se destaca ao introduzir, pela primeira vez, o uso das SSMMPs como carga em polímeros para separação de gases.

Os enchimentos SSMMP, SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N e SSMMP/Im(nBu)I foram sintetizados e tiveram sua estrutura confirmada através das análises de FTIR, TGA, RMN e DRX. Já a incorporação das cargas na matriz polimérica foi comprovada através das análises de EDS com mapeamento e MEV. As caracterizações descritas também auxiliaram no entendimento dos resultados obtidos.

Foi observado que as membranas com concentrações adequadas das cargas de SSMMP pura e de SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N, apresentaram uma distribuição uniforme na matriz polimérica, estando associado à presença de grupos hidroxila na estrutura do enchimento, auxiliando na interação com o polímero. Além disso, a introdução dos enchimentos não alterou as propriedades de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) das membranas, na maioria das concentrações estudadas.

A análise de DRX mostrou que a cristalinidade das membranas de matriz mistas usando SSMMP não foi alterada, quando comparadas com o polímero puro, mesmo o enchimento tendo caráter amorfo. A presença de ligações de hidrogênio pode ter sido a causa principal. Para membranas com SSMMP/IL, uma redução na cristalinidade foi observada por conta da presença dos líquidos iônicos, que atuam diminuindo a força da interação do polímero com grupos hidroxila.

Todas as membranas sintetizadas tiveram a capacidade de separação da mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avaliada. Como referência, a polissulfona pura apresentou permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de 4,73 Barrer e seletividade para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 18,2. Nos

experimentos de permeação de gases, foi constatado que a utilização de SSMMP pura reduz a permeabilidade tanto para o CO<sub>2</sub> como para N<sub>2</sub>, mas aumenta a seletividade em todas as concentrações estudadas, quando os resultados são comparados com polissulfona pura. Com esse enchimento, o melhor resultado foi obtido usando 0,5% em massa de SSMMP, levando à seletividade de 59,3 para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

As membranas com SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N também reduziram a permeabilidade tanto para CO<sub>2</sub> como para N<sub>2</sub>, exceto na concentração de 3% em massa. A seletividade de todas amostras, usando esse enchimento, foi aumentada em relação a polissulfona pura. Três amostras apresentaram excelentes resultados: com 0,5% em massa, a seletividade foi de 67,3; com 2% em massa, a seletividade correspondeu a 71,9 e, com 3% em massa, a permeabilidade do CO<sub>2</sub> evoluiu para 10,60 Barrer, com seletividade de 31,6.

Por fim, as membranas com SSMMP/Im(nBu)I apresentaram resultados inferiores em relação aos demais, principalmente devido à baixa compatibilidade entre polímero/enchimento. Todas as amostras apresentaram aumento na permeabilidade para o CO<sub>2</sub>. Contudo, a seletividade foi reduzida. O melhor resultado foi obtido com a 2% em massa, resultando em permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de 9,62 Barrer e seletividade de 24,3, ambos superiores ao polímero puro.

De forma geral, os resultados obtidos neste estudo indicam que a utilização de SSMMP e SSMMP/IL pode proporcionar uma oportunidade viável e eficiente para a captura e separação de CO<sub>2</sub> de gases pós-combustão, devido ao baixo custo dos reagentes do enchimento, baixo consumo de energia, facilidade de síntese, e, principalmente, por produzirem bons resultados de separação.

## 6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Aos próximos trabalhos, que visam complementar com os dados obtido pelo presente estudo, são sugeridos alguns aspectos para investigação:

- i. Testar as membranas de matriz mistas em dois módulos, com objetivo de verificar melhora no desempenho de separação de CO<sub>2</sub>;
- ii. Testar os enchimentos SSMMP, SSMMP/Im(nBu)Tf<sub>2</sub>N e SSMMP/Im(nBu)I em uma matriz polimérica com permeabilidade para CO<sub>2</sub> maior, uma vez que, conforme resultados obtidos no presente trabalho, os enchimentos são capazes de aumentar a seletividade, mas diminuem a permeabilidade;
- iii. Testar os mesmos enchimentos para outra mistura gasosa, como por exemplo CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, com intuito de abrir um conjunto de aplicação maior para as SSMMPs;
- iv. Avaliar as MMMs sintetizadas em outros ranges de pressão e de temperatura.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J. C. et al. On the climate change mitigation potential of CO<sub>2</sub> conversion to fuels. **Energy Environ. Sci**, v. 10, p. 2491, 2017.

ADEWOLE, J. K. et al. Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 1 set. 2013.

AGHAIE, M.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 502–525, 1 nov. 2018.

AHMAD, A. L. et al. A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 55–66, 1 fev. 2014.

AHMAD, M. Z. et al. Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives. **Journal of Membrane Science**, v. 558, p. 64–77, 15 jul. 2018.

AKEEB, O. et al. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review. **Journal of Environmental Management**, Volume 313, 2022, 115026, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115026>.

ARTHANAREESWARAN, G. et al. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 9,

p. 2153–2159, 1 set. 2004.

ASKARI, M. et al. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using cross-linkable 6FDA-Durene/DABA co-polyimides grafted with  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -cyclodextrin. **Journal of Membrane Science**, v. 390–391, p. 141–151, 15 fev. 2012.

BAINS, P.; PSARRAS, P.; WILCOX, J. CO<sub>2</sub> capture from the industry sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 146–172, 1 nov. 2017.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural gas processing with membranes: An overview. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.

BAN, Y. et al. Confinement of Ionic Liquids in Nanocages: Tailoring the Molecular Sieving Properties of ZIF-8 for Membrane-Based CO<sub>2</sub> Capture. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 51, p. 15483–15487, 2015.

BLANCHARD, M. et al. Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 45, n. 9, p. 843–854, 2018.

BOOT-HANDFORD, M. E. et al. Carbon capture and storage update. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 130–189, 2014.

BOS, A. et al. Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO<sub>2</sub>/CO<sub>4</sub> separations. **Separation and Purification Technology**, v. 14, n. 1–3, p. 27–39, 27 ago. 1998.

BRENNECKE, J. F.; GURKAN, B. E. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and emission reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 24, p. 3459–3464, 2010.

BRUNETTI, A. et al. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 115–125, 1 set. 2010.

CHABROL, K. et al. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by

alkoxyorganosilane grafting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 43, p. 9695–9706, 21 nov. 2010.

CHAWLA, M. et al. Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 2, p. 184–199, 2020.

CHENG, Y. et al. Advanced Porous Materials in Mixed Matrix Membranes. **Advanced Materials**, v. 30, n. 47, p. 1–20, 2018.

CLAVERIE, M. et al. Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 3, p. 519–542, 2018.

DAI, Z. et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 1–20, 1 jan. 2016.

DAUDA, L. et al. Innovation, trade openness and CO<sub>2</sub> emissions in selected countries in Africa. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 125143, 25 jan. 2021.

DECHNIK, J. et al. Mixed-Matrix Membranes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 32, p. 9292–9310, 2017.

DIAS, G. et al. Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 2, p. 975–987, 1 fev. 2020.

DOROSTI, F.; OMIDKHAH, M.; ABEDINI, R. Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 88–102, 1 jul. 2015.

DOS SANTOS, L. M. et al. Waterborne polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-synthetic talc composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 5, p. 1915–1930, 1 maio 2018.

DUMAS, A. et al. Phyllosilicates synthesis: A way of accessing edges contributions in

NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 40, n. 4, p. 361–373, 1 abr. 2013a.

DUMAS, A. et al. Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 8–18, 1 nov. 2013b.

DUMAS, A., LE ROUX, C., MARTIN, F., MICOUD, P. Method for preparing a hydrogel comprising silico-metallic mineral particles and hydrogel Patent Application WO2013/093339 (2013c).

DUMAS, A. et al. Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 11, p. 5451–5463, 4 nov. 2015.

ERB, A. J.; PAUL, D. R. Gas sorption and transport in polysulfone. **Journal of Membrane Science**, v. 8, n. 1, p. 11–22, 1 jan. 1981.

FAVVAS, E. P. et al. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO<sub>2</sub> separations. **Reactive and Functional Polymers**, v. 120, p. 104–130, 1 nov. 2017.

FERNÁNDEZ, J. R.; GARCIA, S.; SANZ-PÉREZ, E. S. CO<sub>2</sub> Capture and Utilization Editorial. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 15, p. 6767–6772, 2020.

FISCHER, S. et al. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.

GAO, H. et al. Functionalized ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Chemical Communications**, v. 54, n. 90, p. 12671–12685, 2018.

GHASEMI ESTAHBANATI, E.; OMIDKHAH, M.; EBADI AMOOGHIN, A. Preparation and characterization of novel Ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO<sub>2</sub>/light

gases separation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 77–89, 25 jul. 2017.

GHASEMINEZHAD, S. M.; BARIKANI, M.; SALEHIRAD, M. Development of graphene oxide-cellulose acetate nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination. **Composites Part B: Engineering**, v. 161, p. 320–327, 15 mar. 2019.

GIBBINS, J.; CHALMERS, H. Carbon capture and storage. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4317–4322, 1 dez. 2008.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro, E-Papers. ISBN: 85-7650-085-X.

HAN, Y.; HO, W. S. W. Polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. **Journal of Membrane Science**, v. 628, p. 119244, 15 jun. 2021.

HAO, J. H.; WANG, S. Influence of quench medium on the structure and gas permeation properties of cellulose acetate membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 8, p. 1269–1276, 1998.

HAO, L. et al. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 221–231, 1 jun. 2013.

HARASIMOWICZ, M. et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 698–702, 18 jun. 2007.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; LARACHI, F. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture—Development and progress. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 4, p. 313–322, 1 abr. 2010.

HOUDE, A. Y. et al. Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures.



**Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 13, p. 2181–2192, 1996.

JIANG, S. et al. Climate change-induced economic impact assessment by parameterizing spatially heterogeneous CO<sub>2</sub> distribution. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 167, p. 120668, 1 jun. 2021.

JUSOH, N. et al. Transport properties of mixed matrix membranes encompassing zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) nanofiller and 6FDA-durene polymer: Optimization of process variables for the separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 80–95, 15 abr. 2017.

KALANTARI, K. et al. Polysulfone mixed-matrix membrane incorporating talc clay particles for gas separation. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 8, p. 3723–3738, 1 ago. 2018.

KARADAS, F.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO<sub>2</sub> capture and natural gas sweetening. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5817–5828, 2010.

KÁRÁSZOVÁ, M. et al. Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. **Separation and Purification Technology**, v. 238, p. 116448, 1 maio 2020.

KENARSARI, S. D. et al. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 22739–22773, 2013.

KIZILDENIZ, T. et al. Simulating the impact of climate change (elevated CO<sub>2</sub> and temperature, and water deficit) on the growth of red and white Tempranillo grapevine in three consecutive growing seasons (2013–2015). **Agricultural Water Management**, v. 202, p. 220–230, 1 abr. 2018.

LAGHAEI, M. et al. The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41. **Journal of Membrane Science**, v. 513, p. 20–32, 1 set. 2016.

LIU, Z. et al. CO<sub>2</sub> separation by supported ionic liquid membranes and prediction of separation performance. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 53, p. 79–84, 1 out. 2016.

LOCKWOOD, T. A Comparitive Review of Next-generation Carbon Capture Technologies for Coal-fired Power Plant. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2658–2670, 1 jul. 2017.

LU, S. C.; KHAN, A. L.; VANKELECOM, I. F. J. Polysulfone-ionic liquid based membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with tunable porous surface features. **Journal of Membrane Science**, v. 518, p. 10–20, 15 nov. 2016.

LUIS, P.; VAN GERVEN, T.; VAN DER BRUGGEN, B. Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 3, p. 419–448, 1 jun. 2012.

MARTIN-ROBERTS, E. et al. Carbon capture and storage at the end of a lost decade. **One Earth**, v. 4, n. 11, p. 1569–1584, 19 nov. 2021.

MEHMOOD, O. et al. Investigation of cellulose acetate/gamma-cyclodextrin MOF based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation. 2021.

MOHAMAD, M. B.; FONG, Y. Y.; SHARIFF, A. Gas Separation of Carbon Dioxide from Methane Using Polysulfone Membrane Incorporated with Zeolite-T. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 621–629, 1 jan. 2016.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. **Energy**, v. 46, n. 1, p. 431–441, 1 out. 2012.

MUBASHIR, M. et al. Efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/cellulose acetate (CA) mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 199, p. 140–151, 30 jun. 2018.

MUKHTAR, A. et al. CO<sub>2</sub> capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO<sub>2</sub> separation from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 77, p. 103203, 1 maio 2020.

NIK, O. G.; CHEN, X. Y.; KALIAGUINE, S. Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 413–414, p. 48–61, 15 set. 2012.

NOBLE, R. D. Perspectives on mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 393–397, 15 ago. 2011.

NOAA. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>>. Acesso em: junho de 2021.

NORAHIM, N. et al. Recent Membrane Developments for CO<sub>2</sub> Separation and Capture. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 2, p. 211–223, 2018.

OCHEDI, F. O.; LIU, Y.; ADEWUYI, Y. G. State-of-the-art review on capture of CO<sub>2</sub> using adsorbents prepared from waste materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 1–25, 1 jul. 2020.

PAKIZEH, M.; HOKMABADI, S. Experimental study of the effect of zeolite 4A treated with magnesium hydroxide on the characteristics and gas-permeation properties of polysulfone-based mixed-matrix membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 1, p. 1–7, 2017.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1–2, p. 1–49, 1 ago. 2006.

RAFIQ, S. et al. Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 162–172, 27 abr. 2012.

RAMDIN, M.; DE LOOS, T. W.; VLUGT, T. J. H. State-of-the-art of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 24, p. 8149–8177, 2012.

RAZA, A. et al. Significant aspects of carbon capture and storage – A review. **Petroleum**, v. 5, n. 4, p. 335–340, 1 dez. 2019.

RITCHIE, H., ROSER, M. CO<sub>2</sub> emissions. Our World in Data (2020). 2022. Disponível em: < <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 18 de Setembro de 2022.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 15 jul. 2008.

RODRIGUES, D. et al. Synthetic silico-metallic mineral particles SSMMP: A new option for CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from post-combustion technology. **Applied Clay Science**, v. 226, p. 106572, 1 set. 2022.

ROUSSANALY, S. et al. Towards improved cost evaluation of Carbon Capture and Storage from industry. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 106, p. 103263, 1 mar. 2021.

SANAEEPUR, H.; KARGARI, A. Modeling and Analysis Cellulose acetate/nanoporous zeolite mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. | **Greenhouse Gas Sci Technol**, v. 5, p. 291–304, 2015.

SEEG. Emissões brasileiras de Gases de Efeito Estufa. Disponível em: <[https://plataforma.seeg.eco.br/total\\_emission](https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission)>. Acesso em: Junho de 2022.

SERBANESCU, O. S.; VOICU, S. I.; THAKUR, V. K. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. **Materials Today Chemistry**, v. 17, p. 100302, 1 set. 2020.

SILVA, Sandro Eugênio. Desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista para Separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 2016. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SMITH, M. R.; MYERS, S. S. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions on global human nutrition. **Nature Climate Change**, [s.d.].

TIEN-BINH, N. et al. Polymer functionalization to enhance interface quality of mixed matrix membranes for high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 29, p. 15202–15213, 2015.

VINOBA, M. et al. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 431–450, 29 nov. 2017.

WANG, M. et al. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609–1624, 1 set. 2011.

WANG, M. et al. Recent advances on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1581–1597, 1 nov. 2017a.

WANG, Y. et al. A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. **Energy Procedia**, v. 114, p. 650–665, 1 jul. 2017b.

WANG, Z. et al. ZIF-301 MOF/6FDA-DAM polyimide mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Separation and Purification Technology**, v. 264, p. 118431, 1 jun. 2021.

WILBERFORCE, T. et al. Progress in carbon capture technologies. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143203, 20 mar. 2021.

WIND, J. D.; PAUL, D. R.; KOROS, W. J. Natural gas permeation in polyimide

membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 228, n. 2, p. 227–236, 15 jan. 2004.

WU, H. et al. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 465, p. 78–90, 1 set. 2014.

XIE, H. et al. Effect of the occurrence state of magnesium in talc on the adsorption of Pb(II). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 887, p. 161288, 20 dez. 2021.

YAN, X. et al. Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 222, p. 230–253, 1 set. 2019.

YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 14–27, 1 jan. 2008.

YOUSFI, M. et al. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 403, p. 29–42, 1 ago. 2013.

ZHANG, J. et al. Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, p. 343–354, 15 jan. 2019.

ZIA UL MUSTAFA, M. et al. Recent Developments and Applications of Ionic Liquids in Gas Separation Membranes. **Chemical Engineering and Technology**, v. 42, n. 12, p. 2580–2593, 2019.

## ANEXOS

### Anexo 1 – Submissão ao *International Journal of Greenhouse Gas Control*

02/12/2022 16:57

Email – HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI – Outlook

Confirm co-authorship of submission to International Journal of Greenhouse Gas Control

em.jggc.0.7fc0d4.959a6a05@editorialmanager.com  
<em.jggc.0.7fc0d4.959a6ab5@editorialmanager.com>

em nome de

International Journal of Greenhouse Gas Control <em@editorialmanager.com>

Sex, 02/12/2022 16:06

Para: HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI <HENRIQUE.ZUCCHETTI@edu.pucrs.br>

ATENÇÃO: Esta mensagem foi enviada por um remetente que não pertence à PUCRS. Não clique em links ou abra anexos, a menos que reconheça a fonte deste e-mail e saiba que o conteúdo é seguro. ATTENTION: This message was sent by a sender who does not belong to PUCRS. Do not click on links or open attachments unless you recognize the source of this email and know the content is safe.

\*This is an automated message.\*

Journal International Journal of Greenhouse Gas Control

Title: A new class of fillers in mixed matrix membranes: use of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as a highly selective component for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

Corresponding Author: Dr Sandra Einloft

Co-Authors: Henrique Ferrari; Daniela Rodrigues; Franciele Bernard; Leonardo Moreira; Christophe Le Roux; Pierre Micoud; François Martin

Manuscript Number: JGGC-D-22-00616

Dear Henrique Ferrari,

The corresponding author Dr Sandra Einloft has listed you as a contributing author of the following submission via Elsevier's online submission system for International Journal of Greenhouse Gas Control.

Submission Title: A new class of fillers in mixed matrix membranes: use of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as a highly selective component for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

Elsevier asks all authors to verify their co-authorship by confirming agreement to publish this article if it is accepted for publication.

Please read the following statement and confirm your agreement by clicking on this link:

<https://www.editorialmanager.com/jggc/!asp?i=141422&l=WPGA07ZD>

I irrevocably authorize and grant my full consent to the corresponding author of the manuscript to: (1) enter into an exclusive publishing agreement with Elsevier on my behalf (or, if the article is to be published under a CC BY license, a non-exclusive publishing agreement), in the relevant form set out at [www.elsevier.com/copyright](http://www.elsevier.com/copyright); and (2) unless I am a US government employee, to transfer my copyright or grant an exclusive license of rights (or for CC BY articles a non-exclusive license of rights) to Elsevier as part of that publishing agreement, effective on acceptance of the article for publication. If the article is a work made for hire, I am authorized to confirm this on behalf of my employer. I agree that the copyright status selected by the corresponding author for the article if it is accepted for publication shall apply and that this agreement is subject to the governing law of the country in which the journal owner is located.

02/12/2022 16:57

Email - HENRIQUE ZUCCHETTI FERRARI - Outlook

If you did not co-author this submission, please contact the corresponding author directly at: [einloft@puccs.br](mailto:einloft@puccs.br).

Thank you.  
International Journal of Greenhouse Gas Control

More information and support

FAQ: What is copyright co-author verification?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28460/supporthub/publishing/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28460/supporthub/publishing/)

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub:

<https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/)

For further assistance, please visit our customer service site:

<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

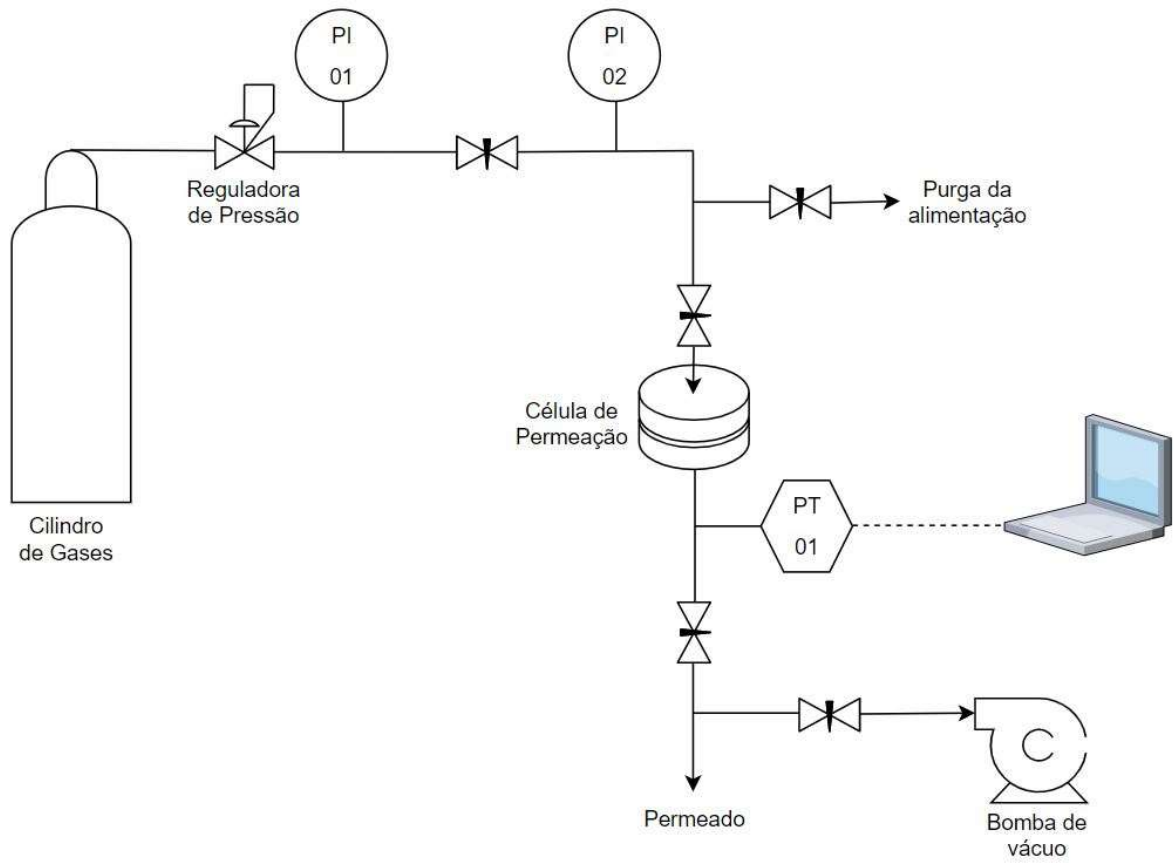
---

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL:

<https://www.editorialmanager.com/jggc/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.



Anexo 2 – Representação Esquemática do Sistema de Permeação para Separação da Mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>





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](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)