

## MEMBRANA COMPOSTA INORGÂNICA NA FORMA DE FIBRA OCA PARA FRACIONAMENTO DA MISTURA CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Renan Fraga Barbosa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Alberto Claudio Habert

Prof. Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Janeiro de 2024

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder mais essa conquista, por me guiar e inspirar ao longo da minha jornada acadêmica.

Aos meus pais, Claudeli e Carlos, pelo amor, pela motivação e por me apoiar em todos os momentos.

Aos meus orientadores Claudio Habert e Cristiano Borges pela oportunidade, pelos ensinamentos e por todo apoio durante a elaboração desse trabalho.

A prof. Cristiane pelo suporte prestado no preparo das zeólitas.

A prof. Fabiana por ceder o ozonizador para o preparo das membranas.

Ao prof. Marco Di Luccio e a Central de Análises do EQA/UFSC por realizar as análises de dobra de três pontos.

A Cida e toda equipe do IPqM pelo auxílio técnico na etapa de sinterização das fibras e pelas análises de distribuição granulométrica.

Ao Núcleo Multiusuário de Microscopia e ao Jean da Unidade de Microscopia Avançada (CENABIO) pelas análises de microscopia apresentadas nesse trabalho.

A Eliana por realizar as análises de difratometria de raio-x.

A Daniele por realizar a moagem dos cristais de zeólita.

A Mariana, Kauwa, Amanda, Filipe, Carol, Gustavo e toda a equipe do PAM pela ajuda e pelo companheirismo ao longo desta jornada.

A Capes pela bolsa concedida pela realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

MEMBRANA COMPOSTA INORGÂNICA NA FORMA DE FIBRA OCA PARA  
FRACIONAMENTO DA MISTURA CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Renan Fraga Barbosa

Janeiro/2024

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Esta tese investigou o preparo e as propriedades de membranas de zeólitas DD3R suportadas em fibras ocas de alumina para separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. A partir de uma alumina comercial de baixo custo com distribuição granulométrica ampla e soluções de poli(éter sulfona) e poli(vinil pirrolidona) em N-metil-pirrolidona foram preparadas fibras ocas microporosas pelo processo de fiação úmida. Um tratamento térmico foi utilizado para remoção da matriz polimérica e sinterização das partículas de alumina. Observou-se que a distribuição granulométrica das partículas contribuiu para a formação de membranas com uma morfologia uniforme em formato de esponja e com diâmetros de poros típicos de uma membrana de microfiltração. A investigação da influência dos parâmetros envolvidos na formação da membrana por inversão de fases e controle das condições do tratamento térmico possibilitou a obtenção de um suporte poroso com elevada resistência mecânica e alta permeância. A camada seletiva constituída de cristais de zeólita DD3R foi formada na superfície externa das fibras de alumina por síntese hidrotérmica, utilizando a técnica de crescimento secundário. Para acelerar a formação da camada seletiva, cristais de zeólita DD3R foram, em uma primeira etapa, implantados no suporte. Para formação da camada seletiva foram avaliadas variáveis relacionadas ao implante das sementes de zeólita no suporte, assim como variáveis relacionadas a cinética de crescimento dos cristais, como composição do gel de síntese, temperatura da reação e o tempo de síntese. A compreensão do efeito dessas variáveis possibilitou obter membranas de alto desempenho para a separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a exemplo da membrana C6-DD3R, que apresentou uma seletividade de 203 e permeância ao CO<sub>2</sub> de  $5,4 \times 10^{-8}$  mol m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INORGANIC COMPOSITE MEMBRANE IN THE FORM OF A HOLLOW FIBER  
FOR FRACTIONING THE CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MIXTURE

Renan Fraga Barbosa

January/2024

Advisors: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

This thesis investigated the preparation and properties of DD3R zeolite membranes supported on alumina hollow fibers for the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. Microporous hollow fibers were prepared by the wet spinning process from low-cost commercial alumina with a wide particle size distribution and solutions of poly(ether sulfone) and poly(vinyl pyrrolidone) in N-methyl-pyrrolidone. Thermal treatment was used to burn the polymers and sinter alumina particles. The particle size distribution contributed to the formation of membranes with a uniform sponge-shaped morphology and pore diameters compatible with a microfiltration membrane. Investigation of the influence of the parameters involved in the formation of the membrane by phase inversion and control of the heat treatment conditions made it possible to obtain a porous support with high mechanical resistance and high permeance. A selective layer consisting of DD3R zeolite crystals was formed on the external surface of alumina fibers by hydrothermal synthesis using the secondary growth technique. To form the selective layer, variables related to the implantation of zeolite seeds on the support were evaluated, as well as variables related to the crystal growth kinetics, such as the composition of the synthesis gel, reaction temperature, and synthesis time. Understanding the effects of these variables makes it possible to obtain high-performance membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, as in the case of the C6-DD3R membrane, which exhibited a selectivity of 203 and a CO<sub>2</sub> permeance of  $5.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ .

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Processos de separação por membranas .....	6
2.2 Membranas poliméricas para remoção de CO <sub>2</sub> do gás natural .....	9
2.2.1 Membranas de acetato de celulose .....	9
2.2.2 Membranas de Poli(imida) .....	10
2.2.3 Polímeros de termorresistentes .....	14
2.2.4 Polímeros rearranjados termicamente .....	15
2.2.5 Limitações de membranas poliméricas .....	15
2.2.5.1 Compromisso entre permeabilidade e seletividade .....	15
2.2.5.2 Plastificação .....	17
2.2.5.3 Vida útil de operação .....	19
2.3 Membranas cerâmicas .....	20
2.3.1 Cerâmicas avançadas e suas principais aplicações .....	20
2.3.2 Preparo de membranas cerâmicas porosas .....	21
2.3.2.1 Membranas em formato de disco .....	21
2.3.2.2 Membranas planas .....	22
2.3.2.3 Membranas tubulares .....	23
2.3.3 Preparo de membrana na forma de fibra oca.....	24
2.3.3.1 Preparo da suspensão para a fiação.....	24
2.3.3.2 Formação da membrana precursora.....	27
2.3.3.3 Sinterização .....	29
2.3.4 Aplicações industriais de membranas cerâmicas.....	34
2.3.5 Comparação entre membranas cerâmicas e membranas poliméricas .....	35

2.4: Estado da arte de membranas inorgânicas para separação de CO <sub>2</sub> .....	37
2.4.1 Peneiras moleculares de carbono .....	37
2.4.1.1 Produção de membranas de carbono .....	37
2.4.1.2 Desempenho das membranas de carbono .....	40
2.4.2 Membranas de sílica microporosa .....	42
2.4.2.1 Produção de membranas de sílica micro porosa .....	43
2.4.2.2 Desempenho das membranas de sílica .....	44
2.4.3 Membranas microporosas de zeólita .....	46
2.4.3.1 Síntese da zeólita .....	48
2.4.3.2 Síntese de membranas de zeólitas .....	49
2.4.3.3 Desempenho das membranas de zeólitas para separação de CO <sub>2</sub> .....	52
2.4.3.4 Membranas de zeólita DDR .....	56
2.5 Uma apreciação da literatura e identificação das lacunas atuais da pesquisa ..	61
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	63
3.1 Materiais .....	63
3.2 Preparo das fibras ocas de alumina .....	64
3.2.1 Preparo da suspensão cerâmica.....	64
3.2.2 Fiação da membrana precursora .....	65
3.2.3 Sinterização e a formação da membrana suporte.....	66
3.3 Síntese das sementes de zeólita DD3R .....	67
3.4 Preparo da camada seletiva de zeólitas DD3R .....	68
3.5 Ativação da camada de zeólitas DD3R .....	69
3.6. Caracterização das membranas.....	69
3.6.1 Morfologia .....	69
3.6.2 Teste de flexão em 3 pontos .....	69
3.6.3 Difratometria de raio-X (DRX) .....	70

3.6.4 Teste de Sorção de gases .....	70
3.6.5 Permeação de gases .....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
4.1 Fibras ocas de alumina .....	73
4.2 Síntese das sementes de zeólita DD3R .....	77
4.3 Formação da camada seletiva de zeólita DD3R .....	81
4.4 Ativação da camada de zeólitas DD3R .....	92
4.5 Permeação de gases .....	93
5. CONCLUSÕES .....	102
5.1 Desenvolvimento das fibras ocas de alumina .....	102
5.2 Preparo das membranas compostas de zeólita DD3R .....	103
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106
APÊNDICE A: A low-cost dual layer deca-dodecasil 3 rhombohedral-alumina hollow fiber for CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation.....	119
APÊNDICE B: Dados do teste de flexão em 3 pontos.....	129

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Consumo primário de energia por fonte energética (Rapier, 2023) .....	1
<b>Figura 2-</b> Membrana isotrópica porosa (A) e densa (B) e membrana anisotrópica porosa (C) e densa (D). .....	7
<b>Figura 3-</b> Diagrama de Robeson para o par CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> . .....	16
<b>Figura 4-</b> Defeitos na rede cristalina. (1) vacância (2) átomo no espaço intersticial. ....	31
<b>Figura 5-</b> Mecanismos de sinterização. (1) difusão de superfície, (2) difusão de volume, (3) difusão de contorno de grão e (4) região de contorno de grão. ....	32
<b>Figura 6-</b> Distribuição granulométrica das partículas de alumina. ....	64
<b>Figura 7-</b> Extrusora para fabricação de membranas fibras ocas. ....	66
<b>Figura 8-</b> Painel do forno (A). Interior do forno (b). Desenho esquemático do forno (C) e da câmara quente do forno (D). .....	67
<b>Figura 9-</b> Modulo com uma fibra oca (A). Gasômetro (B). .....	71
<b>Figura 10-</b> Micrografias da seção transversal da membrana precursora e da fibra oca de alumina. ....	74
<b>Figura 11-</b> Fotomicrografia da parede da fibra precursora. ....	75
<b>Figura 12-</b> Fotomicrografia da parede da fibra oca de alumina. ....	75
<b>Figura 13-</b> Fotomicrografias da superfície da fibra oca de alumina. ....	77
<b>Figura 14-</b> Etapas de formação de uma zeólita de sílica pura. ....	78
<b>Figura 15-</b> Difratoformas de raio-X das sementes amorfas. ....	78
<b>Figura 16-</b> Difratoforma dos cristais de zeólitas DD3R. ....	79
<b>Figura 17-</b> Fotomicrografia dos cristais de zeólita DD3R .....	80
<b>Figura 18-</b> Distribuição granulométrica das sementes de zeólita DD3R .....	80
<b>Figura 19-</b> Fotomicrografia de superfície da camada seletiva da membrana C1-DD3R. ....	82
<b>Figura 20-</b> Fotomicrografia da superfície da camada seletiva após duas sínteses sucessivas de cristais de zeólita DD3R. ....	82
<b>Figura 21-</b> Fotomicrografia de superfície membrana C2-DD3R .....	83
<b>Figura 22-</b> Fotomicrografia de seção transversal da membrana C2-DD3R. ....	84
<b>Figura 23-</b> Fotomicrografia da seção transversal da membrana C3-DD3R .....	85
<b>Figura 24-</b> Fotomicrografia da seção transversal da membrana C4-DD3R. ....	86
<b>Figura 25-</b> Fotomicrografia da seção transversal da membrana C5-DD3R .....	87

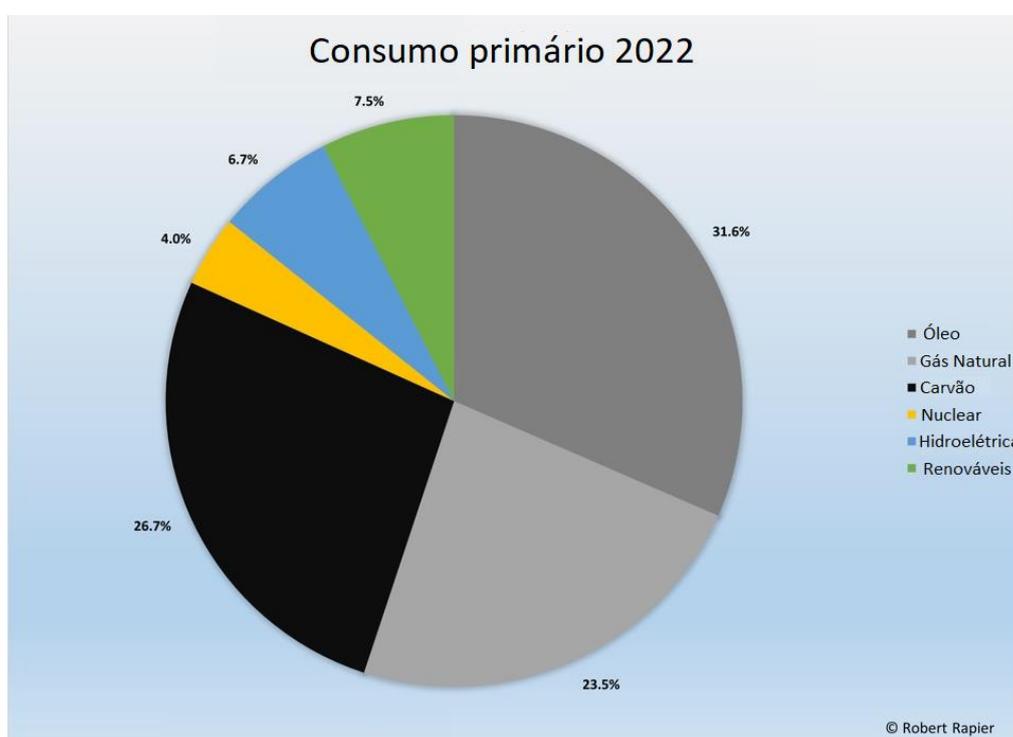
<b>Figura 26-</b> Fotomicrografia da seção transversal da membrana C6-DD3R .....	88
<b>Figura 27-</b> Fotomicrografia da seção transversal da membrana C7-DD3R .....	88
<b>Figura 28-</b> Fotomicrografia da superfície da membrana C4-DD3R.....	89
<b>Figura 29-</b> Fotomicrografia da superfície da membrana C5-DD3R.....	90
<b>Figura 30-</b> Fotomicrografia da superfície da membrana C6-DD3R.....	90
<b>Figura 31-</b> Zeólita SGT formada na superfície da membrana C6-DD3R. ....	91
<b>Figura 32-</b> Fotomicrografia da superfície da membrana C7- DD3R.....	92
<b>Figura 33-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C5-DD3R-1 .....	96
<b>Figura 34-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C5-DD3R-2 .....	96
<b>Figura 35-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-1 .....	97
<b>Figura 36-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-2 .....	97
<b>Figura 37-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-3 .....	98
<b>Figura 38-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-4 .....	98
<b>Figura 39-</b> Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-5. ....	99

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Desempenho de membranas de carbono para separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	41
<b>Tabela 2-</b> Membranas de zeólitas para fracionamento da mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	55
<b>Tabela 3-</b> Composição da suspensão de fiação .....	65
<b>Tabela 4-</b> Condições experimentais e as espessuras médias das camadas seletivas de zeólita DD3R. ....	85
<b>Tabela 5-</b> Desempenho das membranas do lote C5-DD3R.....	94
<b>Tabela 6-</b> Desempenho na permeação de gases das membranas do lote C6-DD3R .....	95
<b>Tabela 7-</b> Comparação de desempenho entre as membranas de zeólitas DD3R.....	101

## 1. INTRODUÇÃO

Em 2021, o consumo mundial de gás natural atingiu a marca de 4.036,9 bilhões de metros cúbicos, impulsionado pela forte demanda dos Estados Unidos (20,6%) e da China (9,4%). Globalmente, esta demanda tem apresentado um crescimento médio de 2,2% ao ano, apesar da desaceleração causada pela pandemia de COVID-19 e pela redução da produção de gás devido à guerra entre Rússia e Ucrânia (British Petroleum, 2022). Atualmente, o gás natural representa 23,5% da cota de energia primária global, conforme observado na **Figura 1**.



**Figura 1-** Consumo primário de energia por fonte energética (Rapier, 2023)

Para atender essa forte demanda, aumentou-se a exploração de reservas de menor qualidade, ou seja, com maior teor de impurezas e de maior nível de acidez. O gás natural bruto produzido é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos leves, sendo o metano o principal composto, e por contaminantes como compostos de enxofre, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, água, entre outros, sendo que, a composição do gás varia em função da origem do reservatório, da formação geológica e profundidade. A presença de contaminantes pode provocar corrosão e obstrução da tubulação, além de reduzir a eficiência energética do gás natural,

portanto, para que este seja disponibilizado para o consumo, ele precisa passar por etapas de purificação para remoção dos contaminantes (Faramawy; Zaki; Sakr, 2016; Hamad *et al.*, 2020; Yeo *et al.*, 2012).

Dentre esses contaminantes, a remoção do CO<sub>2</sub> é de extrema importância visto que ele pode atingir concentrações de até 80% dependendo da natureza do reservatório ou devido ao uso de técnicas de exploração como a injeção de CO<sub>2</sub> no poço para recuperação avançada de petróleo, onde a injeção provoca aumento de pressão no poço permitindo um maior fator de recuperação do óleo. Entretanto, provoca um incremento no teor de CO<sub>2</sub> no gás associado. Portanto, para que o gás natural tenha as especificações necessárias para o consumo, a concentração de CO<sub>2</sub> deve ser reduzida abaixo de 3% (mol), segundo a resolução da ANP n.º 16/2008. Para isso, devem ser empregados procedimentos para realizar a remoção do CO<sub>2</sub>, dentre eles, os mais consolidados são os processos de absorção, que requerem uma ampla área de operação e demandam altos custos energéticos para recuperação das soluções absorvedoras, e os processos com membranas que se destacam em operações *Offshore* por serem sistemas compactos e modulares e de fácil operação (Burgers *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2019; Yeo *et al.*, 2012).

Neste contexto, membranas poliméricas têm sido utilizadas com sucesso para purificação de gás natural em larga escala. Entretanto, apesar serem bem consolidadas no mercado, elas possuem desvantagens como perfil de compromisso entre permeabilidade e seletividade e limitações de operação a altas pressões, sendo suscetíveis à redução de fluxo por compactação da membrana, a plastificação induzida por CO<sub>2</sub> e compostos orgânicos e até mesmo ruptura da membrana (Hsieh, 1996; Iulianelli e Drioli, 2020).

Como alternativa às membranas poliméricas, as membranas cerâmicas podem ser fabricadas nas mesmas geometrias, apresentando alta estabilidade térmica, mecânica e química, além de possuírem uma faixa estreita de poros, o que torna esses materiais ótimas membranas suportes. Todavia, deve-se destacar que a produção desses materiais ainda é um processo complexo e com o custo de produção superior ao das membranas poliméricas (Gitis e Rothenberg, 2016; Hsieh, 1996).

Tendo em vista a formação de membranas inorgânicas para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, podem ser encontradas na literatura membranas com suporte cerâmico recoberto por camadas seletivas de sílica microporosa, peneiras moleculares de carbono e zeólitas. Nestes materiais, a separação é realizada por diferença de tamanho e busca-se

formar poros com diâmetros maiores que o diâmetro cinético do CO<sub>2</sub> (0,33 nm) e próximos ao diâmetro cinético do metano (0,38 nm). Além disso, esses materiais podem apresentar adsorção seletiva do CO<sub>2</sub> em relação ao metano, resultando em altas seletividades (Yeo *et al.*, 2013; Zou e Zhu, 2019).

Dentre esses três materiais citados para formação de camadas seletivas se destacam as zeólitas de 8 anéis, sendo a zeólita DD3R a mais promissora para formação de membranas devido as suas características como menor tamanho de poros comparado às outras zeólitas de 8 anéis, alta afinidade como o CO<sub>2</sub> e menor tendência à formação de defeitos, o que pode proporcionar seletividade da ordem de 500 conforme apresentado por Wang *et al.* (2017). Todavia, a formação dessas membranas é um processo complexo e de baixa reprodutibilidade, visto que, a formação da camada seletiva depende de muitas variáveis, como concentração e tipo de reagente utilizado no gel precursor da zeólita, temperatura de síntese, metodologia de remoção do agente formador de estrutura, entre outros.

Deve-se ressaltar que embora as membranas de zeólitas apresentem ótimos desempenhos quando comparadas às membranas poliméricas, a maioria das avaliações de desempenho publicadas são realizadas em baixas pressões de operação, sendo que, o efeito da adsorção seletiva pode compensar eventuais defeitos na camada seletiva. Em poucos trabalhos, como um mais recente de Okazaki *et al.* (2019), foi registrado membranas de zeólita DD3R operando a pressões de 80 bar com uma seletividade 90, o que pode ser um indicativo e uma motivação para produção de membranas inorgânicas para remoção de CO<sub>2</sub> em altas pressões de operação, mantendo um alto desempenho.

Assim, dando continuidade a uma linha de pesquisa realizada no LabPAM da COPPE/UFRJ que visa contribuir na superação das limitações de membranas seletivas atuais para separação de CO<sub>2</sub>, esta tese tem como objetivo desenvolver membranas inorgânicas compostas por uma membrana suporte de alumina em formato de fibra oca recoberta por uma camada seletiva de zeólita DD3R, para processos de remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. Para isso, foi investigado o preparo de fibras ocas de alumina a partir de uma alumina comercial, avaliando-se suas propriedades como morfologia, permeância, resistência mecânica e distribuição de poros. Sobre as fibras ocas, estudou-se a formação de uma camada de zeólitas DD3R por crescimento secundário. Foram investigadas as condições de síntese das camadas seletivas, como composição do gel, quantidade de

sementes implantadas no suporte e temperatura de reação. As membranas compostas formadas foram avaliadas quanto à sua morfologia e por testes de desempenho, variando as pressões de operação na permeação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Tendo como objetivo produzir módulos com maior eficiência para a remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural, busca-se produzir membranas com alto desempenho e em uma geometria que possibilite uma alta densidade de empacotamento, ou seja, módulos com uma alta área específica de membranas. Embora tenham sido encontrados trabalhos na literatura com membranas de zeólita DD3R com alto desempenho, até este momento não há relatos de membranas em formato de fibra oca simples. Nesta tese, abordou-se a produção de membranas compostas de zeólita DD3R em um processo de duas etapas. Inicialmente, foi realizada a produção de uma fibra oca microporosa de alumina, seguido pelo revestimento de uma camada de zeólita DD3R. A produção de membranas compostas de zeólita DD3R de alto desempenho sobre um suporte poroso de baixo custo e com elevada área específica indica o potencial das fibras ocas de alumina revestidas com zeólita DD3R na criação de módulos de alto desempenho, menor custo e com alta densidade de empacotamento para a separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

O texto dessa tese está dividido em 5 capítulos. No primeiro capítulo, foi abordada a introdução, seguida pelo capítulo de fundamentos e revisão da literatura (capítulo 2). Esse capítulo foi dividido em três partes: a parte um aborda os conceitos básicos dos processos de separação com membranas e as membranas poliméricas para a separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Na segunda parte do capítulo, foi apresentada uma revisão sobre o preparo de membranas cerâmicas e fundamentos do processo de sinterização. Na terceira parte, foi analisado o estado da arte das membranas inorgânicas para separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. No capítulo 3 foi apresentada a metodologia de fabricação das fibras ocas de alumina utilizadas como membrana suporte, dos cristais de zeólita DD3R usados como sementes e da formação das camadas de zeólita pela síntese hidrotérmica. No quarto capítulo, foram apresentados os resultados e discussões dessa tese referentes à produção e caracterização das fibras ocas de alumina produzidas e das sementes de zeólita DD3R. Nesse capítulo, também foram avaliados os efeitos da composição do gel de síntese e também das variáveis operacionais da reação hidrotérmica, assim como as condições de implante das sementes e o efeito provocado por essas variáveis na morfologia da camada seletiva das membranas produzidas. Para essas membranas foram realizados experimentos de permeação gasosa. No capítulo 5, foram apresentadas as conclusões

referentes à formação da fibra oca suporte de alumina e da camada seletiva de zeólitas DD3R.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

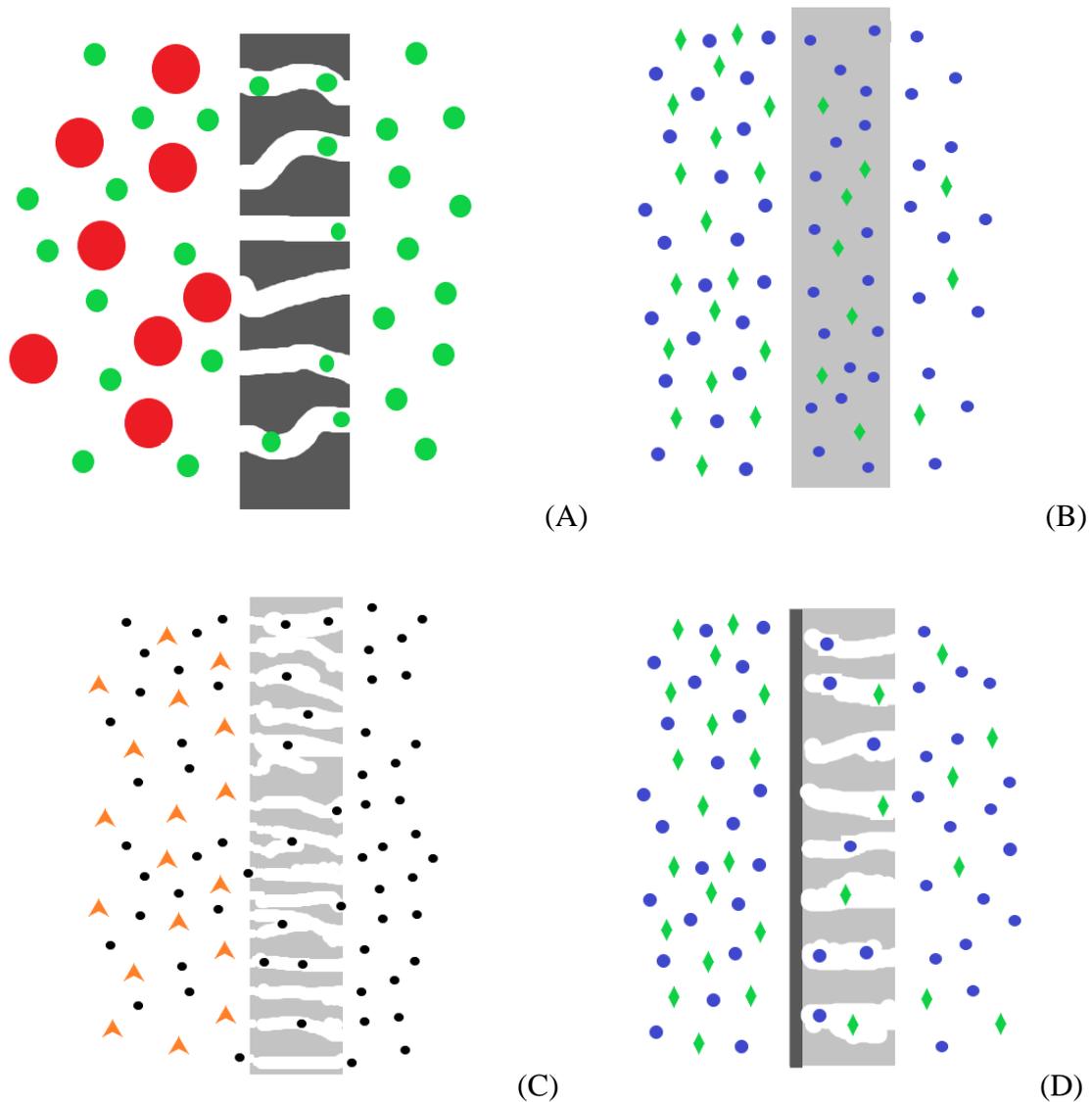
A revisão da literatura desse trabalho foi dividida em três partes para abordar os conceitos básicos dos processos de separação com membranas e os materiais poliméricos comerciais para produção de membranas, as etapas de formação das membranas cerâmicas e a formação das membranas de microporositas inorgânicas, com intuito de integrar as três áreas de conhecimento para formação de membranas inorgânicas para a remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural.

### 2.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) surgiram como alternativa a processos clássicos como decantação/floculação, destilação, cristalização, evaporação, centrifugação, entre outros. Nos PSM a membrana atua como barreira seletiva entre duas correntes, restringindo total ou parcialmente o transporte das espécies químicas presentes na alimentação (Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Segundo Habert *et al.* (2006) e Mulder (1996) as membranas podem ser classificadas por:

- Composição
  - Poliméricas;
  - Inorgânicas;
  - Mistas.
- Morfologia
  - Densas;
  - Porosas;
  - Isotrópicas: mantêm suas características ao longo do comprimento, podendo ser porosa (**Figura 2-a**) ou densa (**Figura 2-b**);
  - Anisotrópica: as características mudam ao longo do comprimento. Essas membranas possuem um suporte poroso com uma pele seletiva densa (**Figura 2-d**) ou com uma pele com poros menores que o suporte (**Figura 2-c**).



**Figura 2-** Membrana isotrópica porosa (A) e densa (B) e membrana anisotrópica porosa (C) e densa (D).

Nos PSM o mecanismo de separação é determinado em função da morfologia da membrana e da força motriz aplicada, onde a separação das espécies químicas ocorre em função de uma diferença de potencial (químico ou elétrico), através da membrana entre as fases concentrado e permeado. Para membranas porosas o transporte das espécies pode ocorrer em função de um diferencial de pressão seguindo o modelo de escoamento de poro (fluxo convectivo) onde a separação entre os compostos ocorre por diferença de tamanho ou por um diferencial de concentração no qual o transporte dos compostos é por

difusão. Já em membranas de pele densa para separação de gases, o transporte ocorre pelo modelo de sorção-difusão. A separação entre as espécies ocorre através da diferença de velocidades de permeação dos compostos, cuja permeação é composta por dois processos, a sorção na parede da membrana seguida pela difusão na matriz polimérica (Baker, 2004; Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Dentre os processos comerciais consolidados para membranas porosas, destacam-se:

- Microfiltração- Utilizada para remoção de impurezas para tratamento de água potável, processos de purificação da indústria farmacêutica, pré-tratamento de água para dessalinização, entre outros. Dentre todas as suas aplicações, a predominante é o tratamento de água residual (Anis; Hashaikeh; Hilal, 2019);
- Ultrafiltração- Aplicada na purificação de água para consumo humano (Guo *et al.*, 2018), na indústria alimentícia para concentração de proteínas do leite (Arunkumar; Etzel, 2018) e em tratamento de águas residuais para separação de emulsões óleo-água (Ismail *et al.*, 2019) e de corantes (Al-ani *et al.*, 2019).
- Nanofiltração- Empregada na purificação de água para remoção de sais divalentes e íons de metais tóxicos, no tratamento de águas residuais para remoção de hormônios e compostos orgânicos de baixa massa molecular, na indústria farmacêutica para purificar fármacos e recuperar ativos e também utilizada na indústria alimentícia para redução de acidez de óleos e recuperação de aromas (Mohammad *et al.*, 2015; Tul muntha; Kausar; Siddiq, 2017).

Entre os processos que empregam membranas densas, os mais relevantes para a indústria atualmente são:

- Osmose inversa- Presentes em processos de concentração de sucos de frutas (Al-Obaidi; Kara- Zaïtri; Mujtaba, 2017), concentração de soluções de sacarose; tratamento de efluentes de abatedouros, indústria fotográfica e lavanderias (Wenten; Khoiruddin, 2016). Todavia, a maior aplicação desse processo é a dessalinização para produção de água para consumo humano (Park *et al.*, 2020; Qasim *et al.*, 2019).
- Pervaporação- Proporciona a separação de substâncias sensíveis ao aquecimento como o processo de extração de óleos essenciais (Silvestre *et al.*, 2019), remoção de compostos que formam azeótropo como água em

meio de solventes orgânicos (Vane, 2020) e água em solução rica em etanol (Bolto; Hoang; Xie, 2011).

- Permeação de gases- Proporciona a separação de gases como: nitrogênio a partir do gás atmosférico (Bozorg *et al.*, 2019); purificação de hidrogênio produzidos por reforma a vapor ou por desidratação de compostos orgânicos (Rahimpour *et al.*, 2017), desumidificação do ar (Liu *et al.*, 2020) e remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural (Chawla *et al.*, 2020).

## 2.2 Membranas poliméricas para remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural

As primeiras plantas industriais utilizando membranas para fracionar misturas de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves, surgiram na década de 80, fabricadas pela *Grace Membrane Systems*, *Separex* (UOP) e *Cynara* (Natco /Schlumberger), compostas por membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas por inversão de fases. Desde então, os processos de separação com membranas para purificação de gás natural têm evoluído e aumentado a sua escala. Além das tradicionais membranas de acetato de celulose, outros polímeros têm sido avaliados para atuar nessa aplicação, entre eles podemos citar as poli(sulfonas) (PSf), as poli (éter sulfonas) (PES), os polímeros fluorados, as poli(imidas) e os polímeros rearranjados termicamente. Dentre esses polímeros, as poli(imidas) são as mais estudadas para formação de membranas devido às suas propriedades mecânicas, a facilidade de formação de filmes e sua alta resistência térmica e química (Baker e Lokhandwala, 2008; Dai *et al.*, 2016; Martin-Gil *et al.*, 2018).

### 2.2.1 Membranas de acetato de celulose

Este foi o primeiro polímero utilizado em larga escala para produção de membranas para processos como dessalinização, purificação de água e para separação de gases. Estas membranas são constituídas por uma mistura de acetato de celulose, diacetato e triacetato de celulose, que são submetidas as reações de substituição dos grupos hidroxila presentes na sua cadeia por grupos acetil para aumentar o fator de acetilação desse material, resultando em um menor empacotamento das cadeias e conseqüentemente em uma maior mobilidade segmental, que por sua vez provoca o acréscimo da permeabilidade (Nikolaeva *et al.*, 2018; Scholes; Stevens; Kentish, 2012).

Este polímero até hoje domina o mercado de membranas de separação de CO<sub>2</sub> devido ao seu baixo custo em relação aos outros polímeros, pela sua processabilidade bem conhecida na literatura e pela alta solubilidade ao CO<sub>2</sub>. Entretanto, ele é suscetível à plastificação induzida pelo CO<sub>2</sub> e por compostos orgânicos voláteis, resultando em uma menor seletividade, em torno de 12 a 15, em condições normais de operação. Para atenuar a perda de seletividade provocada pelos compostos orgânicos, deve ser realizado um pré-tratamento na corrente de alimentação para remover esses compostos, além da água que, junto com os compostos orgânicos, contribui para a redução da vida útil da membrana (Mubashir *et al.*, 2019; Scholes; Stevens; Kentish, 2012; Visser; Koops; Wessling, 2005). Estudos, como o de Nikolaeva *et al.* (2018), propõem modificações na estrutura do acetato de celulose para aumentar o desempenho das membranas em relação à permeabilidade, seletividade e resistência à plastificação.

Outra aplicação para esse polímero é seu uso como suporte para membranas compostas devido ao seu baixo custo em relação a polímeros mais nobres (Scholes; Stevens; Kentish, 2012). Para a formação dessas membranas, um suporte poroso é submetido a uma técnica de recobrimento (imersão, por exemplo), para fixar uma camada densa seletiva de baixa espessura. Esta técnica permite a escolha de um material de menor custo para o suporte e possibilita o uso de polímeros de alto desempenho na camada seletiva, uma vez que o recobrimento é composto por uma fina camada que demanda uma quantidade muito menor de material, tornando essa técnica viável economicamente (Baker e Lokhandwala, 2008)

### 2.2.2 Membranas de Poli(imida)

Essa classe de polímeros apresenta alta permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e alta seletividade para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, alta resistência química, térmica e mecânica, boa processabilidade e formação de filmes de baixa espessura para formação de membranas assimétricas (Scholes; Stevens; Kentish, 2012; Wind; Paul; Koros, 2004; Xiao *et al.*, 2009). As poli(imidas) são formadas geralmente por reações de policondensação entre um dianidrido e uma amina aromática e podem ser sintetizadas em diversas conformações devido à ampla versatilidade de reagentes disponíveis.

Sabendo que as propriedades de separação das poli(imidas) são decorrentes da sua estrutura química, busca-se a alteração de sua conformação através da incorporação de grupos volumosos que diminuem a mobilidade segmental e reduz o empacotamento da cadeia, aumentando o volume livre da matriz polimérica e elevando conseqüentemente o coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub>, porém com uma perda moderada de seletividade (Ayala *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 1988; Xiao *et al.*, 2009).

Dentre as poli(imidas) de alto desempenho, podem ser citadas as poli(imidas) aromáticas hexa-flúor substituídas (6 FDA). Esses polímeros possuem cadeias rígidas devido à presença dos grupos aromáticos que geram altos volumes livres refletindo em aumento de sua permeabilidade, já presença dos grupos CF<sub>3</sub> contribui para a sua ótima seletividade, pois estes grupos geram impedimento estérico que além de reduzir o empacotamento da cadeia também provoca a redução de sua mobilidade segmental aumentando a seletividade desse material (Martin-Gil *et al.*, 2018)

As membranas de poli(imidas) possuem uma alta seletividade ideal, entretanto, elas são mais vulneráveis a plastificação, possuindo um pior desempenho para mistura de gases quando comparada as membranas de acetato de celulose, que possuem um menor custo de produção (Scholes; Stevens; Kentish, 2012; Wind; Paul; Koros, 2004). Visando reduzir a resistência desses materiais à plastificação, pesquisadores têm investigado modificações estruturais e adição de compostos na matriz polimérica para aprimorar sua propriedade seletiva.

Uma das técnicas mais simples e de baixo custo para otimizar o desempenho dos materiais poliméricos é a mistura física de polímeros, na qual se busca unir propriedades como alta seletividade e permeabilidade de materiais como as poli(imidas) com polímeros com alta resistência à plastificação. Todavia, a escolha entre os polímeros deve ser bem avaliada, pois além da redução de permeabilidade já esperada, pode ocorrer perda de seletividade, a exemplo da mistura entre Matrimid e PSF, reportada por Bos *et al.* (2001). Porém, nesse mesmo trabalho, há relatos de melhora de seletividade ao misturar as duas poli(imidas) Matrimid e P84. Outra desvantagem dessa técnica é a dificuldade de encontrar pares de polímeros que se misturem na escala molecular, o que limita o seu uso. Entretanto, uma vez encontrado o par adequado, essa técnica pode gerar membranas com desempenhos promissores (Xiao *et al.*, 2009).

Outra metodologia empregada para otimizar o desempenho das membranas é a adição de partículas inorgânicas dispersas na matriz polimérica, que altera o empacotamento das cadeias, podendo proporcionar melhorias na seletividade ou permeabilidade da camada seletiva. Os principais materiais utilizados para a produção de membranas de matriz mista (MMM) são: zeólitas, sílicas mesoporosas, carbono e as estruturas metal-orgânico (MOF). Esses aditivos atuam como peneiras moleculares, como facilitador de transporte ou para aumentar a rigidez da cadeia, tornando a membrana mais resistente à plastificação (Vinoba *et al.*, 2017; Xiao *et al.*, 2009).

Dentre os aditivos citados acima, os mais utilizados são as zeólitas e os MOF. As zeólitas foram os primeiros aditivos utilizados como peneira molecular para formação de MMM, por possuir uma geometria tetraédrica formando microcavidades, o que proporciona uma faixa uniforme de distribuição de poros que pode promover a separação de gases por diferença de tamanho, a exemplo da zeólita 4A que possui um diâmetro de poro de 3,8 Å, utilizada como aditivo para produção de MMM para fracionar CO<sub>2</sub> (diâmetro cinético 3,3 Å) de CH<sub>4</sub> (diâmetro cinético 3,8 Å). Apesar da literatura exibir diversos resultados comprovando o aumento de seletividade pela adição de zeólitas, ainda há problemas que limitam o uso dessas membranas como a baixa compatibilidade e miscibilidade entre polímeros e zeólitas, alta complexidade para formar membranas em geometria de fibra oca sem defeitos, grande dificuldade de formar peles de baixa espessura, além do alto custo para fabricação dessas membranas (Jusoh *et al.*, 2016; Vinoba *et al.*, 2017).

Como alternativa às zeólitas, pesquisadores avaliam o uso dos MOF para produção de MMM. Esses materiais são estruturas formadas por um íon metálico central ligado a grupos orgânicos de forma covalente, formando poros de tamanhos ajustáveis, de acordo com a funcionalização dos grupos orgânicos, que contribuem para uma melhor miscibilidade entre as partículas e a matriz polimérica. Entre os MOF, destacam-se as estruturas zeolíticas de imidazolato (ZIF), que possuem uma grande área específica, alta porosidade com poros ajustáveis, sítios ativos não saturados e são fáceis de funcionalizar. Além dessas propriedades, os ZIF podem absorver CO<sub>2</sub> 82,6 vezes em relação ao seu volume, devido aos grupos nitrogenados presentes na sua estrutura (Guan *et al.*, 2020; Jusoh *et al.*, 2016).

Assim como as zeólitas, os ZIF podem atuar como peneiras moleculares, aumentando a seletividade do polímero e/ou aumentando a permeabilidade, pois a adição das partículas reduz o empacotamento das cadeias, o que provoca aumento da mobilidade segmental. Entretanto, assim como as zeólitas, a adição de ZIF pode gerar defeitos nas MMM, provocando quatro possíveis casos (Guan *et al.*, 2020; Wong e Jawad, 2019):

- *Sieve-in-a-cage*: ocorre quando há fraca interação entre a partícula e o polímero, o que gera um vazio entre as duas fases, criando um caminho de menor resistência para difusão das moléculas e resulta em um decréscimo da seletividade e em uma maior permeabilidade dos gases presentes.
- *Leaky interface*: esse efeito é semelhante ao caso anterior, porém neste caso, o espaço vazio formado pelo defeito entre as fases é maior e gera uma redução de seletividade abaixo da seletividade do polímero puro.
- Aumento da rigidez da matriz polimérica: ocorre porque a interação entre as partículas e o polímero causa a imobilização das cadeias, diminuindo a mobilidade segmental e conseqüentemente provoca aumento da seletividade e redução de permeabilidade. Também é observado o aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), tornando esse material mais resistente à plastificação.
- *Plugged sieve*: ocorre quando o polímero obstrui os poros da partícula, provocando decréscimo de permeabilidade e seletividade.

Para atenuar esses defeitos, pesquisadores propõem estratégias como, a redução das partículas dos ZIF para a escala nano, a fim de melhorar a dispersão das partículas na matriz polimérica, modificar os ZIF para melhorar a interação com os polímeros e também tornar as MMM mais seletivas e o uso de aditivos como o PEG para melhorar a dispersão das partículas. O uso dessas técnicas promove melhoras significativas no desempenho das membranas, porém ainda há limitações como a dificuldade de formar camadas seletivas de baixa espessura sem defeitos e baixa dispersão por agitação mecânica, o que ainda inviabiliza o uso dessas membranas em escala industrial (Guan *et al.*, 2020).

### 2.2.3 Polímeros termorresistentes

O decréscimo da seletividade das membranas poliméricas com o aumento da temperatura é um fenômeno esperado, pois provoca aumento da mobilidade segmental, resultando no aumento de espaço entre as cadeias, diminuindo a resistência à difusão das moléculas maiores. Tendo como objetivo desenvolver membranas que possuam alta seletividade, alta permeabilidade e estabilidade mecânica em temperaturas mais elevadas, estudos têm sido realizados em polímeros com alta temperatura de degradação térmica, alta temperatura de transição vítrea (Tg) e baixa permeabilidade à temperatura ambiente. Esses polímeros possuem uma alta rigidez de cadeia, o que provoca uma baixa permeabilidade à temperatura ambiente, porém a altas temperaturas observa-se um aumento da permeabilidade e uma redução da seletividade (Pesiri; Jorgensen; Dye, 2003; Rezakazemi; Sadrzadeh; Matsuura, 2018).

Dentre os polímeros dessa classe, o poli(benzimidazol) (PBI) possui estabilidade térmica a temperaturas até 650 °C (temperatura de degradação térmica) e possui Tg acima de 430 °C. Esse polímero tem sido testado na produção de membranas para separação de gases como CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, como observado na pesquisa de Pesiri *et al.* (2003). Eles realizam experimentos de permeação para mistura de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> variando a temperatura entre 25 e 320 °C e observaram um aumento de permeabilidade de CO<sub>2</sub> em aproximadamente 300%, enquanto a permeabilidade do CH<sub>4</sub> se manteve praticamente constante, os autores obtiveram uma seletividade de 33 para essa mistura a 250 °C. Eles atribuíram o desempenho da membrana à rigidez da cadeia que por um lado reduz a permeabilidade de gases à temperatura ambiente, mas por outro mantém a seletividade a altas temperaturas.

Apesar desses polímeros serem capazes de operar em temperaturas mais elevadas, a alta rigidez da cadeia e o denso empacotamento da matriz polimérica resulta em baixa permeabilidade a gases, o que inviabiliza o uso desses polímeros para produção de membranas, todavia essas limitações podem ser mitigadas com pós-tratamento envolvendo rearranjo térmico (Han *et al.*, 2010).

## 2.2.4 Polímeros rearranjados termicamente

Polímeros aromáticos com anéis heterocíclicos interconectados, como poli(benzoxazóis) (PBO) e poli(benzotiazóis) (PBT) possuem ótima estabilidade térmica e mecânica devido à sua estrutura química com configuração de alta rigidez e alta energia de rotação que proporciona uma alta seletividade por diferença de velocidade de difusão em função do diâmetro cinético das espécies. Entretanto, esses polímeros possuem uma alta densidade de empacotamento de cadeia e possuem uma baixa solubilidade nos solventes orgânicos comuns. Portanto, para produzir membranas com polímeros com estas características, preparam-se membranas com poli(imidas) aromáticas solúveis compostas por grupos funcionais posicionados na posição orto e as submetem a reações de conversão térmica (Park *et al.*, 2010; Ye *et al.*, 2020).

Membranas formadas por polímeros de rearranjo térmico possuem ótimo desempenho de separação para a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em função dos microporos formados durante o tratamento térmico. Essas cavidades aumentam o volume livre da matriz polimérica, aumentando de forma expressiva a permeabilidade. Além disso, mediante ao controle da temperatura, o tamanho dos microporos pode ser controlado, contribuindo para o aumento da seletividade, uma vez que os poros podem atuar como peneiras moleculares. Todavia, deve ser mencionado que esses polímeros sofrem alta deterioração mecânica devido à decomposição das cadeias em função da temperatura de reação, o que reduz a estabilidade e a durabilidade dessas membranas, inviabilizando o uso dos polímeros termicamente rearranjados para separação de gases de forma industrial (Gan *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2010).

## 2.2.5 Limitações das membranas poliméricas

### 2.2.5.1 Compromisso entre permeabilidade e seletividade

Com a utilização de membranas em escala industrial para separação de gases, observou-se que polímeros com alta seletividade possuíam baixa permeabilidade e vice-versa, o que incentivou o trabalho de Robeson (1991). Nessa pesquisa o autor utilizou dados de 300 referências obtidas na década de 80 correlacionando permeabilidade dos pares O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/CH<sub>4</sub>, He/N<sub>2</sub>, He/H<sub>2</sub>, He/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> a seletividade e por meio de gráficos log-log dessas duas variáveis, o autor estabeleceu o

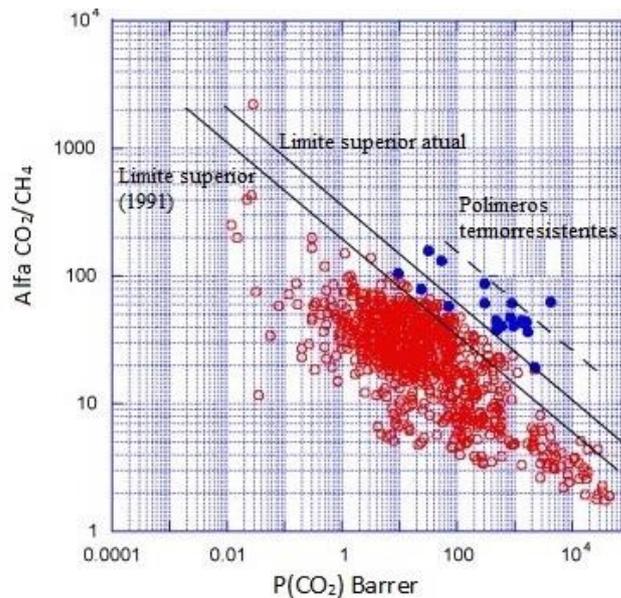
conceito de limite superior definido como limite da capacidade de fracionamento dos polímeros para aquele determinado par.

A relação inversa de comportamento entre permeabilidade e seletividade pode facilmente observada pela equação 1 que origina de forma empírica o diagrama de Robeson (1991) apresentado na **Figura 3**. Nesta equação é possível notar que a variável permeabilidade é inversamente proporcional a seletividade.

$$\alpha_{AB} = \frac{\beta_{AB}}{P_A \lambda_{AB}} \quad (1)$$

Onde  $\alpha_{AB}$  é a seletividade,  $P_A$  é a permeabilidade do gás com maior mobilidade e  $\lambda_{AB}$  e  $\beta_{AB}$  são parâmetros empíricos.

Robeson observou que o coeficiente angular ( $\lambda_{AB}$ ) dos seus diagramas estava relacionado diretamente com a diferença entre os diâmetros cinéticos dos gases e o coeficiente linear, parâmetro ( $\beta_{AB}$ ), relacionado a propriedades como solubilidade e estrutura do polímero. A análise do autor foi baseada em membranas homogêneas que realizam a separação pelo mecanismo de sorção-difusão. Em função do desenvolvimento de novos materiais e, conseqüentemente, a geração de dados com desempenho superior aos limites superiores descritos em 1991, Robeson (2008) revisou os limites superiores para os pares de gases mantendo os critérios adotados no seu trabalho anterior.



**Figura 3-** Diagrama de Robeson para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Neste trabalho, Robeson (2008) descreveu que os limites superiores foram moderadamente aumentados em função dos novos materiais desenvolvidos, dando destaque às poli(imidas). O autor também destacou o desenvolvimento dos polímeros termicamente rearranjados gerou um aumento expressivo no desempenho da separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em relação ao limite superior apresentando em 1991, porém devido o fracionamento dos gases ocorrer por um mecanismo diferente do modelo de sorção-difusão, uma vez que os polímeros TR atuam de forma similar a peneiras moleculares, portanto esses materiais foram excluídos do limite superior revisado, porém, foram adicionados ao novo diagrama, representados pelos pontos azuis na **Figura 3**, e foi adicionado um limite superior para esses materiais para efeito comparativo.

Freeman (1999), a partir do trabalho de Robeson (1991), desenvolveu uma fundamentação teórica para o limite superior baseado na teoria da energia de ativação para a difusão e por correlações termodinâmicas para a solubilidade. O autor observou que a inclinação da reta de limite superior, ou seja,  $\lambda_{AB}$ , depende apenas da relação entre os diâmetros cinéticos dos gases, já o parâmetro  $\beta_{AB}$ , que representa o coeficiente linear no diagrama de Robeson, está correlacionado as propriedades do polímero, sendo que melhorias do material pode deslocar a reta de compromisso para cima, porém com a mesma inclinação, conforme mais tarde observado no trabalho de Robeson (2008). O autor ainda afirma que o parâmetro  $\beta_{AB}$  pode ser aumentado melhorando a solubilidade do polímero aos gases e/ou aumentando a rigidez da cadeia e aumentando a fração de volume livre, porém mantendo a distância segmentar entre as cadeias para não gerar perda de seletividade.

Para ultrapassar o limite superior de Robeson (2008) diversas abordagens têm sido utilizadas na literatura, como membranas compostas empregando uma fina camada seletiva de um polímero de alta seletividade, porém baixa permeabilidade; membranas de matriz mista; membranas de transporte facilitado, entre outros. Todavia, ainda se buscam materiais de boa processabilidade, alta estabilidade (térmica e mecânica) e alta durabilidade para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

#### 2.2.5.2 Plastificação

O diagrama de Robeson (2008) relaciona seletividades e permeabilidades para diversos polímeros obtidas em experimentos de permeação de gases puros. Entretanto, na permeação envolvendo mistura de gases, esses valores não são replicados em função de

fatores como a sorção competitiva dos gases e da plastificação provocada por altas pressões parciais do CO<sub>2</sub>. A plastificação ocorre devido à alta concentração de CO<sub>2</sub> dissolvida no polímero, provocando o aumento do volume livre e da mobilidade segmental. Em função do inchamento da cadeia polimérica, há um aumento no espaçamento entre as cadeias, aumentando a difusão do gás mais lento, o CH<sub>4</sub>, resultando em perda de seletividade da membrana (Lin e Yavari, 2015; Ricci *et al.*, 2019; Wessling *et al.*, 1999).

Além da pressão parcial do CO<sub>2</sub>, a plastificação também está relacionada à espessura da camada seletiva, onde filmes de baixa espessura apresentam menor resistência à plastificação (Dong; Li; Chen, 2011). Visto que para obtenção de maiores fluxos buscam-se membranas assimétricas ou compostas com camada seletiva de baixa espessura, a plastificação inviabiliza o uso de membranas fabricadas com alguns materiais desenvolvidos em escala laboratorial.

A plastificação em polímeros está geralmente associada à redução da temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub>, porém em PSM, a plastificação está relacionada com o aumento da permeância do CO<sub>2</sub> provocado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Esse fenômeno pode ser observado experimentalmente por meio de ensaios de permeação de CO<sub>2</sub> em função do aumento da pressão de alimentação, nos quais, para polímeros vítreos, inicialmente pode ser observada uma redução na permeabilidade no gás devido à saturação das regiões segmentais mais rígidas do polímero, denominados como micro cavidades de Langmuir. O CO<sub>2</sub> será absorvido até atingir uma concentração crítica na matriz polimérica, neste ponto será observado um ponto de mínimo na curva de permeação em função da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, esse ponto de mínimo define a pressão de plastificação do polímero. A partir desse ponto, aumentará a permeabilidade de ambos os gases e ocorrerá perda de seletividade da membrana (Martin-Gil *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

Sabendo que a plastificação provoca maior mobilidade segmental, são empregadas técnicas visando mitigar esse problema pela redução da flexibilidade da cadeia. Entre elas podemos destacar a formação de membranas de matriz mista, ligações cruzadas de forma física por interações intermoleculares ou de forma química utilizando diaminas, ou dióis, ou tratamento térmico que pode gerar membranas com resistência a plastificação a pressões parciais de CO<sub>2</sub> em torno de 20 bar (Zhang *et al.*, 2019).

Apesar das melhorias apresentadas na literatura, a plastificação ainda limita o uso de membranas poliméricas em operações com altas temperaturas e altas pressões parciais de CO<sub>2</sub>.

#### 2.2.5.3 Vida útil de operação

Devido à maioria dos polímeros utilizados em processos de permeação de gases serem vítreos, com alto volume livre na matriz polimérica, estes são vulneráveis ao processo de envelhecimento caracterizado pela perda de permeabilidade em função do empacotamento das cadeias ao longo do tempo de operação. Esse fenômeno ocorre porque essas membranas são constituídas por polímeros vítreos, que tem como característica estarem em um estado de não equilíbrio termodinâmico, ou seja, suas propriedades como densidade e fração de volume livre variam algo logo do tempo, resultando no decréscimo da permeabilidade (Lau *et al.*, 2014; Müller; Handge; Abetz, 2016; Tiwari *et al.*, 2014).

Outra desvantagem vinculada ao envelhecimento dos polímeros vítreos é que esse fenômeno é agravado em filmes de menor espessura, conforme apresentado no trabalho de Pfromm e Koros (1995), onde foi demonstrado que filmes densos de PS com espessura de 24 µm mantiveram os dados permeação praticamente constante em 1200 horas de operação enquanto os filmes de 0,5 µm de espessura apresentaram uma redução de aproximadamente 60% da permeabilidade. Isso ocorre por que filmes de menor espessura apresentam maior volume livre em relação a filmes espessos, a exemplo de membranas assimétricas formadas por inversão de fases onde ocorre um enrijecimento rápido do polímero, quando comparados a filmes densos formados por evaporação em que há maior tempo para acomodação das cadeias poliméricas, resultando em um maior empacotamento (Ma e Koros, 2018).

Uma das formas de atenuar o envelhecimento das membranas é por ligações cruzadas, que podem ocorrer por reações decorrentes de aquecimento térmico ou por polimerização ativada por temperatura, ou irradiação. O retardamento do envelhecimento ocorre devido ao menor volume livre do polímero com ligações cruzadas, resultando em aumento de seletividade, porém com redução de permeabilidade (Liu *et al.*, 2016; Martin-Gil *et al.*, 2018).

## 2.3 Membranas cerâmicas

### 2.3.1 Cerâmicas avançadas e suas principais aplicações

Por definição, cerâmicas são materiais inorgânicos produzidos por aquecimento de matérias-primas, constituídas por substâncias compostas por elementos metálicos e não metálicos como: alumínio e oxigênio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zinco e oxigênio ( $\text{ZrO}_2$ ), titânio e oxigênio ( $\text{TiO}_2$ ), silício e carbono ( $\text{SiC}$ ), entre outros. As cerâmicas podem ser divididas em duas categorias: as tradicionais, produzidas pelo homem há milhares de anos a partir de compostos naturais como argilas e silicatos para confeccionar porcelanas e vidros e as cerâmicas avançadas desenvolvidas no século XX, produzidas com materiais cristalinos formados por compostos inorgânicos puros (a exemplo dos óxidos e nitretos metálicos) responsável por proporcionar qualidades especiais ao material. Em função disso, esse tipo de cerâmica também é conhecido como cerâmica de engenharia (Ayode Otitoju *et al.*, 2020; Gitis e Rothenberg, 2016; Rahaman, 2003).

As cerâmicas avançadas podem ser divididas em dois grupos: as cerâmicas eletrônicas e as cerâmicas estruturais. Em função da pureza da matéria-prima e da sua microestrutura, as cerâmicas estruturais podem possuir diversas propriedades como: alta dureza e resistência mecânica, resistência a altas temperaturas, baixa condutividade térmica, resistência a ambientes corrosivos e inércia química. Já as cerâmicas eletrônicas podem possuir características únicas como isolamento elétrico, atuar como condutores, semicondutores ou supercondutores, propriedades magnéticas e piezoelétricas, entre outras (Ayode Otitoju *et al.*, 2020; Rahaman, 2003).

Devido a essas propriedades as cerâmicas estão presentes em diversas aplicações, a exemplo da área biomédica para produção de próteses dentárias e ortopédicas, na área militar para fabricação de blindagem e sensores para radares, na área de telecomunicação são utilizadas para obter um sinal com menor nível de ruídos e menor dissipação, na área de eletrônica para produção de semicondutores eletrônicos de potência e na área química para produção de membranas cerâmicas, utilizadas para separação de gases e líquidos (Ayode Otitoju *et al.*, 2020).

### 2.3.2 Preparo de membranas cerâmicas porosas

O uso de membranas cerâmicas teve um aumento expressivo nos últimos anos, visto que suas resistências térmica, mecânica e química, as permitem operar em condições inadequadas as membranas poliméricas, além de possuir melhores seletividades, melhores fluxos e maior vida útil em relação aos polímeros. As membranas cerâmicas possuem uma estrutura multicamada composta por um ou mais materiais. A primeira camada é uma membrana macroporosa que atua como suporte, proporcionando maior resistência ao material, seguida por uma camada intermediária e pela camada seletiva microporosa (ou densa) (Bouzerara *et al.*, 2009; Hubadillah *et al.*, 2018; Wei; Hou; Zhu, 2016).

O preparo do suporte cerâmico é realizado basicamente em três etapas, na formação da suspensão composta pelo pó inorgânico (geralmente alumina), solvente, agente ligante e os aditivos, seguido pela confecção da membrana precursora no molde da suspensão e finalmente a etapa de sinterização na qual ocorre a consolidação das partículas por tratamento térmico a altas temperaturas. Há diversos métodos para a moldagem dessas membranas por técnicas como extrusão, prensagem e a moldagem por deslizamento, possibilitando a formação de membranas em geometria: plana, formato de disco, tubular, monolítica e fibra oca (Li, 2007).

#### 2.3.2.1 Membranas em formato de disco

Membranas nessa geometria são geralmente produzidas para pesquisa científica e são formadas por prensagem, tendo intuito de investigar parâmetros que otimizem as membranas cerâmicas como: distribuição granulométrica do pó cerâmico, quantidade de ligante, pressão aplicada e temperatura de sinterização. Essa metodologia consiste em compactar, por meio de uma prensa, uma mistura composta pelo pó, ligantes e aditivos, a altas pressões, gerando um corpo verde bem compactado que, ao ser sinterizado, tem menor retração de volume (Gitis e Rothenberg, 2016; Hsieh, 1996; Li, 2007).

A prensagem pode ser realizada de forma uniaxial, isostática fria e isostática quente. A prensagem uniaxial é simples e tem um custo mais baixo, porém pode gerar um corpo com microfaturas após a etapa de sinterização devido ao gradiente de pressão gerado pela prensa. Para solucionar esse problema, utiliza-se a prensagem isostática, na

qual a mistura cerâmica é alocada em um revestimento de borracha e é imersa em um fluido que exerce pressão e molda a peça verde, que será submetida ao tratamento térmico para formar a membrana em uma etapa a parte. Já a prensagem isostática quente, todo o processo de formação da membrana ocorre de forma concomitante e é normalmente utilizada para produzir corpos densos. Entretanto, se o material for submetido a altas temperaturas na presença de uma alta vazão de gás, a densificação do corpo é atrasada e forma-se uma membrana de alta porosidade, com poros de distribuição estreita e com alta resistência mecânica (Ayode Otitoju *et al.*, 2020; Hsieh, 1996).

Outra técnica que pode gerar membranas nessa configuração é a moldagem em suporte poroso. Esse método consiste em adicionar a suspensão cerâmica em um molde poroso, causando a deposição de um filme pela infusão da suspensão nos poros do molde, que pode ser submetido a uma etapa de secagem para formar um suporte menos poroso ou pode ser imerso em um líquido não solvente para formar um suporte assimétrico por inversão de fases conforme apresentado no trabalho de (Zhu *et al.*, 2015).

A moldagem é um dos procedimentos mais simples e versáteis para produção de membranas, possibilitando a formação de configurações planas, tubulares e em formato de disco. Entretanto, possui algumas desvantagens, como maior custo em relação aos outros procedimentos, há mais etapas intermediárias e é mais difícil controlar a espessura da membrana (Gitis e Rothenberg, 2016; Li, 2007).

#### 2.3.2.2 Membranas planas

Os dois métodos mais utilizados para a produção de membranas planas são por espalhamento por faca e por moldagem em suporte. O espalhamento por faca para produção de membranas cerâmicas é a técnica mais utilizada em larga escala, conhecida desde 1952, ela é capaz de produzir placas planas de espessuras na ordem de 2  $\mu\text{m}$  que após sinterizadas, apresentam espessuras de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Este método consiste na alocação da suspensão de partículas de cerâmica em um reservatório, onde ela escoar por um espaço entre a faca e suporte que se move de forma contínua abaixo da faca formando um filme de espessura controlada, que passa em seguida por um forno para a secagem do material formando o filme precursor, no caso do processo em escala industrial. Já em escala laboratorial, o suporte é fixo e a faca é deslocada sob o suporte, formando o filme, que será posteriormente seco e submetido à etapa de sinterização (Hotza e Greil, 1995; Twiname, 2020).

No espalhamento por faca, a espessura do filme pode ser ajustada mediante a quatro parâmetros, o espaçamento entre a faca e o suporte, a viscosidade da suspensão, o volume de suspensão no reservatório e a velocidade do espalhamento controlada pelo movimento da esteira que aloca o suporte, que pode ser de aço inoxidável, vidro revestido de silicone ou um filme de polietileno. O filme precursor formado deve atender critérios tais como: microestrutura homogênea, ser manipulável, permitir facilmente pirólise dos compostos orgânicos e formar filmes com alta resistência mecânica após a sinterização (Bhatti e Farries, 2000; Hotza e Greil, 1995; Twiname, 2020)

### 2.3.2.3 Membranas tubulares

Essas membranas são fabricadas por moldagem ou por extrusão, sendo a extrusão o método mais utilizado em larga escala. A moldagem seguida por inversão de fases gera uma membrana com maior porosidade comparada à extrusão, que forma suportes de baixa porosidade e com maiores irregularidades na superfície. Todavia, a extrusão possui um menor custo, pode ser utilizada em larga escala, permite a confecção de peças multicanais (monolítica) e ainda possibilita a confecção de duas camadas em uma única etapa (Hsieh, 1996; Zhu *et al.*, 2015).

Na extrusão, a pasta cerâmica é forçada contra um bico de pequena abertura por um pistão, a uma pressão controlada. Em função da geometria do pistão, pode ser formado um tubo com diâmetro único ou um tubo com multicanais com diâmetro na ordem de milímetros, o que proporciona altas áreas específicas. Após a formação da peça verde, a membrana precursora é seca e é posteriormente submetida ao processo de sinterização (Aranzabal *et al.*, 2010; Gitis e Rothenberg, 2016; Hsieh, 1996).

O diâmetro dos poros, a porosidade, resistência mecânica, diâmetro externo e interno da membrana estão relacionados a parâmetros como a distribuição granulométrica, composição da suspensão e condições de processo como a temperatura de sinterização (Hsieh, 1996). Tais parâmetros serão melhor detalhados no próximo tópico.

### 2.3.3 Preparo de membrana na forma de fibra oca

A membrana na forma de fibra oca tem como principal vantagem em relação às outras geometrias a sua alta densidade de empacotamento, resultando em maiores vazões de permeado por módulo. As fibras ocas poliméricas são encontradas em diversas aplicações industriais, porém esses materiais não resistem a ambientes hostis como atmosferas ácidas ou alcalinas e processos a alta temperatura e pressão. Como alternativa aos polímeros, as fibras ocas de cerâmica possuem ótima resistência mecânica, térmica e química, além de uma maior vida útil de operação (Hsieh, 1996; Li *et al.*, 2016).

O método utilizado para formar essas membranas é por inversão de fases, seguido pela sinterização da membrana verde. Para isso, são realizados três procedimentos: a formação da suspensão cerâmica, a fiação da membrana precursora e a etapa de sinterização, formando uma membrana com uma faixa estreita de poros que geralmente é utilizada como suporte devido às suas propriedades mecânicas (Li *et al.*, 2016).

#### 2.3.3.1 Preparo da suspensão para a fiação

O primeiro passo para iniciar o preparo da suspensão é a seleção do pó cerâmico. Na literatura encontram-se fibras ocas de diversos materiais inorgânicos como titânia, zircônia, alumina e seus minerais como mulita e caolim, porém a alumina de alta pureza é a mais utilizada devido a sua excelente estabilidade estrutural, química e mecânica (Abdulhameed *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2016).

A seleção da alumina utilizada deve considerar o tamanho das partículas e a sua distribuição granulométrica, pois estes parâmetros têm impacto direto na morfologia da membrana, alterando a porosidade, a distribuição de poros e a sua resistência mecânica. Partículas pequenas provocam a redução da porosidade, entretanto aumentam a resistência mecânica da membrana após a sinterização. O diâmetro de poro pode ser relacionado ao diâmetro da partícula, por meio de uma correlação que estabelece que o diâmetro de poro da membrana varia entre  $2/5$  a  $2/3$  do diâmetro de partícula (Gitis e Rothenberg, 2016).

A granulometria da alumina influencia o empacotamento das partículas provocado pela inversão de fases durante o preparo da membrana precursora. Visto que um empacotamento denso é necessário para obter-se uma membrana mecanicamente estável, é necessário ter um controle no tamanho das partículas. Rahaman (2003) apresenta

modelos de acomodação de esferas para caracterizar o empacotamento das partículas e a formação de poros em função do diâmetro e forma dessas partículas, sendo que quanto mais as partículas se desviam da forma esférica, menor a densidade de empacotamento.

Rahaman (2003) afirma que a densidade de empacotamento pode ser aumentada pela mistura de partículas com dois ou três diâmetros diferentes, pois as partículas menores ocupam os interstícios, tangenciando as partículas maiores. Entretanto, o autor alerta que há uma fração crítica de partículas pequenas na mistura, pois uma vez que as partículas menores ocupam todos os interstícios livres, adições em excesso provocaria uma maior acomodação entre as partículas grandes, causando um afastamento entre as partículas maiores e, conseqüentemente, uma menor densidade de empacotamento.

Tan *et al.* (2001) analisaram o efeito da concentração e da mistura de partículas de alumina com diâmetros de 1  $\mu\text{m}$  e 0,01  $\mu\text{m}$  na morfologia da membrana e observaram que o aumento da concentração de alumina na suspensão diminui o tamanho de poro, assim como a porosidade da membrana, porém há aumento da resistência mecânica. Também foi observado que a mistura de partículas de alumina proporcionou a formação de uma membrana mais resistente, com menor diâmetro de poros, mas com baixa porosidade. Apesar de ser esperado que o diâmetro de poro diminua com a redução do diâmetro de partículas, os autores relataram dificuldades na produção de membranas utilizando apenas partículas de 0,01  $\mu\text{m}$  devido à alta viscosidade da suspensão mesmo utilizando uma baixa fração mássica, os pesquisadores atribuíram o aumento expressivo da viscosidade ao aumento da área específica.

Sabendo que um empacotamento denso gera maior estabilidade mecânica, porém reduz a porosidade, deve-se buscar um equilíbrio entre o diâmetro de partículas utilizadas para ser obtida uma membrana com altos fluxos e alta resistência mecânica. Gitis e Rothenberg (2016) relatam que 2  $\mu\text{m}$  é tamanho o máximo de partículas que possibilita a formação de membranas de alta resistência.

Selecionada a faixa granulométrica das partículas, a alumina deve ser dispersa de forma uniforme no solvente, por meio de um dispersante, para que se evite a formação de aglomerados que podem ser gerados devido à atração entre as partículas. A dispersão pode ocorrer em função de dois mecanismos: a repulsão iônica e o impedimento estérico. A repulsão iônica é causada pelas cargas elétricas das partículas que se repelem e podem ser controladas pelo pH da suspensão. Já o impedimento estérico ocorre devido ao

recobrimento das partículas pelo dispersante, que atua como barreira física, evitando o contato entre elas. Entre os dispersantes mais utilizados, destacam-se os ácidos graxos e os polímeros (Li, 2007).

Uma dispersão inadequada pode gerar diversos problemas operacionais, como o aprisionamento de ar dentro dos aglomerados, que provoca a formação de bolhas na membrana precursora, resultando em buracos e em aumento de porosidade da membrana sinterizada. A adição de ligante a uma suspensão contendo aglomerados também causaria transtornos, pois isso resulta no envelopamento dos aglomerados e não das partículas individualmente, provocando redução da densidade do corpo verde e conseqüentemente uma alta contração da membrana sinterizada.

Uma vez dispersas as partículas no solvente com o auxílio do dispersante, adiciona-se o ligante à suspensão. Os ligantes são especificamente polímeros de longa cadeia que atuam fisicamente no molhamento das partículas ou quimicamente pela adsorção nos grupos funcionais das partículas, mantendo dessa forma as partículas coesas e estabilizando o formato da membrana precursora. Um bom ligante deve proporcionar resistência mecânica que facilite o manuseio do corpo verde, deve possuir baixo custo e se decompor completamente entre 300 e 500 °C sem formar cinzas (Gitis e Rothenberg, 2016).

O tipo e a quantidade de ligante devem ser escolhidos baseados na quantidade, formato e tamanho das partículas a fim de promover uma molhabilidade adequada. Uma baixa molhabilidade do ligante não gera coesão entre as partículas, já uma molhabilidade muito alta evita o contato entre os grãos, o que é fundamental na etapa de sinterização. No molhamento ideal, o ligante está localizado no pescoço que une as partículas, possibilitando a formação de aglomerados (Gitis e Rothenberg, 2016).

Além de manter o formato do corpo verde, a queima do ligante é o que gera a formação dos poros da membrana sinterizada. A escolha do tamanho da cadeia do ligante e a sua concentração afeta respectivamente o tamanho e a densidade de poros. Entretanto, deve se ressaltar que a concentração de ligante deve ser a mais baixa possível para evitar a fratura da membrana (Gitis e Rothenberg, 2016).

Após adição do ligante, a suspensão deve ser agitada para se garantir que não haja formação de aglomerados. Uma vez que a suspensão esteja homogênea, devem ser

removidas as bolhas (caso ocorra) e é aconselhável iniciar a fiação rapidamente, pois a reologia da suspensão em repouso pode variar com o tempo (Li, 2007).

### 2.3.3.2 Formação da membrana precursora

Fibras ocas são formadas pelo escoamento de uma solução polimérica por uma extrusora formada por dois (ou mais) cilindros concêntricos. Entre os dois cilindros escoam a solução polimérica, no cilindro interno escoam o líquido interno responsável por evitar o colapso e manter o orifício interno, assim como iniciar a precipitação por troca de solventes (Habert; Borges; Nobrega, 2006). A fibra recém-extrusada é imersa em um banho de precipitação para ocorrer o processo de inversão de fases (Loeb e Sourirajan, 1963).

O processo de fabricação da membrana verde ocorre de forma a similar a uma fiação de uma membrana polimérica, uma vez que as partículas de alumina recobertas pelo ligante se comportam como uma solução polimérica, sujeita ao processo de inversão de fases (Li, 2007). Ocorrida a precipitação do polímero, as partículas também são imobilizadas, formando a macroestrutura da membrana, que também está correlacionada às condições da fiação (Kingsbury e Li, 2009).

O controle da morfologia da membrana precursora é de extrema importância, pois ela é mantida após a sinterização, afetando a resistência mecânica e permeância da membrana de alumina. Após a inversão de fases, podem ser observadas duas morfologias na membrana verde: a de vazios em formato de dedos e a estrutura em formato de esponja. A primeira forma geralmente não é eliminada na sinterização e a sua presença contribui para gerar fluxos mais altos na membrana. Já estrutura em formato de esponja pode ser totalmente densificada e desaparecer se a sinterização ocorrer a altas temperaturas, entretanto se esse processo for realizado a uma temperatura mais baixa e de forma controlada, forma-se uma camada seletiva com microporos (Kingsbury e Li, 2009).

Kingsbury e Li (2009) atribuem a formação da estrutura com poros digitiformes ao escoamento viscoso hidrodinamicamente instável. Esse fenômeno ocorre quando um fluido menos viscoso substitui a suspensão cerâmica de maior viscosidade de forma desigual. Durante a entrada da água (agente de precipitação) na solução, há um rápido aumento de concentração de polímero na interface entre os dois fluidos, provocando a sua precipitação e presença de poros no formato digitiforme. Os pesquisadores citam em seu

trabalho que parâmetros como a viscosidade da suspensão, a distância entre a extrusora e o banho de precipitação e a velocidade de escoamento do líquido interno são determinantes para a formação da morfologia com poros digitiformes.

Abdullah *et al.* (2016) confrontaram os dados de Kingsbury e Li (2009) em relação à correlação da viscosidade da suspensão com a formação das estruturas com poros digitiformes. Os autores produziram suspensões com fração mássica de alumina igual a 53 e 59% com mesma viscosidade pelo ajuste da concentração de polímero. Na suspensão com 59% de fração mássica, foi observada uma estrutura assimétrica onde aproximadamente 24% da espessura da membrana é composta pela região com poros no formato de dedos. Já para a suspensão com teor de 53% de alumina, foi observado que esta região ocupava 56% da espessura da membrana. Sabendo que a suspensão com 53% tem menor razão entre massa de alumina e polímero, os autores concluem que uma maior concentração de polímero favorece a formação de regiões com poros digitiformes, resultando em membranas com maior porosidade.

A distância entre a extrusora e o banho de precipitação é outro fator que influencia a morfologia da membrana, onde baixas distâncias favorecem a formação de poros digitiformes próximos à parte externa da fibra, enquanto maiores distâncias favorecem a formação de uma região mais densificada. Kingsbury e Li (2009) relataram que um maior afastamento da extrusora do banho maior o aparecimento de poros digitiformes próximos à parte interna da membrana, orientados em direção à parte externa, porém com a presença de uma fina camada em formato de esponja. Já no trabalho de Abdullah *et al.* (2016) foi observada uma tendência de densificação da membrana conforme o aumenta o distanciamento da extrusora do banho de precipitação, relatam que o crescimento das estruturas em formatos de dedo foi menor, mas foi observado vazios próximos à camada externa da membrana, região na qual se esperava apenas estruturas em formato de esponja. Abdullah *et al.* (2016) atribuem esses resultados à composição da suspensão cerâmica.

Wang e Lai (2012) investigaram parâmetros para formação de poros digitiformes em membranas planas de alumina. Foram analisadas diferentes formas de imersão e a sua correlação com a morfologia da membrana formada. Quando a membrana era inserida de forma lenta no banho de precipitação, foi observada apenas a estrutura em formato de esponja. Porém, como aumento da velocidade de imersão no banho de precipitação, foi

observada a presença de poros digitiformes. Os autores afirmam que a diferença entre a velocidade das interfaces é determinante para a formação dessas estruturas, desde que se atinja uma velocidade crítica de escoamento viscoso, que pode ser correlacionado ao estudo da reologia entre a suspensão cerâmica e o escoamento do líquido interno para a formação das fibras ocas. Esta conclusão corrobora os resultados de Kingsbury e Li (2009), na qual o aumento da vazão do líquido interno favorece a formação das estruturas com poros digitiformes.

#### 2.3.3.3 Sinterização

Após a formação da membrana precursora, ela é submetida a um tratamento térmico que ocorre em três platôs de temperatura, sendo eles: a secagem, a pirólise dos compostos orgânicos e sinterização. Na primeira fase ocorre a vaporização do solvente e da água residual presente no corpo verde, na segunda etapa ocorre a degradação térmica dos polímeros (ligante, dispersante e aditivos) e no último estágio ocorre a consolidação das partículas cerâmicas e a densificação do material (Li, 2007).

As etapas de pré-sinterização devem ser realizadas com uma rampa lenta de aquecimento, pois tanto na secagem quanto na pirólise há formação de gases que se produzidos em altas vazões podem aumentar a pressão sobre o material e gerar fraturas (Li, 2007).

Na pirólise, além da taxa de aquecimento, outros parâmetros devem ser avaliados, como a temperatura e o tempo de aquecimento do platô e a atmosfera de degradação, pois estes fatores estão diretamente correlacionados ao tipo e à fração de orgânicos presentes no corpo verde. A queima de uma baixa concentração de ligantes requer um menor tempo de reação e gera uma rede de poros suficiente para o transporte de gases gerados, entretanto, altos teores de ligantes necessita um maior tempo de reação, provocando um excesso de gases e podem gerar resíduos devido à remoção incompleta dos ligantes resultando em deformações na membrana final como distorções, alargamento de poros e fraturas. Para atenuar a possibilidade desses defeitos, deve ser utilizada a menor concentração de polímeros possível (Gitis e Rothenberg, 2016; Li, 2007).

Na pirólise, a remoção de orgânicos ocorrem em fases de eliminação rápida, removendo até 80% da massa desses materiais e em uma etapa final para remoção do carbono residual por queima oxidativa. A maioria dos processos utiliza reações térmicas

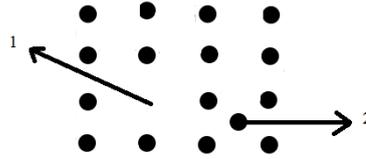
em atmosferas oxidantes. Todavia, em alguns processos o carbono residual é desejado como na sinterização do nitreto de carbono onde o carbono atua como aditivo de sinterização (Gitis e Rothenberg, 2016; Li, 2007).

No último estágio do tratamento térmico ocorre a sinterização, sendo caracterizada como um processo térmico de consolidação das partículas cerâmicas que ocorre por fenômenos de transferência de massa em escala atômica. A força motriz desse processo é a redução de energia interfacial pela redução da área específica que pode ocorrer pela coalescência das partículas, pela eliminação da interface sólido-líquido ou pela criação de fronteiras entre grãos (Barsoum, 2020; German, 2014; Kang, 2005).

A sinterização pode ser classificada em duas categorias: A sinterização em fase líquida, caracterizada pela presença de líquidos entre as partículas para auxiliar a sinterização e a sinterização em fase sólida, que ocorre na abstinência de uma segunda fase, sendo esta a mais utilizada na produção de membranas devido a sua menor complexidade e ao seu baixo custo (Gitis e Rothenberg, 2016; Kang, 2005).

A sinterização em fase sólida é dividida em três etapas: O estágio inicial, caracterizado pela formação do pescoço, a etapa intermediária onde há o crescimento do grão e a formação dos poros e a etapa final na qual ocorre a densificação total do material pelo fechamento dos poros, sendo que esta última etapa não é relevante para a produção de membranas uma vez deve-se interromper a sinterização até o final do segundo estágio (German, 2014; Li, 2007).

A formação da ligação entre as partículas é iniciada quando o sistema atinge uma temperatura que proporcione aos átomos a energia necessária para ocorrer saltos periódicos dos átomos de um sítio ativo da rede para outro de forma aleatória. Esse fenômeno é conhecido por difusão aleatória e é responsável pelo transporte de massa na rede cristalina. Para ela ocorrer, é necessário que a estrutura cristalina possua defeitos, gerados pelo posicionamento não ideal dos átomos na rede cristalina. Esses defeitos podem ocorrer de diversas formas, entretanto os mais relevantes são os defeitos pontuais, associados a um sítio ativo da rede e suas vizinhanças, como a ausência de um átomo na rede (vacância) ou o posicionamento de um átomo de forma intersticial entre dois átomos, conforme exibido na **Figura 4** (Rahaman, 2003).



**Figura 4-**Defeitos na rede cristalina. (1) vacância (2) átomo no espaço intersticial.

A concentração de defeitos controla as taxas de transferência de massa que governam os processos responsáveis pela sinterização, como a formação do pescoço e o crescimento do grão. Para aumentar o fluxo de átomos na difusão, pode-se manipular a formação de defeitos a partir de variáveis como o aumento da temperatura e variação da estequiometria entre os compostos. A exemplo da variação da pressão parcial de oxigênio que pode levar à redução do oxigênio a  $O_2$  e criar vacâncias de oxigênio (Rahaman, 2003).

A localização das vacâncias determina o caminho percorrido pelos átomos e os mecanismos de transferência de massa, classificados como: difusão de superfície, difusão de volume e o contorno de grão. A difusão de superfície ocorre quando há uma vacância na superfície e o átomo se movimenta pela superfície para ocupar a vacância, conforme representado na **Figura 5**. Nesse mecanismo os átomos tendem a migrar das regiões mais externas da partícula para o ponto de contato entre as partículas formando o pescoço, uma vez que essa região é uma fonte de vacâncias, ou seja, receptora de átomos (German, 2014; Gitis e Rothenberg, 2016).

Já a difusão de volume ocorre quando há troca de posições entre a vacância e o átomo, provocada por uma fonte de vacâncias, a exemplo dos pescoços, gerando um fluxo de átomos pelo interior da partícula representado pelo caminho número 2 na **Figura 5**. Esse mecanismo pode gerar ou não a densificação do material dependendo da origem e da posição final dos átomos. Se o transporte de átomos começa e termina na superfície não há contração do grão, porém se o fluxo de átomos ocorre do interior da partícula para superfície a densificação ocorre (German, 2014; Rahaman, 2003).

O contorno do grão é a região formada dentro do pescoço entre as partículas em função da transferência de massa de forma aleatória, resultando em deposição de cristais desalinhados (região 4 na **Figura 5**). A alta concentração de defeitos dessa região gera um fluxo de massa da região intrapartícula para a superfície do pescoço, provocando o fenômeno conhecido como difusão de contorno de grão, representado pelo caminho 3 na

**Figura 5.** Esse mecanismo, assim como a difusão de volume, gera transferência de massa do interior do grão para a superfície, resultando na densificação do pescoço (German, 2014; Rahaman, 2003).



**Figura 5-** Mecanismos de sinterização. (1) difusão de superfície, (2) difusão de volume, (3) difusão de contorno de grão e (4) região de contorno de grão.

O estágio inicial é caracterizado pela formação dos pescoços e do contorno de grão e pela formação de partículas mais uniformes, porém essas mudanças não provocam uma compactação do material de forma expressiva, portanto, não há uma densificação expressiva do material.

A fase intermediária inicia com o crescimento do pescoço e com formação dos poros pela fusão entre os grãos formando uma estrutura tridimensional em formatos côncavos e convexos. Estruturas côncavas resultam em encolhimento de poro, provocando a densificação do corpo, enquanto poros convexos tendem a coalescer aumentando a porosidade final do material (German, 2014).

Nesta etapa, os principais fenômenos são o crescimento de grão provocado pela coalescência e a densificação do corpo em função da redução do tamanho dos poros. A coalescência ocorre devido ao transporte de átomos da superfície do grão para os pescoços entre as partículas, contribuindo para o aumento do grão pela incorporação de partículas menores ou para gerar a fusão de poros, o que diminui a quantidade de poros, entretanto produz poros de maior diâmetro. Como o fluxo de átomos ocorre de uma superfície para outra, por difusão de superfície ou difusão de volume, não há contração do material, ou seja, não há aproximação dos centros da partícula, há apenas redução da área superficial, o que provoca a redução na taxa de sinterização (Barsoum, 2020; Gitis e Rothenberg, 2016; Li, 2007).

Já a densificação ocorre pelo fluxo de átomos da região do contorno de grão para os pescoços, provocando o transporte de massa de uma região intrapartícula para uma região de superfície, o que resulta em contração das partículas. Neste processo atuam os mecanismos de difusão de volume, uma vez que ela provoca o transporte de átomos do interior do grão para o contorno de grão e de difusão de contorno de grão (Barsoum, 2020).

Durante a sinterização, a densificação e a coalescência ocorrem ao mesmo tempo, em razão disso a coalescência e retração de poros ocorrem de forma simultânea e competitiva. Visando aumentar a resistência mecânica do corpo, pode se ajustar aos parâmetros experimentais que favoreçam a densificação ou a coalescência. Esses parâmetros são divididos em dois grupos: os parâmetros relacionados ao corpo verde e as variáveis operacionais de sinterização (German, 2014; Gitis e Rothenberg, 2016).

Os parâmetros do corpo verde que influenciam a sinterização são: a concentração de sólidos, tamanho e distribuição de partículas, a concentração de ligante, a homogeneidade do corpo verde e o uso de dispersantes. Conforme abordado nos tópicos anteriores desse trabalho, uma maior concentração de sólidos e um menor tamanho de partícula favorecem a densificação do corpo, entretanto deve ser utilizado um tamanho de partícula que gere uma membrana resistente, porém com altos fluxos.

Dentre as variáveis da sinterização em estado sólido à pressão ambiente, as mais relevantes são a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de sinterização. Altas temperaturas de sinterização geram corpos densos e com alta resistência mecânica, porém com baixa permeabilidade, enquanto baixas temperaturas geram corpos porosos e frágeis.

Há uma relação de antagonismo entre resistência mecânica e porosidade e, para se obter uma membrana com altos fluxos e alta resistência mecânica, a temperatura exerce forte influência e a determinação da mais adequada não é trivial. Temperaturas intermediárias podem resultar em distribuições bimodais de diâmetros de poros, conforme citado por Gitis e Rothenberg (2016). Os autores citam o exemplo da sinterização da alumina utilizando três faixas de temperatura diferentes. Para temperaturas de 1000 a 1200 °C, foi observada uma distribuição unimodal, mas ao aumentar a temperatura para 1200 a 1400 °C foi observada uma distribuição bimodal e na faixa de 1500 a 1600 °C foi observada redução de tamanho de poro.

Gitis e Rothenberg (2016) afirmam que um aumento gradual da temperatura de sinterização favorece a densificação, entretanto taxas de aquecimento muito altas devem ser evitadas, pois favoreceriam a coalescência além de possibilitar a formação de fraturas na membrana. Para obter uma membrana de maior resistência, é sugerido operar a taxas moderadas de aquecimento, assim como, a uma taxa de resfriamento que evite uma rápida contração do material.

O tempo de sinterização também tem forte influência, visto que tempo prolongados pode produzir corpos totalmente densos. Para que a membrana apresente alta permeabilidade, deve ser utilizado um tempo de sinterização que permita uma porosidade residual ao corpo, porém com uma boa resistência mecânica para o processo de permeação (Gitis e Rothenberg, 2016).

#### 2.3.4 Aplicações industriais de membranas cerâmicas

A etapa de sinterização finaliza a preparação de um material poroso que pode ser utilizado como membrana de microfiltração ou passar por etapas de recobrimento para adicionar camadas intermediárias com poros menores e camadas seletivas, em função do processo desejado, como, por exemplo, a formação de membranas de ultrafiltração pela deposição de mais uma ou duas camadas de cerâmica com menor tamanho de partícula do que a do suporte (Gitis e Rothenberg, 2016).

As membranas cerâmicas de microfiltração (MF) são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes e na indústria alimentícia. Essas membranas podem atuar em ambientes mais suscetíveis a incrustações, uma vez que são mais facilmente regeneradas devido à maior tolerância ao uso de ácidos e bases fortes. Além dessa característica, os materiais cerâmicos são hidrofílicos e podem ser funcionalizados para aumentar sua hidrofiliabilidade, para diminuir ainda mais a aderência de partículas orgânicas, conforme realizado por Zhu *et al.* (2016). Neste trabalho, os autores produziram uma fibra oca de microfiltração de mulita e cinzas para remoção de óleo de água. Essa membrana foi recoberta com óxido de titânio para aumentar a hidrofiliabilidade, resultando em uma retenção entre 92 a 97% de compostos orgânicos emulsionados e, após procedimentos de limpeza, obteve-se regeneração de 98% em relação ao fluxo inicial.

As membranas de MF também podem ser utilizadas para a concentração e purificação de componentes de interesse, por exemplo, na indústria de laticínios, para a concentração de caseína para a produção de queijo (Karasu *et al.*, 2010) e para a clarificação de sucos de frutas (Emani; Uppaluri; Purkait, 2013). Outros processos com membranas cerâmicas que estão na fase de desenvolvimento, porém com resultados muito promissores, são a destilação por membranas para dessalinização (Ramlow *et al.*, 2019) e o uso de contactores com membranas para vários processos de separação, entre eles a remoção de CO<sub>2</sub> (Lee e Park, 2016). Tanto a destilação com membranas quanto os processos com contactores são sucessíveis ao molhamento do poro, resultando em maior resistência ao transporte de massa e menores fluxos. Todavia, devido à fácil funcionalização das membranas cerâmicas, é possível torná-las mais hidrofóbicas e aumentar a resistência à intrusão de água nos seus poros, tornando esses materiais ótimos candidatos a substituir as membranas poliméricas nessas operações.

Como mencionado, as membranas cerâmicas microporosas podem ser recobertas com diversas camadas para formar membranas de menor tamanho de poro. No trabalho de Wang *et al.* (2016), os pesquisadores recobriram uma fibra oca de alumina com camadas de nanopartículas de alumina por *dip-coating* para formar uma membrana de nanofiltração. Os autores relatam que foi obtida uma fibra oca com diâmetro de poros efetivo de 1,61 nm e com retenção de cátions divalentes acima de 84% e com alta resistência a diversos solventes orgânicos, o que não ocorre com membranas poliméricas.

Para a separação de gases com suporte cerâmico recoberto, podem-se citar as perovskitas formadas por infusão de carbonatos fundidos em um suporte poroso para o preparo de membranas para a separação de CO<sub>2</sub> de gases de combustão a altas temperaturas (700 a 900 °C). Nesse tipo de membrana, o transporte de massa ocorre pela reação reversível do CO<sub>2</sub> com os íons oxigênio presentes na camada seletiva, seguido da difusão superficial pela camada de carbonato devido à diferença de pressão parcial do CO<sub>2</sub>. No trabalho de Ovalle-Encinia *et al.* (2018) foi produzida uma membrana em formato de disco com seletividade 40 para a mistura de CO<sub>2</sub>/He.

### 2.3.5 Comparação entre membranas cerâmicas e membranas poliméricas

Apesar das membranas poliméricas serem bem consolidadas, elas possuem limitações de operação a altas pressões, a exemplo das membranas para permeação de gás, sendo estas suscetíveis a redução de fluxo por compactação da membrana, assim

como a plastificação induzida por CO<sub>2</sub> e compostos orgânicos e até mesmo a ruptura da membrana. Além disso, reações de degradação podem ocorrer nos polímeros em temperaturas de operação maiores do que 100 °C, em ambientes corrosivos, devido a altas variações de pH ou por ataque biológico (Hsieh, 1996).

Como alternativa aos materiais poliméricos, as membranas inorgânicas possuem alta estabilidade térmica e mecânica, além de serem quimicamente inertes, características que possibilitam operar em uma ampla faixa de pH e permitem procedimentos de limpeza química mais agressivos sem danos à membrana. Além disso, membranas cerâmicas operam com altos fluxos de permeado, possuem uma longa vida de operação e podem ser funcionalizadas para aumentar ou diminuir a sua hidrofobicidade (Gitis e Rothenberg, 2016; Hsieh, 1996).

Apesar de possuir uma maior estabilidade de operação e serem conhecidas há mais tempo do que as membranas poliméricas, as membranas cerâmicas apresentam um alto custo de produção quando comparado com as membranas poliméricas, principalmente devido às altas temperaturas de sinterização, ao custo das matérias-primas, além da complexidade da produção dessas membranas que demandam a formação de múltiplas camadas. Atualmente, as membranas cerâmicas são comercializadas na faixa de 1.000 a 2.000 US\$/m<sup>2</sup>, enquanto as poliméricas variam de 15 a 100 US\$/m<sup>2</sup>, entretanto, como mencionado, o maior custo pode ser parcialmente compensado pela maior vida útil das membranas cerâmicas (Gitis e Rothenberg, 2016).

Em função das propriedades das membranas cerâmicas, essa tese propõe o estudo de camadas seletivas inorgânicas suportadas em membranas de fibra oca de alumina para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Para a formação da camada seletiva inorgânica, três possibilidades de materiais são mais usuais: sílica microporosa, peneira molecular de carbono e zeólitas (Yeo *et al.*, 2013<sup>a</sup>). O próximo tópico desse irá abordar o estado da arte das membranas inorgânicas para o fracionamento de CO<sub>2</sub>.

## 2.4. Estado da arte de membranas inorgânicas para separação de CO<sub>2</sub>

### 2.4.1 Peneiras moleculares de Carbono

Membranas de carbono são formadas pelo tratamento térmico de uma membrana polimérica precursora, acima da temperatura de decomposição do polímero e em condições que favoreçam reações de pirólise do polímero, possibilitando obter uma estrutura rígida microporosa de carbono amorfo, em geral, com poros entre 0,3 a 0,9 nm. As características morfológicas dessas membranas, como tamanho de poro, porosidade e área específica, são inerentes às condições do processo de pirólise e da escolha do polímero precursor (Fu *et al.*, 2016; Tseng *et al.*, 2016; Zou e Zhu, 2019).

As membranas de carbono têm um desempenho superior às membranas poliméricas devido à diferença no mecanismo de separação dos gases. Nas membranas poliméricas, a separação ocorre devido à dissolução das espécies químicas no polímero, seguido pela difusão pela matriz polimérica, sendo esse mecanismo conhecido como sorção-difusão. Nas membranas de carbono, a separação ocorre por diferença de tamanho das espécies e somente espécies com diâmetro cinético menor que o tamanho de poros podem permear, sendo esse mecanismo conhecido como peneira molecular (Salleh *et al.*, 2011).

As propriedades de separação dessas membranas podem ser potencializadas em função da afinidade com a espécie que permeia pela membrana, devido ao efeito da adsorção preferencial do gás. Em função da faixa de tamanho de poros e da adsorção seletiva, as membranas de carbono têm sido avaliadas para a separação de diversas misturas gasosas, como: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Fu *et al.*, 2016; Tseng *et al.*, 2016; Zou e Zhu, 2019).

#### 2.4.1.1 Produção de membranas de carbono

A produção de uma membrana microporosa de carbono ocorre por tratamentos térmicos de uma membrana polimérica ou de uma camada polimérica sobre um suporte inorgânico. O tratamento térmico é realizado em uma atmosfera controlada, com taxas de aquecimento e platôs de temperatura. A fabricação dessas membranas pode ser dividida nas etapas de seleção do polímero, produção da membrana precursora, estabilização térmica e pirólise (Nascimento, 2014; Saufi e Ismail, 2004).

O polímero selecionado para o preparo da membrana precursora deve atender algumas especificações como: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) elevada, alto teor de anéis aromáticos, resistência química e apresentar permeabilidade e seletividade elevadas, visto que a microestrutura da membrana de carbono tem correlação com o polímero precursor, conforme observado por Hu *et al.*, (2019). Esses pesquisadores analisaram a correlação entre as propriedades do polímero precursor, as poli(imidas) Matrimid e ODPa-FDA, como rigidez de cadeia, volume livre e desempenho das membranas de carbono resultantes. Os autores afirmam que os grupos aromáticos volumosos presentes na ODPa-FDA aumentam a rigidez e reduziram o empacotamento das cadeias, formando regiões de volume livre estáveis e uniformes que foram mantidas mesmo após a pirólise, resultando em maior permeabilidade para a membrana de carbono. Esse resultado foi atribuído a uma região de microporos formada pelo acréscimo da fração de volume livre. A seletividade elevada foi atribuída à faixa estreita de distribuição de poros. Dentre os polímeros mais utilizados para a fabricação dessas membranas destacam-se poli(imidas), poli(éter imida) (PEI), poli(acrilonitrila) e resina fenólica (Salleh *et al.*, 2011; Saufi e Ismail, 2004).

Após o preparo da membrana precursora, ela é geralmente submetida a uma etapa de estabilização, por processos físicos ou químicos, sendo que o método mais utilizado é o tratamento térmico oxidativo. Essa etapa aumenta a resistência térmica da membrana, reduzindo a perda de massa durante a pirólise, além de aumentar a seletividade e permeabilidade das membranas devido à formação de ligações cruzadas durante esse processo (Nascimento, 2014; Salleh *et al.*, 2011; Saufi e Ismail, 2004).

A estabilização em atmosfera oxidante ocorre entre 150 e 460 °C, dependendo do polímero precursor utilizado. Neste processo, o oxigênio provoca reações de desidrogenação, promovendo a formação de ligações de carbono duplas e a ciclização do polímero com morfologia denominada escada. A atmosfera oxidante também é responsável por incorporar grupos oxigenados como hidroxilas e carbonilas à cadeia polimérica, resultando em ligações intermoleculares que reticulam a matriz polimérica e previnem a fusão do polímero e a formação excessiva de gases, resultando em um teor maior de carbono (Barbosa-Coutinho *et al.*, 2003; Salleh *et al.*, 2011; Saufi e Ismail, 2004).

Após a estabilização, a etapa de pirólise ou carbonização é iniciada. Nesta etapa, a membrana é submetida a um tratamento térmico a temperaturas entre 600 e 1.500 °C em atmosfera inerte ou vácuo. Durante a carbonização são intensificadas as reações químicas que formam as reticulações, sendo que, o aumento de reticulações no polímero evita a formação de estruturas compactas de alta cristalinidade com morfologia análoga ao grafite e favorecem a formação de estruturas desorientadas com morfologia amorfa que favorece a formação de uma faixa estreita de microporos (Nascimento, 2014; Salleh *et al.*, 2011; Saufi e Ismail, 2004). Desta forma, a estabilização prévia do polímero precursor contribui para a formação de uma membrana de carbono menos compacta e com maior permeabilidade, conforme observado por Fu *et al.* (2016). Os autores compararam duas membranas preparadas na mesma temperatura de pirólise e observaram que a maior permeabilidade foi obtida com o pré-tratamento, o que foi atribuído à formação de microporos. Sem o pré-tratamento, obteve-se melhor seletividade em função da redução do tamanho dos microporos.

No estágio inicial da pirólise ocorre a maioria das reações químicas e a maior formação de voláteis, como NH<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A formação desses gases dá origem a uma região de microporos que atuam como peneiras moleculares na separação de gases. Conforme se aumenta a temperatura de carbonização, observa-se um aumento na produção de H<sub>2</sub> indicando o início da etapa de reticulação. Nesta etapa ocorre a compactação da membrana e aumento da rigidez do material, também ocorre a redução do diâmetro dos microporos (Barbosa-Coutinho *et al.*, 2003; Saufi e Ismail, 2004; Zou e Zhu, 2019).

As propriedades das membranas de carbono formadas, como permeabilidade, seletividade e distribuição de tamanho de poros, dependem da morfologia da membrana precursora, das condições das etapas de estabilização e pirólise, como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de carbonização e a atmosfera.

A atmosfera da pirólise controla a transferência de massa e de calor, podendo acelerar ou reduzir a velocidade das reações de carbonização. Na pirólise realizada a vácuo, os gases formados são removidos rapidamente, o que favorece o aumento da velocidade de carbonização, resultando em uma densificação da camada seletiva, contribuindo para o aumento da seletividade, entretanto provoca redução da permeabilidade. Quando se utiliza uma atmosfera inerte com baixa vazão de circulação,

os gases são removidos mais lentamente, resultando em uma degradação mais lenta do material precursor, o que leva à deposição de carbono residual na superfície do material, podendo causar uma redução do fluxo (Zou e Zhu, 2019).

Fu *et al.* (2016) observaram que a presença de 30 ou 50 ppm de O<sub>2</sub> na atmosfera durante a etapa de pirólise levou a aumento da seletividade para mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 29% e 87%, respectivamente. Entretanto, a permeabilidade do CO<sub>2</sub> foi reduzida em 60% e 89%, respectivamente. Os autores também avaliaram a temperatura de pirólise e observaram que o aumento de 550 para 675°C provoca o empacotamento da estrutura e redução de tamanho dos microporos, aumentando a seletividade em 77% e reduzindo a permeabilidade em 80%.

A taxa de aquecimento também tem influência direta na morfologia da membrana formada, onde carbonizações realizadas a baixas taxas de aquecimento tendem a formar microporos, enquanto taxas mais altas tendem a formar camadas seletivas com fraturas ou defeitos (Salleh *et al.*, 2011).

Salleh *et al.* (2011) concluem que a produção de uma membrana de carbono com alto desempenho envolve a otimização dos parâmetros das etapas de estabilização e carbonização para cada polímero.

#### 2.4.1.2 Desempenho das membranas de carbono

As membranas de carbono são constituídas de estruturas que possuem uma alta rigidez de cadeia que, combinada a sua morfologia microporosa, torna esses materiais ótimos candidatos para o fracionamento de gases, dentre eles a remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. O mecanismo de separação de gases nas membranas de carbono é por diferença de tamanho, atuando como peneiras moleculares e, devido a isso, possuem desempenho superior do que os seus polímeros precursores. Fu *et al.* (2016) prepararam membranas de carbono a partir de uma membrana de poli(imida) 6FDA/DETDA:DABA (3:2) que apresentou seletividade ideal para a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 22 e permeabilidade de 238 Barrer para o CO<sub>2</sub>. Porém, após a pirólise a 800 °C, notou-se um aumento expressivo no desempenho de separação, melhorando tanto a seletividade (88) quanto a permeabilidade para o CO<sub>2</sub> (1.812 Barrer).

Na literatura observam-se diversos resultados promissores para separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilizando membranas de carbono, a **Tabela 1** relaciona os principais trabalhos. Apesar

de resultados promissores, o uso dessas membranas em operações reais para purificação de gás natural encontra alguns obstáculos como: mudança das propriedades com o tempo (envelhecimento), fragilidade mecânica e perda de seletividade a altas pressões. As membranas de carbono também sofrem processo de envelhecimento, tanto em função do tempo, quanto pela exposição a solventes orgânicos e, principalmente, em atmosferas com a presença de oxigênio (XU *et al.*, 2014). Os experimentos de permeação de CO<sub>2</sub> realizados por Kamath *et al.* (2018) exemplificam o efeito do envelhecimento nas membranas de carbono. Os autores realizaram teste de permeação de longa duração e observaram que após 24 h a permeância da membrana foi reduzida de 1.000 GPU para 340 GPU e após 20 dias foi reduzida para apenas 40 GPU.

**Tabela 1-** Desempenho de membranas de carbono para separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Polímero precursor	Suporte	Pressão (Bar)	Permeância/ Permeabilidade ao CO <sub>2</sub>	Seletividade	Referência
Poli(imida) SBFDA-DMN	Autossuportada	2	30 Barrer	1.475 (ideal)	(Hazazi <i>et al.</i> , 2019)
Polibenzimidazol	alumina	1	260 GPU	105 (50/50)	(Jiao <i>et al.</i> , 2017)
Poli(imida) 6FDA-DETDA:DABE	Autossuportada	21		25 (50/50)	(Kamath <i>et al.</i> , 2018)
Poli(imida) 6FDA-DAM:DABA (3:2) Poli(silsesquioxano) LPPyr64.	Autossuportada	1	956 GPU	50 (ideal)	(Shin <i>et al.</i> , 2019)

Membranas autossuportadas de carbono podem ser frágeis e quebradiças, o que dificulta a produção de módulos, ou podem ser formadas por camadas muito espessas e densas, o que proporciona maior resistência, todavia, com perda de permeabilidade. Para atenuar esse problema, membranas compostas de carbono podem ser formadas pelo depósito de finas camadas de polímero sob membranas porosas de cerâmica que atuam como suporte para aumentar a resistência mecânica. A pirólise dessas membranas

compostas suportadas forma materiais de alta resistência mecânica e alta permeabilidade em função da baixa espessura da camada de carbono (Jiao *et al.*, 2017).

Embora as membranas de carbono apresentem desempenho acima do limite superior do diagrama de Robeson (2008), a maioria dos dados apresentados na literatura são de experimentos conduzidos a baixa pressão, o que não condiz com as condições reais de operação. Visando avaliar o desempenho dessas membranas à alta pressão, Kruse *et al.* (2016) realizaram ensaios de permeação em uma membrana tubular de alumina recoberta por uma camada de carbono, empregando pressões até 200 bar. Os autores observaram que, para os experimentos de permeação de gases puros, quando a pressão ultrapassa 180 bar, há 90% de redução da permeabilidade do CO<sub>2</sub> devido à adsorção do gás na superfície da membrana de forma irreversível, provocando alterações na morfologia da membrana.

A produção de uma membrana de carbono resistente, com propriedades estáveis e economicamente viável em larga escala, ainda parece um desafio, porém caso sejam encontrados meios de reduzir o processo de envelhecimento a longo prazo e técnicas para produção de membranas de carbono suportadas com camadas seletivas sem defeitos, essas membranas têm grande potencial para atuar em operações de separação de gases a moderadas pressões.

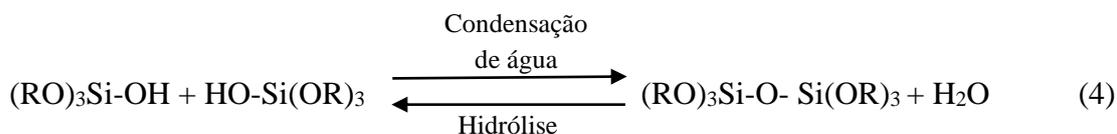
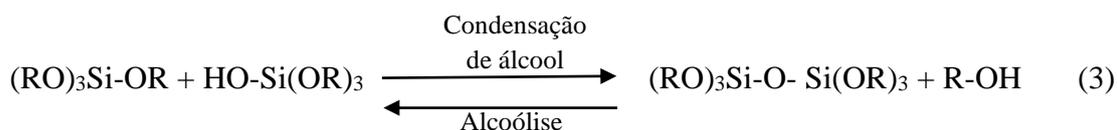
#### 2.4.2 Membranas de sílica microporosa

As membranas de sílica têm características promissoras para atuar como peneiras moleculares para separação de gases, uma vez que esses materiais possuem uma morfologia ajustável, onde tamanho de poros são diretamente correlacionados a estrutura original do composto de sílica precursor, conforme apresentado no trabalho de Ohta *et al.* (2008). Os pesquisadores observaram que é possível controlar o tamanho de poro da membrana pela incorporação de grupos fenil no composto precursor de sílica. O aumento do número desses grupos provoca o aumento do tamanho de poros. De acordo com o tamanho de poros dessas membranas, há possibilidade de fracionamento de diversas misturas gasosas, como H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

### 2.4.2.1 Produção de membranas de sílica microporosa

As membranas assimétricas de sílica são constituídas de uma camada seletiva de sílica, uma camada intermediária porosa e um suporte poroso, geralmente de alumina, que proporcionam resistência mecânica à membrana. A camada intermediária tem como função uniformizar e atenuar os defeitos do suporte e reduzir o tamanho de poros, possibilitando a deposição de uma camada seletiva com menor espessura. A camada seletiva de sílica é formada principalmente por dois métodos: O método sol-gel e por deposição de vapor químico (Ohta *et al.*, 2008<sup>a</sup>; Tsai *et al.*, 2000; Yeo *et al.*, 2013<sup>a</sup>).

A fabricação da membrana de sílica pelo método sol-gel consiste nas etapas de preparação do sol, deposição na superfície do suporte por imersão, secagem e calcinação. A síntese do sol ocorre pela polimerização de um alcóxido de silício, Si(OR)<sub>4</sub>, geralmente tetraetoxissilano (TEOS), por reações de hidrólise do monômero, seguidas por reações de condensação, conforme apresentado nas equações 2, 3 e 4. Formando o sol, o suporte poroso é imerso na suspensão, seco e calcinado para a fixação da camada de sílica no suporte e para remover os compostos orgânicos (Motuzas *et al.*, 2019; Yeo *et al.*, 2013<sup>a</sup>).



A membrana final pode apresentar duas morfologias distintas mediante os parâmetros adotados durante a fase formação do sol, como pH, teor de água/sílica e temperatura de reação. Dependendo dos parâmetros utilizados, a síntese do sol pode seguir a rota polimérica, formando peles microporosas ou a rota coloidal, formando peles mesoporosas. Um meio básico com alta fração de água favorece a rota coloidal, na qual as nanopartículas são dispersas por forças eletrostáticas e por impedimento estérico. Nesta rota, há uma rápida polimerização, formando-se um polímero altamente ramificado que

se deposita rapidamente sob o suporte. A camada mesoporosa é formada pelos espaços vazios resultantes dos espaçamentos entre as nanopartículas (Motuzas *et al.*, 2019; Yeo *et al.*, 2013<sup>a</sup>).

A síntese do sol em um meio ácido e com um baixo teor de água favorece a rota polimérica, gerando um polímero linear, uma vez que a hidrólise do alcóxido é a etapa limitante da polimerização e o meio ácido reduz a velocidade da reação de hidrólise. O polímero deposita sobre o suporte, formando uma fina camada após a remoção do solvente. Durante a etapa de calcinação, ligações cruzadas se desenvolvem, dando origem aos microporos (Motuzas *et al.*, 2019; Pera-Titus, 2013).

O método de deposição de vapor químico (CVD) consiste na decomposição térmica de um reagente precursor à base de sílica, a exemplo do TEOS, seguido por uma reação química com um gás oxidante que ocorre na superfície ou no interior dos poros de um suporte poroso aquecido. Este processo possibilita o crescimento do filme microporoso de sílica sobre a superfície de um suporte, sem a necessidade da etapa de calcinação. O método CVD pode ocorrer geralmente de duas formas: por difusão unilateral dos reagentes e por difusão contracorrente. No primeiro caso, os reagentes escoam em um mesmo lado do suporte enquanto o outro lado é mantido sob vácuo, enquanto no segundo caso os reagentes são alimentados de forma oposta, ou seja, um escoam pelo lado interno do suporte e outro pelo lado externo (Pera-Titus, 2013; Yeo *et al.*, 2013b). Além dessas duas metodologias, na literatura há inúmeras variações para o CVD, como a deposição de vapor químico induzida por oxigênio ou por plasma (Nagasawa *et al.*, 2017; Ohta *et al.*, 2008).

#### 2.4.2.2 Desempenho das membranas de sílica

As membranas de sílica microporosas têm como principal aplicação a purificação de H<sub>2</sub>, porém, em função da formação de poros ajustáveis desse material, tem sido investigado o uso dessas membranas para remoção de CO<sub>2</sub> de gases de combustão e também para a purificação do gás natural. O ajuste do tamanho dos microporos está relacionado com grupamentos funcionais presentes no composto precursor de sílica, conforme apresentado no trabalho de Kato *et al.* (2019). Os autores produziram membranas por CVD utilizando os compostos tetrametil-ortossilicato (TMOS), metil-trimetoxissilano (MTMOS) e dimetil-dimetoxissilano (DMDMOS) como fonte de sílica, para produzir camadas seletivas sobre um suporte de  $\alpha$ -alumina recoberto com uma

camada intermediária de  $\gamma$ -alumina. Foi observado que a substituição dos grupos metox por grupos metil no composto de sílica alterava a morfologia da membrana, tornando-a mais densa e menos ramificada. Para essas membranas, foram obtidas permeâncias na faixa de 507,5 a 131,3 GPU e seletividades para  $H_2/N_2$  de 990 a 410.

Além da faixa de tamanhos de poros, outro fator que favorece o uso de membranas de sílica microporosa para remoção de  $CO_2$  é a adsorção preferencial do  $CO_2$  em relação aos outros gases como  $CH_4$ ,  $N_2$  e  $O_2$ , conforme relatado por Hassan *et al.* (1995). Neste trabalho, foram preparadas fibras ocas de sílica obtidas pela extrusão de borossilicatos fundidos e pelo tratamento com ácido para remover óxidos metálicos e formar poros. Os pesquisadores obtiveram membranas com tamanho de poros entre 0,59 e 0,90 nm, ou seja, maior que o diâmetro cinético do  $CH_4$  (0,38 nm), resultando em seletividade de 186 para a mistura equimolar de  $CO_2/CH_4$ , valor superior à seletividade ideal (156), corroborando para a hipótese de adsorção seletiva do  $CO_2$  em relação ao  $CH_4$ .

Tsai *et al.* (2000) produziram membranas de sílica utilizando TEOS pelo processo sol-gel em um suporte de alumina recoberto com uma camada intermediária de sílica porosa. Os autores avaliaram a importância da camada intermediária e concluíram que a adição dessa camada evita a penetração da camada de sílica no suporte poroso, proporcionando maiores fluxos em relação às membranas preparadas sem a deposição desta camada. Os autores avaliaram a influência de outros parâmetros como: tempo, temperatura e atmosfera de calcinação na morfologia das membranas e observaram que membranas calcinadas por 6 horas a 300 °C sob vácuo formam diâmetros de poros favoráveis a separação  $CO_2/CH_4$ , resultando em fluxos de 300 a 50 GPU e seletividade entre 200 e 600. As membranas calcinadas a 450 °C por uma hora em ar apresentaram poros favoráveis à permeação seletiva de hidrogênio, formando membranas com permeância de 1.000 GPU e seletividade de 1.265 para o par  $H_2/CH_4$ .

Segundo Ohta *et al.* (2008), há maior controle do tamanho de poros pelo processo sol-gel, entretanto é mais fácil preparar membranas pelo método CVD. Devido a isso, diversas técnicas têm sido avaliadas para produzir membranas com melhor desempenho por variações de CVD, como descrito no trabalho de Nagasawa *et al.* (2017). Os autores utilizaram CVD por plasma em equipamento composto por uma câmara de atmosfera controlada, em um suporte rotativo para membrana suporte e uma fonte de plasma que entra em contato com o gás contendo o composto precursor de sílica,

hexametildisiloxano. O plasma causa a dissociação das moléculas gasosas, criando espécies reativas, como íons e radicais, que induzem as reações que promovem a formação da camada seletiva sobre o suporte. Os autores enfatizam a importância da composição da atmosfera, afirmando que em presença da mistura gasosa N<sub>2</sub>/Ar foi formada pelas com propriedades de separação via peneira molecular, entretanto ao utilizar atmosfera composta por Argônio puro ou misturado com O<sub>2</sub> produziu-se filmes com seletividades equivalentes à seletividade de Knudsen. Após uma etapa de aquecimento para remoção de água e organossilicatos foram observadas seletividade de 166 para a mistura equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e permeabilidade de 567,2 GPU.

Apesar das membranas de sílica apresentarem resultados promissores para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a produção de uma camada seletiva sem defeitos pelo método sol-gel ainda é um processo complexo. Enquanto, os métodos derivados do CVD utilizam equipamentos caros e inviáveis para um processo em larga escala (Nagasawa *et al.*, 2017; Yeo *et al.*, 2013b). Para que essas membranas possam ser utilizadas comercialmente, deve-se buscar novas metodologias que permitam controlar a morfologia dessas membranas para se atingir altas permeabilidades e seletividades por meio de tecnologias de menor custo.

#### 2.4.3 Membranas microporosas de zeólita

Zeólitas são materiais cristalinos constituídos por silicatos ou alumino-silicatos, formados por unidades tetraédricas de SiO<sub>4</sub> e por AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>. No caso dos alumino-silicatos, há substituição de alguns íons Si<sup>+4</sup> na estrutura do material por íons Al<sup>+3</sup>. Essas estruturas tetraédricas são interligadas por átomos de oxigênio formando poliedros, como, por exemplo, a união de oito tetraedros formando um cubo, que pode ser também visualizado como dois anéis de 4 unidades conectadas. Essas estruturas em formato de poliedros possuem cavidades intramoleculares, denominadas anéis que atuam como poros, com formatos e tamanho da ordem do diâmetro molecular de alguns compostos líquidos e gasosos que, combinado as propriedades de adsorção desses materiais, possibilita a formação de membranas altamente seletivas (Kulprathipanja, 2010; O'Brien-abraham e Lin, 2010; Ramsay e Kallus, 2000).

São conhecidos mais de 100 tipos de zeólitas, possuindo diâmetro de poros entre 0,3 a 1 nm e densidade de poros entre 0,1 a 0,35cm<sup>3</sup>/g. O tamanho de poros das zeólitas está relacionado ao número de átomos centrais da unidade do tetraedro (silício ou alumínio) presentes no anel. Os poros das zeólitas podem ser divididos em faixas: poros pequenos (0,3 a 0,45 nm), presentes nas zeólitas com anéis de 8 unidades; poros médios (0,45 a 0,60 nm), encontrado nas zeólitas com anéis de 10 unidades e poros grandes (0,60 a 8 nm) existente nas zeólitas com anéis de 12 unidades (Kulprathipanja, 2010).

Apesar de existirem vários tipos de zeólitas, apenas algumas são utilizadas para formação de membranas. O principal critério para a seleção de uma zeólita é o seu tamanho de poro, uma vez que a separação é, principalmente, realizada pelo mecanismo de peneira molecular, a exemplo das zeólitas com anéis de 8 unidades utilizadas para a separação de gases.

Além do tamanho do poro da zeólita, outro fator que influencia a separação é sua interação como o permeante, pois quando há uma alta finalidade com a zeólita, a espécie permeia preferencialmente pela membrana, mesmo quando há outra espécie química de menor diâmetro molecular, é o que ocorre na separação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> utilizado a zeólita DDR, onde é observado uma maior permeância do CO<sub>2</sub> apesar de possuir um maior diâmetro cinético (Caro e Noack, 2008; Gray *et al.*, 2019).

Mediante o tamanho de poro e a interação com os compostos, a separação em uma membrana de zeólita pode ocorrer em função de três mecanismos: por restrição de tamanho, onde a zeólita atua como uma peneira molecular; por diferença de velocidade de difusão, quando há fraca interação entre os compostos e a zeólita e os permeantes possuem diâmetro cinético menor do que o diâmetro de poro da zeólita; e por adsorção preferencial (Gray *et al.*, 2019).

Devido ao tamanho específico dos poros, da alta estabilidade térmica e da afinidade de adsorção, há alto potencial para separação de diversas misturas líquidas e gasosas por membranas de zeólitas, entre elas pode-se citar, desidratação de álcool, desidratação de ácido acético, fracionamento isômeros orgânicos e separações gasosas como purificação de hidrogênio e remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural (Caro e Noack, 2008; Lin e Duke, 2013; Yuting Zhang *et al.*, 2018).

### 2.4.3.1 Síntese da zeólita

A síntese de zeólitas é realizada por uma sequência de processos complexos, no qual o produto formado e a sua morfologia dependem de diversos parâmetros, como temperatura e tempo de reação, tipo e concentração de reagentes, teor de água, tempo de envelhecimento da solução, pH, entre outros. A síntese ocorre por uma cadeia de eventos: dissolução dos reagentes, formação da primeira e segunda fase amorfa, nucleação (formação dos primeiros cristais) e fase de crescimento, onde os cristais da zeólita aumentam até ser obtido o produto final (Cubillas e Anderson, 2010; Grand *et al.*, 2016).

Na primeira etapa, há a mistura dos reagentes precursores, sendo eles: os compostos de Si e Al que constituirão os átomos da estrutura cristalina; o agente mineralizante; os solventes e o agente formador de estrutura, responsável pela morfologia característica da zeólita. Uma vez iniciada a agitação, é formada a primeira fase amorfa, composta pela solução formada, pelos reagentes e por um precipitado constituído por silicatos e/ou aluminossilicatos, sendo que no caso de sínteses de zeólitas de sílica pura, a primeira fase amorfa é constituída basicamente por  $\text{Si(OH)}_4$ . A mistura reacional composta pelo gel e pelos reagentes é submetida ao aquecimento sob agitação para ocorrer as reações de condensação, formando os polímeros de silício, conforme apresentado nas equações 5 e 6 (Bose *et al.*, 2014; Cubillas e Anderson, 2010; Cundy e Cox, 2005; Grand *et al.*, 2016).



As reações apresentadas nas equações 5 e 6 se repetem até atingir um segundo estado de equilíbrio, formando a segunda região amorfa. Deve ser destacado que os cátions, além de estabilizar a estrutura, têm função de organizar a fase sólida, pela interação com os agentes formadores de estrutura (SDA). A fase amorfa formada possui a mesma composição da zeólita desejada, entretanto o gel ainda não possui a mesma organização periódica da zeólita, com exceção de algumas microrregiões em que é

possível se observar um estado semi-organizado, denominadas ilhas de ordem (Cundy e Cox, 2005).

Após a formação da segunda fase amorfa, há um aumento da ordem estrutural em pequena escala por meio de reações químicas reversíveis de dissolução e condensação do polímero inorgânico, formando regiões semi-ordenadas. Uma vez que essas microrregiões atinjam um volume crítico e com ordem periódica, é iniciada a transição de fases caracterizada como nucleação, onde a estrutura periódica começa a se propagar, provocando o aumento dos cristais (Cubillas e Anderson, 2010; Cundy e Cox, 2005).

Devido à nucleação ocorrer principalmente na interface gel-solução, o crescimento dos cristais ocorre majoritariamente pela dissolução do gel amorfo, para geração de monômeros que serão adicionados às superfícies dos cristais de forma ordenada por reações de condensação. A formação dessa estrutura periódica é mediada pelo agente formador de estrutura localizado na superfície dos cristais. No agente formador de estrutura, ocorre a substituição da água adsorvida em sua esfera de coordenação por unidades de silicato, criando unidades cíclicas, que promovem o crescimento contínuo dos cristais de zeólita até que ocorra o esgotamento dos reagentes presentes no meio (Cubillas e Anderson, 2010; Cundy e Cox, 2005).

Durante o preparo de uma membrana com camada seletiva de zeólitas, a síntese da zeólita e o crescimento da camada seletiva na membrana podem ocorrer numa mesma etapa ou podem ocorrer de forma fracionada, dependendo da técnica utilizada.

#### 2.4.3.2 Síntese de membranas de zeólitas

As membranas de zeólitas são produzidas por deposição de uma fina camada zeólitas sobre um suporte poroso cerâmico ou metálico. A deposição da camada seletiva pode ocorrer utilizando diversas técnicas, porém as mais utilizadas são a cristalização *in situ* e por crescimento secundário (O'Brien-Abraham e Lin, 2010).

O método de cristalização *in situ* consiste em imergir o suporte poroso dentro da solução precursora da zeólita em uma autoclave, na qual o meio reacional será mantido sob aquecimento por um determinado tempo. A formação da camada de zeólitas é iniciada pela deposição de uma camada de gel sobre o suporte por ligações físicas, criando uma região de supersaturação. Na superfície do suporte encontram-se grupos funcionais como hidroxilas ou compostos orgânicos funcionalizados, que atuam como sítios de nucleação.

Os núcleos formados na interface gel-solução geram cristais que se depositam na superfície do suporte e crescem continuamente para formar uma camada contínua. Após a formação da camada de zeólitas, é necessária uma etapa de pós-tratamento para remoção do agente formador de estrutura dos poros das zeólitas, que ocorre geralmente por degradação térmica (Di *et al.*, 2011; Lin e Duke, 2013; O'Brien-Abraham e Lin, 2010).

O método de cristalização *in situ* é extremamente sensível às condições de processo, como a composição da solução precursora, o suporte (rugosidade da superfície de contato, presença de grupos funcionais) e aos parâmetros, como temperatura, pH e tempo de reação. A correlação entre esses fatores tem ampla influência nas propriedades morfológicas da camada seletiva, como espessura e características texturais (O'Brien-Abraham e Lin, 2010; Ramsay e Kallus, 2000).

Apesar desse método ter como vantagem a formação da camada seletiva em apenas uma etapa, há desvantagens como a dificuldade em controlar a formação de regiões de supersaturação, o que dificulta a reprodutibilidade dessas membranas. Outra desvantagem dessa técnica é o longo tempo de síntese das zeólitas, podendo chegar a vários dias dependendo da zeólita. Além disso, esse método proporciona pouco controle sobre a microestrutura da camada, já que a nucleação, deposição e crescimento dos cristais ocorrem em uma única etapa, resultando em cristais aleatoriamente orientados, gerando defeitos entre os cristais, o que proporciona perda de seletividade (O'Brien-Abraham e Lin, 2010; Ramsay e Kallus, 2000; Yu *et al.*, 2017).

Diferente da cristalização *in situ*, o preparo de camada de seletiva por crescimento secundário consiste em separar a fase de nucleação da fase de crescimento dos cristais. Primeiro é realizada uma síntese homogênea para a produção de pequenos cristais que serão posteriormente implantados em um suporte (uma membrana porosa cerâmica ou metálica). O suporte com as sementes implantadas é imerso em uma solução precursora da zeólita em uma autoclave para que ocorra o crescimento da camada de zeólita (Gorgojo; De La Iglesia; Coronas, 2008).

O implante das sementes, além de acelerar a formação da camada de zeólitas, favorece a formação de uma única fase da zeólita. O implante das sementes pode ocorrer de quatro formas: pela alteração da carga elétrica fixa do suporte por meio da alteração do pH, gerando cargas elétricas opostas entre o suporte e as sementes; por implante de polímeros catiônicos na superfície do suporte, provocando atração eletrostática entre o

suporte e os cristais; por meio de eletroforese; e por imersão do suporte seco em uma solução de zeólitas, seguido de uma etapa de aquecimento para que ocorra a fixação das sementes no suporte via reação de desidroxilação (Caro e Noack, 2008). No método de implante por imersão, a fixação das sementes no suporte pode ser influenciada por parâmetros como tamanho dos cristais, concentração da suspensão de zeólitas, tempo de imersão e pelo número de etapas de imersão, conforme analisado no estudo de Meshkat *et al.* (2018).

Durante a síntese de zeólitas, sabe-se que a nucleação requer uma alta supersaturação e que o crescimento dos cristais é favorecido por uma baixa supersaturação. O desacoplamento dessas etapas, permite-se a utilização de uma solução mais diluída na etapa de crescimento, suprimindo a nucleação no seio da solução, o que reduz a quantidade de cristais formados na solução e, conseqüentemente, depositados sobre o suporte na camada formada pelo crescimento dos cristais oriundos das sementes (Caro e Noack, 2008; Gorgojo *et al.*, 2008; O'Brien-Abraham e Lin, 2010).

No método de crescimento secundário, o controle da composição permite produzir uma camada mais uniforme, assim como também possibilita suprimir a formação de fases indesejáveis da zeólita e também controlar a direção dos cristais, resultando em melhorias da permeabilidade da membrana. (Li *et al.*, 2003) observaram que as membranas de modernita obtidas a partir de soluções concentradas formaram cristais orientados com configuração (150) com a face paralela ao suporte, enquanto as membranas obtidas a partir de soluções diluídas deram origem a cristais com configuração (002) com a face paralela ao suporte. Entretanto, os autores não encontraram correlação para a orientação dos cristais da membrana de zeólita ZSM-5 com o teor de água. Todavia, foi observado que a concentração da solução formadora da zeólita ZSM-5 influencia na morfologia dos cristais.

Após a formação da camada seletiva de zeólitas, essas membranas precisam de um pós-tratamento para remoção do agente formador de estrutura da zeólita para desobstruir os poros da membrana. Para isso normalmente é utilizado a degradação térmica em atmosfera oxidante, porém a calcinação dos compostos orgânicos em zeólitas requer temperaturas na faixa de 700 a 950 °C e devido à diferença do comportamento de expansão térmica entre a camada de zeólitas e o suporte pode ocorrer formação de defeitos. Gorgojo *et al.* (2008) e Wang *et al.* (2017) mostraram que na membrana de

alumina revestida de zeólita DDR, com pós-tratamento nessa faixa de temperatura, a camada de zeólita se contrai enquanto a camada de alumina se expande, provocando a formação de fraturas que resultam em perda de seletividade.

Como alternativa à calcinação em alta temperatura utilizando ar, pesquisas recentes propõem a degradação do agente formador de estrutura por ozônio que, por ser um composto altamente oxidante, possibilita reduzir a temperatura da calcinação para a faixa de 200 °C, evitando problemas relacionados a diferença na expansão térmica entre a camada de zeólitas e o suporte e possibilitando a formação de membranas sem defeitos. Entretanto, deve-se ressaltar que o tratamento térmico por ozônio é um processo lento comparado à calcinação à alta temperatura. Em processos para remoção de adamantanamina da zeólita DDR pelo processo térmico convencional, o tempo médio para a calcinação é em média de 6 horas, enquanto com a atmosfera com ozônio são necessárias 38 a 96 horas, dependendo da concentração de ozônio na mistura gasosa (Wang *et al.*, 2017; Mingquan Wang *et al.*, 2019; N. Xu *et al.*, 2020).

#### 2.4.3.3 Desempenho das membranas de zeólitas para separação de CO<sub>2</sub>

Membranas de zeólita possuem um grande potencial para remoção de CO<sub>2</sub>, tanto devido à alta afinidade desses materiais ao CO<sub>2</sub> que favorece a adsorção seletiva, como pelo efeito de peneira molecular gerado pela estrutura microporosa. Dentre essas zeólitas se destacam as de poros pequenos, formadas por anéis de 8 membros, que possuem diâmetro de poro menores de 0,40 nm. Com essas características, pode-se citar as zeólitas T as do tipo CHA, AEI e DDR (Bin wang *et al.*, 2019; Zou e Zhu, 2019). A **Tabela 2** apresenta um resumo dos resultados reportados para essas zeólitas.

A zeólita T é formada pelo intercrescimento das zeólitas erionita, que possui poros de 0,36 nm x 0,51 nm formados por anéis de 8 membros, e da zeólita ofretita, que possui poros de 0,67 nm x 0,68 nm formados por anéis de 12 membros. Essa zeólita foi utilizada por Cui, Kita e Okamoto (2004) para o preparo de camadas seletivas suportadas em membranas tubulares de mulita para remoção de compostos orgânicos de água e para separação de gases. Nos experimentos de permeação com mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, com diferença de pressão de 1 bar e temperatura de 308K, foram observadas seletividade de 400 e permeância ao CO<sub>2</sub> de 137,3 GPU. Entretanto, ao aumentar a temperatura para 473K, observou-se uma drástica redução da seletividade para 52, assim como redução da permeância do CO<sub>2</sub> para a metade do valor inicial. Este comportamento foi relacionado à

dependência do desempenho dessas membranas com a adsorção seletiva do CO<sub>2</sub>, que é altamente sensível ao aumento da temperatura. Os autores utilizaram misturas do CO<sub>2</sub> com gases com maior diâmetro cinético, como o propano, e mostraram que a eficiência da separação é pouco influenciada pelo efeito de peneira molecular, como evidenciado pelos baixos valores de seletividade (17).

As zeólitas do tipo CHA são formadas por poros de 0,38 x 0,38 nm com anéis de oito membros. Essa classe de zeólitas pode formar membranas nas estruturas SSZ-13 (alto teor de sílica), Si-CHA (sílica pura) e SAPO-34 (aluminossilicato).

Wang *et al.* (2019) prepararam uma membrana tubular de mulita revestida por zeólita SSZ-13 via crescimento secundário para separação de gases. Após a formação da camada seletiva, os autores realizaram a calcinação da membrana para remoção do agente formador de estrutura em oxigênio puro, reduzindo assim em 80 K a temperatura de calcinação, resultando em uma menor formação de defeitos. Nos experimentos de permeação de mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, com diferença de pressão de 2 bar e temperatura de 300 K, foi observada uma seletividade de 406 e uma permeância ao CO<sub>2</sub> de aproximadamente 1.343,3 GPU. Quando a temperatura aumentou em 125 K, os autores observaram redução da seletividade de 200 para 90. Também foram realizados experimentos de permeação com mistura de gases variando a pressão de alimentação a 298 K, observou-se redução na seletividade de 406 para 60 quando se aumentou a pressão de operação de 2 para 20 bar.

Kida *et al.* (2018) produziram membranas de zeólita Si-CHA por crescimento secundário, suportada em uma membrana tubular de alumina. Após a formação da camada de zeólitas, as membranas foram calcinadas em ar e, em seguida, submetidas a experimentos de permeação gasosa. Para permeação equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298K e diferença de pressão de 1 bar foi observada uma seletividade de 130 e permeância ao CO<sub>2</sub> de 11.940 GPU. Entretanto, ao aumentar a pressão de operação para 7 bar se observou redução na seletividade para 30, que foi atribuído pelos autores a efeito de polarização de concentração.

Zhang *et al.* (2020) prepararam membranas de zeólita SAPO-34 em um suporte tubular de alumina pelo recobrimento em duas etapas, primeiro uma hidrotérmica e, em seguida, pelo método de conversão de gel seco. Por meio da manipulação da viscosidade do gel de formação da zeólita e utilizando Al(OH)<sub>3</sub> com fonte de Al, os autores

conseguiram formar uma camada seletiva com espessura de 0,9  $\mu\text{m}$  e com cristais cúbicos de SAPO-34, sendo esta morfologia do cristal menos propícia a formação de defeitos comparada ao formato de placa fina, pois favorece a formação de uma camada com crescimento contínuo. Para essas membranas foram realizados experimentos de permeação com mistura equimolar de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  na temperatura ambiente e diferença de pressão de 1,4 bar, observou-se uma seletividade de aproximadamente 150 e uma permeância ao  $\text{CO}_2$  de 14.925 GPU, atribuída a baixa espessura da camada seletiva. Entretanto, ao realizar experimentos de permeação com mistura de gases e aumentando a pressão de operação se notou uma drástica redução de seletividade, de aproximadamente 150 para 10, quando a pressão aumentou para 40 bar. Os pesquisadores atribuem essa redução de desempenho a saturação dos cristais de SAPO-34 por adsorção e a presença de defeitos na camada seletiva, pois o aumento da pressão provoca maior contribuição da permeação pelos poros não seletivos. Os autores especularam que a formação de uma camada seletiva de menor espessura criada por cristais de menor tamanho gera mais regiões de fronteira entre os cristais, o que favorece uma maior formação de defeitos.

A zeólita AIPO-18 do tipo AEI possuem uma rede tridimensional de poros formados por anéis de 8 membros com poro de 0,38 nm e também possui alta afinidade com o  $\text{CO}_2$ , tornando essa zeólita também uma candidata para formação de membranas para purificação de gás natural. Wu *et al.* (2014) prepararam membranas de zeólita AIPO-18 suportadas em uma membrana tubular de alumina pela síntese hidrotérmica por crescimento secundário seguido por calcinação em ar. Foram realizados experimentos de permeação para mistura equimolar de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  na temperatura ambiente e diferença de pressão de 1 bar, observou-se seletividade de 120 e permeância de 597 GPU. Nos experimentos de permeação com mistura de gases foi observada uma redução na seletividade de 85 para 31 quando se aumentou a pressão de 2 para 20 bar. Os autores atribuíram esse comportamento ao efeito de polarização de concentração, redução da adsorção seletiva e pela presença de defeitos na camada seletiva.

**Tabela 2-** Membranas de zeólitas para fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Camada seletiva	Suporte	Pressão da alimentação (bar)	Permeância ao CO <sub>2</sub> (GPU)	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Referência
Zeólita T	Mulita tubular	1	137,3	400	(Cui <i>et al.</i> , 2004a)
SSZ-13	Mulita tubular	2	1.343,3	406	(Wang <i>et al.</i> , 2019)
Si-CHA	Alumina tubular	1	11.940	130	(Kida <i>et al.</i> , 2018)
SAPO-34	Alumina tubular	1,4	14.925,3	150	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)
AlPO-18	Alumina tubular	1	597	120	(Wu <i>et al.</i> , 2014)
DDR	Fibra oca Alumina	2	104,5	500	(Wang <i>et al.</i> , 2017)

As zeólitas do tipo DDR apresentam uma rede de poros formada por anéis de 8 membros, com poros de 0,36x 0,44nm, e apresentam três topologias: DD3R, sigma-1 e ZSM-58. A zeólita DD3R é uma zeólita de sílica pura e, devido a isso, apresenta alta hidrofobicidade e formam membranas resistentes a vapor de água. Wang *et al.* (2017) prepararam membranas de zeólita DDR suportadas em fibras ocas de alumina com 4 orifícios (lúmen) internos pelo método de crescimento secundário. Para minimizar a formação de defeitos, os autores realizaram a calcinação para remoção do agente formador de estrutura em atmosfera de O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, possibilitando a redução da temperatura de calcinação de 700-800 °C para 200 °C, minimizando a formação de fraturas. As membranas formadas utilizadas para permeação com mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298 K e diferença de pressão de 2 bar, observando-se uma permeância ao CO<sub>2</sub> de 104,5 GPU e uma seletividade de 500. Os autores apresentaram resultados de permeação com mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> contendo 1,5% de vapor de água na temperatura de 353 K e diferença de pressão de 3 bar. Apesar da água competir pelos sites de adsorção, foi observado seletividade de 140 e permeância ao CO<sub>2</sub> de 35,8 GPU. Os autores notaram que ao remover a água da alimentação, o desempenho da membrana foi semelhante aos

dados de permeação em vapor de água, o que era de se esperar de uma membrana de sílica pura. Ao realizar experimentos variando a pressão de operação até 5 bar, foi observado uma redução em 50% da seletividade.

#### 2.4.3.4 Membranas de zeólita DDR

As membranas de zeólitas DDR tem como principais vantagens possuir poros com dimensões entre os diâmetros cinéticos do CO<sub>2</sub> (0,33 nm) e do CH<sub>4</sub> (0,38 nm), ser altamente hidrofóbica e por possuir um menor volume de agente formador de estrutura na sua morfologia (9,21%) quando comparado a outras zeólitas, a exemplo da zeólita CHA (17,27%), minimizando os danos a sua estrutura durante a fase de remoção do composto orgânico. Essas características tornam as membranas de zeólita DDR candidatas a realizar o fracionamento da mistura de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> com alto desempenho. Entretanto, a produção dessas membranas ainda é um desafio devido a problemas operacionais com o longo tempo de síntese da zeólita e a alta complexidade em formar camadas seletivas de uma forma reprodutível e ausente de defeitos, que geralmente são provocados na fase de remoção do agente formador de estrutura (Karakiliç *et al.*, 2019; Vo *et al.*, 2019).

Tomita *et al.* (2004) foram os primeiros a produzir uma membrana de zeólita DDR, em 27 dias, sendo que 25 dias foram para formação das sementes de zeólita DDR por síntese hidrotérmica, seguindo a metodologia de Den Exter *et al.* (1994) e 2 dias para crescimento da camada de zeólitas, por crescimento secundário a 423 K, sobre uma membrana suporte tubular de alumina. Após a formação da camada seletiva, a membrana foi calcinada em ar a 973 K por 5 horas para remoção do agente formador de estrutura (ADA). Para essas membranas foram realizados ensaios de permeação com He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, SF<sub>6</sub> e foi observado que o CO<sub>2</sub> foi o gás com maior permeabilidade devido à sua alta afinidade com a zeólita, superando os valores para gases de menor diâmetro cinético. Os autores atribuíram esse fenômeno ao mecanismo adsorção-difusão. Para os gases com diâmetro cinético maior do que os poros da zeólita, foi observada uma permeabilidade 3 ordens de grandeza menor, devido ao efeito de peneira molecular. Nos experimentos de permeação para mistura equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298 K e diferença de pressão de 5 bar, foi observada uma seletividade de 220 e uma permeância para o CO<sub>2</sub> de 209 GPU.

Himeno *et al.* (2007) alteraram a composição do gel formador da zeólita reduzindo a fração de água e de ADA e modificaram a morfologia do suporte. A deposição da camada seletiva dessas membranas ocorreu por crescimento secundário, por reações em autoclave a 423 K durante 48 horas. Após o recobrimento, as membranas foram calcinadas em ar a 1073 K por 4 horas. Em experimentos de permeação com gases puros e com diferentes diâmetros cinéticos, foi observado que a membrana possuía poros não zeolíticos maiores que o trabalho de Tomita *et al.* (2004), entretanto o novo suporte aumentou a permeância do CO<sub>2</sub> em 6 vezes, ficando 3 ordens de grandeza maior do que o CH<sub>4</sub>. Os autores também avaliaram o desempenho dessa membrana para permeação para mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298K alterando a pressão de operação até 30 bar, observou-se uma redução de seletividade de 200 para 80 e redução da permeância do CO<sub>2</sub> de 895,5 para 298,5 GPU.

Gascon *et al.* (2008) otimizou o tempo de síntese da zeólita pela adição de sementes de zeólita DDR no gel de síntese, reduzindo o período de formação dos cristais de 25 para 2 dias, entretanto foi observado a presença da fase Sigma-2 como contaminante da fase DD3R. A partir desse trabalho, procuram-se meios de reduzir o tempo de síntese da zeólita pela adição de sementes e modificações na composição do gel de formação. Por exemplo, no trabalho de Gücüyener *et al.* (2011) o tempo de síntese foi reduzido para um dia pela alteração do agente mineralizante, porém foi observado a presença da fase contaminante. Zheng *et al.* (2013) produziram zeólita DD3R pura em apenas 9 horas de síntese pela adição de sementes de Sigma-1 ao gel formador da zeólita.

Além da adição de sementes, outras técnicas também auxiliam na redução do tempo de síntese, como o uso de ultrassom e micro-ondas. Bose *et al.* (2014) produziram uma membrana de zeólita DDR suportada em uma membrana tubular de alumina em apenas 7 dias para o fracionamento de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Neste trabalho, o tempo de síntese das sementes foi reduzido para apenas 2 dias, submetendo o gel precursor da zeólita à agitação em sonicador por 3 horas antes de realizar a síntese hidrotérmica. A etapa de recobrimento durou 5 dias e as membranas apresentaram seletividade ideal para a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 3,7.

Mubashir *et al.* (2015) analisaram o efeito da duração da exposição ao ultrassom e do tempo de síntese na formação dos cristais de zeólita DDR. Foi observado que a radiação ultrassônica auxilia na formação de radicais livres, resultando em uma maior

velocidade de nucleação e maior crescimento dos cristais, possibilitando a formação de cristais em apenas um dia. Os autores também analisaram a morfologia dos cristais em função do tempo de síntese e compararam com dados da literatura, para a síntese em 10 dias, utilizando 3 horas de exposição ao ultrassom, foram formados cristais com formato octaédrico semelhantes aos cristais formados nas sínteses hidrotérmicas de 25 dias. Ao reduzir o tempo de síntese de 10 para 5 dias, a morfologia dos cristais mudou de um formato octaédrico para um formato hexagonal, porém ao variar o tempo de síntese entre 1 e 5 dias não se observou mudança na morfologia, ou seja, manteve-se o formato hexagonal.

Mubashir *et al.* (2016) produziram uma membrana de zeólita DDR suportada em uma membrana circular de alumina pelo método de implante de sementes a vácuo, seguido por síntese hidrotérmica. A formação da membrana ocorreu em 3 dias, sendo um dia para formação das sementes pela síntese hidrotérmica com pré-tratamento do gel precursor por ultrassom e 2 dias para o crescimento da camada de zeólitas via síntese hidrotérmica. Para analisar o desempenho da membrana formada, os autores também prepararam uma membrana utilizando a mesma técnica de implante, porém com sementes obtidas pelo método tradicional de 25 dias. A análise morfológica das membranas mostrou que, mesmo utilizando sementes produzidas por métodos diferentes e com morfologias distintas (as sementes produzidas com 25 dias apresentaram formato octaédrico enquanto as sementes produzidas em 1 dia apresentaram formato hexagonal), ambas as membranas possuíam cristais hexagonais. Também foi observado que o método de implante provocou o crescimento da camada seletiva de 94  $\mu\text{m}$  para a membrana formada pelas sementes de 25 dias e 89  $\mu\text{m}$  para as membranas formadas pelas sementes de 1 dia. As membranas foram calcinadas por 5 horas a 500 °C para remoção do agente formador de estrutura e realizaram-se experimentos de permeação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> puros, obtendo seletividade ideal de 1,72 e 5,22 respectivamente. Os autores atribuem o baixo desempenho das membranas a geometria hexagonal dos cristais formados, entretanto os resultados são mais condizentes a presença de fraturas na camada seletiva ou a má formação da camada de zeólitas. Cabe destacar que membranas preparadas na mesma condição foram utilizadas em trabalho posterior de MUBASHIR *et al.* (2020), observando-se maior permeância para H<sub>2</sub> do que para CO<sub>2</sub>, o que não ocorre em membranas com maior seletividade reportadas na literatura.

Outra técnica utilizada para reduzir o tempo de síntese da zeólita DDR é a síntese hidrotérmica por micro-ondas, investigada por Zhang *et al.* (2016). Devido ao aquecimento rápido e homogêneo e em função da fácil dissolução do gel, há uma redução do tempo de produção dos cristais de 25 para 3 dias e, quando as sementes são adicionadas, de 3 dias para 6 horas. Nesse trabalho, os autores observaram que o uso do micro-ondas propiciou a formação de cristais zeólitas com tamanhos menores, 2  $\mu\text{m}$  e 0,7  $\mu\text{m}$  para as sínteses sem e com sementes, respectivamente. Wang *et al.* (2019) utilizaram a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para produzir zeólitas DDR em meio ausente de etilenodiamina e de fluoretos, tendo como objetivo a redução de custos operacionais e tornar a síntese menos prejudicial ao meio ambiente. Mediante a troca do agente mineralizador e de ajustes no pH, temperatura e concentração do gel, foram observadas mudanças na morfologia dos cristais, que apresentaram estruturas em formato de diamante, bi pirâmide, hexágono e esférico. Os autores especularam que a alteração de morfologia dos cristais pode estar diretamente correlacionada às variações de concentração de  $\text{K}^+$  ou de pH.

Wang *et al.* (2019) produziram uma camada seletiva de 1  $\mu\text{m}$  de zeólita DDR sobre um suporte tubular de alumina em apenas uma hora por crescimento hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para se obter uma baixa espessura, porém com uma camada contínua de zeólitas, foi avaliada a fração mássica de zeólitas necessária na etapa de implante e foi escolhida a fração de 1%. Após o recobrimento utilizou-se o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio e ozônio para remoção da ADA. A membrana resultante foi utilizada em testes de permeação para mistura equimolar de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , variando a pressão de 1,4 a 40 bar a 298 K e observou-se uma permeância ao  $\text{CO}_2$  de 1.403 GPU e uma seletividade de aproximadamente 200 para pressão de 1,4 bar. Entretanto, na pressão de 40 bar a permeância ao  $\text{CO}_2$  foi de 806 GPU e a seletividade de 15. Os autores afirmam que redução da seletividade com o aumento da pressão é provocado pela presença de defeitos na camada de zeólitas.

Além da redução do tempo de produção das membranas, é desejado a formação de uma camada seletiva isenta de defeitos para que a essas membranas sejam seletivas a altas pressões de operação. Os defeitos podem ocorrer durante a fabricação da membrana devido a espaços inter cristalinos ao longo da fase de crescimento dos cristais, provocando a formação de micro defeitos ( $\leq 2$  nm) ou mesodefeitos (2-50 nm). Defeitos na camada seletiva também podem ocorrer na etapa de remoção do agente formador de estrutura,

quando a calcinação é conduzida a altas temperaturas. A degradação térmica da adamantanamina (ADA) requer temperaturas superiores a 600 °C, o que se torna um problema visto que a camada de zeólitas DDR possui um comportamento de expansão térmica diferente do suporte da alumina. Nessa faixa de temperatura a camada seletiva se contrai, enquanto a fibra de alumina se expande, podendo provocar fraturas na camada de zeólitas, gerando macro defeitos ( $\geq 50$  nm) e perda de seletividade (Karakili, 2019; Wang *et al.*, 2017).

Para atenuar os defeitos provocados pela calcinação das membranas para remoção da ADA, Wang *et al.* (2017) substituíram a etapa de calcinação a alta temperatura por um tratamento térmico a 200 °C em atmosfera com 80 mg/L de ozônio em oxigênio. Os autores relatam que após 80 horas de tratamento, a ADA foi totalmente removida. Foram realizados experimentos de permeação para mistura equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298 K. As fibras ocas preparadas a partir da síntese hidrotérmica de sementes de zeólita sigma-1 em 5 dias mostraram na permeação, com diferença de pressão de 2 bar, seletividades entre 350 a 500 e permeância ao CO<sub>2</sub> entre 104,5 a 209 GPU. Na permeação a 5 bar os autores observaram para uma das membranas testadas redução da seletividade de 420 para 190.

Wang *et al.* (2019) também utilizaram o tratamento térmico na presença de ozônio para remoção de ADA das membranas produzidas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, conforme discutido nos parágrafos acima. Neste trabalho, foi comparado o método de remoção da ADA via calcinação em ar por 6 horas em temperaturas entre 600 e 700 °C e o método de degradação térmica por ozônio a 200 °C durante 96 horas, utilizando 40 mg/L de ozônio em oxigênio. Na permeação equimolar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 298K e pressão de 1,4 bar, os pesquisadores relataram que as membranas tratadas via calcinação à alta temperatura apresentaram seletividade de 41, enquanto as membranas obtidas por tratamento térmico empregando ozônio obtiveram uma seletividade média de 195. Apesar de o tratamento com ozônio mitigar a formação de defeitos, foi observada uma redução de seletividade de 200 para 15 ao aumentar a pressão de 1,4 para 40 bar, indicando que ainda há presença destes na camada seletiva.

Desde o trabalho pioneiro de Tomita *et al.* (2004) na síntese da membrana de zeólita DD3R, dezenas de trabalhos na literatura foram desenvolvidos utilizando esse procedimento para formar membranas para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Apesar de serem relatadas altas seletividades à baixa pressão, esse resultado raramente é

encontrado em pressões mais elevadas em função da dificuldade em produzir essas membranas sem defeitos. Cardoso *et al.* (2022) revisaram diversos artigos na literatura para abordar o uso de membranas para o fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em pressões de operação superiores a 40 bar e a única membrana de zeólita DD3R encontrada na literatura foi a membrana monolítica de Okazaki *et al.* (2019). Esta membrana foi produzida com 10 cm de diâmetro, 100 cm de comprimento e 1.600 tubos internos para separação e concentração de CO<sub>2</sub> para reinjeção no poço para recuperação avançada de petróleo. Segundo os autores, a membrana foi desenvolvida por síntese hidrotérmica, mas não há detalhes da sua preparação. Nos experimentos de permeação gasosa, para misturas de CO<sub>2</sub> (61-67%) e CH<sub>4</sub> (39-33%) a 318 K a 80 bar, a membrana apresentou permeabilidade para o CO<sub>2</sub> de 1.152 Barrer e seletividade de 90.

## **2.5 Uma apreciação da literatura e identificação das lacunas atuais da pesquisa**

Apesar de as membranas poliméricas para separação de gases possuírem um baixo custo e serem bem consolidadas no mercado, elas são vulneráveis a ambientes hostis como alta pressão de operação e alta concentração de CO<sub>2</sub>, tendo seu desempenho reduzido em função do efeito da plastificação ou por deformações físicas na sua estrutura. Como alternativa para esses materiais, o uso de membranas inorgânicas para fracionamento de gases tem apresentado resultados promissores, tendo como maior destaque as membranas de zeólitas por apresentarem altas permeabilidades e seletividades comparadas a outros materiais.

Devido à sua alta afinidade ao CO<sub>2</sub> e por formar poros com tamanhos específicos, as membranas de zeólitas são ótimas candidatas para remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. Dentre as zeólitas de anéis de 8 membros com melhor desempenho para essa separação, estão as membranas de zeólita DD3R que apresentam os melhores resultados na literatura. O desempenho observado é relacionado ao menor tamanho de poro em comparação às outras zeólitas, por possuir uma alta hidrofiliicidade e ser menos suscetível à formação de defeitos quando submetida à remoção do agente formador de estrutura. Entretanto, produzir membranas de zeólita DD3R sem defeitos e com alta reprodutibilidade ainda é um processo complexo, visto que inúmeros fatores podem alterar o desempenho da membrana como a morfologia do suporte, composição do gel formador da zeólita, temperatura de síntese, metodologia de remoção da ADA, etc.

Neste contexto, o objetivo desta tese é aprofundar o conhecimento na formação de membranas de zeólita DD3R suportadas em fibras ocas de alumina. A investigação visa compreender os fenômenos envolvidos na obtenção de membranas com alto desempenho para a separação da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

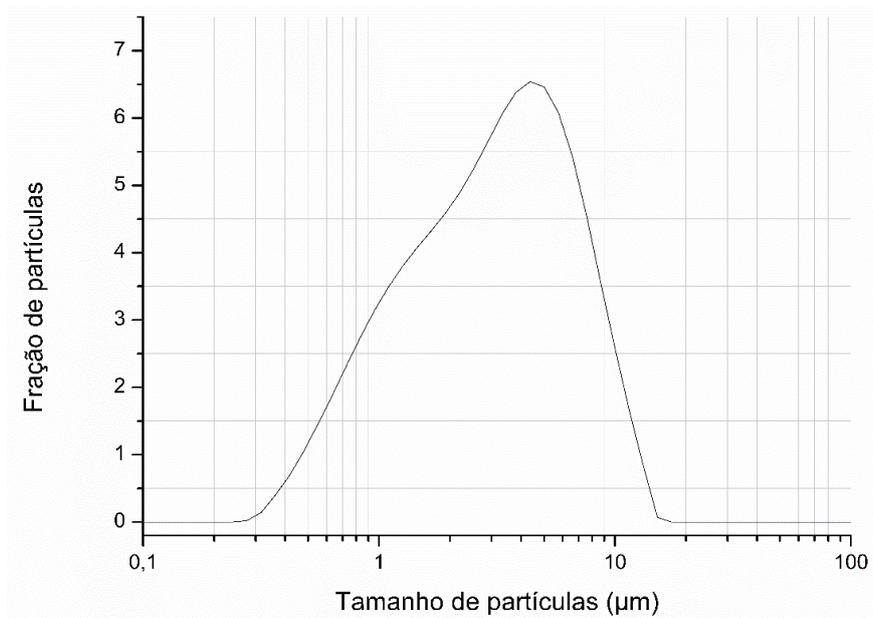
### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, é apresentada a metodologia empregada no preparo e na caracterização das fibras ocas de alumina. Para isso, foi utilizada a técnica de fiação úmida, seguida pela inversão de fases, para gerar as membranas precursoras. Estas foram submetidas a um tratamento térmico para que ocorresse a sinterização das partículas de alumina, formando as fibras ocas de alumina. A caracterização das fibras ocas foi realizada por observação da morfologia por microscopia eletrônica, avaliação da resistência mecânica pelo teste de dobra de três pontos e por permeação de gases para determinar a permeância desses suportes porosos. Também é apresentada a metodologia utilizada para o preparo das sementes de zeólita DD3R e implante nas fibras ocas de alumina, assim como a técnica de crescimento secundário utilizada para a formação da camada seletiva de zeólitas. As sementes foram caracterizadas por difratometria de raio-X e as membranas compostas foram caracterizadas por microscopia eletrônica e por testes de permeação utilizando gases puros (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).

#### 3.1 Materiais

Para o preparo das fibras ocas de alumina foram utilizados: partículas de alumina (Solotest) com uma distribuição granulométrica 0,3 a 11,5 µm conforme apresentado na **Figura 6**, N-metil-2-pirrolidona (NMP, Isofar) como solvente, poli(vinil pirrolidona) (PVP, Sigma-Aldrich) como dispersante e poli(éter sulfona) (PES, Solvay) como ligante.

Para o preparo das sementes de zeólitas DD3R foram utilizados: Ludox<sup>®</sup> HS-40 (Sigma-Aldrich) como fonte de sílica, 1-adamantanamina (ADA, 99%, Shanghai Tianqi Chemical Limited) foi utilizado como agente formador de estrutura e como agente mineralizante foram utilizados Fluoreto de potássio (KF, Quimibrás) e etilenodiamina (EN, Sigma-Aldrich).



**Figura 6-** Distribuição granulométrica das partículas de alumina.

## 3.2 Preparo das fibras ocas de alumina

### 3.2.1 Preparo da suspensão cerâmica

Para preparar a suspensão, o dispersante (PVP) foi adicionado lentamente ao solvente NMP sob agitação mecânica, agitando-se até a dissolução do PVP. Em seguida, o PES foi adicionado ao meio e agitou-se até a dissolução do polímero. A alumina foi incorporada de forma lenta e gradual para evitar aglomeração. Após a adição da alumina, a suspensão foi mantida sob agitação mecânica a 400 rpm e sob aquecimento a 100 °C, por 48 horas, para assegurar a dispersão da alumina no meio. Após o preparo da suspensão, esta foi mantida em repouso de um dia para o outro, com intuito de remover bolhas e possibilitar a fiação. Visando garantir a ausência de água nos reagentes, estes foram previamente secos por 24 horas em uma estufa a 60 °C. A composição da suspensão, apresentada na **Tabela 3**, foi obtida através da análise dos dados experimentais de Tan, Liu e Li (2001).

**Tabela 3-** Composição da suspensão de fiação

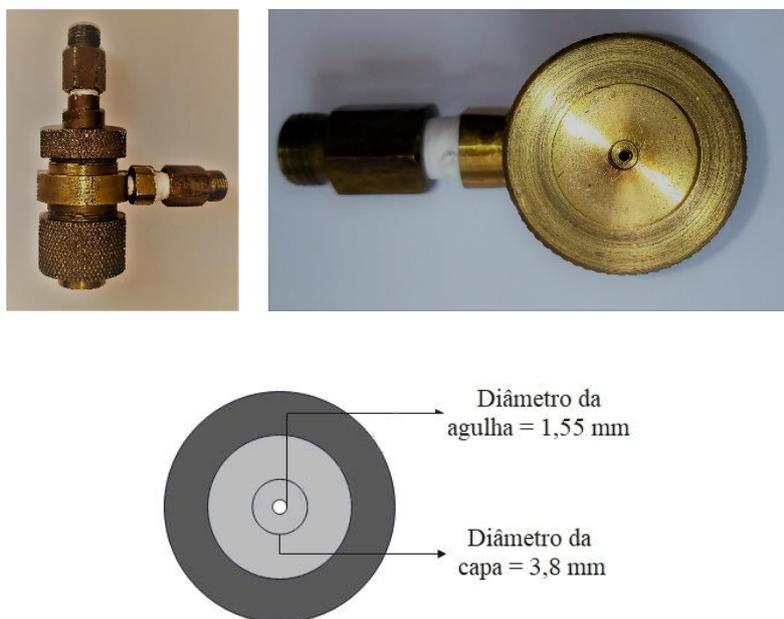
Componente	Composição mássica (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
PES	6
PVP	0,5
NMP	41,5

### 3.2.2 Fiação da membrana precursora

A suspensão de alumina foi transferida para um reservatório e pressurizada, por uma corrente de nitrogênio, por uma extrusora (**Figura 8**), com diâmetro interno 1,55 mm e diâmetro externo 3,80 mm. Iniciada a fiação, a fibra nascente cresceu continuamente até ser imersa em um barrilete com 45 cm de lâmina d'água para que ocorresse a transferência de massa entre a suspensão e o banho, induzindo a precipitação do polímero que finaliza o processo de inversão de fases. Água foi utilizada como líquido interno e no banho de precipitação.

Durante a fiação da fibra precursora, foram realizados ajustes nos parâmetros da fiação, tendo como objetivo realizar fiações com menor ocorrência de obstruções da extrusora e formar fibras precursoras com uma espessura de parede que viabilizasse a formação de fibras ocas de alumina com alta resistência mecânica. Para isso, foram ajustadas a distância entre a extrusora e o banho, a vazão da suspensão e a vazão do líquido interno. Após realizar algumas fiações e ajustar os parâmetros, foi adotada uma distância fixa de 3,5 cm entre o banho de precipitação e a extrusora, assim como as vazões do líquido interno e da suspensão foram fixadas em 3 ml/min e 4 ml/min, respectivamente. As fiações foram realizadas à temperatura ambiente de 24 °C.

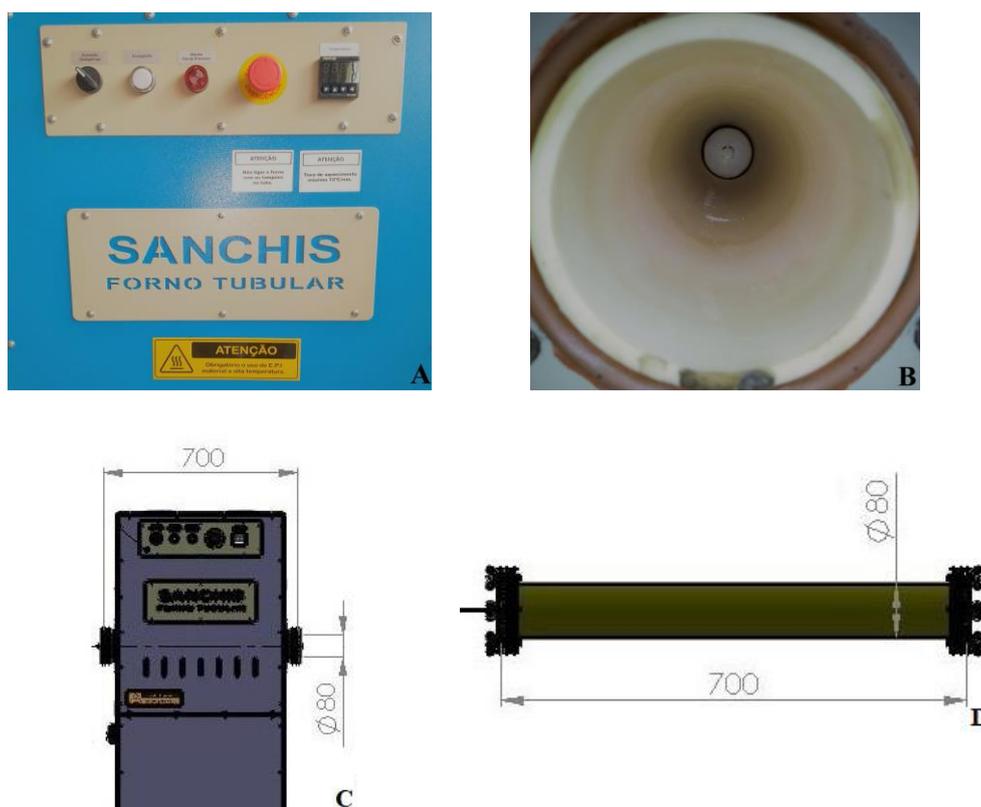
Após a fiação, as membranas foram mantidas em água por 24 horas para a remoção do solvente residual e, em seguida, foram submetidas ao processo de troca de solventes com álcool etílico e hexano, permanecendo por 1 hora em cada banho. Posteriormente, as fibras ocas precursoras foram submetidas à secagem em temperatura ambiente.



**Figura 7-** Extrusora para fabricação de membranas fibras ocas.

### 3.2.3 Sinterização e a formação da membrana suporte

A membrana obtida pelo processo de inversão de fase, denominada como membrana verde, foi submetida a um tratamento térmico em um forno tubular programável, exibido na **Figura 8**, para ocorrer a degradação dos materiais orgânicos e a sinterização das partículas de alumina. Para preservar a estrutura da membrana e evitar a formação de defeitos, nessa etapa foram utilizadas 2 taxas de aquecimento e realizados 3 patamares de temperatura, escolhidos a partir da análise dos dados experimentais de Abdullah *et al.* (2016). O primeiro, para a evaporação dos compostos voláteis residuais na membrana verde, foi realizado um aquecimento de 25 a 200 °C a uma taxa de 2 °C/min, e a temperatura foi mantida por uma hora. Em seguida, aumentou-se a temperatura até 600 °C a uma taxa de 2 °C/min, mantendo-se nesta temperatura por duas horas para a degradação total do material orgânico. Na etapa final, aumentou-se a temperatura até 1550 °C a 5 °C/min, mantendo-se na temperatura final por quatro horas para que ocorra a sinterização e a formação da membrana suporte. Em seguida, o forno com a membrana de alumina recém-preparada foi resfriado a 5 °C/min até a temperatura ambiente.



**Figura 8-** Painel do forno (A). Interior do forno (b). Desenho esquemático do forno (C) e da câmara quente do forno (D).

### 3.3 Síntese das sementes de zeólita DD3R

Visando reduzir o tempo de preparo da camada seletiva, os cristais de zeólita DD3R foram preparados utilizando a metodologia de Peng *et al.* (2020), na qual os autores produzem inicialmente a fase amorfa da zeólita, denominadas por eles como “sementes amorfas”, e as utilizam como sementes para a produção de cristais de zeólita DD3R pela técnica de crescimento secundário. Para a formação da fase amorfa, foi preparado um gel com a seguinte composição molar: 1 SiO<sub>2</sub>: 4,04 EN: 0,47 ADA: 112 H<sub>2</sub>O. No preparo do gel, os reagentes foram adicionados em um frasco schott e submeteu-se o meio à agitação magnética até a formação de um gel amorfo. Em seguida, o gel amorfo foi transferido para autoclave a 160 °C por 48 horas. O produto foi filtrado e seco a 60 °C por 12 horas.

Para formar os cristais, foi preparado um gel de síntese com composição molar igual: 1 SiO<sub>2</sub>; 0,5 ADA :1 KF: 80 H<sub>2</sub>O. Para isso, os reagentes foram dispersos por

agitação magnética e neles foram adicionadas as sementes amorfas em proporção de 0,2% em relação à massa dos reagentes. O meio foi agitado até a formação do gel amorfo que, em seguida, foi transferido para autoclave a 160 °C por 48 horas. Formado os cristais, estes foram lavados e secos em estufa a 100 °C por 2 horas. Os cristais foram, então, moídos em um moinho de cilindros (Retsch, DRX-Moinho McCrone) e, em seguida, submetidos à análise de distribuição granulométrica por difração a laser (Malvern, Mastersize 2000). Para, depois então, serem utilizadas como sementes na etapa de implante nas fibras de alumina.

### **3.4 Preparo da camada seletiva de zeólitas DD3R**

Para a formação da camada seletiva de zeólitas DD3R foi utilizada a técnica de crescimento secundário. Para isso, foram implantados cristais de zeólita DD3R nas fibras ocas de alumina pela imersão das fibras em uma suspensão de cristais de zeólita com concentração entre 0,25 e 1% em massa, por 30 segundos, seguido por uma etapa de secagem a 100 °C por uma hora. Em seguida, as fibras com as sementes implantadas foram transferidas para uma autoclave composta por 5 compartimentos, cada um destinado a uma fibra oca, e em seguida adicionou-se o gel de síntese para preencher os compartimentos da autoclave.

Com o intuito de avaliar o efeito da composição do gel, foram preparadas 3 composições: a primeira com a mesma composição do gel de formação dos cristais 1 SiO<sub>2</sub>; 0,5 ADA :1 KF: 80 H<sub>2</sub>O; a segunda com composição similar a primeira, porém com a concentração de ADA maior do que a de KF, 1 SiO<sub>2</sub>; 0,5 ADA: 0,35 KF: 80 H<sub>2</sub>O; e a terceira, com composição mais diluída, similar à adotada no trabalho de Hayakawa e Himeno (2019), 1 SiO<sub>2</sub>; 0,056 ADA: 0,056 KF: 52 H<sub>2</sub>O. A autoclave com as fibras ocas foi mantida aquecida a uma temperatura entre 140-160 °C, de forma estática, por um intervalo de 24 a 72 horas, para formar uma camada contínua de zeólitas DD3R. Após a síntese, as fibras foram removidas da autoclave, lavadas e secas a 100 °C.

Uma vez secas, as membranas foram submetidas a um teste para avaliar se houve a formação de uma camada contínua de zeólitas. Para isso, foram formados módulos com uma fibra oca em um tubo polyflow de ¼ de polegada e permeou-se nitrogênio. Sabendo que os poros das zeólitas ainda estão obstruídos pelo agente formador de estrutura (ADA),

se espera que o gás não permeie pela membrana. Caso ocorra permeação do nitrogênio, infere-se que há presença de defeitos na camada seletiva (defeitos intercrystalinos ou fraturas).

### **3.5 Ativação da camada de zeólitas DD3R**

Os lotes de fibras ocas compostas que apresentaram camadas seletivas contínuas e com espessura menor do que 10  $\mu\text{m}$ , foram submetidos a uma etapa de degradação do agente formador de estrutura (*detemplation*). Nesta etapa, foi utilizada a técnica de Wang *et al.* (2017), que consiste em um tratamento térmico a 200 °C em uma atmosfera com mistura de  $\text{O}_2/\text{O}_3$ . Para isso, foi utilizado um forno tubular conectado a um ozonizador ( $\text{O}_3\text{R}$ , ID 15) alimentado por um cilindro de oxigênio. O ozonizador operou com potência máxima, fornecendo uma concentração de ozônio de 56 mg/L e uma vazão de 1 L/min.

### **3.6 Caracterização das membranas**

#### **3.6.1 Morfologia**

As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador do tipo "sputtering" (Joel, JFC 1500) e, então, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, TESCAN, VEGA 3). Para as fibras ocas de alumina, foram avaliadas a morfologia da superfície e da seção transversal das membranas. Já para as fibras ocas recobertas com a camada de zeólitas DD3R foram avaliadas a morfologia da superfície, a morfologia dos cristais de zeólitas e a espessura da camada seletiva. Para auxiliar na identificação da região de zeólitas e sua interface com a membrana de alumina, utilizou-se a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

#### **3.6.2 Teste de flexão em 3 pontos**

Para avaliar a resistência mecânica das fibras ocas de alumina, utilizadas como suporte para a camada seletiva de zeólitas, foram realizados testes de flexão em 3 pontos. Para isso, foi utilizado um texturômetro (Stable Micro Systems, TA HD plus) conectado a uma célula de carga 0,5 kN e fixou as fibras ocas em suportes de 1mm de espessura, com espaçamento de 10 mm. A resistência à flexão ( $\sigma_F$  em Pa) foi calculada utilizando a equação 7 (Liu; Li; Hughes, 2003). Os dados referentes aos testes realizados estão disponíveis no apêndice B.

$$\sigma_F = \frac{8FLD_e}{\pi(D_e^4 - D_i^4)} \quad (7)$$

Onde F (N) é a força no momento da fratura, L (m) é distância entre os suportes da amostra e D<sub>e</sub> (m) e D<sub>i</sub> (m) são os raios externo e interno da fibra oca, respectivamente.

### 3.6.3 Difratomia de raio-X (DRX)

A fim de identificar a fase formada após as sínteses dos cristais, que são utilizados como sementes, foram realizadas análises de difratometria de raio-X (DRX, Panalytical, AERIS) com radiação de CuK $\alpha$  (1.54050Å), de forma contínua, no intervalo de 5 a 90° com passo 0,02° e tempo de exposição de 200 segundos por passo.

A partir dos difratogramas obtidos, as fases das zeólitas foram identificadas pela comparação com dados cristalográficos obtidos no banco de dados do COD (*Crystallography Open Database*).

### 3.6.4 Teste de Sorção de gases

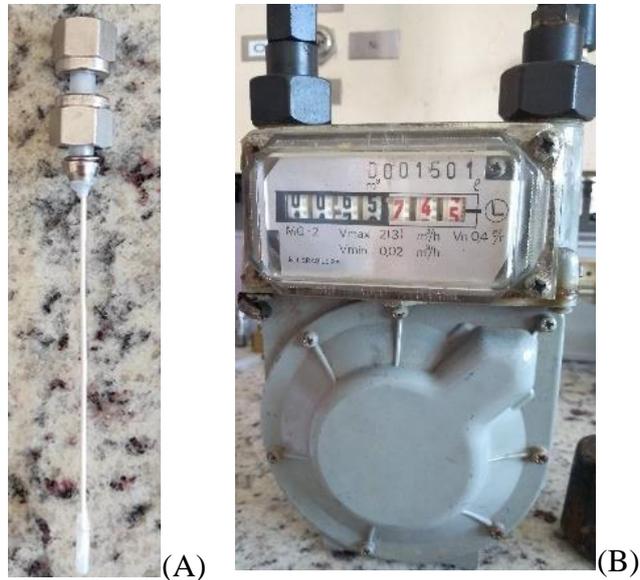
Foram realizados testes de sorção de gases na zeólita DD3R para avaliar a afinidade com o CO<sub>2</sub> e com o CH<sub>4</sub>. Para isso, utilizou-se o teste de decaimento de pressão. O experimento consistiu em inserir uma amostra em um recipiente metálico (célula) para, em seguida, pressurizar a célula com o gás de interesse até uma pressão de 3 bar. A pressão na célula é monitorada por um transdutor de pressão e o decaimento da pressão é relacionado à adsorção na zeólita. A solubilidade do gás no sólido foi calculada pela equação 8:

$$S = \frac{\Delta P V M M_{gás}}{R T m} \quad (8)$$

Onde S (g gás/g amostra) é a solubilidade do gás no sólido,  $\Delta P$  (bar) é a queda de pressão do gás, V (cm<sup>3</sup>) é o volume da célula de sorção, MM<sub>gás</sub> (g/mol) é a massa molar do gás, R é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura da célula e m(g) é a massa de amostra no interior da célula.

### 3.6.5 Permeação de gases

Para determinar a permeância de gases nas fibras de alumina, foram preparados módulos utilizando tubo polyflow com apenas uma fibra oca, conforme exibido na **Figura 9 (A)**. Com um gasômetro, apresentado na **Figura 9 (B)**, e um cronômetro, foi determinada a vazão de gás permeado ( $Q$ ), equação 9, em diferentes pressões de alimentação, sendo  $t$  o tempo e  $V$  o volume do gás permeado. O fluxo de permeado ( $J$ ) é determinado por meio da equação 10, onde  $A$  é a área lateral da fibra oca.



**Figura 9-** Modulo com uma fibra oca (A). Gasômetro (B).

$$Q = \frac{V}{t} \quad (9)$$

$$J = \frac{Q}{A} \quad (10)$$

A permeância representa a permeabilidade ( $p$ ) dividida pela espessura ( $l$ ) e é obtida pela equação 11.

$$\left(\frac{p}{l}\right) = \frac{J}{\Delta P} \quad (11)$$

Onde  $\Delta P$  é a diferença de pressão através da membrana.

Para as fibras ocas com revestimento de zeólitas DD3R a permeância dos gases puros ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) foi obtida por experimentos em um sistema de permeação cujo lado do permeado é conectado a um transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 07356-12). Após pressurizar a membrana, fecha-se o lado do permeado com câmara de volume conhecido e monitora-se o aumento de pressão devido à permeação. O transdutor de pressão gera um sinal elétrico correspondente ao aumento de pressão que é monitorado por aquisição de dados (IQ Logger VmA-40).

Considerando o permeado como gás ideal, a permeância pode ser calculada nas condições normais de temperatura e pressão pela equação 12.

$$\frac{p}{l} = \frac{dp}{dt} * \frac{V_s}{A * \Delta P} * \frac{T_{CNTP}}{T * P_{CNTP}} \quad (12)$$

Sendo  $dp/dt$  a variação de pressão na câmara de permeado com o tempo,  $V_s$  o volume da câmara de permeado,  $A$  a área efetiva da membrana,  $T$  a temperatura de operação e  $T_{CNTP}$  e  $P_{CNTP}$  são a temperatura e pressão nas condições normais.

Conhecida as permeâncias dos gases, a seletividade ideal é calculada pela razão entre as permeâncias, conforme apresentado na equação 13.

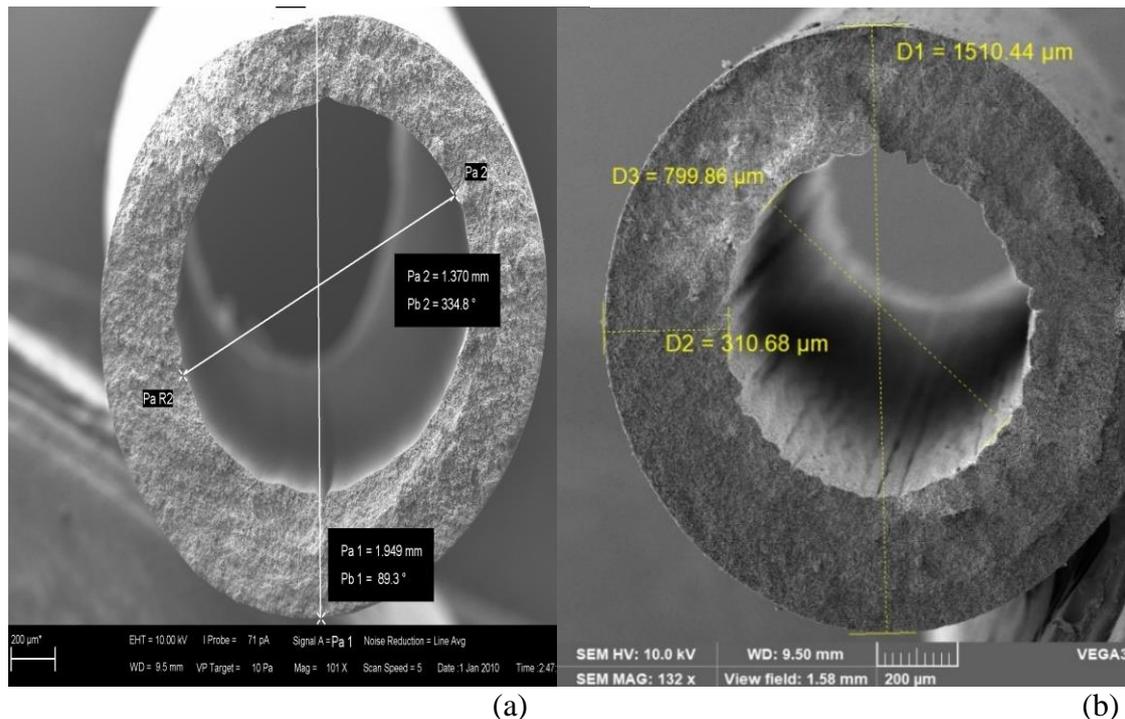
$$\alpha_{i/j} = \frac{\left(\frac{p}{l}\right)_i}{\left(\frac{p}{l}\right)_j} \quad (13)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões referentes às três principais etapas desta pesquisa, tentando destacar síntese e caracterização dos materiais e produtos obtidos, bem como a correlação entre as variáveis de fabricação e as morfologias das fibras, bem como de suas propriedades finais. A sequência cobre primeiro as fibras ocas de alumina produzidas por extrusão, coagulação e sinterização das fibras ocas precursoras, que servirão de suporte para a deposição de camadas seletivas de zeólitas. Em seguida, serão comentados os resultados referentes à síntese dos cristais de zeólita DD3R e da formação da camada seletiva depositada na superfície externa das fibras. Finalmente, serão apresentados os resultados do desempenho das fibras ocas de alumina funcionalizadas com DD3R, destacando as permeâncias e as seletividades observadas em relação ao par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

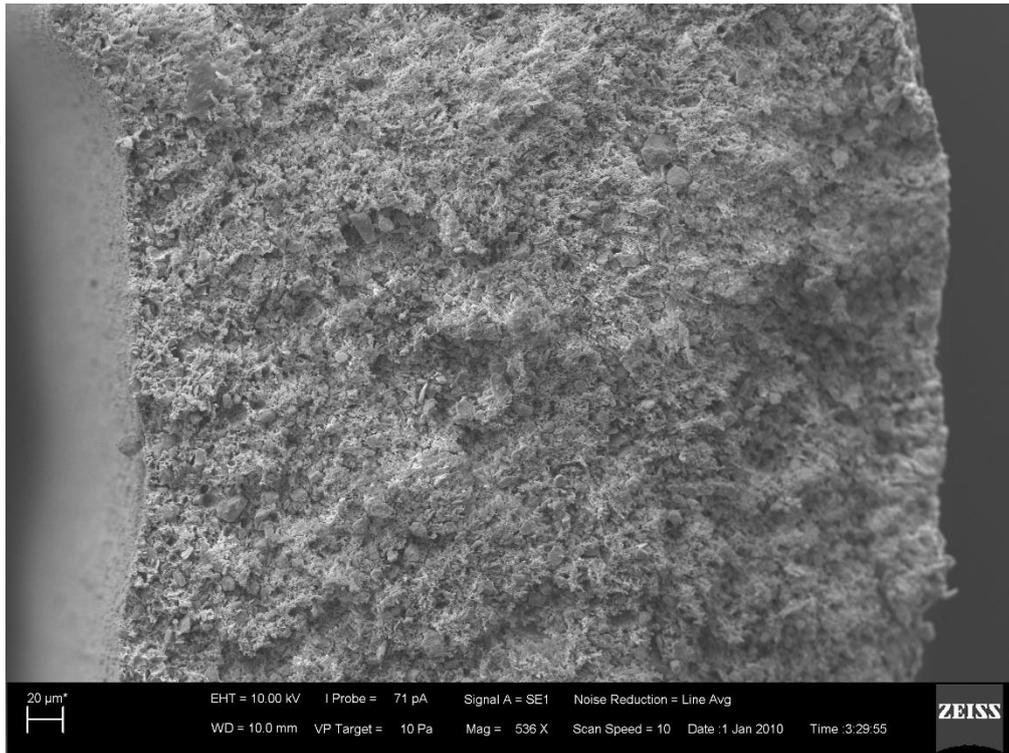
### 4.1 Fibras ocas de alumina

Após o preparo das fibras precursoras e a sinterização das fibras, as morfologias das fibras ocas precursoras e de alumina foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. Na **Figura 10**, é possível observar uma contração no diâmetro da fibra precursora, na ordem de 30%, após a sinterização. Observa-se que a membrana precursora possui uma morfologia com poros interconectados e em formato de esponja e que essa morfologia foi mantida mesmo após a sinterização, conforme apresentado na **Figura 11** e na **Figura 12**.

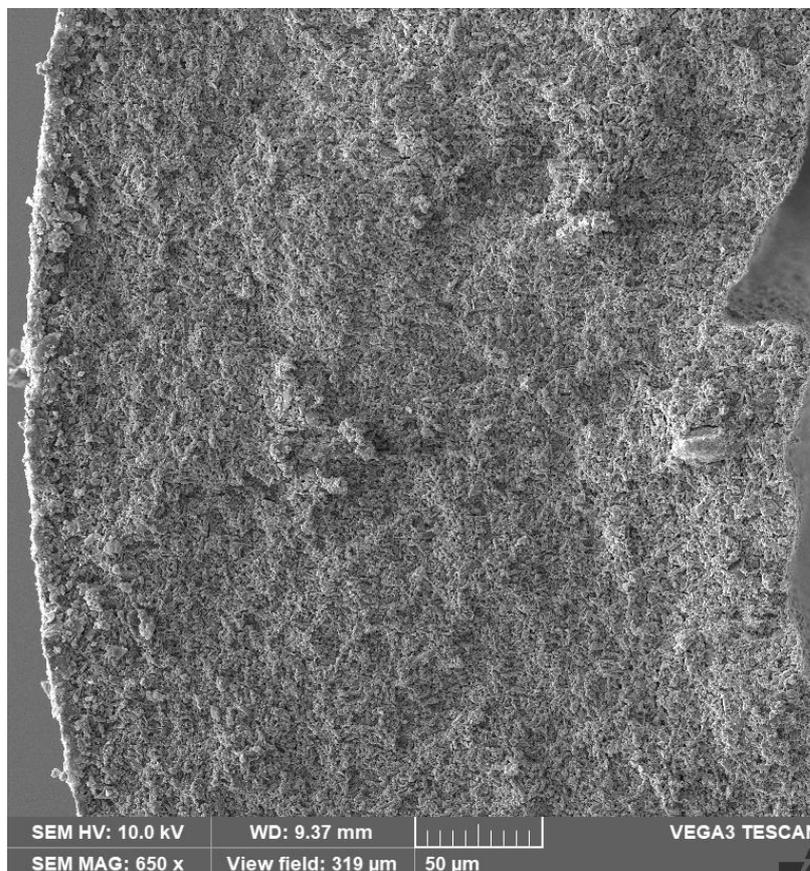


**Figura 10-** Micrografias da seção transversal da membrana precursora e da fibra oca de alumina.

Todas as fibras ocas de alumina produzidas apresentaram uma morfologia em formato de esponja, como observado na **Figura 11** e na **Figura 12**. De acordo com Abdullah *et al.* (2016) e Kingsbury e Li (2009), fibras ocas de cerâmica podem apresentar morfologias com uma única camada em formato de esponja ou apresentar duas camadas, uma com poros digitiformes e outra com poros pequenos em formato de esponja. Essas morfologias estão relacionadas a parâmetros do processo de fiação, como distância entre a extrusora e o banho de precipitação, viscosidade da suspensão, concentração de alumina na suspensão e a velocidade relativa entre o líquido interno e a suspensão. Em geral, admite-se que a velocidade de precipitação da suspensão defini a morfologia e, segundo os autores mencionados, o formato de esponja é favorecida por uma precipitação mais rápida da suspensão.



**Figura 11-** Fotomicrografia da parede da fibra precursora



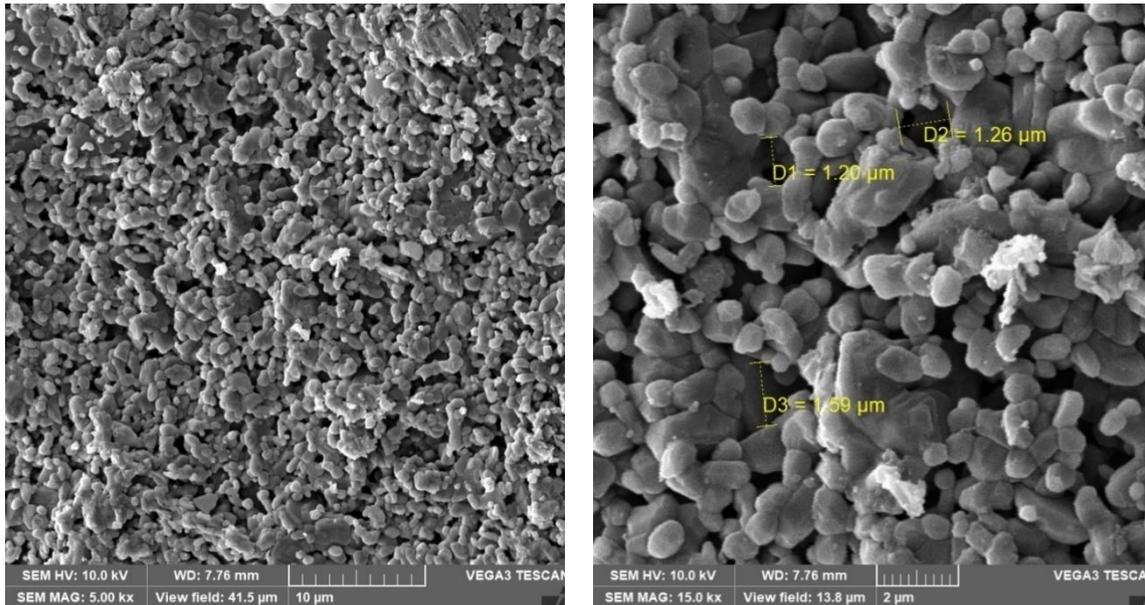
**Figura 12-** Fotomicrografia da parede da fibra oca de alumina.

A formação de uma camada simétrica em formato de esponja pode ter sido influenciada pela distribuição granulométrica da alumina utilizada. Enquanto os autores mencionados optaram por utilizar partículas de tamanho igual ou inferior a 1  $\mu\text{m}$ , neste estudo utilizou-se uma alumina comercial de baixo custo, empregada em processos de polimento, que apresenta uma ampla faixa de distribuição granulométrica e um diâmetro médio de cerca de 4  $\mu\text{m}$ , conforme exibido na **Figura 6**. Partículas de maior tamanho reduzem a viscosidade da suspensão, resultando em um aumento na velocidade de precipitação. A mesma morfologia foi observada no trabalho de Abdulhameed *et al.* (2016) ao utilizarem partículas de caulim com uma faixa granulométrica de 2 a 4  $\mu\text{m}$ . As fibras resultantes exibiram paredes com uma morfologia uniforme e com formato de esponja, o que foi relacionado à velocidade de precipitação da suspensão.

Apesar da maioria das partículas de alumina apresentar um diâmetro superior ao recomendado por Gitis e Rothenberg (2016) para a produção de membranas, foi possível produzir membranas com elevada resistência mecânica, o que foi confirmado pelo teste de flexão de 3 pontos. As fibras apresentam resistência à flexão igual a  $177,5 \pm 27$  MPa. Os autores indicam que 2  $\mu\text{m}$  é o maior tamanho de partícula que garante uma membrana resistente, porém devido à ampla faixa de distribuição granulométrica, provavelmente as partículas menores ocuparam espaço entre partículas maiores, resultando em um maior empacotamento das partículas na membrana final, corroborando com a teoria de empacotamento de esferas de Rahaman (2003).

A distribuição de poros das fibras produzidas foi determinada pelo software ImageJ, pela medição dos diâmetros dos poros em 19 fotomicrografias de superfície das fibras ocas. Foi observado um diâmetro médio de poros de 0,8  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de 0,78  $\mu\text{m}$ , confirmando que as fibras ocas de alumina possuem poros compatíveis com uma membrana de microfiltração, conforme pode ser observado na **Figura 13**. Devido à distribuição de poros formada, membranas apresentaram uma permeância de  $136 \times 10^3$  GPU, determinada por permeação de nitrogênio.

Deve ser ressaltado que o diâmetro médio de poros e a resistência mecânica das membranas podem ser atribuídas à morfologia em formato de esponja e à alta temperatura de sinterização utilizada, que favorecem a densificação do material e conseqüentemente a redução do tamanho dos poros.



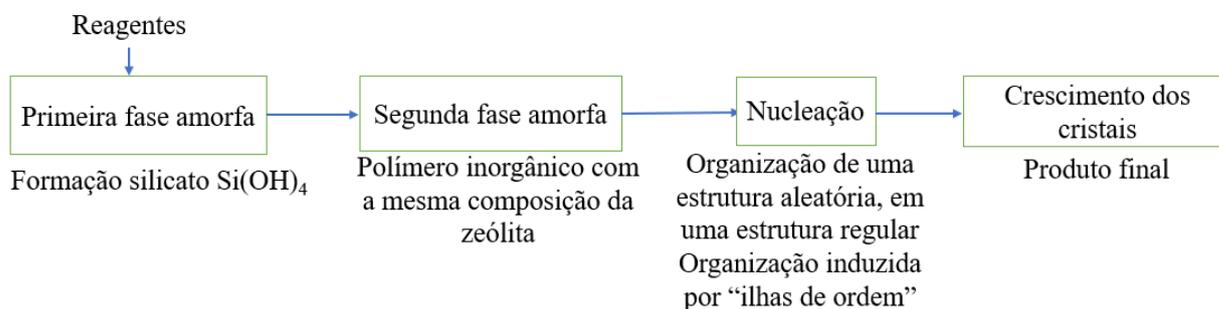
**Figura 13-** Fotomicrografias da superfície da fibra oca de alumina.

#### 4.2 Síntese das sementes de zeólita DD3R

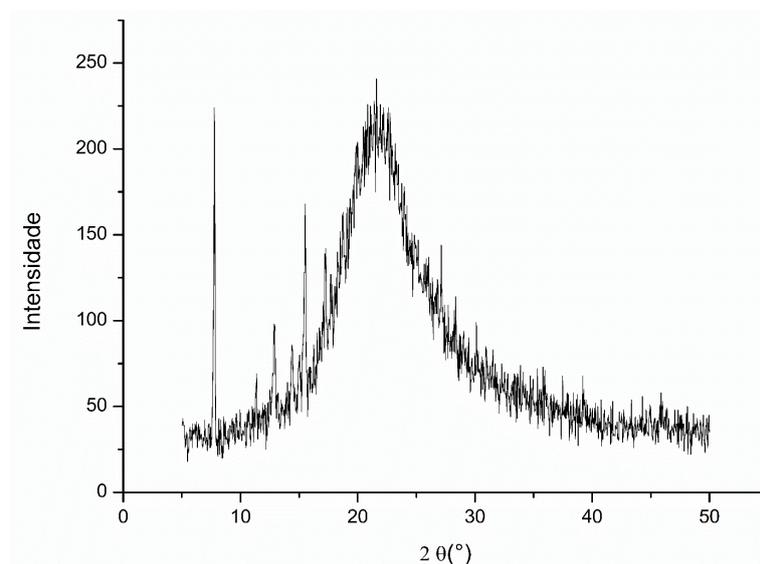
O processo de produção de uma zeólita ocorre em quatro etapas conforme ilustrado na

**Figura 14.** No caso da zeólita DD3R, a etapa de nucleação é muito lenta, resultando em um tempo de síntese de até 25 dias, como observado na metodologia de Den Exter *et al.* (1994). A etapa de crescimento dos cristais é mais rápida e, quando se utilizam sementes, é possível produzir novos cristais com apenas dois dias. Entretanto, por não possuir sementes da zeólita, optou-se por utilizar a metodologia de Peng *et al.* (2020), na qual os autores relatam que reduziram o tempo de síntese da zeólita de 25 para 4 dias sem utilizar cristais da zeólita como sementes. A técnica consistiu em, inicialmente, produzir um sólido amorfo precursor da zeólita (segunda fase amorfa) e utilizá-lo como semente em uma segunda síntese para produção dos cristais. Peng *et al.* (2020) afirmam que as sementes amorfas reduzem o tempo de síntese dos cristais, pois essas pequenas partículas podem ficar suspensas, proporcionando um meio mais homogêneo e uma ampla área específica, criando mais sítios para a nucleação e a cristalização. As partículas amorfas produzidas neste trabalho foram caracterizadas por difratometria de raio-X, cujo espectro

é apresentado na **Figura 15**. Ao comparar esse espectro com o das sementes amorfas produzidas por Peng *et al.* (2020), nota-se que os espectros são semelhantes.

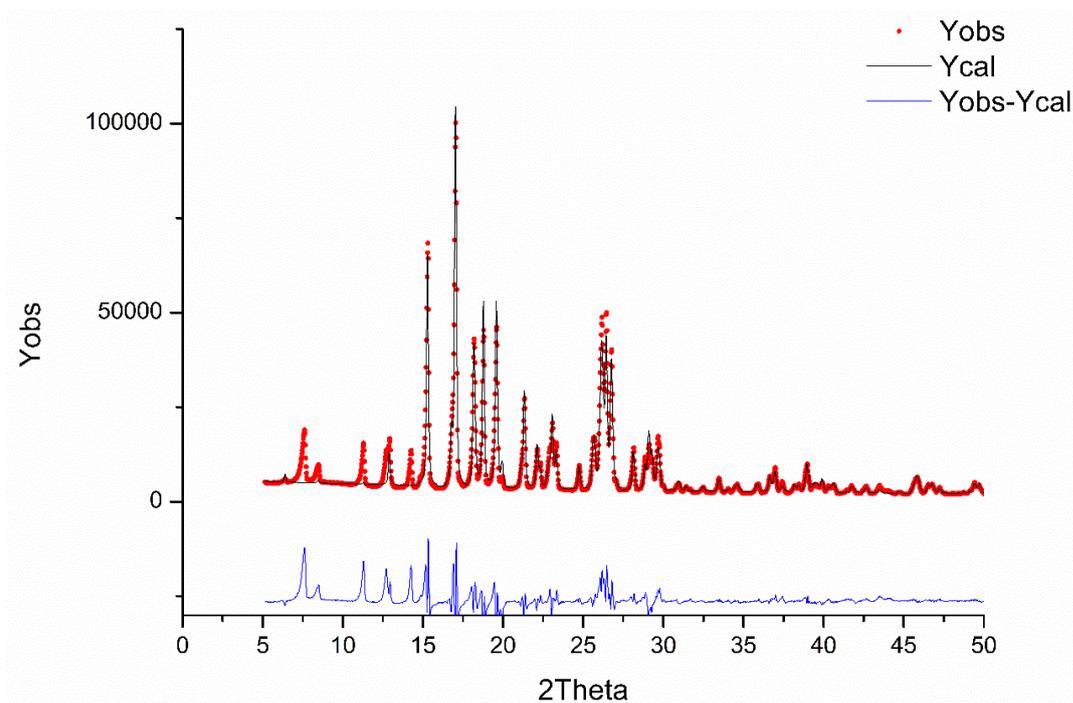


**Figura 14-** Etapas de formação de uma zeólita de sílica pura.



**Figura 15-** Difratogramas de raio-X das sementes amorfas.

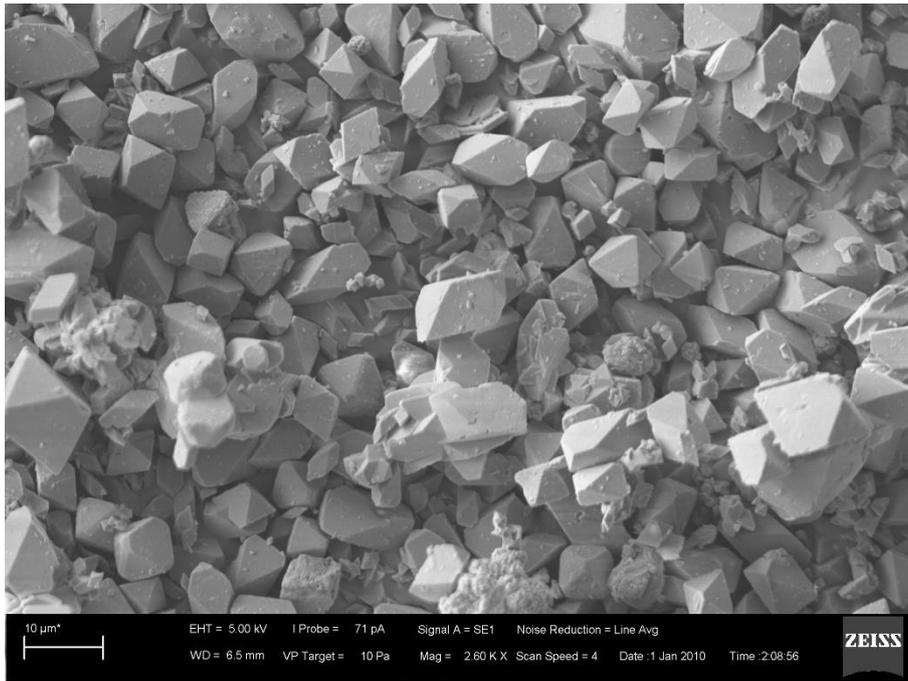
Após a síntese das sementes amorfas, uma nova síntese foi realizada para formar os cristais de zeólita DD3R. Os cristais foram caracterizados por difratometria de raio-X, como apresentado na **Figura 16**. Pode-se notar que os cristais sintetizados se ajustam bem ao modelo, uma vez que não há picos expressivos na curva representada pela diferença entre os dados experimentais e os calculados, o que indica que foi obtida predominantemente a fase pura da zeólita DD3R.



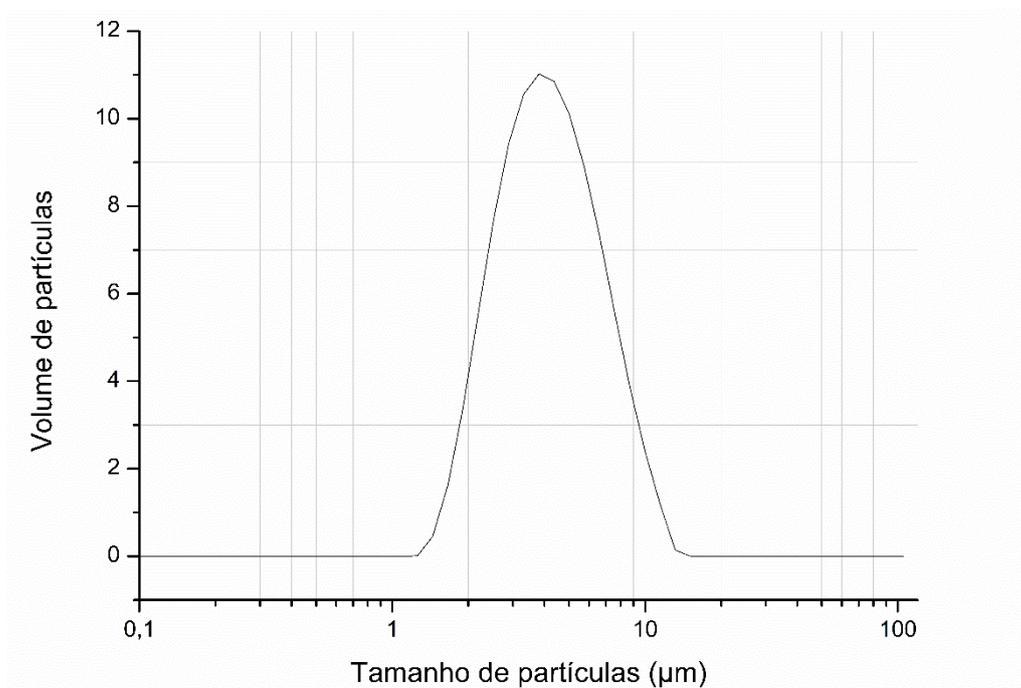
**Figura 16-** Difratograma dos cristais de zeólitas DD3R.

Os cristais de zeólita foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, observando-se a formação de cristais de tamanhos variados em formato de octaedros, conforme exibido na **Figura 17**. Tendo como objetivo produzir membranas com camadas seletivas menos espessas, os cristais foram moídos em um moinho de cilindros para reduzir o tamanho das sementes antes da etapa de implante nas fibras. Finalizada a moagem, foi avaliada a distribuição granulométrica, conforme apresentado na **Figura 18**. Os cristais apresentaram um diâmetro médio de 4,9  $\mu\text{m}$ .

Também foi avaliada a afinidade do  $\text{CO}_2$  com a zeólita por testes de adsorção de gases. Para o experimento realizado com o  $\text{CO}_2$ , foi obtido o coeficiente de solubilidade de 28,2g (gás)/kg (DD3R) sendo equivalente a 6 vezes o coeficiente de solubilidade do  $\text{CH}_4$ , indicando que a zeólita DD3R possui alta adsorção preferencial do  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{CH}_4$ .



**Figura 17-**Fotomicrografia dos cristais de zeólita DD3R



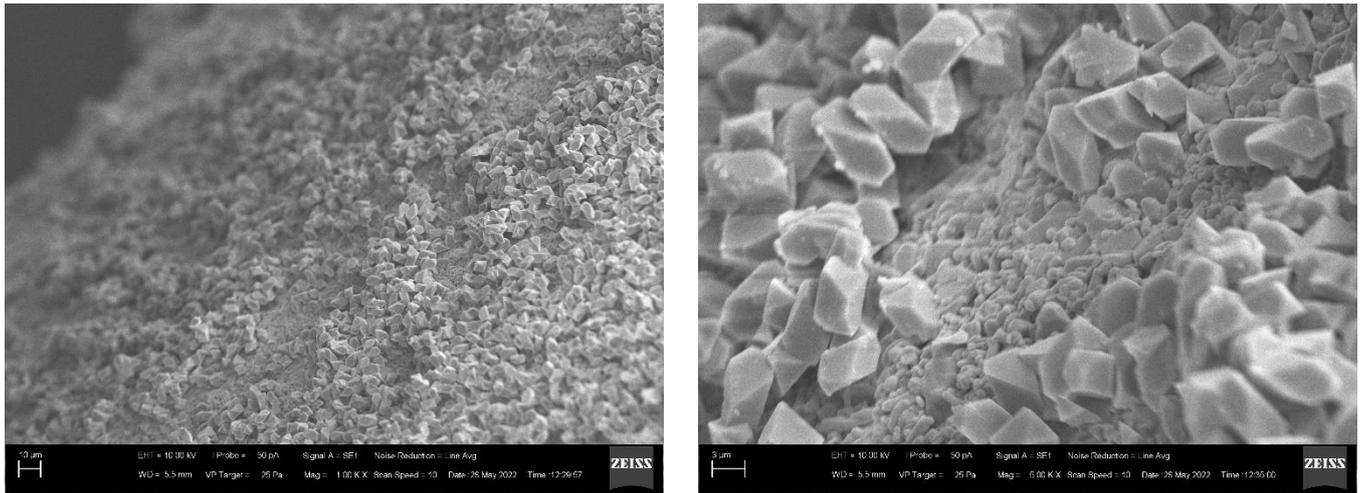
**Figura 18-** Distribuição granulométrica das sementes de zeólita DD3R

### 4.3 Formação da camada seletiva de zeólita DD3R

A formação de camadas seletivas de zeólitas sem defeitos ainda é um desafio, uma vez que o crescimento dessas camadas depende de fatores relacionados à etapa de implante das sementes e de parâmetros da síntese, como formulação do gel de síntese, temperatura e tempo de reação. A escolha inadequada de um ou mais parâmetros pode resultar em camadas defeituosas e/ou muito espessas, resultando em membranas com desempenho insatisfatório.

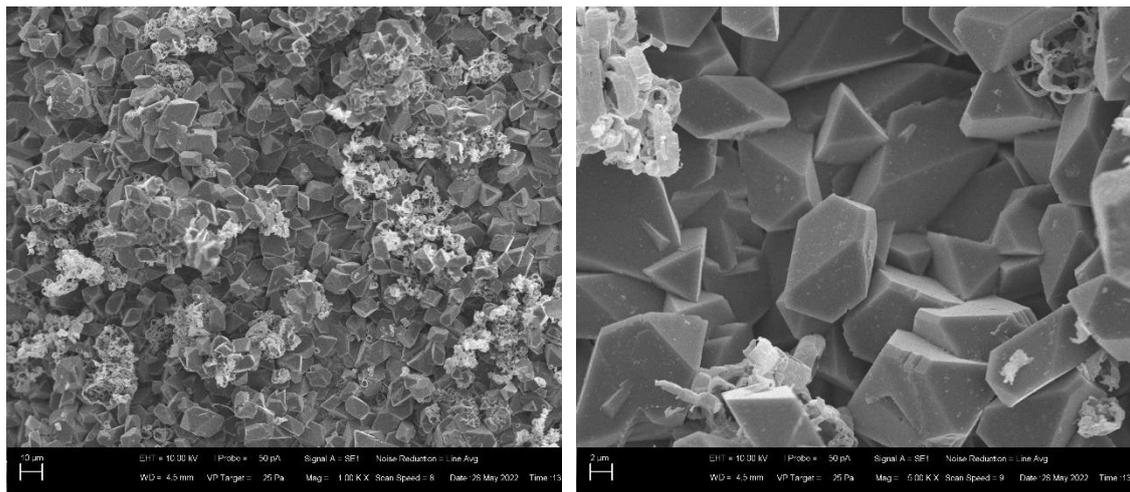
O efeito da concentração do gel de síntese foi avaliado e, para isso, foi produzido um lote com 5 membranas nomeado de C1-DD3R utilizando o primeiro gel de síntese para reação hidrotérmica. Antes da síntese, as fibras ocas foram submetidas duas vezes a etapa de implante, empregando uma suspensão com concentração mássica de 1% de zeólitas. Em seguida, foi realizada a síntese a 160 °C por 72 horas. Após a síntese, ao remover as fibras da autoclave foi observado que o gel remanescente era muito viscoso e havia uma grande quantidade de cristais de zeólitas precipitadas no fundo da autoclave.

As fibras geradas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e exibidas na **Figura 19**. É possível observar que o crescimento da camada de zeólitas ocorreu de forma descontínua sobre a fibra, sendo observada regiões com ausência de cristais. Como tentativa de preencher os espaços vazios, as mesmas membranas foram submetidas novamente à reação hidrotérmica nas mesmas condições. Ao finalizar a síntese, as fibras foram caracterizadas novamente por microscopia eletrônica de varredura e, dessa vez, notou-se um melhor intercrescimento entre os cristais, como pode ser observado na **Figura 20**. Entretanto, ao realizar o teste de permeação de nitrogênio, foi observada uma permeância de 8,2 GPU, indicando a presença de defeitos. Neste experimento, espera-se que fibras possuam pouca ou nenhuma permeância, pois os poros das zeólitas ainda estão obstruídos pela ADA e qualquer permeação de gás seria indicativa de defeitos.



**Figura 19-** Fotomicrografia de superfície da camada seletiva da membrana C1-DD3R.

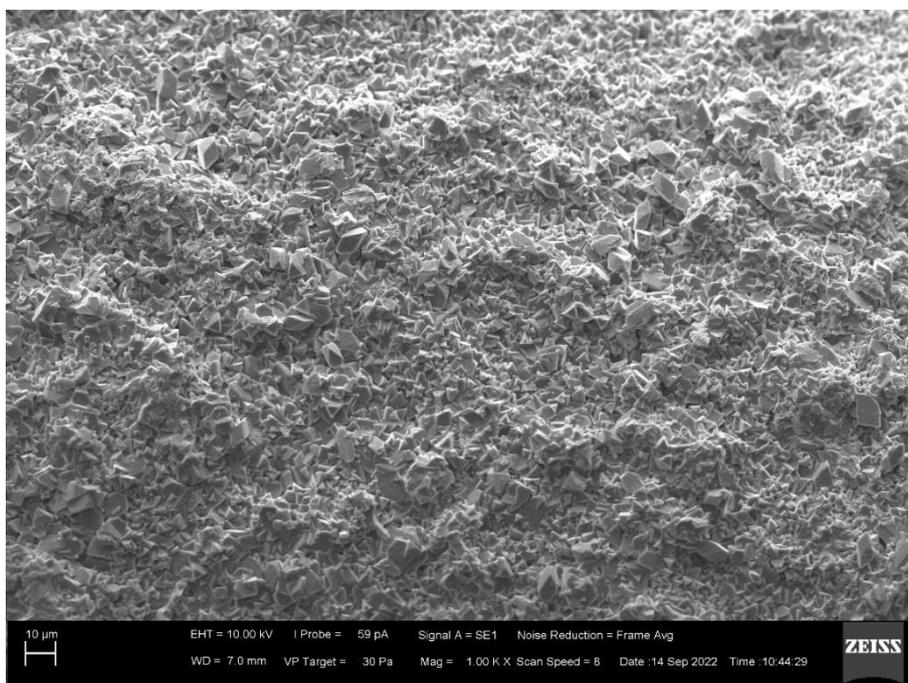
Foi observado que o aumento de viscosidade do gel de síntese inibe o crescimento dos cristais, resultando em camadas defeituosas. Um efeito semelhante foi observado por Hayakawa e Himeno (2019). Os autores atribuíram esse efeito à concentração de KF ser maior do que a concentração da ADA, semelhante à composição do primeiro gel desse trabalho. Os autores afirmam que o ânion silicato tem maior afinidade com o íon  $K^+$  do que o agente formador de estrutura (ADA), portanto, se há um excesso de íons  $K^+$ , ocorre a gelificação da solução, inibindo o crescimento da zeólita e resultando em uma menor massa de zeólita depositada sobre o suporte.



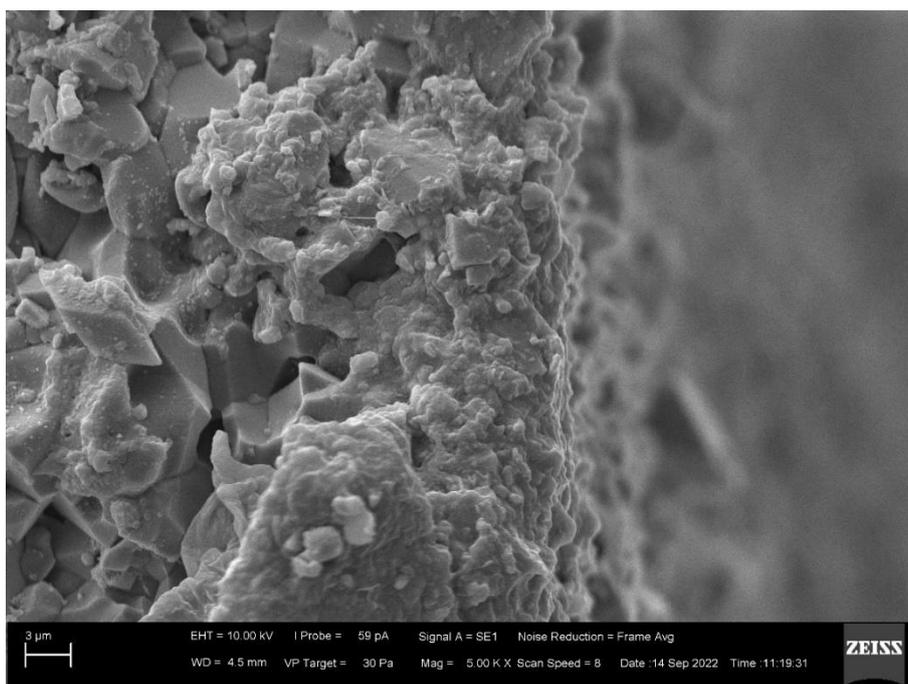
**Figura 20-** Fotomicrografia da superfície da camada seletiva após duas sínteses sucessivas de cristais de zeólita DD3R.

Mediante os resultados obtidos com o lote C1-DD3R, para avaliar o efeito da redução na concentração de KF na morfologia da camada de zeólitas, utilizou-se um gel de síntese com concentração parecida com o primeiro gel, porém com concentração de KF menor do que a concentração da ADA. Para isso, foi preparado um segundo lote de membrana, C2-DD3R, utilizando a mesma metodologia para o implante das sementes. A síntese hidrotérmica foi realizada a 160 °C por 48 horas. Ao término da reação, não foi observado um gel residual muito viscoso, como ocorreu no lote de membranas C1-DD3R, todavia, houve a deposição de cristais de zeólitas no fundo da autoclave.

Na fotomicrografia apresentada na **Figura 21** nota-se que o gel utilizado gera uma camada homogênea com cristais distribuídos por toda superfície da fibra e sem defeitos aparentes, o que foi comprovado pelo teste de permeação de nitrogênio, onde a permeância foi nula para o lote de fibras produzido. Porém, ao analisar a fotomicrografia da seção transversal de uma das membranas, exibida na **Figura 22**, observa-se a formação de uma camada muito espessa de zeólitas (superior a 18  $\mu\text{m}$ ), o que inviabilizou o uso das membranas para experimentos de permeação gasosa. Embora o aumento da razão ADA/KF tenha favorecido a formação de uma camada contínua e sem defeitos de zeólita DD3R, nota-se pela camada muito espessa e pela deposição de cristais no fundo da autoclave que há excesso de reagentes no gel de síntese.



**Figura 21**-Fotomicrografia de superfície membrana C2-DD3R



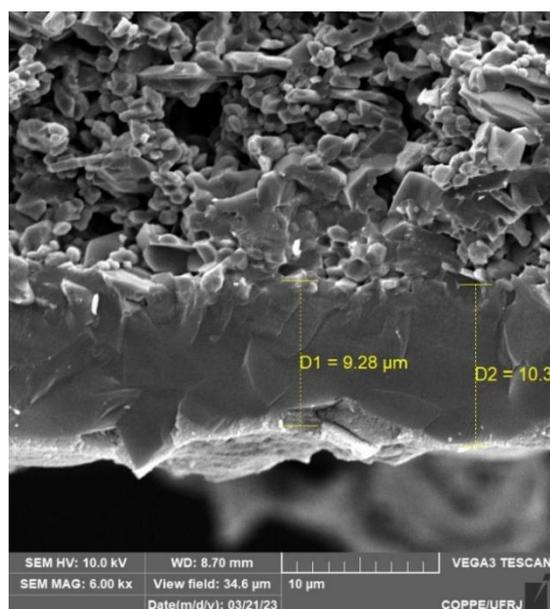
**Figura 22**-Fotomicrografia de seção transversal da membrana C2-DD3R.

A terceira composição da solução de preparo da camada seletiva de zeólita utilizada nesse trabalho foi a mesma utilizada por Hayakawa e Himeno (2019), 1 SiO<sub>2</sub>; 0,056 ADA:0,056 KF: 52 H<sub>2</sub>O. Tendo como objetivo formar camadas seletivas contínuas e com a menor espessura possível, nessa etapa foram produzidos lotes de membrana alterando as variáveis responsáveis pela cinética de crescimento dos cristais (tempo de reação e temperatura da síntese) e as condições de implante da camada sementes antes da síntese (concentração mássica de sementes e tempo de imersão para implante das sementes nas fibras), conforme apresentando na **Tabela 4**. A combinação dessas variáveis influencia diretamente o intercrescimento dos cristais e conseqüentemente a espessura da camada seletiva, como observado na **Tabela 4**. Deve ressaltar que as membranas possuem camadas seletivas irregulares, gerando regiões com espessuras diferentes, o que dificulta a medição exata, portanto foram determinadas as espessuras médias das camadas seletivas.

**Tabela 4-** Condições experimentais e as espessuras médias das camadas seletivas de zeolita DD3R.

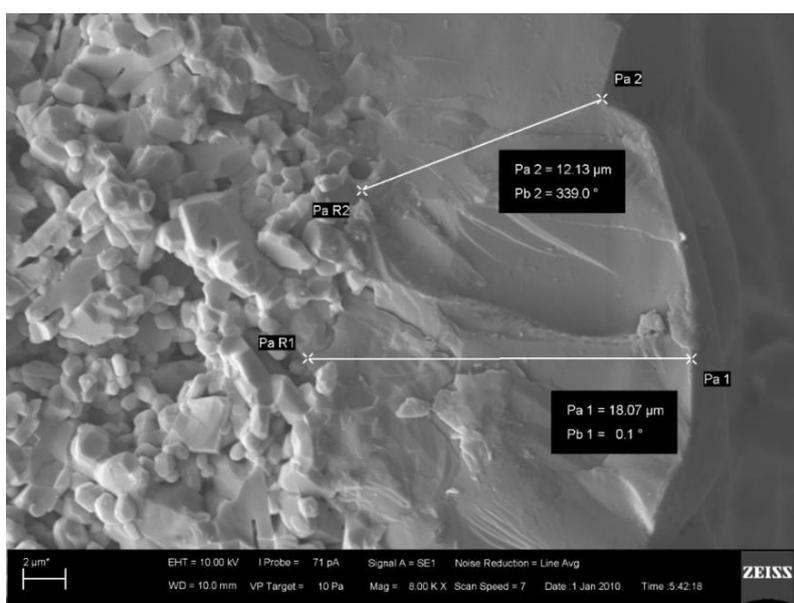
Lote	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Concentração de sementes na suspensão (%m/m)	Tempo de imersão na suspensão (s)	Espessura média (µm)
C3-DD3R	150	24	0,5	60	10,1
C4-DD3R	140	48	0,5	60	15,9
C5-DD3R	140	24	0,5	30	9,2
C6-DD3R	140	24	0,25	30	8,1
C7-DD3R	140	24	0,25	15	6,4

Para o lote C3-DD3R, procurou-se diminuir a velocidade de reação para o crescimento dos cristais, assim como a quantidade de sementes depositadas sobre o suporte (pela diminuição da concentração de sementes na suspensão). Com essas alterações, nota-se uma redução da espessura da camada seletiva da membrana C3-DD3R, exibida na **Figura 23**, quando comparada à membrana C2-DD3R. Porém, ainda foram formadas camadas seletivas espessas.



**Figura 23-** Fotomicrografia da seção transversal da membrana C3-DD3R

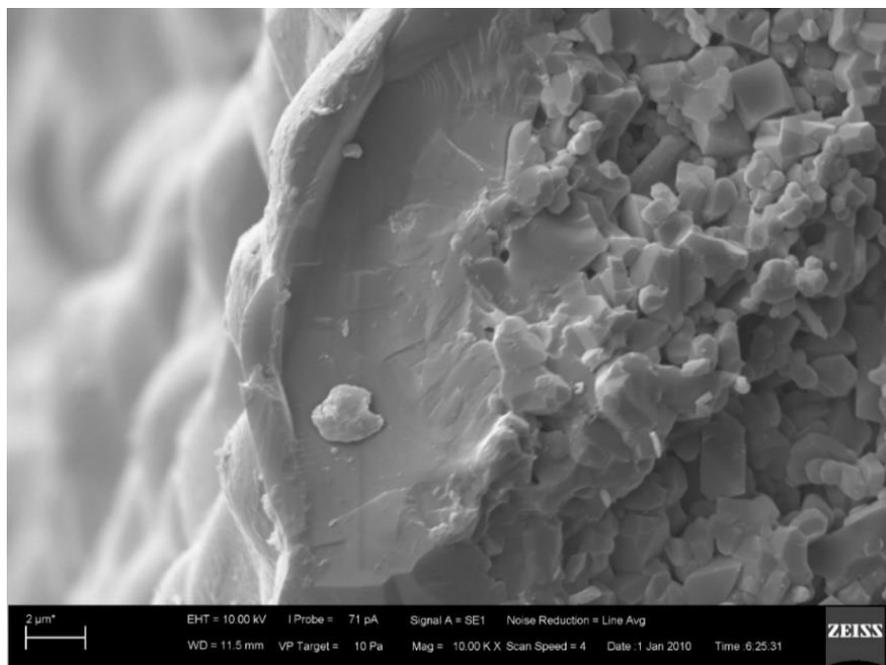
Para avaliar o efeito do tempo de reação na espessura da camada seletiva, foi preparado o lote de membranas C4-DD3R empregando 48 horas como tempo de reação e o lote C5-DD3R adotando o tempo de reação de 24 horas. Nota-se na **Figura 24** que, mesmo empregando uma temperatura menor que a utilizada na síntese da membrana C3-DD3R, as membranas do lote C4-DD3R formaram camadas seletivas com maior espessura. Entretanto, para a membrana C5-DD3R, exibida na **Figura 25**, houve uma redução na espessura da camada seletiva (9  $\mu\text{m}$  aproximadamente) quando comparado aos lotes anteriores.



**Figura 24-** Fotomicrografia da seção transversal da membrana C4-DD3R.

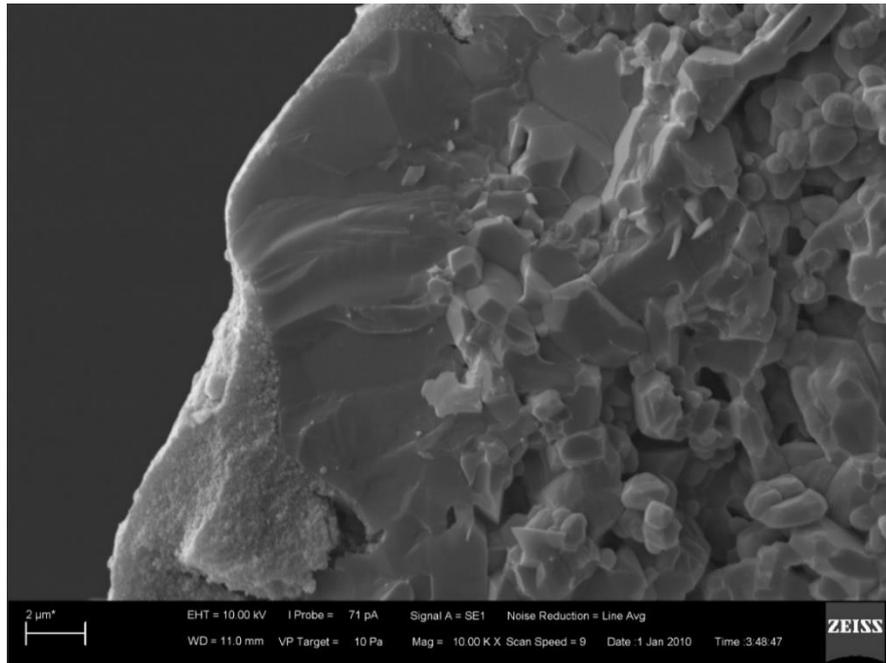
Sabe-se que temperaturas de reação abaixo de 140  $^{\circ}\text{C}$  poderiam aumentar a quantidade de defeitos cristalinos, pois tendem a reduzir a cristalinidade dos novos cristais formados, conforme abordado por Wang *et al.* (2017). Portanto, para reduzir a espessura da camada de zeólitas, optou-se por diminuir a quantidade de sementes depositadas no suporte, pois, segundo Wang *et al.* (2019b), a espessura da camada seletiva da membrana é diretamente proporcional à espessura da camada de sementes. Portanto, para reduzir a espessura da camada de sementes, reduziu-se a concentração das sementes na fase de implante e o tempo de imersão na suspensão. Ao comparar as fotomicrografias das membranas C5-DD3R (**Figura 25**), C6-DD3R (**Figura 26**) e C7-DD3R (**Figura 27**) nota-se que a redução na quantidade de sementes implantadas resultou em um menor intercrescimento entre os cristais, reduzindo a densificação das camadas de zeólitas e,

consequentemente, a espessura da camada seletiva das membranas, conforme apresentado na **Tabela 4**.

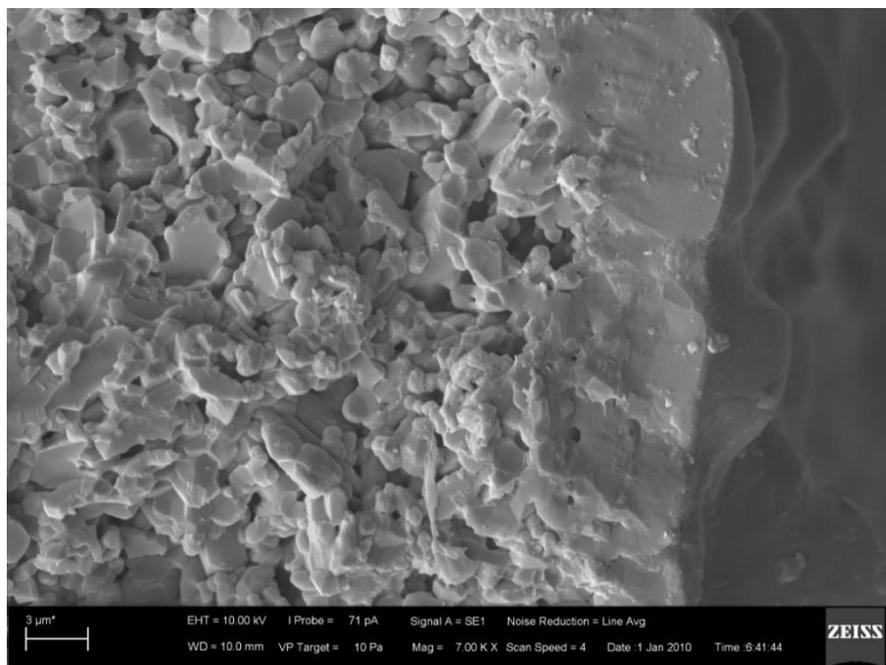


**Figura 25-** Fotomicrografia da seção transversal da membrana C5-DD3R

Na **Figura 26**, é possível observar claramente a variação de espessura da camada seletiva, que pode ter sido provocada pela ampla distribuição granulométrica nas sementes, exibidas na **Figura 18**. O tamanho médio das sementes foi calculado em 4,9 μm e, para reduzir a espessura das camadas de zeólita DD3R abaixo de 6 μm, é necessário produzir sementes com menor tamanho médio de partículas e, preferencialmente, com uma distribuição granulométrica mais uniforme.



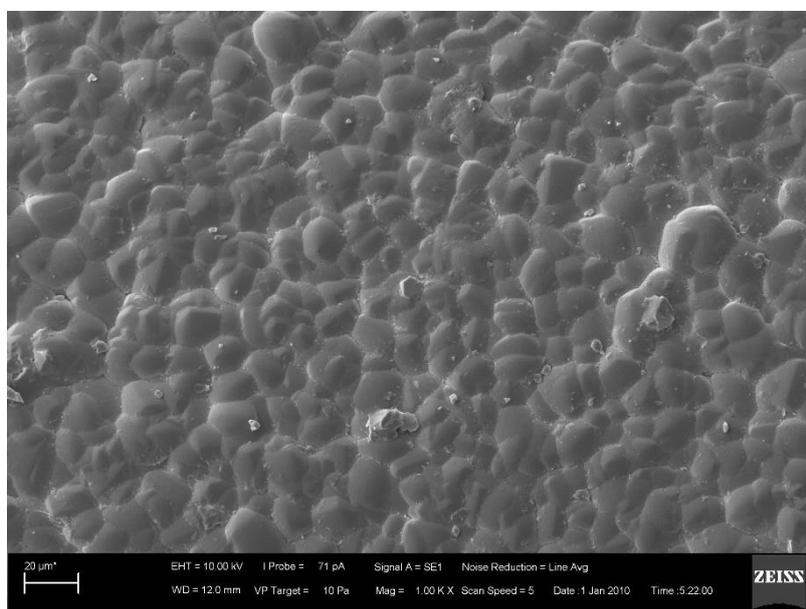
**Figura 26-** Fotomicrografia da seção transversal da membrana C6-DD3R



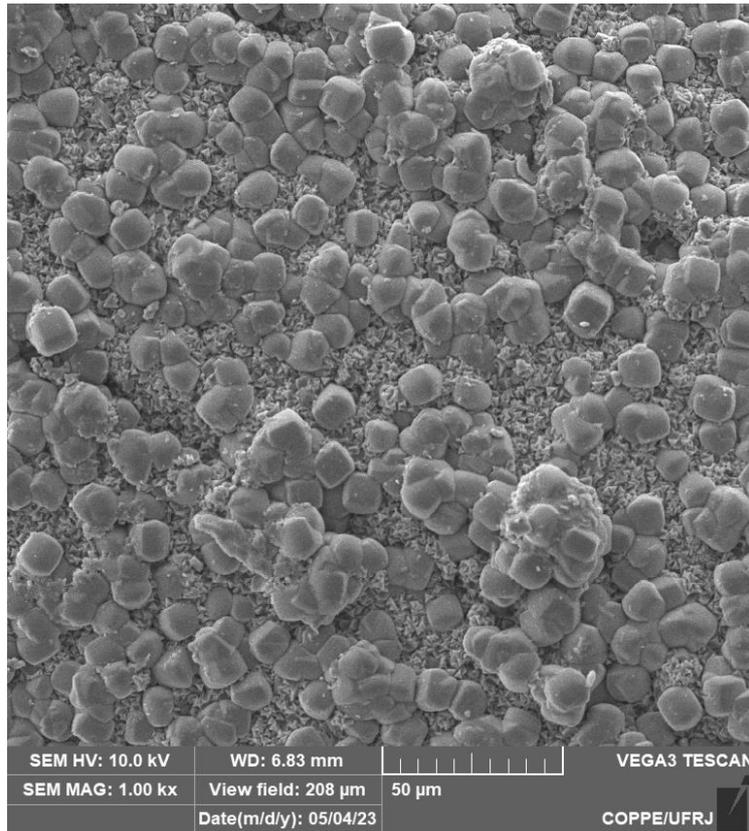
**Figura 27-** Fotomicrografia da seção transversal da membrana C7-DD3R

Ao analisar as fotomicrografias de superfície, foi observado que mesmo realizando as sínteses hidrotérmicas a 140 °C, houve formação da fase concorrente, a zeólita SGT, destacada com um círculo vermelho na **Figura 31**. Observa-se que devido

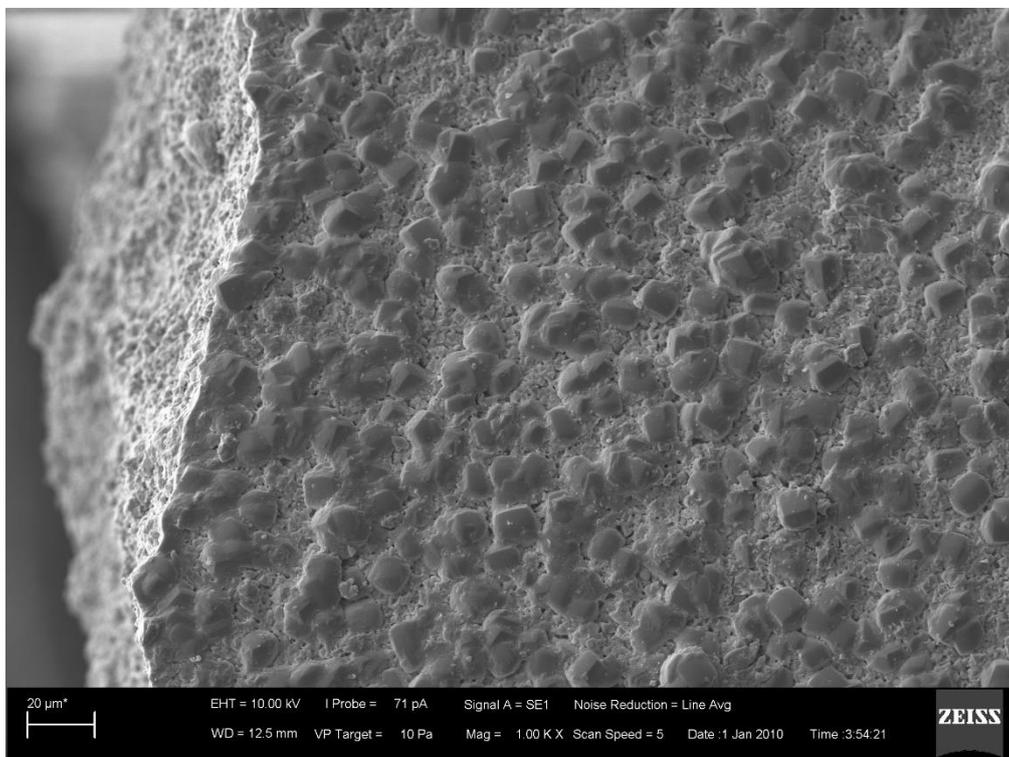
ao longo tempo de síntese (48 horas) a superfície da membrana C4-DD3R foi completamente coberta pela zeólita SGT, conforme observado na **Figura 28**, inviabilizando o uso desse lote para experimentos de permeação de gases, visto que a zeólita SGT possui poros menores que o diâmetro cinético do CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>. Já para os lotes de membranas C5-DD3R e C6-DD3R, houve a formação das duas fases sobre as superfícies das membranas. Na membrana C5-DD3R, exibida na **Figura 29**, nota-se que a fase SGT formou vários aglomerados de cristais, recobrando uma ampla área da superfície da membrana. Na membrana C6-DD3R, exibida na **Figura 30**, também é observado que a fase SGT ocupa uma ampla área da membrana, entretanto nota-se que o intercrescimento dos cristais de zeólita SGT foi menor, ocorrendo menor formação de aglomerados, conforme observado na **Figura 31**. Visto que ambos os lotes de membranas foram produzidos com o mesmo tempo e temperatura de reação, a variação da quantidade da fase concorrente depositada sobre a superfície, provavelmente ocorreu devido à maior deposição de sementes implantadas no suporte, uma vez que o lote C5-DD3R apresentou um maior intercrescimento de zeólitas SGT, quando comparado às membranas do lote C6-DD3R.



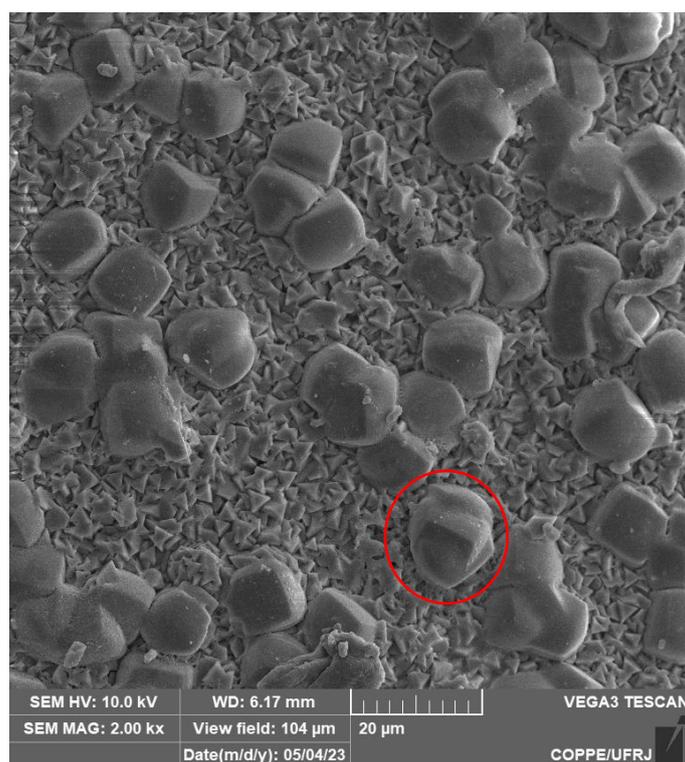
**Figura 28-** Fotomicrografia da superfície da membrana C4-DD3R



**Figura 29-** Fotomicrografia da superfície da membrana C5-DD3R

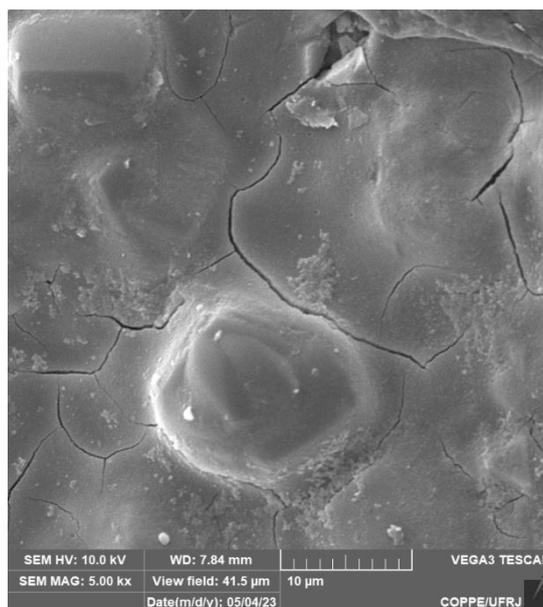


**Figura 30-** Fotomicrografia da superfície da membrana C6-DD3R



**Figura 31-** Zeólita SGT formada na superfície da membrana C6-DD3R.

Após examinar a fotomicrografia da superfície membrana do lote C7-DD3R, exibida na **Figura 32**, constatou-se que a redução no tempo de recobrimento resultou na formação de defeitos na camada seletiva de zeólitas. Essa constatação foi corroborada pelo teste de permeação de nitrogênio, no qual todas as membranas apresentaram alta permeância, indicando uma elevada quantidade de defeitos intercristalinos. É importante destacar que a redução no tempo de imersão da fibra oca de alumina, além de não ter um impacto significativo na espessura da membrana, também não formou uma camada contínua de sementes de zeólita DD3R, o que contribuiu para a formação de uma camada seletiva com muitos defeitos.



**Figura 32-** Fotomicrografia da superfície da membrana C7- DD3R

#### **4.4 Ativação da camada de zeólitas DD3R**

Para que as membranas compostas estejam aptas para os experimentos de permeação de gás, deve ser removido o agente formador de estrutura presente nos poros. O tratamento clássico para esse processo é geralmente a degradação térmica com corrente de ar atmosférico em altas temperaturas, em torno de 700 °C, por algumas horas. Entretanto, Wang *et al.* (2017) reportam em seu trabalho que, a altas temperaturas, a camada de zeólitas DD3R se contrai enquanto a membrana de alumina se expande, formando fraturas na camada seletiva e resultando na formação de membranas sem seletividade. Como alternativa à degradação térmica a altas temperaturas com corrente de ar, os autores propuseram um tratamento térmico a 200 °C utilizando atmosfera com mistura de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>. Portanto, nesse trabalho, para evitar a formação de defeitos nas fibras ocas, foi empregada a oxidação térmica em atmosfera de ozônio para remoção da ADA dos poros das camadas seletivas das membranas.

Nesta etapa, para o processo de ativação com ozônio, foram selecionados apenas as membranas preparadas nas condições C5-DD3R e C6-DD3R. As membranas C1-DD3R e C7-DD3R apresentaram altas permeâncias no teste de nitrogênio, indicando que as camadas seletivas são descontínuas, enquanto as membranas preparadas nas condições C3-DD3-R e C4-DD3R foram membranas recobertas totalmente com a zeólita SGT, o que resultaria em permeâncias muito baixas nos testes de desempenho.

As membranas da condição C5-DD3R foram submetidas ao tratamento térmico por 4 dias, porém ao realizar os testes de permeação foi observado que o CO<sub>2</sub> não permeava pelas fibras, indicando que o tempo de tratamento foi insuficiente para a degradação da ADA. Portanto, as fibras ocas foram submetidas novamente ao tratamento térmico e observou-se que a degradação do agente formador de estrutura foi obtida com 8 dias de tratamento. Para o lote C6-DD3R foram necessários 5 dias de tratamento térmico para a degradação da ADA. Os longos tempos de tratamento térmico, quando comparados a outros trabalhos da literatura, como o de Wang *et al.* (2017), foram atribuídos à maior espessura das membranas produzidas. Xu *et al.* (2020b), em seu trabalho, correlacionam o tempo de degradação da ADA à espessura da membrana. Os autores afirmam que foram necessários 6 dias de calcinação para remoção da ADA dos poros da zeólita, o que condiz com o tempo utilizado neste trabalho.

Nota-se que o lote C6-DD3R apresentou um tempo de ativação inferior ao lote C5-DD3R, isso pode ser explicado por, além de possuir uma camada seletiva com menor espessura, as membranas C6-DD3R possuem uma quantidade menor de zeólita SGT sobre a superfície das membranas, promovendo maior contato com corrente de ozônio.

#### 4.5 Permeação de gases

Após a remoção da ADA, foram preparados módulos em tubos polyflow contendo uma fibra oca com comprimento médio de 9 cm. Em seguida, foram realizados testes de permeação de gases puros. Durante os experimentos, foi avaliado o efeito da pressão de alimentação no desempenho das membranas.

Ao analisar o desempenho das fibras ocas do lote C5-DD3R, exibidos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, nota-se que foram formadas membranas com altas seletividades, superiores a 100 devido ao bom intercrescimento entre os cristais, entretanto também se observa que há uma grande variação entre a permeância ao CO<sub>2</sub> das membranas. Essa divergência de resultados ocorre devido à variação de espessura entre as camadas de zeólitas DD3R das membranas produzidas e, principalmente, a proporção de deposição da fase concorrente SGT sobre a superfície das membranas, atestando a dificuldade de reprodutibilidade na produção de membranas de zeólitas, que é amplamente discutido na literatura.

Conforme observado na **Figura 29**, a zeólita SGT recobriu a maior parte da superfície das membranas desse lote, provocando a redução da permeância. Esse efeito ocorreu provavelmente de forma mais acentuada na membrana C5-DD3R-3, o que resultou em uma permeância extremamente baixa.

**Tabela 5-** Desempenho das membranas do lote C5-DD3R

Membrana	Pressão (bar)	Permeância CO <sub>2</sub> (GPU)	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
C5-DD3R-1	1	40	277
C5-DD3R-2	1	22	150
C5-DD3R-3	1	2	208

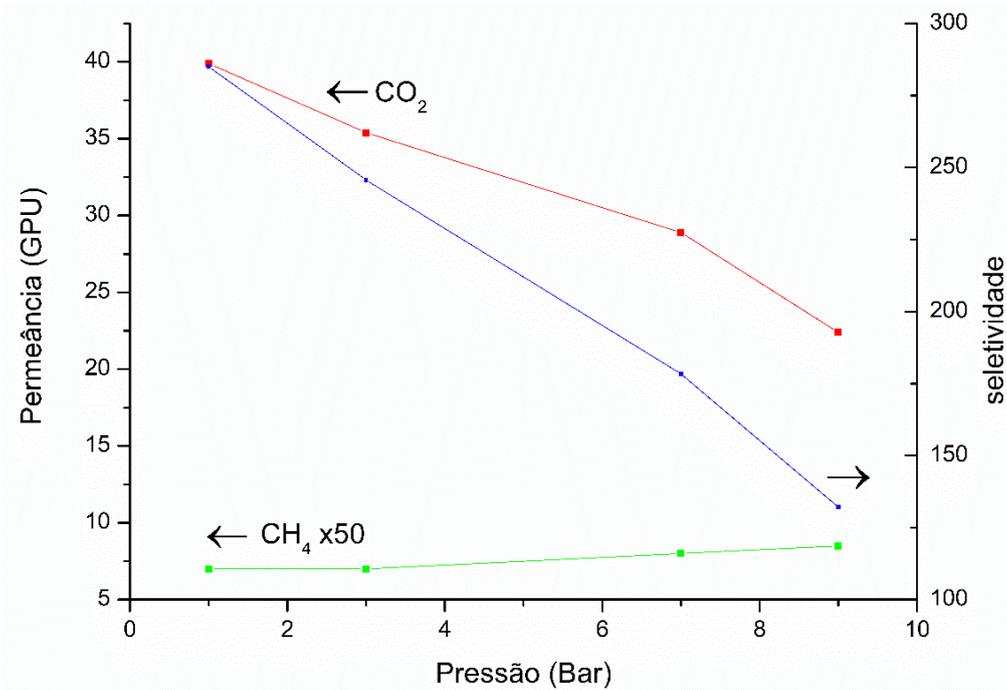
Ao analisar os dados da **Tabela 6**, observa-se que as alterações nas condições de síntese para redução da espessura da camada seletiva das membranas do lote C6-DD3R proporcionaram a formação de membranas com elevadas permeâncias, sendo que a maioria das fibras ocas compostas produzidas tiveram uma permeância ao CO<sub>2</sub> superior à 90 GPU, sendo essas permeâncias bem superiores aos resultados do lote C5-DD3R. Entretanto, a redução do intercrescimento dos cristais provocou a geração de defeitos em algumas membranas desse lote, o que resultou em perda acentuada de seletividade, mesmo a baixas pressões. Também deve ser mencionado que a redução na formação da zeólita SGT também contribuiu para o aumento da permeância das membranas, uma vez que os poros da zeólita SGT são impermeáveis para o metano e para o CO<sub>2</sub>.

Conforme citado na seção anterior, a ampla distribuição granulométrica das sementes de zeólita DD3R resultou em membranas com camadas seletivas com espessuras variáveis. Esse efeito provavelmente se refletiu na variação de desempenho entre as membranas, ainda que do mesmo lote. A exemplo do lote C6-DD3R, em que foram formadas membranas com alto desempenho, como a membrana C6-DD3R-3, e membranas com baixo desempenho, como a membrana C6-DD3R-1.

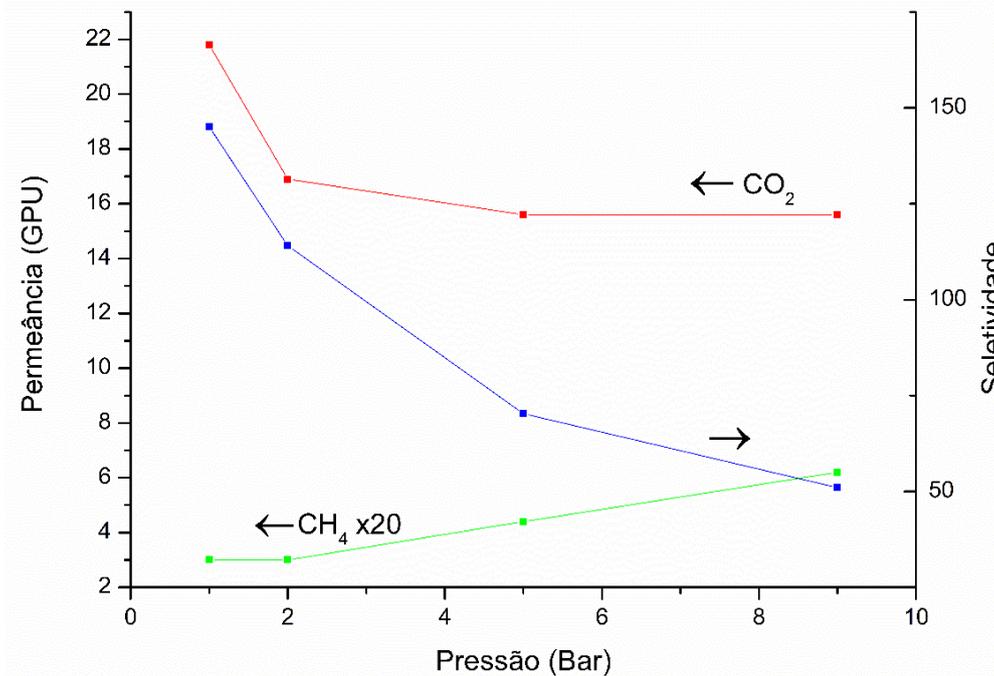
**Tabela 6-** Desempenho na permeação de gases das membranas do lote C6-DD3R

Membrana	Pressão (bar)	Permeância CO <sub>2</sub> (GPU)	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
C6-DD3R-1	2	197	27
C6-DD3R-2	2	241	33
C6-DD3R-3	2	160	203
C6-DD3R-4	2	34	294
C6-DD3R-5	2	94	84

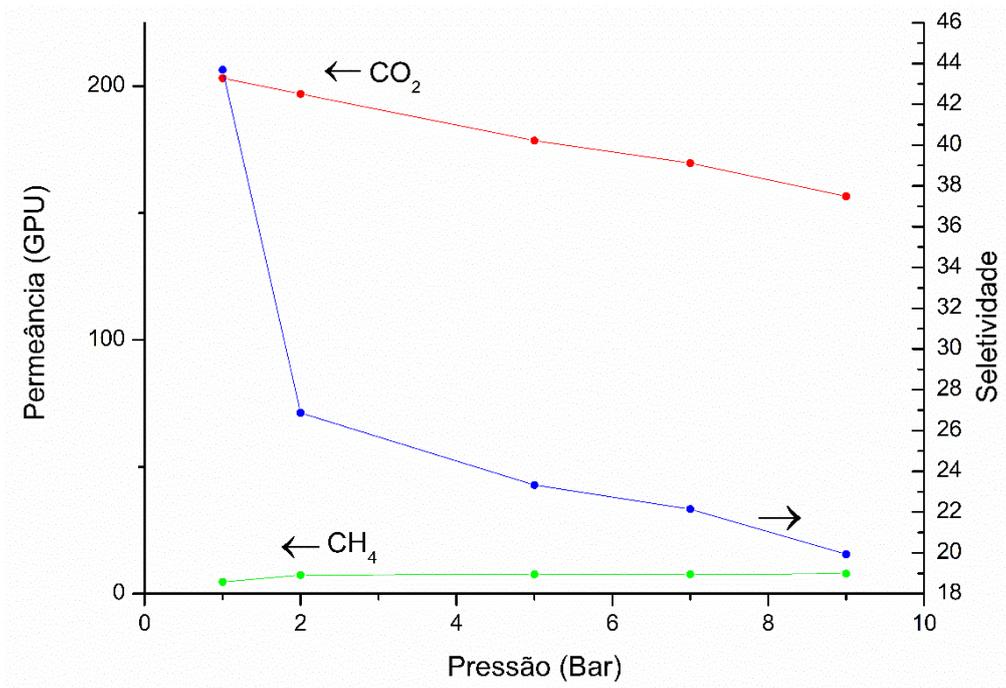
O desempenho das membranas também foi avaliado em diferentes pressões de alimentação para avaliar a intercrescimento dos cristais das camadas seletivas produzidas, os gráficos de desempenho variando a pressão de alimentação são apresentados na **Figura 33**, **Figura 34**, **Figura 35**, **Figura 36**, **Figura 37**, **Figura 38** e na **Figura 39**. Sabe-se que a zeólita DD3R possui alta afinidade com o CO<sub>2</sub>, gerando alta seletividade por adsorção preferencial, o que pode ocultar defeitos em testes de desempenho a 1 bar. Esse efeito pode ser observado claramente na **Figura 35**, onde se nota uma redução na seletividade da membrana C6-DD3R-1 de 44 para 27 quando a pressão de alimentação aumentou de 1 para 2 bar.



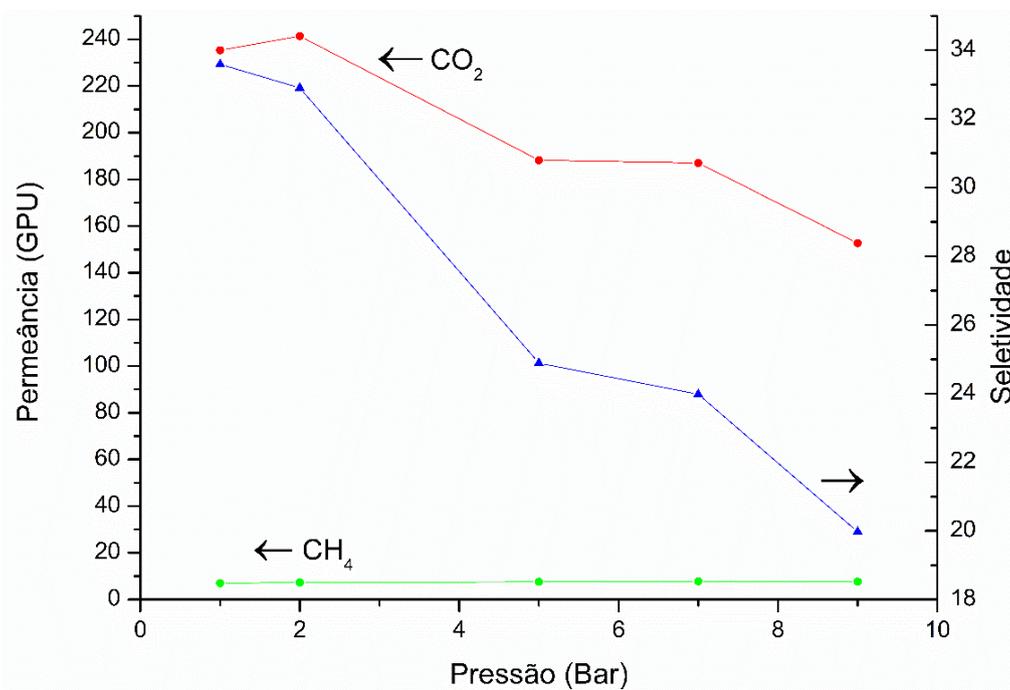
**Figura 33-**Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C5-DD3R-1



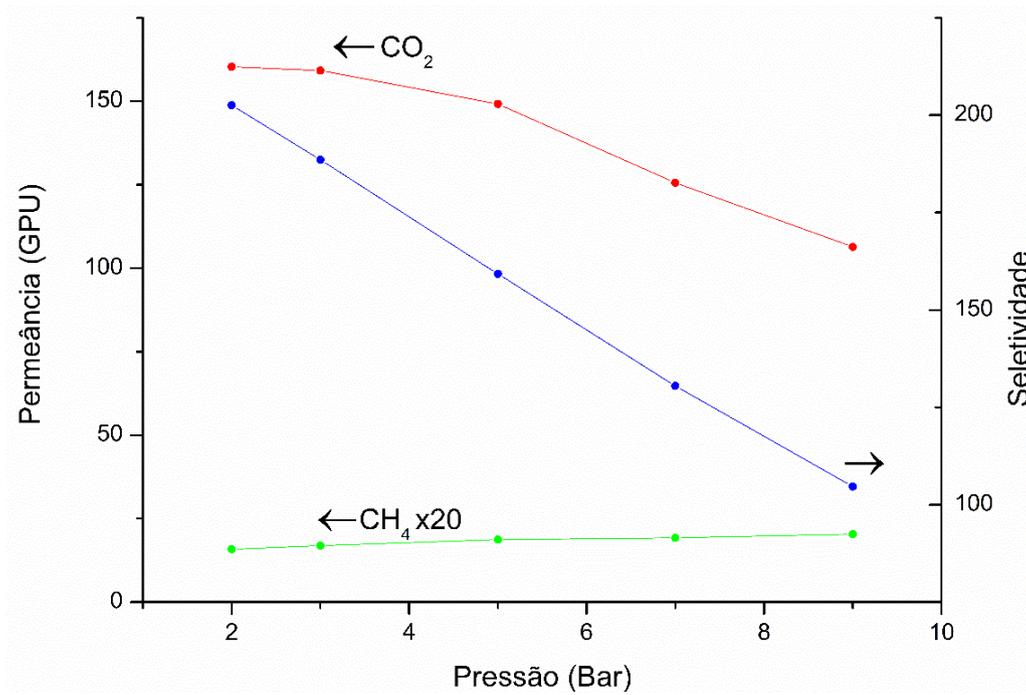
**Figura 34-** Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C5-DD3R-2



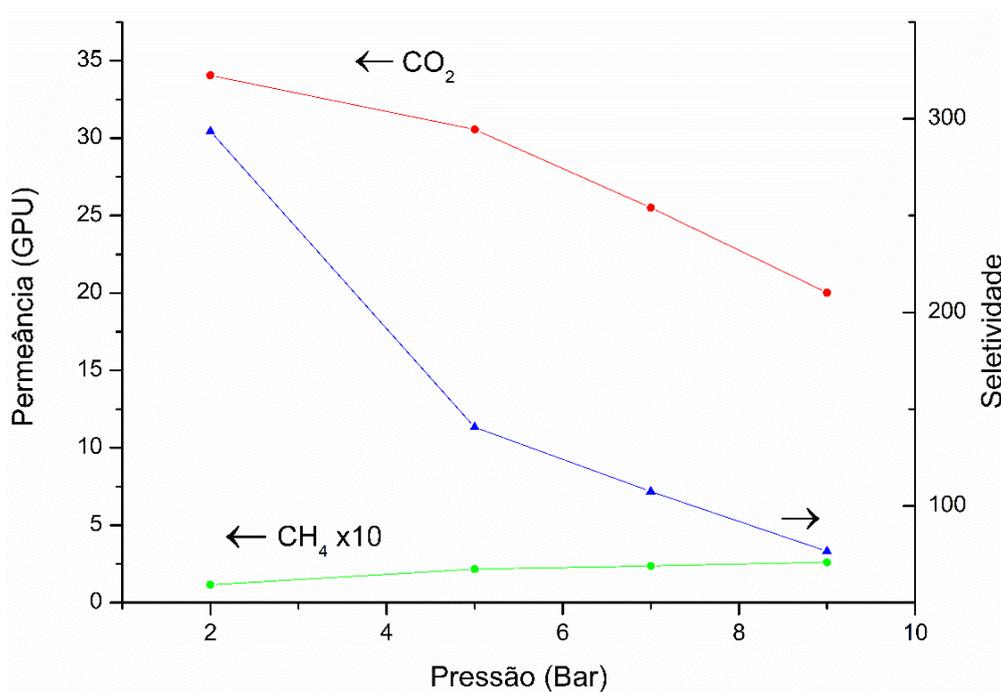
**Figura 35-** Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-1



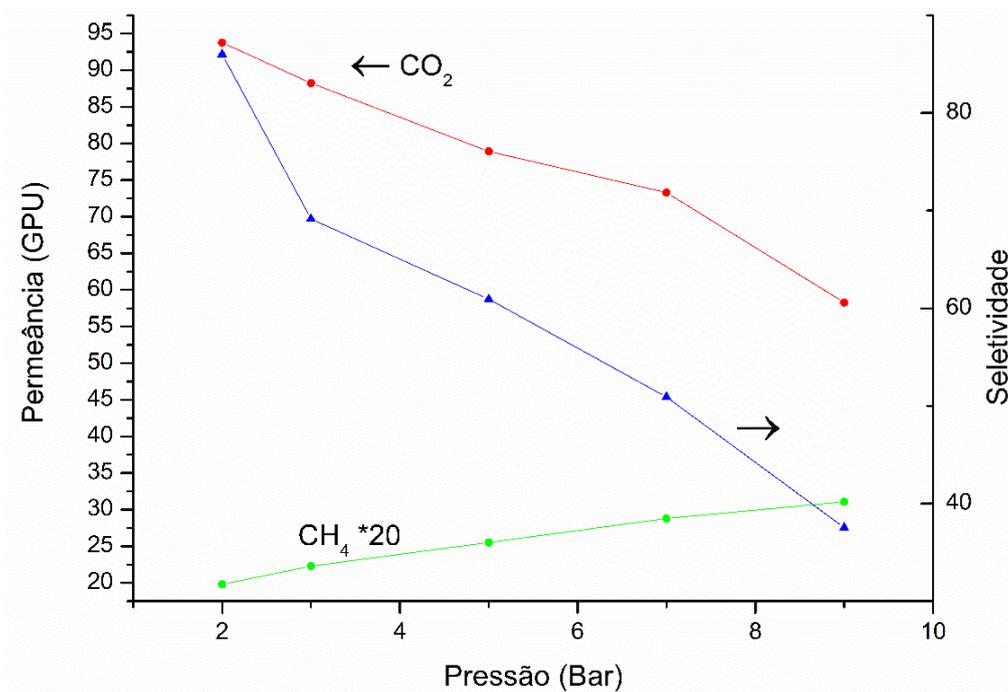
**Figura 36-** Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-2



**Figura 37-** Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-3



**Figura 38-** Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-4



**Figura 39**-Efeito da pressão de alimentação no desempenho da membrana C6-DD3R-5.

Em todas as membranas é possível observar a redução da permeância do CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão de alimentação devido à saturação dos sítios ativos da zeólita DD3R. Por outro lado, há um acréscimo na permeação do CH<sub>4</sub>, pois o incremento da pressão de alimentação aumenta a permeância do gás pelos defeitos inter cristalinos da camada seletiva, o que resulta em perda de seletividade das membranas. Esse comportamento também foi observado nas membranas produzidas por Wang *et al.* (2019b). Portanto, quanto maior o volume de defeitos, menor a seletividade da membrana a pressões mais altas.

Ao analisar os resultados da permeação de gás nos gráficos a seguir, observa-se que foram produzidas membranas que mantiveram altas seletividades até 9 bar, destacando as membranas C5-DD3R-1, com uma seletividade de 132 e permeância ao CO<sub>2</sub> de 22 GPU, a membrana C6-DD3R-4 que manteve uma seletividade de 77 e permeância ao CO<sub>2</sub> de 22 GPU e a membrana C6-DD3R-3 que manteve um ótimo desempenho com uma seletividade de 105 e permeância de 106 GPU.

O desempenho da membrana C6-DD3R-3 foi comparado ao desempenho das outras membranas na literatura. Ao analisar os dados da **Tabela 7**, nota-se que as membranas compostas produzidas com suportes assimétricos (suportes multicamadas)

possuem uma permeância maior do que as membranas compostas fabricadas com suportes simétricos. Suportes assimétricos possuem um menor diâmetro médio de poro com uma alta porosidade, permitindo assim o uso de sementes de menor tamanho e, portanto, a formação de camadas de zeólitas DD3R menos espessas.

Porém, ao avaliar o desempenho da membrana C6-DD3R-3 em relação às outras membranas produzidas com suportes simétricos, nota-se que a membrana produzida nesta tese possui um desempenho compatível com as demais. Ao comparar a membrana C6-DD3R-3 com a membrana de Wang *et al.* (2017), observa-se uma permeância 70% maior na membrana desenvolvida nessa tese, com apenas uma redução de 15% na seletividade. Outra comparação importante em relação à membrana desenvolvida por Wang *et al.* (2017) é a geometria. Apesar dos autores terem produzido uma fibra oca com 4 canais internos, eles utilizaram a superfície externa da membrana para a disposição da camada seletiva, portanto, a fibra oca quadrupla possui a mesma área superficial que uma fibra oca simples de maior diâmetro. No entanto, a membrana de Wang *et al.* (2017) tem um diâmetro aproximadamente 2,5 vezes maior do que as membranas desta tese, o que reduz significativamente sua densidade de empacotamento.

É importante destacar que não foram encontrados na literatura, até o final da redação dessa tese, registros da produção de fibras ocas simples (apenas um lúmen) recobertas com uma camada de zeólita DD3R. Esta inovação aqui obtida possibilita a fabricação de módulos de permeação industriais com altas áreas densidades de empacotamento, o que pode compensar a menor permeância quando comparado as membranas tubulares assimétricas, uma vez que membranas tubulares caracterizam módulos com uma densidade de empacotamento entre 30 a 250  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  enquanto fibras ocas permitem fabricar módulos com densidade de empacotamento superior a 1000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ .

**Tabela 7-** Comparação de desempenho entre as membranas de zeólitas DD3R

Suporte	Diâmetro poro ( $\mu\text{m}$ )	Pressão (bar)	Permeância $\text{CO}_2$ (GPU)	Seletividade* ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )	Referência
Tubular	0,6	5	209	220 (50/50)	(Tomita; Nakayama; Sakai, 2004)
Tubular assimétrica	0,2	2	1254	340 (ideal)	(Himeno <i>et al.</i> , 2007)
Fibra oca (4 orifícios)	0,5	5	90	190(50/50)	(Wang <i>et al.</i> , 2017)
Tubular assimétrica	0,2	1,4	1403	190 (50/50)	(Wang <i>et al.</i> , 2019b)
Tubular assimétrica	0,2	11	358	270 (50/50)	(Nguyen <i>et al.</i> , 2021)
Plana assimétrica	-	1	925	536 (50/50)	(Hayakawa; Himeno, 2019)
Fibra oca	0,7	2	160	203 (ideal)	Este trabalho
Fibra oca	0,7	9	106	105 (ideal)	Este trabalho

\*Obs. A seletividade é avaliada através da permeação de componentes puros (seletividade ideal) ou pela permeação de mistura binária (indicada 50/50).

## 5. CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas no estudo do preparo das fibras ocas de alumina, na síntese das sementes de zeólita DD3R, na formação camada seletiva de zeólitas DD3R, na etapa de ativação da camada de zeólitas e nas suas respectivas caracterizações.

### 5.1 Desenvolvimento das fibras ocas de alumina

Nesta tese foram desenvolvidas fibras ocas simétricas e com morfologia em formato de esponja, a partir de uma alumina de baixo valor comercial e ampla faixa de distribuição granulométrica. As membranas produzidas exibiram uma resistência à flexão de  $177,5 \pm 27$  MPa e uma permeância ao nitrogênio de  $136 \times 10^3$  GPU.

Mediante aos resultados pode-se concluir que:

- A morfologia em formato de esponja foi obtida devido uso ao de partículas de alumina de maior tamanho. Partículas grandes reduzem a viscosidade da suspensão, o que, por sua vez, acelera a precipitação, favorecendo o desenvolvimento dessa morfologia;
- A morfologia em formato de esponja contribuiu para a formação de membranas de alta resistência mecânica, visto que essa estrutura favorece a densificação da fibra;
- A obtenção de poros com diâmetro médio reduzido pode ser atribuída à combinação da morfologia em formato de esponja e da alta temperatura de sinterização utilizada.
- Foi possível obter fibras ocas de alumina com boa resistência mecânica para o manuseio e com alta permeância a partir da metodologia utilizada.

## 5.2 Preparo das membranas compostas de zeólita DD3R

Nesta tese foram sintetizados os cristais de zeólita DD3R e, posteriormente, foram produzidas, com sucesso, membranas compostas de zeólita DD3R pela técnica de crescimento secundário das sementes. As membranas compostas apresentaram camadas seletivas com espessuras na faixa de 6 a 20  $\mu\text{m}$ .

A partir dos dados obtidos na síntese das sementes para a formação das membranas compostas, é possível concluir que:

- Foi possível produzir cristais de zeólita DD3R sem impurezas em apenas 4 dias.
- A formação de uma camada contínua de zeólitas DD3R, com poucos defeitos, requer previamente a deposição de uma camada contínua de sementes e da composição adequada do gel que promova o intercrescimento dos cristais na camada seletiva;
- A espessura da camada seletiva de zeólitas é proporcional à espessura da camada de sementes;
- Longos tempos de reação ou camadas espessas de sementes favorecem o surgimento da fase concorrente SGT, mesmo em sínteses a baixas temperaturas.
- A presença da fase SGT reduz a permeância das camadas seletivas.
- O tempo para remoção da ADA dos poros das zeólitas DD3R não depende apenas da espessura da camada seletiva, mas também é função da formação de cristais da fase concorrente SGT;
- A ampla distribuição granulométrica dos cristais de zeólita DD3R resulta na formação de camadas seletivas com espessuras variáveis, afetando a reprodutibilidade de resultados reprodutíveis de desempenho das fibras;
- Ainda assim, visando altos desempenhos a pressões operacionais mais elevadas (nessa pesquisa, até 9 bar), foi possível obter fibras ocas recobertas por camadas de zeólita DD3R com poucos defeitos. Onde, para a membrana C6-DD3R foram confirmados resultados de seletividade ideal de 203 e permeância ao  $\text{CO}_2$  de  $5,4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ . Nota-se que o aumento da pressão de permeação sempre reduz o desempenho das membranas, porém as suas propriedades de separação permanecem altamente competitivas, quando comparada às atuais membranas comerciais.

É importante destacar que este é provavelmente o primeiro trabalho a produzir fibras ocas de canal único, recobertas por zeólita DD3R, sendo esta geometria a mais adequada para a fabricação de módulos de permeação providos com elevadas densidades de empacotamento.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Produzir suportes assimétricos com a adição de uma camada intermediária para reduzir o diâmetro dos poros e uniformizar a distribuição de poros a fim de melhorar a reprodutibilidade das camadas seletivas.
- Comparar o desempenho das membranas produzidas com suportes simétricos e assimétricos.
- Avaliar as metodologias existentes e produzir sementes com menor tamanho de partículas e com uma distribuição granulométrica estreita.
- Realizar análises de BET antes e após a moagem e avaliar se ocorreu redução da cristalinidade.
- Investigar e alterar parâmetros na síntese hidrotérmica para reduzir a formação da zeólita SGT sobre a superfície das camadas seletivas;
- Aumentar a produção de membranas por lote para viabilizar a formação de um módulo com maior área de permeação e realizar testes de desempenho a alta pressão, com misturas gasosas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMEED, M. A. et al. Preparation and characterisation of inexpensive porous kaolin hollow fibre as ceramic membrane supports for gas separation application. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 645–655, 2017.

ABDULLAH, N. et al. Preparation and characterization of self-cleaning alumina hollow fiber membrane using the phase inversion and sintering technique. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12312–12322, 2016.

AL-ANI, D. M. et al. Preparation and characterization of ultrafiltration membranes from PPSU-PES polymer blend for dye removal. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–19, 2019.

AL-OBAIDI, M. A.; KARA- ZAÏTRI, C.; MUJTABA, I. M. Optimum design of a multi-stage reverse osmosis process for the production of highly concentrated apple juice. **Journal of Food Engineering**, v. 214, p. 47–59, 2017.

ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. September, 2019.

ARANZABAL, A. et al. Optimization of process parameters on the extrusion of honeycomb shaped monolith of H-ZSM-5 zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 415–423, 2010.

ARUNKUMAR, A.; ETZEL, M. R. Milk protein concentration using negatively charged ultrafiltration membranes. **Foods**, v. 7, n. 9, p. 1–10, 2018.

AYALA, D. et al. Gas separation properties of aromatic polyimides. **Journal of Membrane Science**, v. 215, n. 1–2, p. 61–73, 2003.

AYODE OTITOJU, T. et al. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 34–65, 2020.

BAKER, R. W. **MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS**. [s.l: s.n.].

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Industrial & Engineering Chemistry Research (2008), 47(7), 2109-2121.pdf. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 2109–2121, 2008.

BARBOSA-COUTINHO, E.; SALIM, V. M. M.; BORGES, C. P. Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide. **Carbon**, v. 41, n. 9, p. 1707–1714, 2003.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. [s.l: s.n.]. v. 53

BHATTI, A. R.; FARRIES, P. M. Preparation of Long-fiber-reinforced Dense Glass and Ceramic Matrix Composites. **Comprehensive Composite Materials**, p. 645–667, 2000.

- BOLTO, B.; HOANG, M.; XIE, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 3, p. 227–235, 2011.
- BOS, A. et al. Suppression of Gas Separation Membrane Plasticization by Homogeneous Polymer Blending. v. 47, n. 5, p. 1088–1093, 2001.
- BOSE, A. et al. Sonication mediated hydrothermal process-an efficient method for the rapid synthesis of DDR zeolite membranes. **RSC Advances**, v. 4, n. 36, p. 19043–19052, 2014.
- BOUZERARA, F. et al. Preparation and characterization of macroporous ceramic supports for membranes. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1449–1453, 2009.
- BOZORG, M. et al. Polymeric membrane materials for nitrogen production from air: A process synthesis study. **Chemical Engineering Science**, v. 207, p. 1196–1213, 2019.
- BP. **Statistical Review of World Energy 2022**. [s.l: s.n.].
- BURGERS, W. F. J. et al. Worldwide development potential for sour gas. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2178–2184, 2011.
- CARO, J.; NOACK, M. Zeolite membranes - Recent developments and progress. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 215–233, 2008.
- 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.
- CHEN, T. et al. A novel study of sulfur-resistance for CO<sub>2</sub> separation through asymmetric ceramic-carbonate dual-phase membrane at high temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 581, n. December 2018, p. 72–81, 2019.
- CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. **Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation**. [s.l: s.n.]. v. 1
- CUI, Y.; KITA, H.; OKAMOTO, K. I. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane. **Journal of Materials Chemistry**, p. 924–932, 2004a.
- CUI, Y.; KITA, H.; OKAMOTO, K. I. Zeolite T membrane: Preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability. **Journal of Membrane Science**, v. 236, n. 1–2, p. 17–27, 2004b.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.
- DAI, Z.; ANSALONI, L.; DENG, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. **Green Energy and Environment**, v. 1, n. 2, p. 102–128, 2016.

- DEN EXTER, M. J.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. Separation of Permanent Gases on the All-Silica 8-Ring Clathrasil DD3R. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, n. C, p. 1159–1166, 1994.
- DI, J. et al. Direct in situ crystallization of highly oriented silicalite-1 thin films on a surface sol-gel process modified substrate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 104–107, 2011.
- DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> removal. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1–2, p. 206–220, 2011.
- EMANI, S.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification. **Desalination**, v. 317, p. 32–40, 2013.
- FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34–54, 2016.
- FREEMAN, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. **Macromolecules**, v. 32, n. 2, p. 375–380, 1999.
- FU, S. et al. Effects of pyrolysis conditions on gas separation properties of 6FDA/DETDA:DABA(3:2) derived carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 699–711, 2016.
- GAN, F. et al. Preparation of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes containing heteroaromatic moieties for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Polymer**, v. 185, p. 121945, 2019.
- GASCON, J. et al. Accelerated synthesis of all-silica DD3R and its performance in the separation of propylene/propane mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 585–593, 2008.
- GERMAN, R. **Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles**. [s.l: s.n.].
- GITIS, V.; ROTHENBERG, G. **Ceramic Membranes**. [s.l: s.n.].
- GORGOJO, P.; DE LA IGLESIA, Ó.; CORONAS, J. Preparation and Characterization of Zeolite Membranes. **Membrane Science and Technology**, v. 13, n. 07, p. 135–175, 2008.
- GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: New findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, n. 5, p. 650–664, 2016.
- GRAY, S. et al. **Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification**. [s.l: s.n.].

GUAN, W. et al. Zeolite imidazolate framework (ZIF)-based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48968, p. 1–13, 2020.

GÜCÜYENER, C. et al. Facile synthesis of the DD3R zeolite: Performance in the adsorptive separation of buta-1,3-diene and but-2-ene isomers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 45, p. 18386–18397, 2011.

GUO, Y. et al. Coupling continuous sand filtration to ultrafiltration for drinking water treatment: Improved performance and membrane fouling control. **Journal of Membrane Science**, v. 567, p. 18–27, 2018.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. [s.l: s.n.].

HAMAD, F. et al. Treatment of highly sour natural gas stream by hybrid membrane-amine process: Techno-economic study. **Separation and Purification Technology**, v. 237, n. May 2019, p. 116348, 2020.

HAN, L. F. et al. Preparation, characterization and permeation property of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolin hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 154–164, 2011.

HAN, S. H. et al. Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement. **Journal of Membrane Science**, v. 357, n. 1–2, p. 143–151, 2010.

HASSAN, M. H. et al. Single component and mixed gas transport in a silica hollow fiber membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 104, n. 1–2, p. 27–42, 1995.

HAYAKAWA, E.; HIMENO, S. Synthesis of a DDR-type zeolite membrane by using dilute solutions of various alkali metal salts. **Separation and Purification Technology**, v. 218, p. 89–96, 1 jul. 2019.

HAZAZI, K. et al. Ultra-selective carbon molecular sieve membranes for natural gas separations based on a carbon-rich intrinsically microporous polyimide precursor. **Journal of Membrane Science**, v. 585, n. May, p. 1–9, 2019.

HIMENO, S. et al. Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 21, p. 6989–6997, 2007.

HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 202, n. 1–2, p. 206–217, 1995.

HSIEH, H. P. **INORGANIC MEMBRANES FOR SEPARATION AND REACTION**. [s.l: s.n.].

- HU, C. P. et al. The gas separation performance adjustment of carbon molecular sieve membrane depending on the chain rigidity and free volume characteristic of the polymeric precursor. **Carbon**, v. 143, p. 343–351, 2019.
- HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4538–4560, 2018.
- ISMAIL, N. H. et al. PVDF/HMO ultrafiltration membrane for efficient oil/water separation. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2019.
- IULIANELLI, A.; DRIOLI, E. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications. **Fuel Processing Technology**, v. 206, n. March, p. 106464, 2020.
- JIAO, W. et al. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. **Journal of Membrane Science**, v. 533, n. January, p. 1–10, 2017.
- JUSOH, N. et al. Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. **Separation and Purification Reviews**, v. 45, n. 4, p. 321–344, 2016.
- KAMATH, M. G. et al. 6FDA-DETDA: DABE polyimide-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes: Circumventing unusual aging phenomena. **Journal of Membrane Science**, v. 546, n. October 2017, p. 197–205, jan. 2018.
- KANG, S.-J. L. **Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure**. [s.l: s.n.].
- KARAKILI, P. **FROM AMORPHOUS SILICA From amorphous silica membranes to crystalline high-silica zeolite membranes**. [s.l: s.n.].
- KARAKILIÇ, P. et al. Defect-free high-silica CHA zeolite membranes with high selectivity for light gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 586, n. May, p. 34–43, 2019.
- KARASU, K. et al. A comparison between ceramic and polymeric membrane systems for casein concentrate manufacture. **International Journal of Dairy Technology**, v. 63, n. 2, p. 284–289, 2010.
- KATO, H. et al. Gas separation silica membranes prepared by chemical vapor deposition of methyl-substituted silanes. **Membranes**, v. 9, n. 11, 2019.
- KIDA, K.; MAETA, Y.; YOGO, K. Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures separation. **Separation and Purification Technology**, v. 197, n. December 2017, p. 116–121, 2018.

- KIM, T. H. et al. Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. **Journal of Membrane Science**, v. 37, n. 1, p. 45–62, 1988.
- KINGSBURY, B. F. K.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1–2, p. 134–140, 2009.
- KRUSE, N. et al. Carbon membrane gas separation of binary CO<sub>2</sub> mixtures at high pressure. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 132–137, 2016.
- KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. [s.l.: s.n.].
- LAU, C. H. et al. Ending aging in super glassy polymer membranes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 21, p. 5322–5326, 2014.
- LEE, H. J.; PARK, J. H. Effect of hydrophobic modification on carbon dioxide absorption using porous alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hollow fiber membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 518, p. 79–87, 2016.
- LI, G.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. The control of phase and orientation in zeolite membranes by the secondary growth method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, n. 3, p. 211–220, 2003.
- LI, K. **Preparation of Ceramic Membranes**. [s.l.: s.n.].
- LI, L. et al. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2057–2066, 2016.
- LIN, H.; YAVARI, M. Upper bound of polymeric membranes for mixed-gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 101–109, 2015.
- LIN, Y.; DUKE, M. C. Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 209–216, 2013.
- LIU, Q. et al. Effect of UV irradiation and physical aging on O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> transport properties of thin glassy poly(arylene ether ketone) copolymer films based on tetramethyl bisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone. **Polymer**, v. 87, p. 202–214, 2016.
- LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics International**, v. 29, n. 8, p. 875–881, 2003.
- LIU, Y. et al. Surface-modified PVA/PVDF hollow fiber composite membrane for air dehumidification. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 13, p. 5415–5430, 2020.
- LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In Saline Water Conversion-II Chapter 9. **Advances in Chemistry, ACS**, v. 38, p. 117–132, 1963.

MA, C.; KOROS, W. J. Physical aging of ester-cross-linked hollow fiber membranes for natural gas separations and mitigation thereof. **Journal of Membrane Science**, v. 551, n. January, p. 214–221, 2018.

MARTIN-GIL, V. et al. Economic Framework of Membrane Technologies for Natural Gas Applications Economic Framework of Membrane Technologies for Natural Gas Applications. **Separation & Purification Reviews**, v. 00, n. 00, p. 1–27, 2018.

MESHKAT, A. et al. Parametric studies of DD3R particles seeding on the modified surface of  $\alpha$ -alumina support and synthesis of DD3R zeolite membrane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5074–5081, 2018.

MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MOTUZAS, J. et al. **Microporous silica membrane: Structure, preparation, characterization, and applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

MUBASHIR, M. et al. Accelerated synthesis of deca-dodecasil 3 rhombohedral (DDR3) zeolite crystals via hydrothermal growth coupled with ultrasonic irradiation method. **RSC Advances**, v. 5, n. 29, p. 22658–22664, 2015.

MUBASHIR, M. et al. Effect of spinning conditions on the fabrication of cellulose acetate hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> separation from N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. **Polymer Testing**, v. 73, p. 1–11, 2019.

MUBASHIR, M. et al. Separation of CO<sub>2</sub> from Small Gas Molecules Using Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral (DDR3) Membrane Synthesized via Ultrasonically Assisted Hydrothermal Growth Method . **Advances in Polymer Technology**, v. 2020, p. 1–8, 2020.

MUBASHIR, M.; YEONG, Y. F.; LAU, K. K. Ultrasonic-assisted secondary growth of deca-dodecasil 3 rhombohedral (DDR3) membrane and its process optimization studies in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using response surface methodology. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 30, p. 50–63, 2016.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. 1996.

MÜLLER, N.; HANDGE, U. A.; ABETZ, V. Physical ageing and lifetime prediction of polymer membranes for gas separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 516, p. 33–46, 2016.

NAGASAWA, H. et al. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. November 2016, p. 644–651, 2017.

NASCIMENTO, J. S. DO. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM ALTA RESISTENCIA TERMICA PARA SEPARACAO DE HIDROGENIO EM REATORES COM MEMBRANA.** [s.l.: s.n.].

NGUYEN, N. M. et al. Facile synthesis of seed crystals and gelless growth of pure silica DDR zeolite membrane on low cost silica support for high performance in CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 624, 15 abr. 2021.

NIKOLAEVA, D. et al. The performance of affordable and stable cellulose-based poly-ionic membranes in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. March, p. 552–561, 2018.

O'BRIEN-ABRAHAM, J.; LIN, J. Y. S. Zeolite Membrane Separations. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, p. 307–327, 2010.

OHTA, Y. et al. Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 315, n. 1–2, p. 93–99, 2008a.

OHTA, Y. et al. Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 315, n. 1–2, p. 93–99, 2008b.

OKAZAKI, J. et al. DDR-type zeolite membrane: A novel CO<sub>2</sub> separation technology for enhanced oil recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 218, n. July 2018, p. 200–205, 2019.

OVALLE-ENCINIA, O.; PFEI, H.; ORTIZ-LANDEROS, J. Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO<sub>2</sub> separation. v. 547, n. October 2017, p. 11–18, 2018.

PARK, H. B. et al. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 11–24, 2010.

PARK, K. et al. **Towards a low-energy seawater reverse osmosis desalination plant: A review and theoretical analysis for future directions.** [s.l.] Elsevier B.V., 2020. v. 595

PENG, A. et al. Comparative study on different strategies for synthesizing all-silica DD3R zeolite crystals with a uniform morphology and size. **RSC Advances**, v. 10, n. 46, p. 27523–27530, 9 jul. 2020.

PERA-TITUS, M. Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects. 2013.

PESIRI, D. R.; JORGENSEN, B.; DYE, R. C. Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide. **Journal of Membrane Science**, v. 218, n. 1–2, p. 11–18, 2003.

PFROMM, P. H.; KOROS, W. J. Accelerated physical ageing of thin glassy polymer films: evidence from gas transport measurements. **Polymer**, v. 36, n. 12, p. 2379–2387, 1995.

QASIM, M. et al. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. **Desalination**, v. 459, n. December 2018, p. 59–104, 2019.

RAHAMAN, M. N. **CERAMIC PROCESSING AND SINTERING**. 2 nd ed. [s.l.] CRC Press, 2003. v. 53

RAHIMPOUR, M. R. et al. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 121, n. February, p. 24–49, 2017.

RAMLOW, H. et al. Ceramic membranes applied to membrane distillation: A comprehensive review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 6, p. 2161–2172, 2019.

RAMSAY, J. D. F.; KALLUS, S. **Zeolite membranes**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 2000. v. 6

RAPIER, R. Global Energy Trends: Insights From The 2023 Statistical Review Of World Energy. Disponível em: <<https://www.forbes.com/sites/rpapier/2023/08/06/global-energy-trends-insights-from-the-2023-statistical-review-of-world-energy/?sh=472e09173502>>. Acesso em: 29 fev. 2024.

REZAKAZEMI, M.; SADRZADEH, M.; MATSUURA, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 66, p. 1–41, 2018.

RICCI, E. et al. Sorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures in TZ-PIM, PIM-1 and PTMSP: Experimental data and NELF-model analysis of competitive sorption and selectivity in mixed gases. **Journal of Membrane Science**, v. 585, n. February, p. 136–149, 2019.

ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 62, n. 2, p. 165–185, 1991.

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

SALLEH, W. N. W. et al. Precursor selection and process conditions in the preparation of carbon membrane for gas separation: A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 40, n. 4, p. 261–311, 2011.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004.

SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. **Fuel**, v. 96, p. 15–28, 2012.

SHIN, J. H. et al. Rigid double-stranded siloxane-induced high-flux carbon molecular sieve hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, n. September 2018, p. 504–512, 2019.

SILVESTRE, W. P. et al. Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 93, n. August, p. 42–52, 2019.

TAN, X.; LIU, S.; LI, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, n. 1, p. 87–95, 2001.

TEIXEIRA CARDOSO, A. R. et al. **Membranes for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> at harsh conditions**. **Journal of Natural Gas Science and Engineering** Elsevier B.V., , 1 fev. 2022.

TIWARI, R. R. et al. Gas permeation in thin films of “high free-volume” glassy perfluoropolymers: Part I. Physical aging. **Polymer**, v. 55, n. 22, p. 5788–5800, 2014.

TOMITA, T.; NAKAYAMA, K.; SAKAI, H. Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, n. 1–3, p. 71–75, 2004.

TSAI, C. Y. et al. Dual-layer asymmetric microporous silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 169, n. 2, p. 255–268, 2000.

TSENG, H. H. et al. Enhanced H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve membrane coated on titania modified alumina support: Effects of TiO<sub>2</sub> intermediate layer preparation variables on interfacial adhesion. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 391–404, 2016.

TUL MUNTHA, S.; KAUSAR, A.; SIDDIQ, M. Advances in Polymeric Nanofiltration Membrane: A Review. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 8, p. 841–856, 2017.

TWINAME, E. R. Tape Casting and Lamination. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, v. 1952, p. 1–6, 2020.

VANE, L. M. **Review of pervaporation and vapor permeation process factors affecting the removal of water from industrial solvents**. [s.l.: s.n.]. v. 95

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, 2017.

VISSER, T.; KOOPS, G. H.; WESSLING, M. On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effects in asymmetric hollow fiber gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 252, n. 1–2, p. 265–277, 2005.

VO, P. N. X. et al. Memory effect in DDR zeolite powder and membrane synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, n. December 2018, p. 142–152, 2019.

- WANG, B. et al. Separation of light gas mixtures using zeolite SSZ-13 membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, n. May 2018, p. 191–199, 2019a.
- WANG, B.; LAI, Z. Finger-like voids induced by viscous fingering during phase inversion of alumina/PES/NMP suspensions. **Journal of Membrane Science**, v. 405–406, p. 275–283, 2012.
- WANG, L. et al. Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. May, p. 152–160, 2017.
- WANG, M. et al. Ultrafast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by microwave heating. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. November 2018, p. 567–579, 2019b.
- WANG, M. et al. Fine control of crystal morphologies of all-silica DDR in ethylenediamine-free gel with inorganic base as mineralizing agent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, n. April, p. 109596, 2019c.
- WANG, Z. et al. Preparation, characterization and solvent resistance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inorganic hollow fiber nanofiltration membrane. v. 503, p. 69–80, 2016.
- WEI, Z.; HOU, J.; ZHU, Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 474–480, 2016.
- WENTEN, I. G.; KHOIRUDDIN. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. **Desalination**, v. 391, p. 112–125, 2016.
- WESSLING, M. et al. CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 155, p. 67–78, 1999.
- 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, 2004.
- WONG, K. K.; JAWAD, Z. A. A review and future prospect of polymer blend mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 12, 2019.
- WU, T. et al. Alumina-supported AlPO-18 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 471, p. 338–346, 2014.
- XIAO, Y. et al. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO<sub>2</sub> removal from natural gas-A review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 6, p. 561–580, 2009.
- XU, L. et al. Physical aging in carbon molecular sieve membranes. **Carbon**, v. 80, n. 1, p. 155–166, 2014.

XU, N. et al. Fast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by co-template strategy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 298, n. February, p. 110091, 2020a.

XU, N. et al. Fast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by co-template strategy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 298, 15 maio 2020b.

YE, L. et al. Effect of hexafluoroisopropylidene group contents and treatment temperature on the performance of thermally rearranged poly(hydroxyamide)s membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 595, n. October, 2020.

YEO, Z. Y. et al. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 282–298, 2012.

YEO, Z. Y. et al. Synthesis and performance of microporous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 6, p. 1457–1475, 2013a.

YEO, Z. Y. et al. Synthesis and performance of microporous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 6, p. 1457–1475, 2013b.

YU, L. et al. In situ impregnation–gelation–hydrothermal crystallization synthesis of hollow fiber zeolite NaA membrane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 244, p. 278–283, 2017.

ZHANG, J. et al. Synthesis and characterization of all-silica DDR zeolite by microwave heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 103–111, 2016.

ZHANG, M. et al. **Approaches to suppress CO<sub>2</sub>-induced plasticization of polyimide membranes in gas separation applications**. [s.l: s.n.]. v. 7

ZHANG, Y. et al. Pervaporation dehydration of acetic acid through hollow fiber supported DD3R zeolite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 204, n. February, p. 234–242, 2018.

ZHANG, Y. et al. Synthesis of thin SAPO-34 zeolite membranes in concentrated gel. **Journal of Membrane Science**, v. 612, n. June, p. 118451, 2020.

ZHENG, F. et al. Rapid synthesis of pure DD3R zeolite using ball-milled Sigma-1 seeds under static conditions. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 18, p. 6286–6292, 2013.

ZHU, L. et al. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. **Water Research**, v. 90, p. 277–285, 2016.

ZHU, Z. et al. A phase-inversion casting process for preparation of tubular porous alumina ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 11, p. 3187–3194, 2015.

ZOU, X.; ZHU, G. **Microporous Materials for Separation Membranes**. [s.l: s.n.].

# Apêndice A

Materials Research. 2024; 27:e20230430  
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0430>



## A Low-Cost Dual Layer Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral-Alumina Hollow Fiber for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation

Renan Fraga Barbosa<sup>a\*</sup> , Alberto Claudio Habert<sup>a</sup>, Cristiano Piacsek Borges<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Received: September 29, 2023; Revised: December 13, 2023; Accepted: December 21, 2023

Membrane technology offers solutions for separation of complex gas mixtures. Therefore, new efficient and durable membranes are required to produce gas permeation modules with high area/volume for CO<sub>2</sub> removal from natural gas. This study aims to develop cost-effective zeolite DD3R alumina composite hollow fibers to achieve these process requirements. A porous hollow fiber support from low-cost alumina was prepared via phase inversion followed by thermal treatment. DD3R zeolite seeds were then implanted over the surface of the microporous hollow fibers to form a selective layer by hydrothermal synthesis. The thickness of the selective layer was controlled by the seed concentration, which also affected the crystal intergrowth and competing zeolite phase formation, Sigma-2, which influenced the membrane performance. A reduced-diameter composite DD3R-alumina hollow fiber was obtained with a selectivity of 203 and a CO<sub>2</sub> permeance of  $5.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  at a pressure of 2 bar.

**Keywords:** DD3R zeolite membrane, Alumina Hollow fiber, CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> separation, Molecular sieving

### 1. Introduction

Membranes have been used for CO<sub>2</sub> removal of natural gas purification since the mid-80's when cellulose acetate asymmetric membranes boosted this particular market. Since then, polymeric membranes have been well established for industrial gas-separation processes. However, these membranes have operational limitations, including reduced selectivity due to CO<sub>2</sub>-induced plasticization, decreased permeance due to membrane compaction and aging, and low resistance to rupture at high pressures. As an alternative to polymeric membranes, zeolite membranes are excellent candidates for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation due to their high selectivity and permeance. The outstanding performance of zeolite membranes is attributed to the strong affinity of zeolites for CO<sub>2</sub>, leading to the preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>, combined with the molecular sieving separation provided by the zeolite microporous structure<sup>1-4</sup>.

Among the zeolites used for membrane production, decadodecasil 3 rhombohedral (DD3R) zeolite stands out because of its unique pore opening (0.36×0.44 nm), resulting in an effective pore diameter of 0.36 nm, which is in the range of the kinetic diameters of CO<sub>2</sub> (0.33 nm) and CH<sub>4</sub> (0.38 nm). The first DD3R zeolite membrane has been developed by Tomita et al.<sup>5</sup> on an alumina tubular support to separate the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture, achieving a selectivity of 220 and CO<sub>2</sub> permeance of  $7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Continuing Tomita et al.<sup>5</sup> works, Himeno et al.<sup>3</sup> produced a DD3R selective layer on an alumina asymmetric tubular membrane support, achieving a similar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of 200, with a permeance six times higher. Recently, Wang et al.<sup>4</sup> developed a new detemplation method for DD3R zeolite through low-temperature calcination in an ozone atmosphere,

drastically reducing the number of defects in the selective layer. Using this technique, the authors prepared a DD3R membrane on an asymmetric alumina four-channel hollow fiber support.

However, despite the advancements in DD3R membrane preparation owing to the ozone detemplating method, large-scale production remains a challenge because of the issues associated with the fabrication process. These include the formation of competitive phases, like Dodecasil-1H (DOH) and Sigma-2 (SGT) zeolites<sup>6,7</sup>, and the development of intercrystalline defects, which reduce the selectivity at higher pressures, as observed by Wang et al.<sup>8</sup>, where the selectivity decreased from 200 at 1.4 bar to 15 at 40 bar.

Another challenge lies in the production cost of zeolite membrane modules, which is mostly related to membranes, sealing materials, and low packing density. Notably, up to 70% of the production cost is attributed to the choice of membrane support, which can be reduced by selecting cheaper raw materials<sup>9</sup>. Another approach to reduce the module cost is to increase the membrane density packing, that is, aiming at a module with a higher membrane surface area per unit volume. This can be achieved by using a hollow fiber support instead of tubular membranes, resulting in an increase in the density packing from 30 to 250 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> for tubular supports and up to 1000 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> for hollow fibers<sup>10-13</sup>.

The purpose of this study was to prepare and characterize a low-cost DD3R zeolite composite membrane selective for CO<sub>2</sub> in a hollow fiber configuration. There are not many reports in the literature on such a single selective hollow fiber. The 2 steps fabrication technique involves the preparation of an affordable alumina microporous support to be coated with a locally synthesized DD3R zeolite layer.

\*e-mail: [renan@peq.coppe.ufrj.br](mailto:renan@peq.coppe.ufrj.br)

Evaluation of the permeability of these membranes will provide criteria for the effectiveness of the technique and its potential use in permeation modules for gas separation processes.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

Commercial alumina powder (Solotest, Brazil), with an average particle size of 4  $\mu\text{m}$  was used to prepare the hollow fibers. N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Isofar), polyethersulfone (PES, Solvay), and polyvinylpyrrolidone (PVP, K90, Sigma-Aldrich) were the components of the dope mixture prepared for fiber extrusion as solvent, polymeric binder, and dispersant additive, respectively.

To produce DD3R seeds and the zeolite selective layer, colloidal silica, Ludox HS-40 (Sigma-Aldrich) was used as the silica source, while 1-adamantanamine (ADA, 99%, Shanghai Tianqi Chemical Limited) was used as the structure-directing agent. Ethylenediamine (EN, Sigma-Aldrich) and potassium fluoride (KF, Quimibras) were used as mineralizing agents.

### 2.2. Preparation of alumina hollow fibers supports

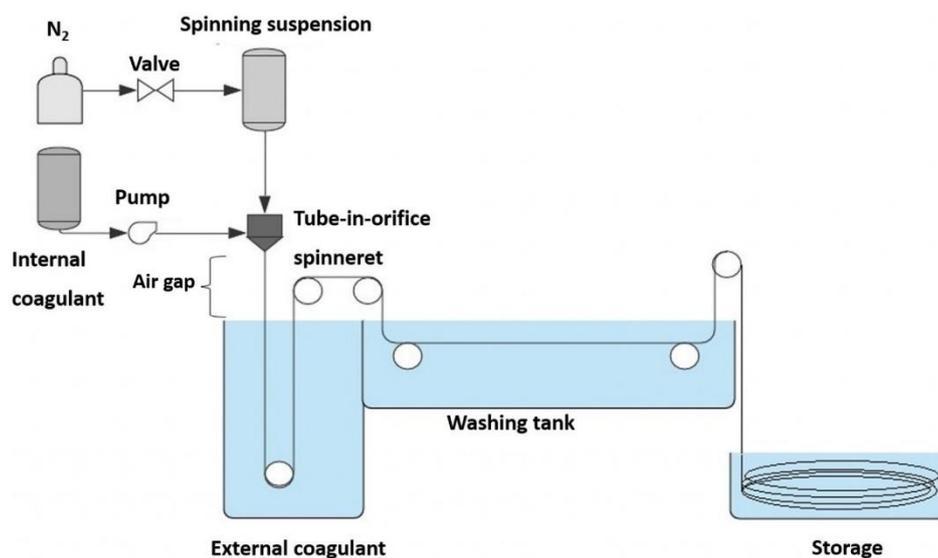
Low-cost alumina hollow fiber supports were produced using phase inversion and sintering techniques. To achieve this, a dope mixture was prepared by dissolving the polymers in a solvent with high-speed mechanical stirring for 3 h. Subsequently, alumina powder was gradually added into the solution under mechanical stirring for 48 h to ensure dispersion of the alumina powder. This suspension was then transferred to a stainless-steel reservoir and degassed for 12 h. After degassing, the spinning suspension was pressurized with nitrogen and extruded through a tube-in-orifice spinneret with an outer diameter of 3.8 mm and inner diameter of

1.6 mm. Water was used as both the coagulant fluid and the coagulation bath. The composition of the spinning suspension and the extrusion conditions are detailed in Table 1, and Figure 1 shows the experimental apparatus for hollow fiber preparation.

The precursor hollow fibers were kept in water for 24 h to remove residual solvent. The samples were cut and dried at room temperature. The fibers were then sintered in a tubular electric furnace. A three-stage temperature procedure was employed to preserve the membrane structure and prevent defects. Initially, the temperature gradually increased from 25  $^{\circ}\text{C}$  to 200  $^{\circ}\text{C}$  at a rate of 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , and this level was maintained for 1 h to eliminate the residual solvent. The temperature was then increased to 600  $^{\circ}\text{C}$  at a rate of 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and maintained for 2 h to incinerate the polymers. Subsequently, the temperature was further elevated to 1,550  $^{\circ}\text{C}$  at a rate of 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and was sustained for 4 h to sinter the alumina particles. Finally, the furnace was cooled slowly to 25  $^{\circ}\text{C}$ .

**Table 1.** Spinning conditions of alumina hollow fibers.

Suspension composition (wt.%)	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	52.0
PES	6.0
PVP	0.5
NMP	41.5
Spinning suspension flow rate (ml/min)	4.0
Internal coagulant flow rate (ml/min)	3.0
Air gap (cm)	3.5



**Figure 1.** Spinning process to prepare a precursor alumina hollow fiber.

### 2.3. Synthesis of DD3R zeolite crystals

DD3R crystals were prepared using the methodology outlined by Peng et al.<sup>14</sup>, which consists of generating a pristine amorphous solid that accelerates the synthesis of the DD3R zeolite. This amorphous solid was prepared by mixing the reactants 1SiO<sub>2</sub>:4.04 EN:0.47 ADA:112 H<sub>2</sub>O (molar ratio) in deionized water for 3 h. Subsequently, the formed gel was introduced into a stainless-steel autoclave for 48 h at 160 °C. The resulting product was washed and dried for use as a precursor for the DD3R zeolite. To obtain zeolite crystals, another hydrothermal synthesis step was carried out using a reaction medium with a composition of 1.0SiO<sub>2</sub>:0.5 ADA:1 KF:80 H<sub>2</sub>O (molar ratio) and 0.1 wt. % of the synthesized precursor, maintaining the same reaction conditions as in the previous synthesis. After the reaction time had elapsed, the crystals were washed, dried, and calcined at 700 °C for 6 h to remove ADA from the zeolite pores. Finally, the crystals were ball milled to reduce their particle size.

### 2.4. Preparation of the DD3R zeolite membrane

The DD3R zeolite membranes were synthesized using a secondary growth method. Initially, the ends of the prepared alumina hollow fibers were sealed using Teflon tape. These fibers were then immersed in a suspension of DD3R crystals a source of seeds for 30 s to ensure the insertion of the crystals into the support membranes. The seeded supports were dried at 100 °C for 1 h.

To produce the DD3R zeolite layer, a synthesis gel was formulated with a composition based on the work of Hayakawa and Himeno<sup>15</sup>, that is, 1SiO<sub>2</sub>: 0.056 ADA:0.056 KF:52 H<sub>2</sub>O (molar ratio). The gel was prepared by mixing reactants in distilled water for 3 h. It was then placed in a stainless-steel autoclave containing the previously seeded hollow fibers. The reaction mixture was then maintained at 140 °C for 24 h.

The recently prepared DD3R-alumina hollow fibers were washed and dried at 100 °C for 1 h. The membranes were calcined in a tubular oven under an ozone environment for the detemplation of zeolite pores, following the methodology described by Wang et al.<sup>4</sup>. The calcination process was carried out at 200 °C, maintaining a continuous oxygen flow rate of 1 L/min, containing 56 mg/L ozone, for a certain period.

### 2.5. Characterization

The morphologies of the DD3R crystals, the surface and cross-sectional areas of the alumina hollow fiber support, and the DD3R-alumina hollow fibers were observed using Scanning Electron Microscopy (SEM, TESCAN VEGA 3). The crystal phase was identified by X-ray diffraction (XRD, Panalytical, AERIS) with Cu K $\alpha$  radiation (1.54050 Å) in the 2 $\theta$  range of 5–90°. To evaluate the endurance of the alumina hollow fiber support, bending strength tests were conducted using a tensile tester (Stable Micro Systems, TA HD plus) equipped with a 0.5 kN load cell. The mechanical strength  $\sigma_F$  (Pa) was calculated using Equation 1:

$$\sigma_F = \frac{8.F.L.D_e}{\pi(D_o^4 - D_i^4)} \quad (1)$$

where F (N) denotes the load measured at the fracture point. L is the distance (m) between the supports and D<sub>o</sub> (m) and D<sub>i</sub> (m) represent the outer and inner diameters of the hollow fiber, respectively.

Adsorption tests were conducted to evaluate the DD3R affinity for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using an apparatus consisting essentially of a gas-pressurized cell connected to a pressure transducer to measure the pressure decay. The amount of gas adsorbed on the zeolite was determined using Equation 2:

$$S = \frac{\Delta P.V.M}{R.T.m} \quad (2)$$

where S is the gas adsorbed in the zeolite,  $\Delta P$  (bar) is the gas pressure drop in the pressurized cell, V (cm<sup>3</sup>) is the cell volume, M(g/mol) is the molar mass of the gas, and R is the universal gas constant (cm<sup>3</sup>.bar.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T (K) is the cell temperature, and m (Kg) is the sample mass inside the cell.

### 2.6. Pure gas permeation

Dead-end stainless-steel modules were used for the alumina support and DD3R-alumina hollow fibers. The permeance (p/l) of the alumina support was determined using a gas flow meter gauge, whereas for the DD3R-alumina membrane, the permeance was measured using a pressure transducer by applying Equation 3.

$$\frac{p}{l} = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{V_s}{A.\Delta P} \cdot \frac{T_{CNTP}}{T.P_{CNTP}} \quad (3)$$

where dP/dt represents the permeate pressure variation over time, V<sub>s</sub> is the permeate chamber volume, A is the effective membrane area, T is the operating temperature, and T<sub>CNTP</sub> and P<sub>CNTP</sub> are the temperature and pressure under normal conditions, respectively.

The binary ideal selectivity ( $\alpha_{i,j}$ ), measured through the ratio of the permeance of pure gases i and j, was calculated using Equation 4:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\left(\frac{p}{l}\right)_i}{\left(\frac{p}{l}\right)_j} \quad (4)$$

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Preparation and characterization of alumina hollow fibers

After preparing the precursor fibers and subsequent sintering, the morphology of the alumina hollow fibers, as revealed by scanning electron microscopy, showed that this precursor membrane had a porous morphology (Figure 2), which remained unchanged after sintering, as desired. Additionally, there was a 30% reduction in the diameter of the fibers compared to that of the precursor fibers after sintering. All hollow fibers produced by the phase inversion technique displayed walls with a uniform symmetric sponge-like morphology, as shown in Figure 3b. This is attributed to the fast precipitation rate of the polymer/alumina suspension, which is strongly influenced by viscosity.

Abdulhameed et al.<sup>16</sup> observed a similar membrane morphology using kaolin particles with a range of 2–4  $\mu\text{m}$  so, it is also reasonable to admit that the low-cost larger size alumina selected in the present investigation is at the origin of this morphology. The average size of the alumina particles in Figure 3a is approximately 4  $\mu\text{m}$  and shows a reasonably wide size distribution. In general, the addition of insoluble particles to a polymer solution leads to higher viscosity. However, large particles have a minor effect on suspension viscosity. Several authors<sup>17–19</sup> have correlated membrane morphology with the precipitation rate in phase-inversion membrane fabrication. Faster precipitation favors a sponge-like pore structure because of the fast mass transfer occurring during solvent/non-solvent exchange.

These inorganic membranes exhibited a remarkable flexural strength of  $177.5 \pm 27$  MPa, as confirmed through

a three-point bending test. Gitis and Rothenberg<sup>20</sup> suggest that a particle size of 2  $\mu\text{m}$  represents the upper limit for ensuring a robust membrane. However, owing to the broad particle size distribution, it is likely that smaller particles are accommodated among the larger particles, resulting in enhanced material packing according to the sphere packing theory<sup>21</sup>. It is worth emphasizing that the mechanical strength of the membranes can be attributed to their sponge-like morphology and to the high sintering temperature, both of which promote material densification and contribute to a pore diameter reduction. Analysis of the SEM images also showed that the alumina hollow fibers, meant for the support, had a mean pore diameter of 0.7  $\mu\text{m}$ . The pore distribution analysis confirmed that the hollow alumina fibers had pores consistent with a microfiltration membrane, with a measured a high nitrogen permeance of  $4.6 \times 10^{-3}$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ).

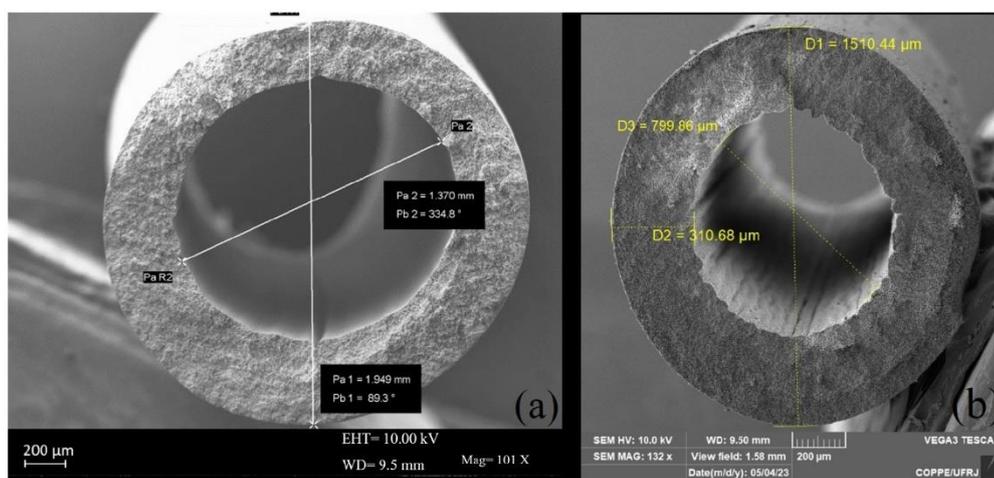


Figure 2. SEM image of the cross-section of: (a) precursor hollow fiber, (b) alumina hollow fiber.

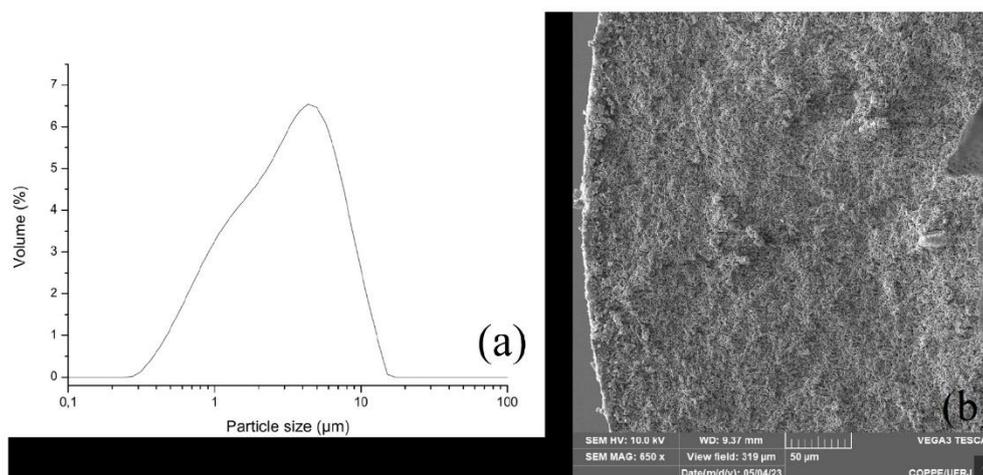


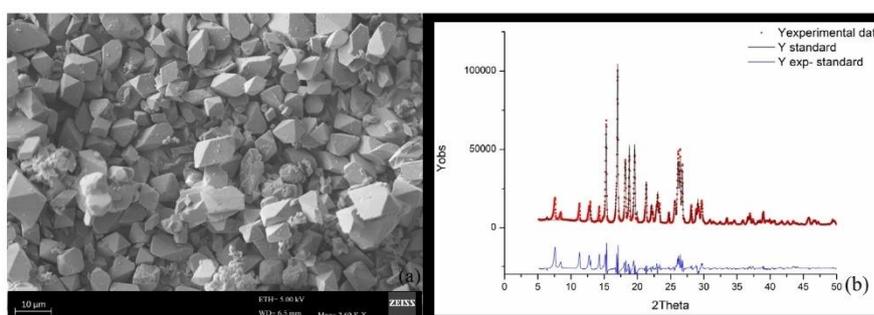
Figure 3. (a) Alumina particle size distribution. (b) SEM of the alumina hollow fiber cross-section.

### 3.2. Synthesis of DD3R zeolite crystals and fabrication of DD3R-alumina hollow fibers

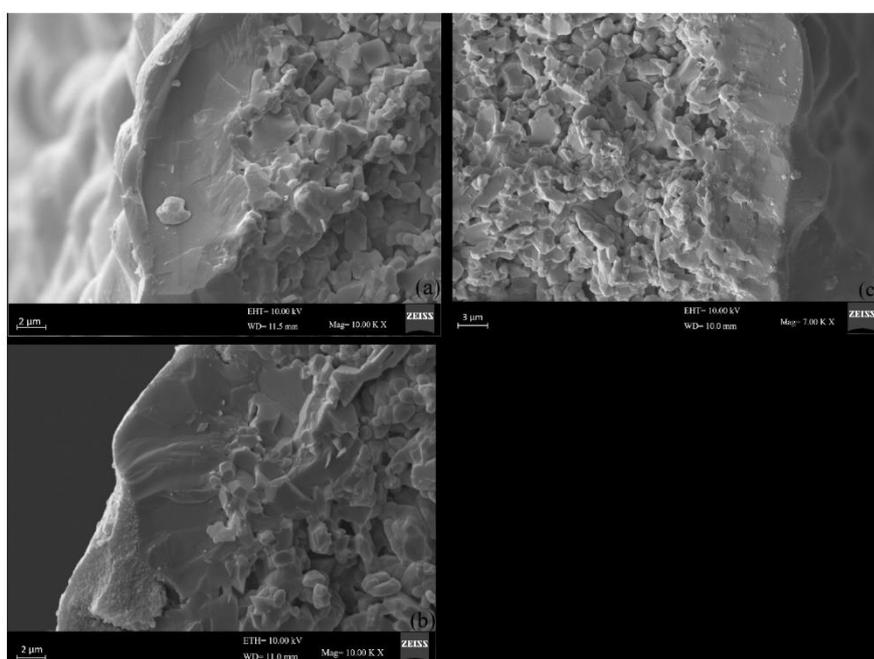
The DD3R zeolite crystals were successfully produced in just 4 days using the methodology of Peng et al.<sup>14</sup>, obtaining large octahedral crystals (Figure 4a). The crystals were analyzed by X-ray diffractometry, and the diffractograms are shown in Figure 4b. A strong correlation was observed between the experimental data for the synthesized zeolite and the DD3R standard pattern. The absence of significant peaks in the line representing the difference between the experimental and standard data indicates the successful production of a predominantly pure DD3R zeolite phase. The gas sorption experiment was conducted with DD3R crystals, resulting in a calculated adsorption coefficient of 28.2 g of

CO<sub>2</sub> per kg of DD3R zeolite, which is 6 times higher than the adsorption coefficient of CH<sub>4</sub>, indicating that the zeolite has a strong preference for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> (see Appendix A).

DD3R crystals were ball-milled for use as seeds, reducing their size to an average diameter of 4.9 μm. Two suspensions were prepared, with seed concentration of 0.5 wt. % and 0.25 wt.%, respectively. The seeds were then implanted in the alumina hollow fiber and transferred to a stainless-steel autoclave containing the synthesis gel to form a DD3R selective layer by hydrothermal synthesis. Successive adjustments in the seeding technique enabled the reduction of the seed layer on the substrate, thereby reducing the final thickness of the selective layer, as shown in the SEM images of the cross-sections of the C1-DD3R, C2-DD3R, and C3-DD3R membranes (Figure 5).



**Figure 4.** (a) SEM image of DD3R zeolite crystals. (b) Diffractogram of DD3R zeolite crystals and comparison with standard DD3R pattern.



**Figure 5.** SEM image of the cross-section of membranes (a) C1-DD3R, (b) C2-DD3R and (c) C3-DD3R.

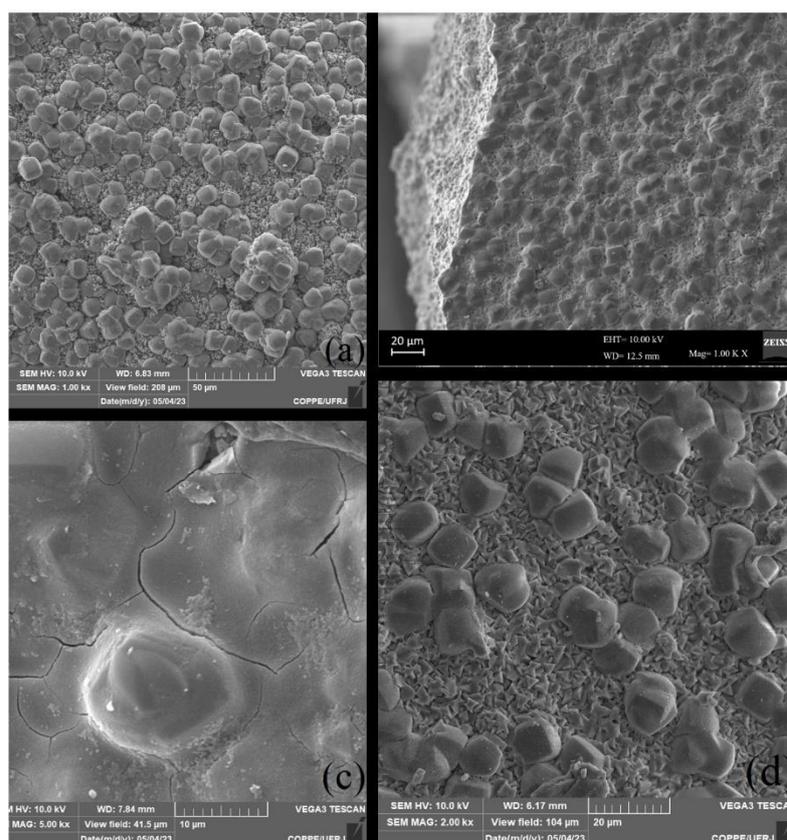
The resulting membranes exhibited non-uniform layers, provoked by the wide particle-size distribution of the seed, creating challenges for the accurate measurement of the thickness of each membrane. The average thickness of the membranes was measured and are presented in Table 2. Notably, a smaller quantity of seeds implanted in the membrane support led to reduced crystal intergrowth in the DD3R selective layer, and consequently, to the formation of a thinner selective layer. Wang et al.<sup>8</sup> also confirmed the proportionality between the seed concentration and zeolite layer thickness.

In addition to controlling the selective layer thickness, controlling the formation of distinct zeolite phases is crucial. However, despite conducting the hydrothermal reaction at a lower temperature, the formation of a competing crystalline phase, the zeolite SGT, was observed on the membrane surface,

as illustrated in Figure 6. The SGT phase is characterized by sphere-like structures with a pore size of approximately 0.3 nm, while DD3R has octahedron-like structures and a pore size of 0.36 nm<sup>8</sup>. Analysis of the surfaces of the C1-DD3R and C2-DD3R membranes revealed that the SGT zeolite appear as clusters, covering a large area of the selective layer. However, as it can be observed in Figure 6d, the C2-DD3R had smaller clusters, indicating less formation of the SGT zeolite. This may be attributed to the reduction of the seed concentration from 0.5%wt to 0.25%. A decrease in the dip-coating time also reduced the intergrowth of the DD3R phase, as shown in Figure 6c for the C3-DD3R membrane. Therefore, it may be concluded that a decrease in the seed amount implanted on the membrane support leads to a relatively limited intergrowth of the DD3R zeolite layer, which may result in the appearance of defects.

**Table 2.** Synthesis condition and average thickness for DD3R selective layers.

Batch	Seed concentration (%)	Dip coating time (s)	DD3R layer thickness ( $\mu\text{m}$ )
C1-DD3R	0.50	30	9.2
C2-DD3R	0.25	30	8.1
C3-DD3R	0.25	15	6.4



**Figure 6.** SEM image of membranes surface (a) C1-DD3R, (b) C2-DD3R, (c) C3-DD3R, and (d) High magnification of C2-DD3R.

During the detemplation stage, it was noticed that 8 days were necessary to remove ADA from the pores of the C1-DD3R membranes, while for C2-DD3R, it took 5 days for the activation process. These longer oxidation times were required because of the thickness of the membranes, as described by Xu et al.<sup>22</sup>, who demonstrated that the degradation time is proportional to the membrane thickness. Therefore, owing to its lower membrane thickness, C2-DD3R had a faster activation stage than C1-DD3R. In addition, C2-DD3R also has a lower formation of SGT zeolite on its surface, resulting in a higher free surface area and, consequently, better contact with the ozone stream.

### 3.3. Gas permeation

Table 3 presents the performance of the membranes produced from the C1-DD3R and C2-DD3R batches. A significant variation was observed between the membrane permeances of both batches. This variation is likely attributable to differences in the DD3R zeolite layer thickness and the amount of SGT zeolite on the selective layer, confirming the challenges in replicating the membrane preparation process, as reported in the literature. C1-DD3R presented higher selectivity than C2-DD3R, which was attributed to the larger intergrowth of DD3R crystals, resulting in membranes with fewer defects. However, this condition favors membranes with a lower permeance. On the other hand, reducing the number of seeds implanted in the support, as in C2-DD3R synthesis, diminishes the crystal intergrowth and may lead to defect formation and a significant decrease in selectivity.

As shown in Table 3, the C2-DD3R membranes exhibited significant fluctuations in selectivity, which may have resulted from intercrystalline defects.

It should also be mentioned that a higher amount of SGT zeolite over the selective layer also provokes a reduction in permeance, which can also explain the lower permeance of batch C1-DD3R compared to batch C2-DD3R. The SGT zeolite has a pore diameter of 0.30 nm, which is smaller than the kinetic diameters of CO<sub>2</sub> (0.33 nm) and CH<sub>4</sub> (0.38 nm). Therefore, this zeolite is mostly impermeable to these gases

Membranes C2-DD3R-1 and C2-DD3R-3 were selected for gas permeation under different pressure conditions to evaluate the quality of the produced selective layers. It is known that DD3R zeolite has a high affinity for CO<sub>2</sub>, as confirmed by adsorption tests, which contributes to the high selectivity of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>, particularly at low pressures. Preferential CO<sub>2</sub> adsorption favors its transport, even through minor intercrystalline defects, thereby increasing the membrane selectivity. However, an increase in feed pressure significantly reduces membrane selectivity because of the higher contribution of non-selective permeation through defects and also to the reduction of CO<sub>2</sub> permeance due to the saturation of the DD3R zeolite active sites. This phenomenon is evident in the gas permeation test with C2-DD3R-1, as shown in Figure 7a, where the presence of a more significant number of defects in this membrane leads to a drastic drop in selectivity, decreasing from 44 to 27 as the pressure increases from 1 to 2 bar.

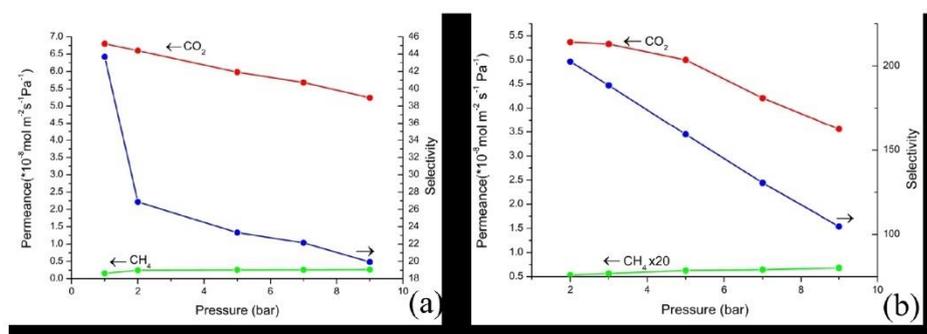


Figure 7. Effect of feed pressure on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation in DD3R/Alumina hollow fiber membranes (a) C2-DD3R-1, and (b) C2-DD3R-3.

Table 3. Separation performance\* of DD3R-alumina hollow fiber.

Membrane	Permeance CO <sub>2</sub> x10 <sup>10</sup> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Selectivity CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
C1-DD3R-1	134	277
C1-DD3R-2	74	150
C1-DD3R-3	7	208
C2-DD3R-1	660	27
C2-DD3R-2	807	33
C2-DD3R-3	536	203
C2-DD3R-4	114	294
C2-DD3R-5	315	84

\*Permeation conditions: 23°C; pressure difference: 1 bar (C1-DD3R permeation) and 2 bar (C2-DD3R permeation).

**Table 4.** Performance comparison of DD3R zeolite composite membranes.

Membrane support	Pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	Pressure (bar)	CO <sub>2</sub> Permeance $\times 10^8$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Selectivity (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Ref.
Tubular <sup>2</sup>	0.6	5	7	220 (50/50)	<sup>5</sup>
Tubular <sup>1</sup>	0.2	2	42	340 (ideal)	<sup>3</sup>
Four-channel HF <sup>2</sup>	0.5	5	3	190(50/50)	<sup>4</sup>
Tubular <sup>1</sup>	0.2	1,4	47	190 (50/50)	<sup>8</sup>
Flat Sheet <sup>1</sup>	-	1	31	536 (50/50)	<sup>23</sup>
Tubular <sup>1</sup>	0.2	3	6.2	400 (50/50)	<sup>15</sup>
HF <sup>2</sup>	0.7	2	5	203 (ideal)	This work
HF <sup>2</sup>	0.7	9	4	105 (ideal)	This work

<sup>1</sup>Asymmetric membrane. <sup>2</sup>Symmetric membrane. HF – Hollow fiber.

Analysis of the gas permeation exhibited in Figure 7b for C2-DD3R-3 also shows a reduction in CO<sub>2</sub> permeance with pressure, due to the saturation of the DD3R zeolite. Nevertheless, the CH<sub>4</sub> permeance remained very low when the operating pressure was increased, confirming that the selective layer was probably quite defect-free. Even at a higher pressure of 9 bar, the membrane maintained high performance, achieving a selectivity of 105 and a permeance of 106 GPU.

### 3.4. Comparison with other DD3R membranes

To better evaluate the performance of the DD3R-Alumina membranes prepared in this study, Table 4 lists the results for similar membranes selected from reliable data reported in the literature. One should be aware of any operating pressure effect, as well as of the membrane configuration and nature of the precursor support, as they may compromise direct comparisons. However, the collected data are an indication of the progress achieved in this work, as the C2-DD3R-3 Alumina hollow fiber membrane showed notable selectivity, even at higher feed pressures. Composite membranes prepared using asymmetric (multilayered) supports exhibited a higher permeance than those fabricated with symmetric supports. It is also worth observing that most of the membranes shown in Table 4 were prepared using commercial porous support. In contrast, in this study, high-quality DD3R-alumina hollow fiber membranes were obtained by a simple and scalable method, allowing therefore the manufacture of permeation modules with high packing density, that is to say, substantial surface areas, compensating therefore, by large, their relatively lower permeance in comparison with other candidates of Table 4.

## 4. Conclusions

It is possible to prepare CO<sub>2</sub> selective composite low-cost DD3R-alumina hollow fiber membranes in two steps: microporous support fabrication, followed by the deposition of a zeolite layer over the external surface of the fiber. This structure was confirmed using SEM. Commercial alumina micrometric powder (in the range of 4  $\mu\text{m}$ ) proved to be an excellent raw material for manufacturing microporous hollow fiber supports by a phase inversion wet extrusion technique. The extrusion of a polymer/alumina suspension, followed by thermal sintering, led to the formation of hollow fibers with a homogeneous and uniform sponge-like morphology.

These supports exhibited a high permeance of  $4.6 \times 10^{-5}$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) with a noteworthy flexural strength of  $177.5 \pm 27$  MPa. The thickness of the DD3R selective layer was adjusted by the number of seeds implanted in the support, which was controlled by the seed concentration of the implant suspension. In addition to the membrane thickness, the number of seeds implanted over the support also contributes to the formation of an additional phase, (SGT zeolite) on the membrane surface, a phenomenon to avoid as it will affect the effectiveness of the membrane. A high-performance membrane was obtained with a selectivity of 203 and CO<sub>2</sub> permeance of  $5.4 \times 10^{-8}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> at a pressure of 2 bar. These results clearly indicate the potential of DD3R-alumina hollow fibers as candidates for the manufacture of permeation modules with a high packing density for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

## 5. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

## 6. References

- Martin-Gil V, Ahmad MZ, Castro-Muñoz R, Fila V. Economic framework of membrane technologies for natural gas applications. *Separ Purif Rev.* 2019;48(4):298-324. <http://dx.doi.org/10.1080/015422119.2018.1532911>.
- Hsieh HP. *Inorganic membranes for separation and reaction.* Amsterdam: Elsevier; 1996.
- Himeno S, Tomita T, Suzuki K, Nakayama K, Yajima K, Yoshida S. Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixtures. *Ind Eng Chem Res.* 2007;46(21):6989-97.
- Wang L, Zhang C, Gao X, Peng L, Jiang J, Gu X. Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature. *J Membr Sci.* 2017;539:152-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.004>.
- Tomita T, Nakayama K, Sakai H. Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004;68(1-3):71-5.
- Güçüyener C, Van Den Bergh J, Joaristi AM, Magusin PCMM, Hensen EJM, Gascon J, et al. Facile synthesis of the DD3R zeolite: performance in the adsorptive separation of buta-1,3-diene and but-2-ene isomers. *J Mater Chem.* 2011;21(45):18386-97.
- Vo PNX, Phan PD, Ngo PT, Le-Phuc N, Tran TV, Luong TN, et al. Memory effect in DDR zeolite powder and membrane synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;279:142-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.031>.

8. Wang M, Bai L, Li M, Gao L, Wang M, Rao P, et al. Ultrafast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by microwave heating. *J Membr Sci.* 2019;572:567-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.049>.
9. Rani SLS, Kumar RV. Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment: a mini-review. *Case Stud Chem Environ Eng.* 2021;4:100149.
10. Wang X, Jiang J, Liu D, Xue Y, Zhang C, Gu X. Evaluation of hollow fiber T-type zeolite membrane modules for ethanol dehydration. *Chin J Chem Eng.* 2017;25(5):581-6.
11. Caro J, Noack M. Zeolite membranes - status and prospective. In: Ernst S, editor. *Advances in nanoporous materials.* Vol. 1. Amsterdam: Elsevier; 2010. p. 1-96.
12. Xu X, Yang W, Liu J, Lin L, Stroh N, Brunner H. Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber. *J Membr Sci.* 2004;229(1-2):81-5.
13. Shu X, Wang X, Kong Q, Gu X, Xu N. High-flux MFI zeolite membrane supported on ysz hollow fiber for separation of ethanol/water. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(37):12073-80.
14. Peng A, Lu X, Ma R, Fu Y, Wang S, Zhu W. Comparative study on different strategies for synthesizing all-silica DD3R zeolite crystals with a uniform morphology and size. *RSC Adv.* 2020;10(46):27523-30.
15. Hayakawa E, Himeno S. Synthesis of a DDR-type zeolite membrane by using dilute solutions of various alkali metal salts. *Separ Purif Tech.* 2019;218:89-96.
16. Abdulhameed MA, Othman MHD, Ismail AF, Matsuura T, Harun Z, Rahman MA, et al. Preparation and characterisation of inexpensive porous kaolin hollow fibre as ceramic membrane supports for gas separation application. *J Aust Ceram Soc.* 2017;53(2):645-55.
17. Abdullah N, Rahman MA, Othman MHD, Ismail AF, Jaafar J, Aziz AA. Preparation and characterization of self-cleaning alumina hollow fiber membrane using the phase inversion and sintering technique. *Ceram Int.* 2016;42(10):12312-22.
18. Kingsbury BFK, Li K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. *J Membr Sci.* 2009;328(1-2):134-40.
19. Machado PST, Habert AC, Borges CP. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes. *J Membr Sci.* 1999;155(2):171-83.
20. Gitis V, Rothenberg G. *Ceramic membranes.* Weinheim: Wiley-VCH; 2016.
21. Rahaman MN. Ceramic processing and sintering. In: Rahaman MN. *Powder consolidation and forming of ceramic.* 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2003. p. 330-44.
22. Xu N, Liu Z, Zhang Y, Qiu H, Kong L, Tang X, et al. Fast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by co-template strategy. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020;298:110091.
23. Nguyen NM, Le QT, Nguyen DPH, Nguyen TN, Le TT, Pham TCT. Facile synthesis of seed crystals and gelless growth of pure silica DDR zeolite membrane on low cost silica support for high performance in CO<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci.* 2021;624:119110.

**Supplementary Material**

The following online material is available for this article:

**Appendix A** - CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sorption test.

## Apêndice B

### Dados do teste de flexão em 3 pontos

**Tabela B1-** Dados dos testes de flexão em 3 pontos

F(N)	DE(m)	DI(m)	L(m)
27,21605	0,0015	0,0004	0,0100
23,46932	0,0015	0,0004	0,0100
24,84316	0,0015	0,0004	0,0100
27,07946	0,0015	0,0004	0,0100
24,07326	0,0015	0,0004	0,0100
22,99519	0,0015	0,0004	0,0100
22,3156	0,0015	0,0004	0,0100
16,58543	0,0015	0,0004	0,0100
16,86765	0,0015	0,0004	0,0100
21,01514	0,0015	0,0004	0,0100
17,12842	0,0015	0,0004	0,0100
19,26538	0,0015	0,0004	0,0100
23,09227	0,0015	0,0004	0,0100
24,09245	0,0015	0,0004	0,0100
21,49604	0,0015	0,0004	0,0100