

THAÍS TONELLI MARANGONI

**Síntese e caracterização de membranas fibra oca de matriz mista e dupla camada
(zeólita/caulim) para separação de CO₂ e CH₄**

SÃO PAULO

2024

THAÍS TONELLI MARANGONI

**Síntese e caracterização de membranas fibra oca de matriz mista e dupla camada
(zeólita/caulim) para separação de CO₂ e CH₄**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção de Título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Hidráulica

Orientador: Prof. Livre Docente José
Carlos Mierzwa

SÃO PAULO

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de março de 2024

Assinatura do orientador:

JOSE CARLOS
MIERZWA:04943059830

Assinado de forma digital por: JOSE
CARLOS MIERZWA:04943059830
Dados: 2024.03.25 17:17:00 -0300

Catlogação-na-publicação

Marangoni, Thaís Tonelli

Síntese e caracterização de membranas fibra oca de matriz mista e dupla camada (zeólita/caulim) para separação de CO₂ e CH₄ / T. T. Marangoni -- versão corr. -- São Paulo, 2024.

157 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Separação CO₂/CH₄ 2.Purificação de gás 3.. Membranas de matriz mista fibra oca 4.Membranas zeolita/caulim 5.Co-extrusão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

*Aos meus amores Matheus e Pedro,
aos meus pais Valéria e Cezar, ao
meu irmão Cauê.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Carlos Mierzwa, que confiou no meu trabalho e sempre me fez manter a calma nos momentos em que tudo parecia perdido.

Ao meu eterno amigo Jefferson Nascimento de Oliveira, que me propiciou estar aqui neste momento.

Ao meu grande amor, Matheus, que estava sempre disposto a me ouvir quando as coisas davam errado e comemorava comigo todos os pequenos progressos. Ao nosso filho Pedro, que sempre abria um sorriso quando a mamãe voltava para casa e me fazia seguir em frente.

Aos meus pais Valéria e Cezar e ao meu irmão Cauê que estiveram ao meu lado em todos os momentos. Em especial após o nascimento do Pedro, que cuidaram do meu pequeno para que eu pudesse concluir o meu doutorado.

Aos meus sogros Regina e José Roberto que cuidaram com tanto amor e carinho do Pedro para que eu pudesse concluir o doutorado.

Aos amigos que estavam no dia a dia comigo no CIRRA e me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa: Gracyelly, Luana, Maurício, Izabela, Karen, Jonathan e Bruno.

Ao Gabo (Gabriel Gonzalo Machado) que me ajudou no entendimento de materiais cerâmicos e na interpretação dos resultados.

Ao Rodrigo e Priscila do IPEN que me ajudaram em muitas análises.

*“não eram falhas, eram descobertas
de fazer uma lâmpada de mil maneiras
diferentes”*

Thomas Edison

RESUMO

MARANGONI, T.T. **Síntese e caracterização de membranas fibra oca de matriz mista e dupla camada (zeólita/caulim) para separação de CO₂ e CH₄**. 2023. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental. 2023.

A exploração do pré sal na costa brasileira aumentará a produção de petróleo e gás natural. O gás natural é composto, principalmente, por gás metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂), sendo que o último reduz o poder calorífico da mistura, limitando a sua aplicação nas atividades industriais e processos de combustão. O uso de membranas para separação de gases é uma tecnologia que vem despertando interesse industrial e científico devido à sua eficiência e menor consumo de energia comparado a outras tecnologias atualmente empregadas. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de membranas de matriz mista e dupla camada, zeólita/caulim, por extrusão simultânea, na configuração de fibras ocas para a separação de CO₂ e CH₄. A fabricação envolveu a produção de suspensões de zeólita e caulim, em soluções poliméricas (Polietersulfona (PES)/N-metil-2-pirrolidona(NMP)/Aditivo) para conformação das fibras ocas pelos processos de extrusão dupla simultânea e inversão de fases por imersão. Primeiramente, foram fabricadas membranas suporte de caulim a fim de verificar a melhor composição da dispersão (porcentagem PES, NMP, partículas cerâmicas e aditivo), vazão da solução interna e a resistência mecânica do suporte. A vazão da solução interna em que o lúmen da membrana ficou mais regular foi de 25 mL/min e a maior resistência mecânica foi para o suporte com 45% de caulim. Foram produzidas membranas de dupla camada com concentrações de zeólita na camada ativa de 10, 20 e 30%. As membranas foram submetidas à avaliação da sua estrutura interna (MEV), área superficial e porosidade (fiossorção), resistência mecânica (ensaio de tração), e desempenho com teste de permeabilidade. As membranas apresentaram seletividade de 1,75, 2,35 e 1,86 e permeância (GPU) de 65,74, 42,94 e 28,50 respectivamente. Foi feita uma tentativa de otimização da seletividade da membrana com 20% de zeólita, utilizando NMP no banho de coagulação na concentração de 10 e 20%, porém não houve melhora. Portanto, foi possível fabricar membranas de dupla camada e extrusão simultânea utilizando caulim e zeólita, sem que ocorresse delaminação das camadas. Novos estudos são necessários para melhorar a seletividade da membrana para que ela consiga ultrapassar a barreira indicada por Robeson (2008) na literatura.

Palavras-Chaves: Separação CO₂/CH₄. Purificação de gás. Membranas de matriz mista fibra oca. Membranas zeólita/caulim. Co-extrusão.

ABSTRACT

MARANGONI, T.T. **Synthesis and characterization of hollow fiber membranes with mixed matrix and double layer (zeolite/kaolin) for separation of CO₂ and CH₄**. 2023. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental. 2023.

Pre-salt exploration off the Brazilian coast will increase oil and natural gas production. Natural gas is mainly composed of methane gas (CH₄) and carbon dioxide (CO₂), the latter of which reduces the calorific value of the mixture, limiting its application for industrial activities and combustion processes. The use of membranes for gas separation is a technology that has been attracting industrial and scientific interest due to its efficiency and lower energy consumption compared to other technologies currently used. The objective of this work was the development of dual layer mixed matrix membranes, zeolite/kaolin, by simultaneous extrusion, in the configuration of hollow fibers for CO₂ and CH₄ separation. The manufacture involved the production of zeolite and kaolin suspensions, in polymeric solutions (Polyethersulfone (PES)/N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)/Additive) for casting hollow fibers by simultaneous double extrusion processes and phase inversion by immersion. First, kaolin support membranes were manufactured in order to verify the best dispersion composition (PES, NMP percentage, ceramic particles and additive), internal solution flow rate and support mechanical resistance. The flow of the internal solution in which the membrane lumen was more regular was 25 mL/min and the highest mechanical resistance was for the support with 45% kaolin. Double layer membranes were cast with zeolite active layer concentrations of 10, 20 and 30%. The membranes were evaluated through the analysis of its internal structure (SEM images), surface area and porosity (physiosorption), mechanical resistance (tensile test), and performance with permeability test. The membranes showed selectivities of 1.75, 2.35 and 1.86 and permeance (GPU) of 65.74, 42.94 and 28.50 respectively. An attempt was made to optimize the selectivity of the membrane with 20% zeolite, using NMP in the coagulation bath at a concentration of 10 and 20%, but there was no improvement. Therefore, it was possible to manufacture double layer membranes and simultaneous extrusion using kaolin and zeolite, without delamination of the layers. New studies are needed to improve the selectivity of the membrane so that it overcomes the barrier indicated by Robeson (2008) in the literature.

Keywords: CO₂/CH₄ separation. Gas purification. Hollowfiber mixed matrix membranes. Zeolite / kaolin membranes. Co-extrusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Projeções de consumo de energia por combustível.....	25
Figura 2 - Esquema para escolha de tecnologia para separação de CO ₂ do gás natural	28
Figura 3 - Representação gráfica da morfologia das membranas.....	33
Figura 4 - Diagrama esquemático de um <i>spinneret</i> com três orifícios concêntricos..	37
Figura 5 - Comparação de materiais para construção de membranas.....	46
Figura 6 - Limite superior de permeabilidade e seletividade descrito por Roberson 2008	47
Figura 7 – Unidade básica Primária (UBP) da formação da estrutura zeolítica	48
Figura 8 - Fluxograma de fabricação de membranas de fibra oca	52
Figura 9 - Esquema a ser utilizado na fabricação das membranas.....	53
Figura 10 - Miscibilidade do solvente com o não solvente e a formação das estruturas nas membranas.....	54
Figura 11 – Exemplo de estrutura tipo dedo formado na parte interna e parte interna mais externa.....	56
Figura 12 - Fluxograma do método de síntese e caracterização das membranas	68
Figura 13- Bico da extrusora	73
Figura 14 - Detalhamento do bico da extrusora	73
Figura 15 - Seringa de aço inox utilizada para a extrusão das membranas.....	74
Figura 16 - Bomba seringa desenvolvida pela equipe do CIRRA.....	74
Figura 17 - Bomba utilizada para o fluido interno	75
Figura 18 - Rotômetro utilizado para aferir a vazão de água interna.....	75
Figura 19 - Bomba Seringa Comercial utilizada para extrusão da camada ativa	75
Figura 20 - Tanque para banho de coagulação.....	76
Figura 21 - Módulo de fibra oca a ser utilizado.....	82
Figura 22 - Detalhes do módulo de membrana	83
Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas da Zeólita 4A.....	86
Figura 24 –Difratograma da zeólita utilizada	87
Figura 25 - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita sem aditivo	89
Figura 26 - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita com 0,5% de aditivo ...	90
Figura 27 - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita com 1,0% de aditivo ...	91
Figura 28 - Comportamento da viscosidade das dispersões de zeólita em relação a rotação do viscosímetro na dispersão com 1,5% de aditivo	92
Figura 29 - Viscosidade da dispersão com 2,0% de aditivo para as diversas rotações	93
Figura 30 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 30%	93
Figura 31 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 35%	94
Figura 32 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 40%	94

Figura 33 - Comportamento dos valores das viscosidades reais das dispersões de zeólita estudadas	95
Figura 34 - Viscosidade das soluções de Caulim preparadas e utilizadas no estudo da camada suporte.....	97
Figura 35 - Viscosidade da dispersão de caulim em uma rotação de 20 rpm	98
Figura 36 - Viscosidade das dispersões zeólitas.....	99
Figura 37 - Viscosidade da dispersão de zeólita na rotação de 20 rpm	99
Figura 38 - Variação do diâmetro externo, diâmetro interno e espessura das membranas com diferentes concentrações e vazões de fluido interno	101
Figura 39 – Porosidade aparente do suporte de caulim	106
Figura 40 - Isotermas de Adsorção e dessorção dos suportes das membranas.....	110
Figura 41 - Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes.....	111
Figura 42 - Imagem da seção transversal das membranas cerâmicas no microscópio óptico.....	113
Figura 43 - Tensão de ruptura para as diferentes vazões internas e diferentes concentrações	114
Figura 44 - Tensão de ruptura dos suportes produzidos com 25 mL/min de vazão interna	118
Figura 45 - Diâmetros e espessura das membranas de dupla camada	120
Figura 46 - Processo de migração das partículas inorgânicas durante a inversão de fase	121
Figura 47 - Isoterma de adsorção da membrana de dupla camada	122
Figura 48 - Distribuição de poros das membranas.....	124
Figura 49 - Tensão de ruptura das membranas de dupla camada.....	126
Figura 50 - Seção transversal do suporte da membrana (zeólita 0%).....	127
Figura 51 - Parede do suporte de membranas (zeólita 0%).....	128
Figura 52 - Seção transversal da membrana com 10% de zeólita na camada externa	128
Figura 53 - Zoom da Figura 51 para melhor visualização das camadas da membrana	129
Figura 54 - Parede do suporte da membrana com 10% de zeólita na camada externa	130
Figura 55 - Seção transversal da membrana com 20% de zeólita na camada externa	130
Figura 56 - Parede do suporte da membrana com 20% de zeólita na camada externa	130
Figura 57 - Seção transversal da membrana com 30% de zeólita na camada externa	131
Figura 58 - Parede do suporte da membrana com 30% de zeólita na camada externa	132
Figura 59 - Comparativo da seletividade e permeabilidade das membranas produzidas.....	133
Figura 60 - Membranas produzidas comparadas com as curvas de Robeson (2008)	134

Figura 61 - Seção transversal da membrana produzida com 10% de NMP no banho de coagulação	143
Figura 62 - Parede da membrana produzida com 10% de NMP no banho de coagulação	143
Figura 63 - Seção transversal da membrana produzida com 20% de NMP no banho de coagulação	144
Figura 64 - Parede da membrana produzida com 20% de NMP no banho de coagulação	144
Figura 65 – Membranas produzidas e sua posição em relação a curva definida por Robeson (2008).....	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Previsão do crescimento de consumo de energia.....	24
Tabela 2 - Previsão do consumo de energia por fonte.....	25
Tabela 3 - Composição do gás natural.....	26
Tabela 4 – Tabelas de especificação do Gás Natural estabelecida pela resolução ANP Nº16, de 17.06.2008	27
Tabela 5 – Comparativo das Propriedades das Membranas poliméricas, inorgânicas e de matriz mista	31
Tabela 6 - Densidade de empacotamento de cada configuração de módulo de membrana	31
Tabela 7 –Tipos de membranas e sua aplicação	34
Tabela 8 – Levantamento de trabalhos de membrana de fibra oca de dupla camada	39
Tabela 9 - Membranas oferecidas industrialmente para a separação de CO ₂ do CH ₄	41
Tabela 10 - Membranas cerâmicas comerciais	42
Tabela 11 – Diâmetro de poro em relação ao número de átomos que formam o tetraedro.....	49
Tabela 12 - Tipos de zeólitas e suas características (forma catiônica, diâmetro de poro e relação sílica alumínio).....	49
Tabela 13 – Composição química em porcentagem de peso de Caulins utilizados em diferentes trabalhos.....	51
Tabela 14 – Materiais utilizados na síntese das membranas	66
Tabela 15 - Composição química do caulim utilizado	67
Tabela 16 - Dispersões de Zeólita preparadas.....	70
Tabela 17 - Dispersões de caulim preparadas	71
Tabela 18 – Composição das dispersões de zeólitas utilizadas na fabricação das membranas de dupla camada	71
Tabela 19 – Resumo das variáveis do processo.....	77
Tabela 20 - Área de separação efetiva dos módulos das membranas com diferentes concentrações e densidade de empacotamento	82
Tabela 21 – Composição química da Zeólita obtida pelo DRX	87
Tabela 22 -- Viscosidade das dispersões de zeólita sem aditivo	90
Tabela 23 - Viscosidade das dispersões de zeólita com 0,5% de Aditivo	90
Tabela 24 – Viscosidade real das dispersões de zeólita com 1,0% de aditivo.....	91
Tabela 25 - Viscosidade real das dispersões de zeólita com 1,5% de aditivo.....	92
Tabela 26 - Viscosidade real das dispersões de zeólita com 2,0% de aditivo.....	92
Tabela 27 - - Viscosidade real da dispersão de Caulim	97
Tabela 28 – Viscosidade real da dispersão de Zeólita	99
Tabela 29 - Diâmetros e espessuras dos suportes de caulim nas diferentes concentrações e vazões internas.....	102
Tabela 30 - Resultado do ANOVA para diferentes concentrações de Caulim	103
Tabela 31 - Resultado do ANOVA para diferentes vazões internas	103

Tabela 32 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para diâmetro externo das membranas e mesma concentração de caulim	104
Tabela 33 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para espessura da membrana e mesma concentração de caulim	104
Tabela 34 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para diâmetro externo da membrana e mesma vazão interna de fluido interno	105
Tabela 35 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para espessura da membrana e mesma vazão interna de fluido interno	105
Tabela 36 - ANOVA da porosidade em relação a concentração de caulim e vazão de fluido interno.....	109
Tabela 37 – Porosidade aparente dos suportes das membranas	109
Tabela 38 - Área Superficial, volume total de poros e distribuição dos poros	110
Tabela 39 - ANOVA da tensão de ruptura em relação a concentração de caulim e vazão interna de fluido interno	114
Tabela 40 - ANOVA par a par para diferentes concentrações de Caulim	115
Tabela 41 - ANOVA par a par para diferentes vazões de fluido interno	115
Tabela 42 – Tensão de ruptura média e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas	116
Tabela 43 - Módulo de Young médio e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas	116
Tabela 44 – Deformação média e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas	117
Tabela 45 - Diâmetro externo, espessura e diâmetro das membranas de dupla camada	119
Tabela 46 - Porosidade Aparente das membranas de dupla camada.....	120
Tabela 47 - Área superficial por BET e Volume total de poros na dessorção por BJH	123
Tabela 48 - Resistência Mecânica das membranas de dupla camada	125
Tabela 49 - Permeabilidade e seletividade real das membranas	133
Tabela 50 - Comparativo de permeancia e seletividade das membranas da literatura	136
Tabela 51 - Diâmetro e espessura das membranas com 20% e concentrações diferentes de NMP no banho.....	141
Tabela 52 - Porosidade aparente das membranas com 20% de Zeólita.....	141
Tabela 53 - Tensão de Ruptura e módulo de Young das membranas com 20% de Zeólita e diferentes concentrações de NMP no banho de coagulação.....	142
Tabela 54 – Permeancia, permeabilidade e seletividade real das membranas com 20% de zeólita na camada externa e diferentes concentrações de NMP no banho de coagulação	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	área da seção transversal da membrana
AD	ácido adípico
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Al	Alumínio
Al ⁺³	ion de aluminio
Al ₂ O ₃	Alumina
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	caulim
Btu	unidade térmica britânica
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
CA	Acetato de cellulose
Ca	calcio
CaO	óxido de calcio
CH ₄	Metano
CIRRA	Centro Internacional de Referencia em Reúso de Água
CMS	Peneira Molecular de Carbono
CO ₂	Gás Carbônico
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DLHF	Fibra Oca de Camada Dupla
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EIA	Energy Information Administration
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro
GPU	Unidade de permeância de gás
HFM	membrana de fibra oca
H ₂ S	Gás Sulfídrico
IPEN	Instituto de Pesquisas Nucleares
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K	Potássio
K ⁺	íon de potássio
K ₂ O	óxido de potássio

LOI	perda por ignição
máx	máximo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	mínimo
MF	micro-filtração
Mg ²⁺	Íon de Magnésio
MgO	óxido de magnésio
MMM	Membrana de Matriz Mista
N ₂	Nitrogênio
Na ⁺	Íon de Sódio
Na ₂ O	óxido de sódio
NiO	óxido de níquel
NF	nano filtração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
O ₂	Oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Poliamidas
PC	Polycarbonato
PAN	Poliacrilonitrila
PDMS	Dimetil polissiloxano
PEI	Polieterimida
PES	Polietersulfona
PI	Poliimidas
Plm	precipitação por imersão
PSF	Polisulfona
PTFE	Tetrafluoretileno
PU	poliuretano
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	polivinilpirrolidona
rpm	rotações por minuto
SACROC	Scurry Area Canyon Reef Operators
SG	separação de gases
Si	Silício
Si ⁺⁴	ion de sílica

SiO ₂	Sílica
SLHF	Fibra Oca de Camada Única
TCA	Triacetato
THF	Tetraidrofurano
TiO ₂	Dióxido de titânio
UBP	Unidade Básica Primária
UF	Ultra Filtração
UOP	Produtos Petrolíferos Universais
USP	Universidade de São Paulo
ws	porcentagem em relação a solução polimérica
wt	porcentagem em relação ao peso total da dispersão
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
ZSM	Zeolite Socony Mobil

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
K	Kelvin
α_{CO_2/CH_4}	seletividade real
ΔL	máxima deformação
% mol.	Porcentagem molecular
μg	Micrograma
μm	Micrometro
μmHg	micrometro de mercúrio
ρ	densidade específica
Å	Ångström
A_{CS}	seção transversal molecular da molécula de adsorbato
bar	unidade de pressão
barrer	unidade de permeabilidade
cm	centímetro
$cm^3/cm^2.s.cmHg$	unidade de permeância
cm^3	centímetro cúbico
cmHg	centímetro de mercúrio
cm^3/min	centímetro cúbicos por minuto
cm^3/g	centímetro cúbico por grama
$cm^3.cm/cm^2.s.cmHg$	unidade de permeabilidade
C	constante de BET
D	diâmetro externo da membrana
d	diâmetro interno da membrana
F	força de ruptura
f	fator da ANOVA
g	grama
kJ	Quilojoule
kN	quilonewton
kWh	Quilowatt hora
L	comprimento da membrana
L_0	comprimento inicial da fibra
M	massa molecular do gás

m^2	metro quadrado
m^3	Metro cúbico
mbar	milibrar
m^2/g	metro quadrado por grama
mg	Miligrama
mL/min	mililitros por minuto
MMm^3	Milhões de metros cúbicos
$MMscfd$	milhão de pés cúbicos padrão por dia
mm	milímetro
mm^2	milímetro quadrado
mol	Unidade de quantidade de substância
$mol\ m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$	unidade de permeância
mPa.s	Milipascal vezes segundo
MPa	Mega pascal
N	número de Avogadro
n	número de membranas no módulo
P	pressão
p/p_0	pressão relativa
Pa	Pascal
p_f	pressão na alimentação
p_p	pressão no permeado
Psi	libra-força por polegada quadrada
Q_p	Vazão de Permeado
R	constante dos gases ideais
S -	superfície específica do sólido
Scf	pés cúbicos padrão
S_t	área total de superfície
US\$	dólares americanos
V	volume
v	volume de gás adsorvido
X	fração molar do gás na alimentação
W	massa do gás adsorvido na pressão relativa $\frac{p_0}{P}$

W_a	massa da amostra
W_m	massa do adsorbato que constitui a primeira camada
Y	fração molar do gases no permeado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1	Gás Natural	24
3.2	Tecnologias para separação de gases	28
3.2	Classificação das membranas.....	30
3.3	Estruturas Morfológicas das Membranas	34
3.4	Membranas de Fibra Oca e Dupla Camada.....	35
3.5	Contexto Histórico	38
3.6	Seletividade e Permeabilidade	43
3.7	Seleção de Materiais para Síntese de Membranas	44
3.7.1	Membranas de Zeólita	47
3.7.2	Suporte de Caulim.....	50
3.8	Síntese de Membranas.....	51
3.8.1	Efeito das Variáveis no Processo de Precipitação por Imersão	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1	Materiais.....	66
4.2	Métodos	67
4.2.1	Preparo da dispersão.....	68
4.2.2	Síntese das membranas.....	72
4.2.3	Caracterização das membranas	77
	Diâmetro e espessura.....	78
	Porosidade Aparente	78
	Área Superficial específica, Volume total de Poros e Distribuição de Poros.....	79
	Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
	Resistência Mecânica	80
4.2.4	Avaliação de desempenho.....	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
5.1	Caracterização da zeólita.....	86
5.2	Caracterização das dispersões	88
5.3	Suporte de Caulim.....	100
5.4	Membranas de dupla camada.....	118

5.5	Otimização das membranas de dupla camada	140
6	CONCLUSÕES.....	147
7	RECOMENDAÇÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS.....	148
8	REFERÊNCIAS	149

1 INTRODUÇÃO

O avanço das tecnologias de separação tem se tornado cada vez mais importantes para atender aos requisitos de processamento e qualidade de diversos insumos e produtos, cada vez mais rigorosos e às regulamentações ambientais de forma eficiente. A tecnologia de membranas é bem estabelecida em processos industriais com aplicações que vão desde a dessalinização e o tratamento de águas e efluentes, até biotecnologia, fabricação de têxteis, separação de gases e processamento de alimentos (KIM *et al.*, 2016).

O conceito central dos processos de separação por membrana reside no uso de uma membrana como barreira para transportar seletivamente solutos de interesse (KIM *et al.*, 2016). A força motriz de separação pode ser um gradiente de pressão, de temperatura ou de concentração e o mecanismo de separação pode ser a diferença entre o diâmetro dos poros das membranas e os tamanhos dos solutos ou processos termodinâmicos, como a difusividade, ou transporte iônico em membranas com cargas elétricas.

O gás natural é uma fonte de energia limpa e sua combustão emite menos CO₂, quando comparado com o óleo e carvão (ADEWOLE *et al.*, 2013). É composto, em sua maior parte, pelo metano (CH₄) e menores frações de propano, pentanos e outros hidrocarbonetos, além de contaminantes como o gás carbônico (CO₂), e o gás sulfídrico (H₂S). Dentre os contaminantes presentes, o CO₂ dificulta o uso industrial do gás natural, principalmente porque ele diminui o poder calorífico na sua combustão. Assim, a purificação do gás é uma etapa importante para sua aplicação industrial.

Ao desenvolver o projeto de um sistema de membranas para separação de CO₂, é desejável obter alta permeabilidade e seletividade (SIAGIAN *et al.*, 2019). Uma maior permeabilidade permite reduzir a área de membrana necessária e a pressão de operação, diminuindo os custos totais; enquanto uma maior seletividade diminui a área de membrana necessária e aumenta a recuperação do produto (CH₄).

As membranas comerciais para separação de CO₂/CH₄ utilizadas nos dias atuais são de acetato de celulose, porém apresentam baixa seletividade CO₂/CH₄, entre 10 e 15, e ainda sofrem de plastificação. Em geral, as membranas poliméricas apresentam uma relação inversa de seletividade e permeabilidade. Ao se aumentar a seletividade há uma diminuição da permeabilidade e vice e versa.

Isso requer o desenvolvimento de uma nova tecnologia de fabricação de membranas que produzirá material de membrana de alto desempenho em relação à seletividade da membrana e permeabilidade ao gás para que as aplicações industriais de membranas poliméricas se expandam (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021).

Uma das maneiras de aprimorar o processo é substituir as membranas poliméricas por membranas de matriz mista, as quais unem a facilidade de produção das membranas poliméricas com as propriedades de separação de materiais cerâmicos.

A zeólita é um dos materiais promissores para separação de CO_2/CH_4 devido ao seu tamanho de poros. As membranas zeolíticas, geralmente, são preparadas por crescimento de uma camada contínua sobre um suporte poroso, sob condições reacionais hidrotérmicas (CRISPIM *et al.*, 2009). Nesse processo, primeiramente, é produzido o suporte poroso, sobre o qual é depositada a camada ativa, o que encarece o processo.

Este trabalho tem como objetivo a fabricação de membranas de matriz mista (MMM) de dupla camada por co-extrusão. Para o suporte, foi utilizado o caulim e, como camada ativa, a zeólita. Assim, além de aprimorar o processo de síntese, buscam-se membranas eficientes para a separação de gás, com alta permeabilidade e seletividade, que possam substituir os processos atuais de separação.

2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é a síntese de membrana de matriz mista de fibra oca assimétrica composta, de dupla camada (zeólita/caulim), com extrusão simultânea utilizando o método de inversão de fase para a purificação de gás natural (separação do CO₂ e CH₄).

Como objetivos específicos têm-se:

Síntese das membranas

- ✓ Definir a metodologia de preparação da solução polimérica com partículas cerâmicas para a produção de membranas;
- ✓ Determinar o processo de extrusão das membranas, arranjo dos equipamentos e método de extrusão das membranas;
- ✓ Determinar a concentração ideal da dispersão da camada suporte (caulim, polímero e aditivo) para se obter uma membrana resistente e ao mesmo tempo com uma viscosidade ideal para extrusão;
- ✓ Definir a melhor condição de fiação para a camada de caulim a fim de obter uma fibra com lúmen interno regular; e
- ✓ Sintetizar membranas de dupla camada com diferentes concentrações de zeólita na camada externa;

Caracterização das membranas

- ✓ Avaliar a morfologia e características físicas das membranas; e
- ✓ Avaliar a capacidade de separação (CO₂/CH₄) das membranas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Gás Natural

O Relatório de Perspectivas da População Mundial, publicado pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 2022, estima que a população mundial será de 9,7 bilhões, em 2050; isso significa o aumento de 1,7 bilhão de pessoas, em 16 anos. As projeções ainda são extrapoladas para 2100, prevendo uma população de 10,4 bilhões.

O crescimento populacional fará com que ocorra um aumento no consumo de energia (ADEWOLE et al., 2013), uma vez que o aumento da população demandará uma maior produção industrial, setor que mais utiliza energia.

O consumo de gás natural aumentou, segundo Haider *et al.* (2018), na última década, 2,7 % ao ano, tendo um consumo de 3,47 trilhões de m³, em 2015. Esse consumo movimentou mais de 5 bilhões de dólares, por ano, em equipamentos de separação de gás natural.

A Tabela 1 mostra a projeção de crescimento do consumo de energia, elaborada pela *U.S. Energy Information Administration* (EIA), em quadrilhões de Btu no Brasil e no mundo, até 2050. Em termos percentuais, o aumento previsto, para o Brasil, será de 33% e, no mundo, 30%.

Tabela 1 - Previsão do crescimento de consumo de energia

Local	2015	2020	2025	2030	2035	2040	2045	2050
Brasil	14,9	14,8	16,5	17,5	18,5	19,7	20,9	22,0
Mundo	575,4	604,9	634,9	663,2	697,3	736,5	775,2	813,7

Valores em quadrilhões de Btu

Fonte: (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2017)

A Figura 1 e a Tabela 2 mostram as projeções das fontes de combustíveis que serão utilizados para geração de energia, segundo a EIA. Observa-se que a previsão é de que o gás natural terá um crescimento de 1,5 % ao ano, valor superior ao da energia nuclear, carvão e petróleo e outros líquidos.

Cheng, Wang e Zhao (2018) observaram que o gás natural é uma importante fonte de energia devido ao seu processo de liberação de energia limpa e das grandes reservas existentes. Sua combustão emite de 26% a 41% menos CO₂, quando comparado ao óleo e ao carvão (ADEWOLE et al., 2013). Além disso, o CH₄

é um combustível limpo, não formando, durante a combustão, partículas de fuligem ou outros poluentes (CHEN *et al.*, 2015).

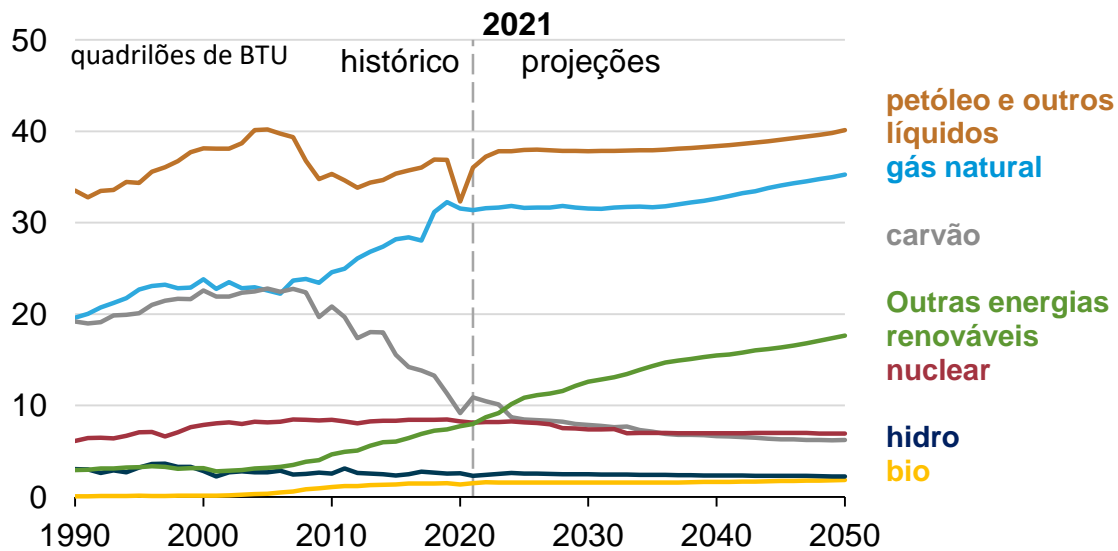


Figura 1 - Projeções de consumo de energia por combustível
Fonte: Adaptado de (EIA, 2022)

Tabela 2 - Previsão do consumo de energia por fonte

Fonte de Energia	2015	2020	2025	2030	2035	2040	2045	2050	Crescimento médio anual (%)
Líquidos	190,6	200,0	203,9	208,1	216,0	226,0	235,8	244,9	0,7
Gás Natural	128,9	131,7	143,4	154,3	168,6	184,0	200,9	218,2	1,5
Carvão	158,2	161,9	161,9	158,8	159,3	160,5	162,5	164,6	0,1
Nuclear	26,0	28,5	30,9	33,5	35,4	37,9	38,7	39,4	1,2
Outras	71,7	82,7	94,8	108,4	117,9	128	137,3	146,6	2,1
Total	575,4	604,9	634,9	663,2	697,3	736,5	775,2	813,7	1,0

Fonte: https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieotab_2.pdf

Ainda, segundo as projeções, a Administração de Informações de Energia dos Estados Unidos, haverá um crescimento de 43% do consumo de gás natural, de 2015 até 2040 (EIA, 2017), com aumento anual de 1% (WANG *et al.*, 2014). A geração de energia e o setor industrial utilizarão 75% do total estimado (EIA, 2017), aumentando ainda mais o mercado de membranas para a separação de gases.

No final de 2013, as reservas de gás natural conhecidas eram de, aproximadamente, 185,7 trilhões de m³, volume suficiente para suprir a demanda global por 55 anos (GEORGE *et al.*, 2016).

A descoberta do pré sal na costa brasileira aumentará a produção de gás natural no país. Segundo o Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural, de 2016, o volume das reservas de gás natural nacional, provadas e prováveis, é de 378.262,77 MMm³.

A composição do gás natural depende do local de extração, pois é decorrente do processo de formação e condição de acumulação do reservatório. Ele é constituído de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), em maiores concentrações, além de hidrocarbonetos leves (etano e propano), hidrocarbonetos mais pesados, sulfeto de hidrogênio, hélio, mercúrio, gases radioativos, vapor de água e nitrogênio em menores concentrações (SCHOLES; STEVENS; KENTISH, 2012).

A Tabela 3 apresenta uma média da composição do gás natural obtida a partir dos poços do Canadá (Alberta), Novo México (Rio Arriba County), Nigéria (Eleme), Sudoeste do Kansas, Texas (Cliffside Field, Amarilla), Tunísia (Miskar), Vietnã (Bach Ho), e Western Colorado.

Tabela 3 - Composição do gás natural

Componente	Escala de composição (% molar)
Hélio	0,0 – 1,8
Nitrogênio	0,21 – 26,10
Dióxido de Carbono	0,06 – 42,66
Sulfeto de hidrogênio	0,0 – 3,3
Metano	29,98 – 90,12
Etano	0,55 – 14,22
Propano	0,23 – 12,54
Butano	0,14 – 8,12
Pentanos e mais pesado	0,037 – 3,0

Fonte: (ADEWOLE et al., 2013)

A remoção do CO_2 é o passo mais importante e crucial na purificação do gás natural (ULLAH KHAN *et al.*, 2018), uma vez que ele diminui o poder calorífico do gás natural, limitando a sua aplicação nas atividades industriais e processos de combustão; aumenta os custos de transporte – maior volume a ser transportado - (KNOOPE; RAMÍREZ; FAAIJ, 2013); e, no processo de armazenamento, conversão, combustão, e transporte quando o gás carbônico entra em contato com a água, ele a torna ácida, causando problemas de corrosão (CHEN *et al.*, 2015; VENNA; CARREON, 2011). Esses problemas aumentam os custos de operação e manutenção das unidades de processamento, armazenagem e transporte (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Para evitar esses problemas o limite máximo de CO_2 recomendado para o transporte de gás natural é de 2 a 4%, respeitando as especificações de cada país (COSTA *et al.*, 2021).

Jusoh *et al.* (2016) afirmaram que ocorreram descobertas de reservatórios de gás natural com mais de 70% de CO₂, a exemplo do sudeste da Ásia, com 76%, Indonésia e na Malásia, onde 13 trilhões de metros cúbicos de gás natural não podem ser explorados por apresentarem concentração de até 87% de CO₂. Nos Estados Unidos da América, foram reportados que 48 estados possuem campos de petróleo com alta concentração de CO₂. Prevê-se que a recuperação de gás natural nesses campos de petróleo esgote gradualmente e haverá a necessidade de utilizar-se o gás natural com menor qualidade no futuro (JUSOH *et al.*, 2016).

Segundo os estudos da Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE, 2019), a concentração de CO₂ no pré Sal varia de 5 a 80%. A bacia de Campos e Santos apresenta uma concentração de CO₂ na faixa de 0,5%. Porém, em algumas regiões da Margem Leste, em águas ultra profundas, as concentrações se mostraram mais elevadas (EPE, 2019).

A Tabela 4 mostra as especificações do gás natural para ser comercializado e transportando nacionalmente.

Tabela 4 – Tabelas de especificação do Gás Natural estabelecida pela resolução ANP Nº16, de 17.06.2008

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE ⁽¹⁾ ⁽²⁾		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudente e Sul
Poder Calorífico Superior	kJ/m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Índice de Wobbe	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Número de metano, min.			65	
Metano, min.	% mol	68,0	85,0	
Etano, máx.	% mol	12,0	12,0	
Propano, máx.	% mol	3,0	6,0	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol	1,5	3,0	
Oxigênio, máx.	% mol	0,8	0,5	
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol	18,0	8,0	6,0
CO ₂ , máx.	% mol	3,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70		
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0
Mercúrio, máx.	µg/m ³			

⁽¹⁾ Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20°C) e 101,325kPa (1atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.

⁽²⁾ A aplicação veicular do gás natural de Urucu se destina exclusivamente a veículos dotados de motores ou sistemas de conversão de gás natural veicular que atendam à legislação ambiental específica. O revendedor deverá afixar em local visível de seu estabelecimento comercial o seguinte aviso: "GÁS NATURAL VEICULAR DE URUCU - EXCLUSIVO PARA VEÍCULOS ADAPTADOS AO SEU USO

Fonte: Resolução ANP Nº16, de 17.06.2008

3.2 Tecnologias para separação de gases

Embora as tecnologias convencionais aplicadas para a remoção de CO₂, como adsorção por oscilação de pressão e absorção à base de amina, sejam estabelecidas na indústria, possuem várias deficiências, incluindo limitações de espaço, alta utilização de energia e alto custo, bem como problemas de fluxo de solvente (JUSOH *et al.*, 2016).

As plantas de membranas são utilizadas, preferencialmente, em fluxos de gás de alta concentração de CO₂ (cerca de 50% de CO₂ e alta pressão), e unidades de amina são preferidas para fluxos de gás de concentração relativamente baixa (HE, 2018). Baker e Lokhandwala (2008) elaboraram um gráfico esquemático (Figura 2) que auxilia na escolha de qual sistema de separação adotar, de acordo com a concentração de CO₂ e fluxo de gás.

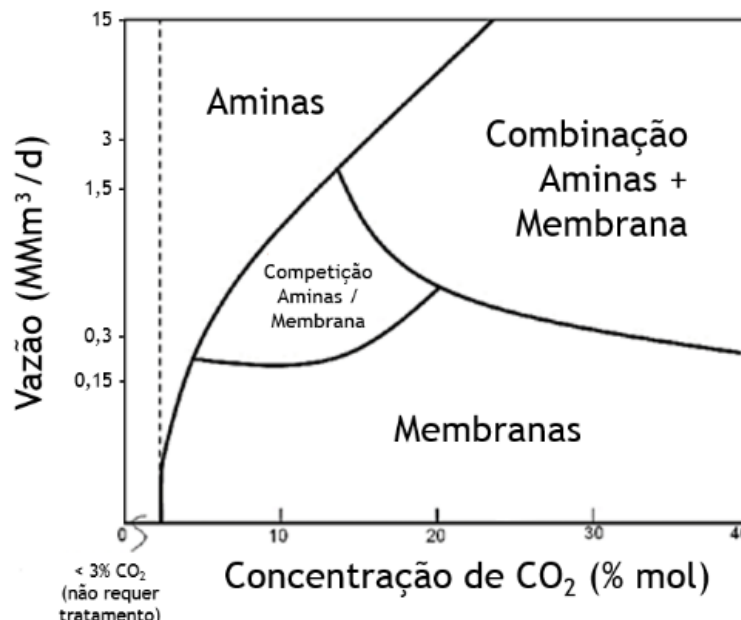


Figura 2 - Esquema para escolha de tecnologia para separação de CO₂ do gás natural

Fonte: Adaptado de (BAKER; LOKHANDWALA, 2008)

Os custos operacionais dos atuais métodos de absorção são diretamente proporcionais à quantidade de gases ácidos no gás de alimentação. No entanto,

para sistemas de membranas, a concentração de gás carbônico na alimentação afeta apenas o custo de capital dos módulos de membrana, enquanto o custo operacional é mínimo, porque a planta funciona quase sem operadores (GEORGE *et al.*, 2016).

Apesar do processo de separação de gases por membrana estar presente em apenas 5% do mercado de purificação (HE, 2018), este apresenta vantagens em relação às outras técnicas, como: (1) capacidade de atingir maior eficiência de separação, (2) requerer menor investimento, (3) produzir uma separação mais rápida, juntamente com a simplicidade da operação em módulos compactos, (4) facilidade de limpeza, (5) não utilizar produtos químicos, tornando-o atraente para aplicações industriais, (6) não requerer mudança de fase para o soluto ou o solvente transportador e (7) excelente combinação de seletividade e produtividade (AN *et al.*, 2011; CARO, 2016; GUILLEN *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2016; TONETTI *et al.*, 2012; VENNA; CARREON, 2011; ZATTI, 2010). O processo ainda ocorre de forma contínua e sem complexidade mecânica, sendo possível o emprego em áreas remotas ou *offshore*.

Durante o processo de separação por membranas, uma força motriz adequada, como pressão ou gradiente de concentração, é aplicada para permitir a permeação preferencial de certos componentes através da membrana.

A quantidade de CO₂ no reservatório aumenta com o tempo, especialmente se o gás é injetado para recuperação avançada de petróleo, o que traz a tona mais uma vantagem do sistema de membrana: é modular, podendo ser ampliado quando necessário (DALANE *et al.*, 2017).

He, Hägg e Kim (2014) fizeram um estudo econômico da utilização de membranas em relação à absorção por amina, e concluíram que as membranas podem tratar gás contendo 10% de CO₂, a um custo de 0,0573 \$/Nm³, o que é 10,4% menor que o de absorção por amina.

A remoção de dióxido de carbono do metano usando tecnologias de membrana é um mercado mundial de novos equipamentos de purificação que pode exceder US \$ 5 bilhões, por ano (MARTIN-GIL *et al.*, 2017)

Korelskiy *et al.* (2015) afirmaram que a quantidade de energia necessária para uma remoção de 90% de CO₂ usando uma membrana eficiente foi estimada em cerca de 16% da energia produzida pela usina, enquanto que pelo processo de absorção/dessorção de amina é de cerca de 50%.

3.2 Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas de acordo com o material utilizado, sua configuração ou sua estrutura. Os materiais mais comuns usados na fabricação de membranas são polímeros como acetato de celulose (CA), poliimidas (PI), poliamidas (PA), polissulfona (PSF), policarbonato (PC), polietersulfona (PES) e polieterimida (PEI). As membranas inorgânicas de zeólita, sílica, alumina e membranas carbonizadas, também podem ser usadas.

É possível fazer uma combinação de polímeros e material cerâmico, formando as Membranas de Matriz Mista (MMM). Essas membranas podem resolver o problema entre permeabilidade e seletividade, em que muitas membranas apresentam uma boa seletividade e baixa permeabilidade ou vice versa (ZULHAIRUN et al., 2014a). Nessas membranas são adicionadas, à base polimérica, partículas minerais ou pequenas moléculas de carbono. A incorporação de partículas inorgânicas entre as cadeias poliméricas aumenta o espaço livre para que os gases sejam adsorvidos facilmente na cadeia do polímero (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2020).

Kosinov *et al.* (2016) afirmam que o conceito MMM combina a facilidade de processamento de filmes poliméricos com alta seletividade e permeabilidade de materiais inorgânicos.

A Tabela 5 mostra o comparativo das propriedades das membranas poliméricas, inorgânicas e de matriz mista. Observa-se que as MMM juntam o que é de melhor entre as inorgânicas e poliméricas.

Ao selecionar um material de membrana para uma separação específica, vários fatores devem ser considerados, incluindo uma combinação favorável da permeabilidade e seletividade necessárias e as propriedades mecânicas e químicas da membrana (GEORGE *et al.*, 2016).

A configuração da membrana refere-se à geometria da membrana e do módulo, sendo elas: placa plana, tubulares, espirais e fibra oca. A configuração interferirá no espaço necessário para a instalação do módulo de membrana.

A Tabela 6 mostra a densidade de empacotamento de cada configuração de módulo de membrana e o diâmetro das membranas no caso de fibra oca e tubular.

Tabela 5 – Comparativo das propriedades das membranas poliméricas, inorgânicas e de matriz mista

Propriedades	Membranas Poliméricas	Membranas Inorgânicas	Membranas de Matriz Mista
Custo de Fabricação	Baixo	Alto	Moderado
Estabilidade térmica e química	Moderada	Alta	Alta
Síntese e processabilidade	Fácil	Difícil	Fácil
Plastificação	Sucetível	Insucetível	Insucetível
Rugosidade de Superfície	Baixa	Alta	Moderada
Resistencia a incrustamento	Baixo	Moderada	Moderada
Limpeza após incrustamento	Difícil	Fácil	Fácil
Resistência a Pressão	Moderada	Alta	Alta
Resistência mecânica	Boa	Ruim	Exelente
Performance na separação de gás	Abaixo da curva de Robeson (2008)*	Acima da curva de Robeson (2008)	Acima da curva de Robeson (2008)

Fonte: (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021)

*Maiores informações sobre esta curva são apresentados na Figura 6 item 3,7

Tabela 6 - Densidade de empacotamento de cada configuração de módulo de membrana

Configuração	Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	Diâmetro da membrana (mm)
Placa plana	300 to 500 *	-
Espiral	700 to 1000	-
Tubular	300**	5 a 25 mm***
Fibra oca	> 1000****	0,2 a 2 mm*

Fonte: *(DORAN, 2013), **(BALSTER, 2015), *** (HUBADILLAH et al., 2017a)****(BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009).

Os módulos em espiral têm a vantagem de combinar a facilidade de produção de membranas de placa plana com sua alta densidade de empacotamento. A síntese de membranas de placa plana pelo método de inversão de fase envolve menos variáveis do que as de fibra oca (CUNHA, 2013).

A membrana tubular tem a desvantagem de não ser auto-sustentada, como as fibras ocas, e normalmente são colocadas em tubos porosos de aço inoxidável, cerâmica ou plástico com diâmetros, em geral, superiores a 10 mm.

A configuração da membrana de fibra oca (HFM) possui vantagens sobre as enroladas em espiral, a placa plana e tubular do ponto de vista industrial, como: (1) maior área superficial por unidade de volume (CHEN *et al.*, 2015); (2) auto-suporte mecânico, (3) maior flexibilidade na fabricação (ULLAH KHAN *et al.*, 2018); (4) fácil integração na formação de módulos em larga escala (MUBASHIR *et al.*, 2019). Assim, é o tipo mais vantajoso de configuração de membrana a ser utilizado na separação de gases. No entanto, a fabricação de HFMs é complexa e seu desempenho de permeação de gases depende das condições de fabricação (MUBASHIR *et al.*, 2019).

Nas instalações de separação de gases, as membranas poliméricas enroladas em espiral e as fibras ocas são as mais utilizadas. Os custos de fabricação de fibra oca são consideravelmente mais baixos, cerca de US\$ 2–5 por m², em comparação com a fabricação de módulos enrolados em espiral, de US\$ 10–100 por m² (SCHOLE; STEVENS; KENTISH, 2012).

Além disso, a pressão suportada pelos módulos de fibra oca e pela espiral é diferente. Para Koch *et al.* (2005), o módulo em espiral pode suportar até 1600 psi (18 MPa) e a integridade mecânica do elemento em espiral pode suportar um ambiente de alta pressão e as subseqüentes despressurizações operacionais.

As membranas de fibra oca não podem suportar pressões tão altas devido à sua resistência mecânica. Isso exigiria aumentar a espessura da parede de fibra ou diminuir seu diâmetro. A desvantagem é que o aumento da espessura da parede da fibra oca diminui a permeabilidade através da fibra oca e requer mais elementos de fibra oca para a mesma aplicação. O desempenho diminuirá devido ao aumento da queda de pressão do permeado ao diminuir o diâmetro interno da fibra, segundo Koch *et al.* (2005).

Em relação à sua estrutura, as membranas sintéticas podem ser classificadas em simétricas e assimétricas (Figura 3). As membranas simétricas ou isotrópicas são compostas de um material com uma única composição química e morfologia estrutural. As assimétricas ou anisotrópicas são constituídas de dois ou mais planos estruturais de diferentes morfologias e o tamanho do poro muda de uma superfície da membrana para a outra.

As membranas compósitas (Figura 3e) são constituídas por uma camada suporte, sobre a qual é depositada uma fina camada de outro material. A vantagem desse tipo de membrana é que cada camada pode ser otimizada individualmente.

Na Figura 3 d é possível observar que o tamanho dos poros varia ao longo da seção transversal; na Figura 3 e, a estrutura tipo dedo não apresenta os vazios de diâmetro uniforme durante toda a extensão (diferente da b); por fim, na f a membrana contém um suporte poroso e uma camada densa. Nesse sentido, ainda existem membranas em que, na sua seção transversal, é possível observar estrutura tipo dedos e esponjosa. Todos esses são exemplos de membranas assimétricas.

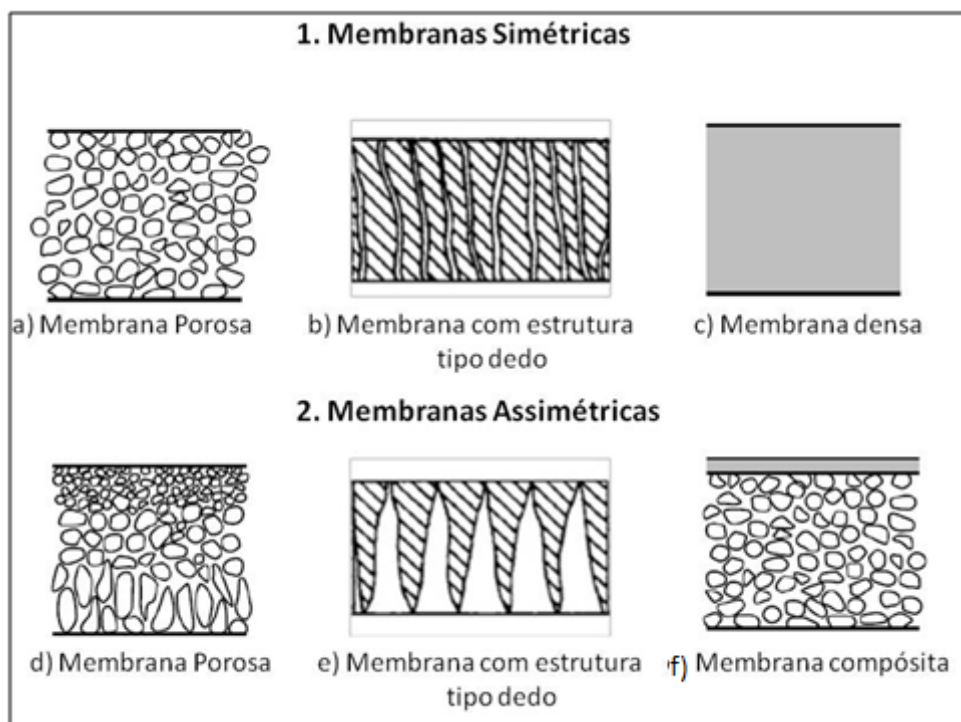


Figura 3 - Representação gráfica da morfologia das membranas

Fonte: Adaptado de (RIBEIRO, 2014)

Ressalta-se que a eficiência das membranas na sua aplicação está relacionada com sua morfologia e microestrutura (TAVOLARO; DRIOLI, 1999).

Quanto aos mecanismos de transporte, as membranas podem ser classificadas em densas (Figura 3 c) e porosas (Figura 3 a). Nas porosas, é possível observar poros na superfície, enquadrando-se nessa categoria, as membranas de micro-filtração, ultra-filtração, diálise e separação de gases. Nas membranas densas, a difusão das espécies, que ocorre no espaço livre entre as cadeias poliméricas, as quais são utilizadas em processos de permeação de gases, pervaporação, nanofiltração e osmose.

A Tabela 7 mostra a classificação das membranas e sua aplicação.

Tabela 7 –Tipos de membranas e sua aplicação

Tipo	Tamanho do poro (nm)	Aplicação
Macro-poro	>50	UF, MF
Meso-poro	2-50	UF, NF, SG
Micro-poro	<2	SG
Densa	-	SG, reação
UF: Ultra Filtração; NF: nano filtração; MF: micro-filtração; SG: separação de gases		

Fonte: (AMIN *et al.*, 2016)

Ainda existem duas micro estruturas predominantes nas seções transversais das membranas que podem estar presentes tanto em membranas simétricas e assimétrica: estrutura tipo dedo (Figura 3 b) e estrutura esponjosa (Figura 3 d). Essa estrutura semelhante a um dedo age como micro canais, todos os quais são perpendiculares ao centro da fibra oca e, serve como um local ativo para uma reação *in situ*; enquanto a região esponjosa, com distribuição de pequenos poros, desempenha o papel de seletividade.

Para a separação de gases, as membranas porosas e não porosas podem ser utilizadas. As membranas porosas apresentam poros entre 0,5 e 10 μm , que é grande comparado com o diâmetro cinético dos gases (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021). Desta maneira, as membranas densas são mais empregadas na separação de gases, onde o transporte de gás é obtido pela diferença de solubilidade e difusividade dos gases (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021). Os fenômenos de difusão são governados pelas propriedades morfológicas e físicas, como o volume total dos poros, distribuição do tamanho dos poros, diâmetro médio dos poros e comprimento dos poros da membrana. (VINOBA *et al.*, 2017).

3.3 Estruturas Morfológicas das Membranas

Nas membranas de fibra oca, a estrutura assimétrica ocorre ao longo da direção da profundidade (direção da espessura) da membrana. A taxa de ocupação na seção transversal de cada uma destas estruturas afeta as propriedades da membrana (ex. resistência mecânica da membrana e fluxo de permeação).

Para minimizar a resistência ao fluxo, ou seja, a queda de pressão ao longo da membrana, os suportes devem apresentar uma estrutura assimétrica (CARO, 2016).

A presença dessas estruturas pode ser vantajosa ou não para a membrana. Guillen *et al.* (2011) exemplifica que, no processo de osmose, os espaços vazios podem limitar a aplicação da membrana, uma vez que podem levar ao colapso da membrana a elevadas pressões. Por outro lado, a macro estrutura de vazios é adequada para processos de ultrafiltração e pode ser empregada como camadas de suporte para membranas compostas.

Nas membranas poliméricas, as estruturas tipo dedo são indesejáveis, visto que, geralmente, estão na forma de macrovoides e podem reduzir o desempenho da membrana, bem como a estabilidade mecânica. Na membrana cerâmica, eles se assemelham a micro-canais que podem reduzir a resistência ao fluxo de permeado da membrana e as estruturas semelhantes à esponja atuam como camadas de separação para oferecer a seletividade desejada.

Dessa maneira, é essencial que a morfologia das fibras possa ser controlada, de modo que possa ser adaptada a uma aplicação específica (KINGSBURY; LI, 2009).

A fabricação de membranas compósitas, com um suporte resistente e um filme seletivo ultra fino é a demanda do futuro, uma vez que elas podem solucionar o problema atual de seletividade, permeabilidade e resistência mecânica (LIANG; CHUNG; LAI, 2019).

3.4 Membranas de Fibra Oca e Dupla Camada

O desempenho da membrana de fibra oca é, intimamente, dependente de três fatores: (1) tamanho e distribuição dos poros que controlam a seletividade; (2) espessura da camada seletiva que controla o fluxo das membranas; e (3) propriedades do material das membranas que governam a permeabilidade e permissividade intrínseca (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Assim, além da estrutura morfológica da membrana, o material ou combinação de materiais é importante para se obter uma membrana efetiva.

As membranas de fibra oca podem ser formadas por uma única camada (SLHF) ou multicamadas. As membranas de fibra oca de dupla camada (DLHF) consistem, em sua maioria, de uma camada externa de separação e uma camada interna de suporte (LI; CHUNG, 2008), apresentando diversos benefícios, como a possibilidade de formar cada camada da membrana por diferentes conceitos.

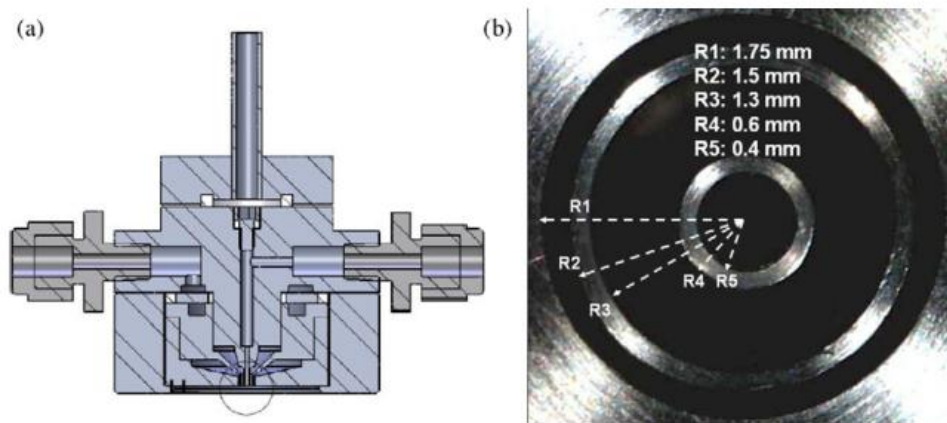
Dessa maneira, o princípio para a seleção dos materiais a serem utilizados em cada uma das camadas, de acordo com Li; Chung; Wang (2004), são diferentes. Na camada seletiva, a propensão é para materiais com ótima seletividade e permissividade. Materiais mais baratos, com boas propriedades mecânicas e térmicas são, preferencialmente, utilizados na camada suporte; para a qual o material também deve ter alta porosidade superficial para minimizar a resistência ao transporte de gás (LI *et al.*, 2002). Uma membrana de camada dupla pode ser, conceitualmente, ilustrada por uma pele densa seletiva apoiada em um substrato poroso (LI *et al.*, 2002).

As novas características oferecidas pelas membranas de fibra oca de dupla camada, em comparação com as tradicionais fibras ocas de camada única, criaram grandes potenciais para diminuir os custos da membrana, substituindo o material funcional por alternativas de menor custo na camada de suporte. Além disso, a membrana de camada dupla proporciona uma maior flexibilidade para adaptar a morfologia da membrana e os parâmetros de fiação (HOSSEINI; PENG; CHUNG, 2010).

O maior empecilho para o uso das membranas de fibra oca multicamada em larga escala é o seu alto custo de produção pelo método de fabricação convencional (revestimento por imersão ou polimerização *in situ*) (LEE *et al.*, 2015), uma vez que, primeiramente, é confeccionado o suporte e, então, são criadas camadas intermediárias, antes da superfície ativa (WEI *et al.*, 2008). Caro (2016) afirmou que esses custos podem ser reduzidos de 80 e 90%, utilizando métodos de preparação em um único passo, como a co-extrusão.

A utilização do método co-extrusão reduz consideravelmente o número de etapas no processo de fabricação, eliminando a necessidade de depositar camadas adicionais em um substrato para alcançar seletividade. A co-extrusão de múltiplas camadas tem sido amplamente utilizada em membranas poliméricas e cerâmicas (LEE; WANG; LI, 2016).

Esse método consiste na extrusão simultânea de duas soluções poliméricas diferentes e um fluido interno por um *spinnerett* com 3 orifícios concêntricos – visto na Figura 4 (LI; CHUNG; WANG, 2004). Esse tipo de membrana tem se mostrado mais eficiente, energeticamente, que o processo convencional de separação CO₂/CH₄ (GALLUCCI *et al.*, 2013).



a) Vista lateral b) Vista inferior

Figura 4 - Diagrama esquemático de um *spinneret* com três orifícios concêntricos
 Fonte: (WU; WANG; LI, 2010)

Ullah Khan *et al.* (2018) e Li; Chung; Wang (2004) listaram as vantagens de se preparar DLHF, em relação à SLHF, pelo processo de co-extrusão:

- alta área de superfície ativa por relação de volume, baixa resistência ao fluxo de gás, estrutura autoportante e capacidade de suportar alta pressão;
- possibilidade de reduzir, significativamente, o custo de materiais de alto desempenho, ajustando a proporção entre as espessuras externa e interna da camada. A economia pode chegar a 95%;
- materiais frágeis, mas altamente seletivos e permeáveis, podem ser empregados como camada externa fina seletiva;
- o segundo passo de deposição de uma camada seletiva sobre membranas de fibra oca pode ser eliminado; e
- permitem utilizar materiais para fabricação de membranas que são difíceis ou impossíveis de serem aplicados pelo método de fabricação de uma única camada devido à sua solubilidade ou viscosidade da solução (LI *et al.*, 2002).

A respeito da redução de custos, Fei *et al.* (2002) apresentaram um exemplo: ao fabricar membranas de fibra oca de camada única e camada dupla com o mesmo diâmetro externo de 390 μm e diâmetro interno de 170 μm , uma fibra de camada dupla com uma espessura de camada seletiva superior à 10 μm consome apenas 12% de material de elevada permeabilidade seletiva, se comparada com a de uma camada simples.

Apesar das vantagens da fiação simultânea de duas soluções, o principal desafio é a compreensão dos fenômenos durante a formação das membranas,

utilizando essa técnica. Portanto, melhorias no processo, que incluem uma seleção de parâmetros de fiação adequados e materiais de membrana precisam ser aprimorados para reduzir os custos totais da membrana DLHF (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Uma membrana de DLHF ideal para separação de gás deve ter alguns aspectos morfológicos importantes, como: (1) não apresentar delaminação entre as camadas para desempenho confiável e uso em longo prazo e (2) a camada externa deve possuir uma camada seletiva fina e densa, enquanto a interface entre as duas camadas e a superfície do lado do furo deve ser porosa para reduzir a resistência ao transporte.

Os problemas de delaminação podem, frequentemente, ser minimizados ou superados através da promoção da integridade de duas camadas, escolhendo materiais compatíveis, usando dispositivos de extrusão com desenhos modificados (HOSSEINI; PENG; CHUNG, 2010) ou otimizando a vazão de extrusão de cada camada, compatibilizando-as.

3.5 Contexto Histórico

As primeiras membranas assimétricas foram desenvolvidas por Loeb e Sourirajan na década de 60 utilizaram o método de inversão de fase para transformar uma solução polimérica líquida em um filme sólido de uma maneira controlada (GUILLEN *et al.*, 2011).

Os procedimentos para fabricação de membranas de fibra oca de dupla camada para separação de gases foram divulgados pela primeira vez por Ekiner; Hayes e Manos (1992). Em 1998, Suzuki *et al.* (1998) aplicaram o processo de dupla extrusão simultânea para fabricar membranas de fibra oca polimérica com uma camada seletiva densa sobre um suporte poroso para a separação de gases.

Li *et al.* (2002) produziram membranas de dupla camada assimétrica para separação de gases com a mesma permeabilidade de membranas de camada única, porém com uma economia de 90% de custo de materiais.

A Tabela 8 mostra alguns estudos para produção de membranas de Fibra Oca e Dupla Camada (DLHF). Observa-se que existem poucos relatos, na literatura, sobre a fabricação de DLHF e matriz mista para separação de gases, porém há diversos estudos para produção de DLHF, pelo método de co-extrusão, para outros fins.

O mercado de membranas é dominado pelas membranas orgânicas ou poliméricas, especialmente por acetato de celulose (CA)/triacetato (TCA) e poliimida (PI). A CA possui uma seletividade típica de CO_2/CH_4 de 15 a 30 (HE, 2018; SIAGIAN et al., 2019); já as membranas PI têm maior seletividade ideal de CO_2/CH_4 , entre 30 e 60 (RUFFORD *et al.*, 2012).

Um dos motivos de utilizar-se até hoje, membranas de acetato de celulose é que é um material abundante, barato e renovável (SIAGIAN *et al.*, 2019).

Nas membranas poliméricas, a operação em alta pressão é uma das questões mais desafiadoras relacionadas a purificação de gás natural, uma vez que as membranas poliméricas podem sofrer plastificação (HE, 2018). Isto acontece pela solubilidade do CO_2 e gás sulfídrico no material.

Os contaminantes presentes no gás natural podem condensar na superfície da membrana e causar danos permanentes, o que resulta na substituição precoce da membrana (KOCH; BUCHAN; CNOP, 2005).

De acordo com Baker e Lokhandwala (2008) e He (2018), os sistemas de membrana projetados para remover CO_2 do gás natural dependem de (1) desempenho da membrana, (2) concentração de CO_2 no fluxo de alimentação e (3) da separação necessária, valor do gás e localização da planta (em uma plataforma offshore, o peso e a simplicidade da operação são críticos; onshore, o custo total é mais significativo).

Nas plantas de purificação de gás natural, o processo de membrana em duas etapas é, normalmente, usado. Na primeira membrana, ocorre a separação de CO_2 para atingir a especificação de transporte. No entanto, como o metano também permeia através da membrana, são observadas perdas de até 12% (SCHOLES; STEVENS; KENTISH, 2012). Assim, o permeado do primeiro estágio é comprimido e passado através da membrana para recuperar o CH_4 . Isso é feito para minimizar as perdas de CH_4 através da membrana para 1,5% (SCHOLES; STEVENS; KENTISH, 2012).

Tabela 8 – Levantamento de trabalhos de membranas de fibra oca de dupla camada

Autor	Camada Externa	Camada Suporte	Material da membrana	Finalidade
Li <i>et al.</i> (2002)	6FDA–durene–1,3-phenylenediamine	PES	Polimérica	Separação de gases O_2/N_2

Pereira <i>et al.</i> (2003)	PES/THF/NMP	PES/AD/NMP	Polimérica	
	PEI/THF/NMP	PEI/PVP/NMP		
Jiang <i>et al.</i> (2004)	Matrimid 5218	PES	Polimérica	Separação de O ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄
Jiang <i>et al.</i> (2005)	Matrimid 5218 + β -zeólita	Matrimid 5218	Matriz Mista	Separação de gases O ₂ /N ₂
Li e Chung (2008)	PES + β -zeólita	PES e co-poliimida	Matriz Mista	Separação de gases O ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄
Wu, Wang e Li (2010)	La _{0,80} Sr _{0,20} MnO _{3-δ} , Nio e Zircônia estabilizada com ítria (YSZ) 8mol%		Cerâmica	Reator para conversão de metano.
Sun <i>et al.</i> , (2010)	Acetato de Celulose	Torlon® 4000TF polyamide-imide	Polimérica	Nanofiltração
Wang; Teoh e Chung (2011)	PVDF + argila	PVDF	Polimérica	Dessanilização
Lee, Wang e Li (2016)	PES	PES + alumina	Cerâmica	-
	PES + alumina	PES	Cerâmica	
Mohamed <i>et al.</i> (2016)	NiO+YSZ+PES	LSCF+YSZ+PES	Cerâmica	Produção de syngas - reator catalítico de membrana
Paredes <i>et al.</i> (2019)	PVDF	PVDF + TiO ₂	Polimérica	Fotocatálise – degradação de fármacos

Em 1980, as primeiras empresas começaram a oferecer sistemas para remoção de dióxido de carbono do gás natural competitivos com o processo de absorção por aminas (BAKER; LOKHANDWALA, 2008). Segundo Baker e Lokhandwala (2008), os primeiros sistemas de membrana para separar o dióxido de carbono do gás natural foram introduzidos pela Grace Membrane Systems (uma divisão da W.R. Grace), Separex (agora parte da UOP) e Cynara (agora parte da Natco). Essas empresas usaram membrana de acetato de celulose anisotrópica, produzida pela técnica de Loeb-Sourirajan. Esse tipo de membrana é utilizado até hoje, devido, principalmente, ao seu baixo custo e a sustentabilidade do processo (ZULHAIRUN *et al.*, 2014a).

Uma planta da Scurry Area Canyon Reef Operators (SACROC), comissionada em 1983, foi a primeira usina a usar membrana para separar o CO₂ do CH₄. Isso foi possível devido ao excelente comportamento dos protótipos testados no final de

1982 (MARKS; GELDER, 1991). Além disso, houve uma variação de 40 a 60% na concentração de CO₂ nesse local, o que dificultou o uso de aminas. Nessa planta, foram utilizadas membranas de fibras ocas de acetato de celulose. Os módulos de membrana originais instalados operaram por 5 anos. Apesar da diminuição da capacidade de produção ao longo do tempo, os menores custos de operação do módulo de membrana, viabilizou economicamente a substituição de módulos (MARKS; GELDER, 1991).

As membranas de Cynara podem processar quase 3 bilhões de m³ / dia (100 MMscfd) de gás natural e reduzir a concentração de CO₂ de 80% para menos de 10%.

As membranas de acetato de celulose usadas na Universal Petroleum Products (UOP), instalada em Qadirpur, Paquistão, em 1995, operaram continuamente por 12 anos com capacidade de produção de 210 MMscfd de gás natural a uma pressão de 1305 psi (CHENG; WANG; ZHAO, 2018). O conteúdo de CO₂ é reduzido de 12% para menos de 3%, na unidade de dois estágios (KOCH; BUCHAN; CNOP, 2005).

Uma das maiores plantas de membrana de remoção de CO₂ do mundo foi projetada para reduzir o gás natural CO₂ de 45% para 6% com uma taxa de alimentação de 680 MMscfd, na Malásia, e começou a operar em 2007 (GEORGE *et al.*, 2016).

Devido a alta eficiência das membranas poliméricas para purificação de gás, Sidhikku kandath valappil; Ghasem; Al-marzouqi, (2021) afirmaram que há no mundo aproximadamente 300 sistemas de membranas para purificação de biometano para ser utilizado como combustível renovável.

Rufford *et al.* (2012) fizeram uma compilação das membranas poliméricas oferecidas, industrialmente, para a separação do dióxido de carbono do metano, o que é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Membranas oferecidas industrialmente para a separação de CO₂ do CH₄

Nome comercial	Fornecedor	Material da Membrana	Configuração do módulo	Separação do gás natural	Recuperação de hidrocarbonetos	Vazão (MMscfd)
Z-top	MTR	Polimérica (Perfluoro)	Espiral	CO ₂ de CH ₄ para <2 mol%	>95%	1-300
Separex	UOP	Polimérica (CA)	Espiral e Fibra Oca	CO ₂ de CH ₄ , exemplo CO ₂	1 estágio > 95% 2 estágio	1 a 1000

				na alimentação reduzido de 6.5% para 2%	> 99% dependendo da composição da alimentação	
Medal	Air Liquide	Polimérica (poliimida)	Fibra Oca	Reduz CO ₂ de mais de 70% para menos de 3%	> 99%	1 a 1000
PRISM	APCI	Polimérica (polissulfona)	Fibra Oca	CO ₂ reduz de 4.5% para 2%		<8
CO ₂ membrane	UBE	Polimérica (poliimida)	Fibra Oca	CO ₂ reduz de 9.6% para 2%		14-100
CYNARA Membrane	NATCO	Polimérica	Fibra Oca	5 % para 90% CO ₂ na entrada para saídas de 1.5% para 23% CO ₂		5 to 750

Fonte: (RUFFORD et al., 2012)

O custo típico de processamento para remoção de CO₂ usando membranas de gás natural MEDAL varia entre US \$ 0,05 e US \$ 0,15 por 1.000 scf de gás de alimentação, dependendo da composição, temperatura e pressão da alimentação.

Kamble; Patel e Murthy (2021) também fizeram um levantamento das membranas cerâmicas disponíveis para separação CO₂/CH₄ comercializadas. Os autores observaram que as disponíveis no mercado são em configuração de disco, tubular ou multicanais. A Tabela 10 apresenta o fabricante, o material utilizado, tamanho de poro e geometria das membranas.

Tabela 10 - Membranas cerâmicas comerciais

Fabricante	Nome comercial	Material	Tamanho de poro	Configuração
TECH-SEP	CARBOSEP®	ZrO ₂ /C	10-300 kD	Tubular
	KERASEP®	TiO ₂ /C	0,14 µm	Multicanais
		TiO ₂ /Al ₂ O ₃ + TiO ₂	0,1-0,45 µm	
		ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ +	15-300 kD	

		TiO ₂		
Carre	-	ZrO ₂ /SS	-	Tubular
Fairey	STRATA- PORE®	Cerâmicas	1-10 µm	Tubular/placa
UFS/SCT	MEMBRALOX®	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	20-100 NM	Multicanais
Whatman	ANAPORE®	Al ₂ O ₃	20 nm-0,2 µm	Disco
Osmonics	HYTREX®	Ag	0,2-5 µm	Tubular/placa
Ceramem		Ceramica	0,05-0,5 µm	Multicanais
Steenecker		Al ₂ O ₃	0,4 µm	Tubular
Fuji Filters		Vidro	4-90 nm	Tubular

Fonte: (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021)

3.6 Seletividade e Permeabilidade

A seletividade e a permeabilidade são os fatores que medem a eficiência de separação de gás da membrana (WEI *et al.*, 2008). A seletividade está ligada com a capacidade da membrana em separar a mistura de alimentação com base nas suas propriedades físicas, químicas ou tamanho de poro (SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021). Assim, a seletividade é controlada pela afinidade entre os componentes da mistura de alimentação e superfície da membrana, o tamanho efetivo dos poros e a distribuição do tamanho dos poros da membrana, bem como a permeabilidade da membrana (SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021).

A permeabilidade está associada com o fluxo trans membrana e a espessura da mesma, o qual é afetado pelo tamanho de poro e outras propriedades da superfície da membrana (SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021).

Segundo Sidhikku Kandath Valappil; Ghasem; Al-marzouqi, (2021), é desejado uma alta seletividade e permeabilidade para uma separação eficiente dos gases. Uma alta seletividade proporciona um produto final mais puro, além de ser necessário uma menor força motriz (razão de pressão) para obter uma determinada separação e, portanto, menor custo operacional do sistema de membranas (KOROS; MAHAJAN, 2001). Uma maior permeabilidade reduz a área de superfície de membrana necessária para tratar uma certa quantidade de gás.

Nos cenários industriais, a permeância é a unidade mais relevante; ela reflete a taxa real de transporte de gás de um sistema de membrana específico que é mais relevante que a permeabilidade (XIE *et al.*, 2019). A permeância é dada pela razão da permeabilidade pela espessura da membrana.

Além disso, a capacidade de separação da membrana determinará o número de estágios necessários para alcançar os objetivos do processo. A baixa seletividade implica em vários estágios da membrana e a reciclagem excessiva para atingir a pureza do produto necessária, aumentando a complexidade do processo, o uso de energia na operação da unidade de membrana e seu custo de capital (RUFFORD *et al.*, 2012).

No caso da separação de CO₂/CH₄, uma membrana de alta seletividade também é importante para reduzir a perda de CH₄ durante o processo. A perda de CH₄ é um dos parâmetros importantes para determinar o custo total de processamento (SIAGIAN *et al.*, 2019), uma vez que o CH₄ é o produto de interesse.

3.7 Seleção de Materiais para Síntese de Membranas

O critério para selecionar os materiais para a fabricação das membranas e sua separação é complexo. Geralmente a durabilidade, integridade mecânica nas condições de operação, produtividade e eficiência de separação são importantes fatores (CHUNG *et al.*, 2007) .

A primeira etapa para o desenvolvimento de uma membrana é escolher um material com uma afinidade conveniente para a espécie que se deseja separar. O termo “afinidade”, para Pera-Titus (2014), deve ser considerado em um sentido amplo, compreendendo não apenas a interação favorável de uma ou mais moléculas de uma mistura com o sólido, mas também o seu movimento promovido/inibido dentro da estrutura porosa. Surgem então duas seletividades-chave (isto é, adsorção e difusão) que devem ser maximizadas no primeiro passo do projeto da membrana.

Para uma MMM, a fase de polímero define a linha de base do desempenho de separação de gás, enquanto as carga inorgânicas determinam até que ponto o desempenho pode ser melhorado em relação às membranas fabricadas apenas com o polímero (YIN *et al.*, 2020).

Para YIN *et al.* (2020), a seleção e o desempenho de cargas inorgânicas são cruciais. Melhorias substanciais no desempenho da separação de gases foram

observadas com partículas inorgânicas comerciais, como carbono, zeólitas e óxidos metálicos. Deve-se tomar cuidado entre a compatibilidade entre as fases polimérica e inorgânica o que pode levar a defeitos não seletivos em sua interface, prejudicando o desempenho da MMM para separação de gás (YIN *et al.*, 2020).

Os materiais inorgânicos podem ser porosos ou não porosos e, quando incorporados na matriz polimérica apresentam diferentes efeitos nas propriedades de transporte da MMM (COSTA *et al.*, 2021). Materiais inorgânicos não porosos podem ajustar o volume livre no polímero, promovendo o transporte de gás, aumento a permeabilidade e causando perdas na seletividade. Já os materiais inorgânicos porosos apresentam uma maior compatibilidade com o polímero comparado com os não porosos (VINOBA *et al.*, 2017) e o transporte de gás pode acontecer por peneira molecular, resultando em uma maior possibilidade de aumento simultâneo da permeabilidade e seletividade para MMMs (COSTA *et al.*, 2021).

Dessa maneira, segundo Costa *et al.* (2021), os materiais cerâmicos porosos são preferenciais para o desenvolvimento de MMM para separação de gás. A sua escolha depende de diversos fatores como facilidade de síntese, custo, estabilidade, toxicidade, tamanho de poro e eficiência para transporte e separação de gases (COSTA *et al.*, 2021).

Iarikov e Ted Oyama (2011) fizeram um estudo comparativo dos potenciais materiais a serem utilizados na produção de membranas para separação de gases. A área hachurada da Figura 5 indica a região de desempenho da membrana que é mais desejável (permeância acima de $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ e seletividade superior a 40).

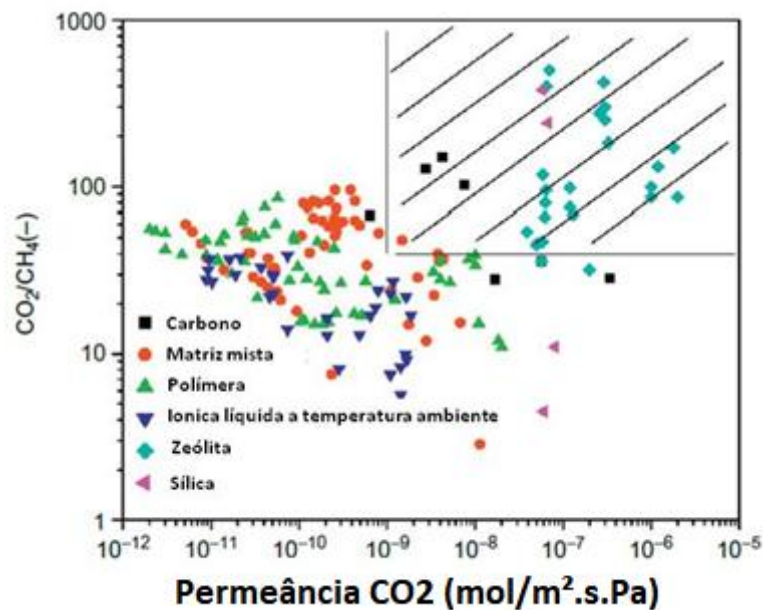


Figura 5 - Comparação de materiais para construção de membranas
 Fonte: Adaptado de Iarikov e Oyama (2011)

Iarikov; Ted Oyama (2011) afirmaram que o melhor desempenho, em termos de permeância de CO_2 e seletividade CO_2/CH_4 , foi obtida utilizando membranas de zeólita, com uma permeabilidade entre 5×10^{-8} e $2 \times 10^{-6} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e seletividade de 30 a 400; em seguida vem peneira molecular de carbono, com permeância de 2×10^{-9} a $3,4 \times 10^{-7} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e seletividade de 30-150.

Um dos gráficos mais utilizados por pesquisadores de membranas é o apresentado na Figura 6, onde Robeson (2008) traça uma linha em que a seletividade CO_2/CH_4 e a permeabilidade de CO_2 são levadas em consideração, assumindo um par de valores a ser superado. O autor utilizou diversos resultados de trabalhos (pares de seletividade e permeância) para formular esta curva. Esses limites representam o desempenho de separação que pode ser esperado para os melhores materiais de membrana e tornou-se uma ferramenta muito útil para qualificar as membranas recém-desenvolvidas (COSTA et al., 2021).

Geralmente, as membranas apresentam uma estrutura assimétrica, constituídas de suporte e uma camada ativa, os quais favorecem o aumento do fluxo da membrana (WEI; HOU; ZHU, 2016).

O suporte é necessário para conferir estabilidade mecânica à membrana e fluxo de transporte para a camada superior. Os principais requisitos a serem atendidos pelo suporte são baixa resistência à permeação, uma superfície lisa sem

furos, alta permeabilidade e ter afinidade com o material da camada de membrana (KOSINOV *et al.*, 2016; WEI; HOU; ZHU, 2016).

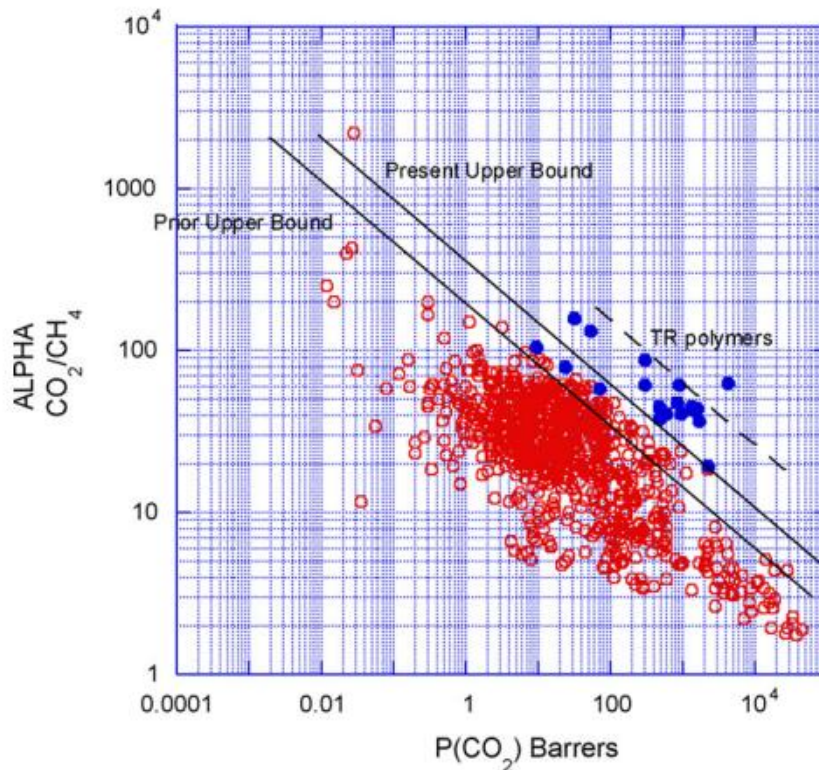


Figura 6 - Limite superior de permeabilidade e seletividade descrito por Roberson 2008

Fonte: (ROBESON, 2008)

3.7.1 Membranas de Zeólita

O termo zeólita faz referência a um grupo de alumino-silicatos cristalinos. A primeira zeólita, a Estilbita, foi descoberta pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756 (LACERDA, 2015).

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. A formação de zeólitas naturais ocorre em locais onde há rochas ou cinzas vulcânicas que reagem com água alcalina ou em ambientes pós deposicionais em que cristalizaram ao longo de milhares ou mesmo milhões de anos em bacias marinhas pouco profundas.

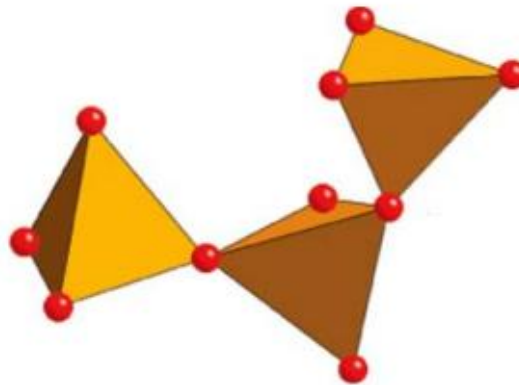
As zeólitas produzidas sinteticamente são as mais utilizadas, uma vez que as zeólitas naturais geralmente são contaminadas por outros minerais e metais e, portanto, não são muito utilizadas em aplicações comerciais.

As zeólitas são caracterizadas por apresentarem abertura de poros de dimensões uniformes, terem significativa capacidade de trocar íons e serem capazes de dessorver uma fase adsorvida que é dispersa através dos vazios internos do

crystal sem deslocar significativamente quaisquer átomos que constituam a estrutura cristalina da zeólita permanente (FENG et al., 2015a).

A estrutura cristalina da zeólita é construída por tetraedros TO_4 (sendo T átomos de Si e Al), unidos entre si por um átomo de oxigênio, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros (Figura 7) (LACERDA, 2015). Essa estrutura é denominada Unidade Básica Primária (UBP). Em uma estrutura tetraédrica formada apenas por tetraedros de Si leva a formação de sílica (SiO_2) neutra, formando o quartzo.

No entanto, quando ocorre a substituição de Si^{+4} por Al^{+3} é criado um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Dessa maneira, para conservar a neutralidade eletrônica da estrutura, é necessária a presença de cátions extraestruturais (com carga positiva, eg. Na^+ e K^+).



As esferas pequenas vermelhas representam os átomos de oxigênio

Figura 7 – Unidade básica Primária (UBP) da formação da estrutura zeolítica
Fonte: (LACERDA, 2015).

Essa organização faz com que exista uma grande quantidade de espaços/canais de tamanho molecular (SHAFIE *et al.*, 2012), formando o que Braga e Morgon (2007) chamaram de peneira molecular.

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com diferentes padrões, sendo a abertura dos poros a de maior interesse (ZAGHO et al., 2021). Feng *et al.* (2015) divide as zeólitas em três categorias de acordo com essa abertura:

- i. estruturas de pequenos poros, que têm aberturas de poros consistindo de seis, oito ou nove anéis tetraédricos (anéis de 6, 8 e 9 membros);
- ii. estruturas de poro médio, com anéis de 10 membros; e
- iii. zeólitas de poros grandes, que possuem 1 anel de 1 membro e estrutura ultra grande.

Como apresentado, o tamanho de abertura dos poros na zeólitas é definido pelo número de átomos T no anel. A Tabela 11 mostra uma relação entre o tamanho do poro, quantidade de átomos T e diâmetro do poro.

Tabela 11 – Diâmetro de poro em relação ao número de átomos que formam o tetraedro

Zeólita	Átomos T que formam a abertura	Diâmetro do poro (Å)
Poros Pequenos	8	$3 < \theta < 5$
Poros Medianos	10	$5 < \theta < 6$
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$
Poros Extragrandes	>12	$\theta > 9$

Fonte: (GIANNETTO, 1990)

As características das zeólitas dependem da relação Si/Al e dos cátions presentes na sua estrutura. A seleção da zeólita apropriada para uma separação específica depende da afinidade da mesma com a molécula a ser separada e também do tamanho do poro da zeólita (SHIRAZIAN; ASHRAFIZADEH, 2015).

A Tabela 12 mostra alguns tipos de zeólitas conhecidas, sua forma catiônica, diâmetro de poro e razão Si/Al.

Tabela 12 - Tipos de algumas zeólitas e suas características (forma catiônica, diâmetro de poro e relação sílica alumínio)

Tipo do zeólito	Forma Catiônica	Diâmetro do poro (Å)	Si/Al
3A	K	3	1
4A	Na	3,9	1
5A	Ca	4,3	1
10X	Ca	7,8	1,2
13X	Na	8	1,2
Y	K	8	2,4
Mordenite	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31
Silicato	-	6	∞

Fonte: (CAVENATI, 2005)

Segundo Feng *et al.* (2015), as zeólitas são ideais para a fabricação de membranas, uma vez que têm poros de dimensões moleculares (2-20 Å) e com estreita distribuição; são estáveis termica, química, e mecanicamente. Além de

possuírem peneiramento molecular, propriedades de adsorção seletiva e habilidades catalíticas.

A síntese de uma membrana de zeólita livre de defeitos ainda é desafiadora, sendo uma barreira principal para aplicações industriais e em larga escala dessas membranas (MAGHSOUDI, 2016).

As membranas zeolíticas têm atraído a atenção de diversos pesquisadores e da indústria, em virtude do seu transporte seletivo, sua eficiência na separação, flexibilidade de instalação em unidades industriais (VENNA; CARREON, 2011), menor pegada hídrica, menores custos de investimento e operação (SINGH *et al.*, 2016) e, principalmente, sua tolerância a altas temperaturas (AN *et al.*, 2013), embora elas, também, possam operar em temperatura ambiente, o que é vantajoso em relação a outros tipos de materiais (IARIKOV, 2010). Além disso, essas membranas, com uma estrutura de aluminossilicatos policristalinos, apresentam tamanho de poro bem definido e com distribuição estreita (JUSOH *et al.*, 2016).

As membranas zeolíticas podem ser divididas em dois tipos: filmes de zeólita em suporte e membranas autoportantes (VINOBA *et al.*, 2017).

A separação do CO₂/CH₄ por essa membrana é atribuída à adsorção favorável de CO₂ sobre CH₄ e ao mecanismo de peneira molecular que purifica o gás por meio da exclusão de tamanho de moléculas. Em uma mistura de gases contendo CO₂ e CH₄ (caso do gás natural e biogás), o CO₂ permeia, preferencialmente, através da zeólita por difusão de superfície, enquanto o CH₄ é impedido de passar pelos poros de faujasite devido à adsorção preferencial de CO₂ e constrição de poros (RAZAVIAN; FATEMI, 2015).

Outra vantagem das zeólitas é não apresentarem plastificação e, por conseguinte, pode-se conseguir uma excelente seletividade CO₂/CH₄ mesmo em altas pressões, também podem suportar altas temperaturas na presença de oxigênio (RAZAVIAN; FATEMI, 2015).

3.7.2 Suporte de Caulim

Caulim, com fórmula molecular (Al₂Si₂O₅(OH)₄), é definido como um tipo de argila formada naturalmente na terra e seus principais constituintes são, geralmente, alumina e sílica. De acordo com U.S Geological Survey (2020) o Brasil produz cerca de 4,5% do caulim do mundo.

O caulim vem sendo utilizado na fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo em diversas aplicações: tratamento de efluente, suporte para separação de gás e substratos catalíticos (HUBADILLAH *et al.*, 2017b).

Segundo Hubadillah *et al.* (2017b), o uso do caulim tem despertado interesse devido a sua ordem cristalográfica, composição química e qualidade mineral.

A composição do caulim é variada, isso porque ela depende da sua origem. Hubadillah *et al.*, (2018a) fizeram um levantamento da composição de caulins utilizados por diferentes autores, Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química em porcentagem de peso de Caulins utilizados em diferentes trabalhos

Trabalho	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
1	48,40	37,00	0,25	0,002	0,05	0,31	0,13	0,46	13,40
2	54,50	29,40	1,40	2,80	0,20	0,20	0,20	0,20	11
3	51,52	36,90	0,96	-	0,08	0,58	-	-	13
4	60,25	30,38	,070	0,25	0,17	0,22	0,11	6,02	-

Fonte: (HUBADILLAH *et al.*, 2018a)

O aperfeiçoamento das propriedades do substrato e da sua morfologia é tão importante quanto à formação de uma camada ativa sem defeitos. O substrato deve apresentar uma boa resistência mecânica e uma estrutura em massa altamente porosa. Tais características não só minimizam a resistência do transporte de gás através da membrana, mas também minimizam a intrusão do material da camada ativa no substrato (LIANG; CHUNG; LAI, 2019).

Até o presente momento não foi encontrado na literatura o uso do caulim para a fabricação de suporte de MMM. A grande maioria dos estudos foca no uso do caulim como suporte de membranas cerâmicas.

3.8 Síntese de Membranas

O método de síntese irá definir as características morfológicas das membranas.

A inversão de fase é um método utilizado devido à sua escalabilidade e versatilidade (KIM *et al.*, 2016), uma vez que, mudando os parâmetros do processo, é possível modificar a estrutura interna da membrana.

O processo de inversão de fase consiste da solidificação de uma suspensão de maneira controlada. Morihama (2016) relata que a transformação pode ser feita de diversas maneiras: separação de fases termicamente induzida (SFTI), evaporação controlada do solvente, precipitação por fase vapor e Precipitação por Imersão (PIIm)

A PIIm pode ser considerada a principal técnica de fabricação de membranas assimétricas industrialmente devido à sua simplicidade. Na PIIm, a solução é imersa em um não solvente para o polímero (coagulante – normalmente, água) que é miscível com o solvente e ocorre a troca solvente/não solvente, levando à precipitação da fase polimérica e, conseqüentemente, a imobilização das partículas de cerâmica. Dessa forma, é criada uma fase rica em polímero e cerâmica que se transforma na matriz de membranas após a precipitação da solução e uma fase pobre em polímero que forma os poros da membrana, depois de ser removido da solução precipitada (GUILLEN *et al.*, 2011). Essa troca de solvente e não solvente, em geral, leva a uma mudança na solução de um estado, termodinamicamente estável, para um instável (WEI *et al.*, 2008), contribuindo para a formação da estrutura assimétrica da membrana de fibra oca.

O método de fabricação das membranas de fibra oca (HFM) inclui os cinco processos mostrados na Figura 8.

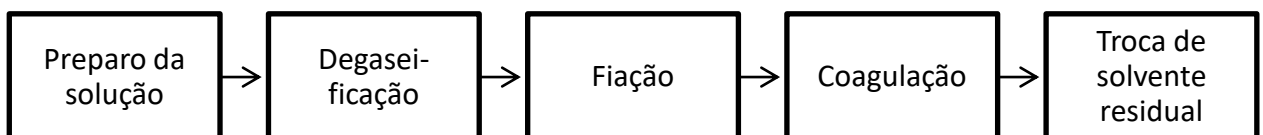


Figura 8 - Fluxograma de fabricação de membranas de fibra oca

Fonte: A Autora

No preparo da dispersão são adicionados um polímero aglutinador, um solvente orgânico, as partículas cerâmicas e os aditivos, se necessário. Esses componentes, se bem misturados, podem ser vistos como uma suspensão de partículas de cerâmica revestidas com polímero (KINGSBURY; LI, 2009). A dispersão é agitada por um tempo e depois é retirado todo o gás que foi incorporado durante a mistura, minimizando, dessa maneira, a ocorrência de defeitos na fibra, processo conhecido como degaseificação.

A dispersão então é enviada para o processo de conformação. A Figura 9 mostra o processo simplificado de fiação de membranas de fibra oca. A chave para a formação HFM é o processo de co-extrusão das soluções poliméricas e do fluido interno pelo *spinneret* (fieira). A fibra nascente sai da fieira, passa pelo *air-gap* antes de entrar no tanque do banho de coagulação. A inversão de fase interna da fibra tem início no momento em que a dispersão e o fluido interno entram em contato.

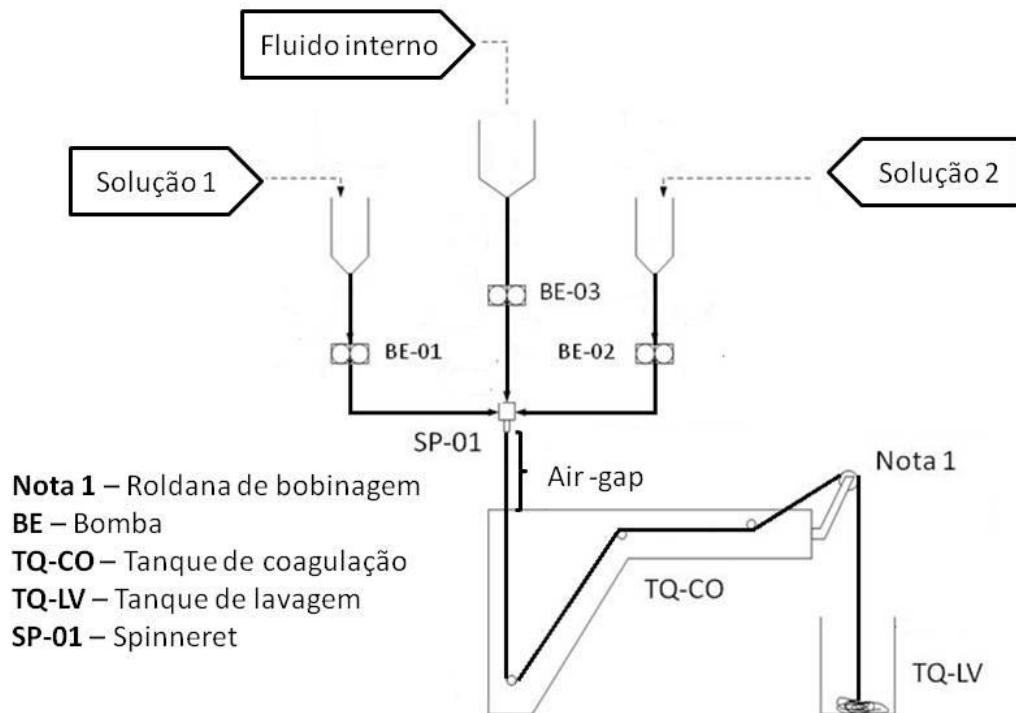


Figura 9 - Esquema a ser utilizado na fabricação das membranas

É no banho de coagulação que ocorre o início do processo de inversão de fase (externo).

Reuvers e Smolders (1987) definiram dois tipos de processos de demixação líquido-líquido nas soluções de polímero durante a formação da membrana via método de inversão de fase: demorado e instantâneo.

As estruturas *finker-like* (forma de dedos) e *sponge-like* (forma de esponja), dependem da cinética da inversão de fase e da termodinâmica (GUILLEN *et al.*, 2011). A precipitação mais rápida leva a formação de estruturas tipo dedo, enquanto quando o fenômeno ocorre de maneira mais lenta, origina-se regiões esponjosas (LIU; LI; HUGHES, 2003). O tempo em que ocorre a precipitação está ligado à miscibilidade do solvente com o não solvente. Como mostrado na Figura 10, quando o solvente é pouco solúvel no não solvente, espera-se ter uma estrutura mais porosa, pois a troca ocorre de forma lenta. Quando a mistura ocorre rapidamente

(solvente miscível com não solvente), são criados os vazios tipo dedos (GUILLEN *et al.*, 2011).

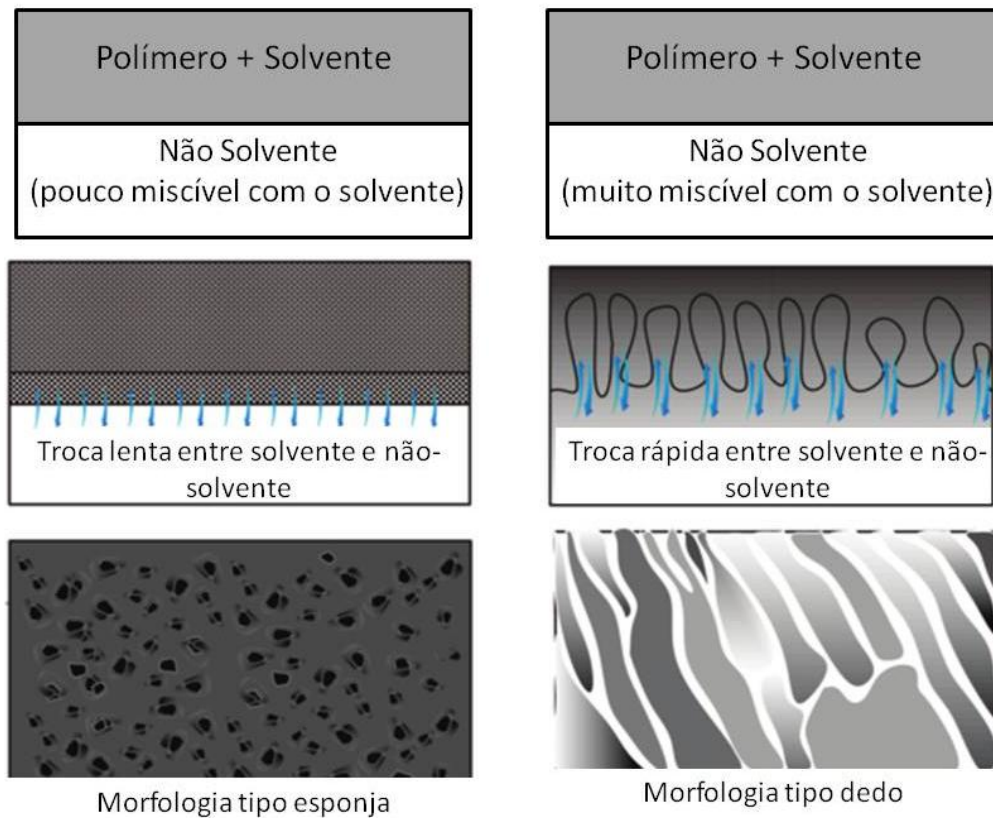


Figura 10 - Miscibilidade do solvente com o não solvente e a formação das estruturas nas membranas

Fonte: Adaptado de (GUILLEN *et al.*, 2011)

A remoção do solvente residual e consolidação da fibra ocorrem no tanque de lavagem.

Todo o processo de produção de membrana de fibra oca pode parecer simples, mas a obtenção de uma fibra com a morfologia desejada para uma aplicação específica de interesse é extremamente complexa (ZULHAIRUN *et al.*, 2014a). Para Bessa *et al.* (2019), durante o processo de extrusão, a estrutura desejada da membrana pode ser controlada pela distância do *air gap*, pelo coagulante interno, vazão de extrusão das soluções e composição da dispersão cerâmica.

Assim sendo, a fabricação de membranas de dupla camada com características desejáveis ainda não é uma tarefa trivial e requer considerações cuidadosas das propriedades físico-químicas dos materiais ao longo de toda a cadeia de formulação, desde o preparo da dispersão, fiação e processo de inversão de fase (HOSSEINI; PENG; CHUNG, 2010; WIDJOJO; CHUNG; KRANTZ, 2007), o

que engloba a escolha do sistema solvente-não solvente (GUILLEN *et al.*, 2011). E isso, também, é uma das grandes vantagens desse método, já que é possível conformar a membrana de acordo com a estrutura desejada, modificando os diversos parâmetros envolvidos.

A escolha da composição da dispersão cerâmica e do banho de coagulação, do sistema solvente não-solvente e dos parâmetros de fiação podem ser utilizados para ajustar a morfologia final da membrana.

3.8.1 Efeito das Variáveis no Processo de Precipitação por Imersão

Composição da Dispersão Cerâmica

A solução utilizada na fabricação de MMM é composta de um polímero aglutinador, um solvente, partículas cerâmicas e aditivo, em alguns casos. A composição da solução e sua preparação são fatores importantes que irão determinar a morfologia e, conseqüentemente, o desempenho da separação de gás das membranas de DLHF (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Porém, destaca-se que, durante o processo de fiação, é necessário manter uma viscosidade suficientemente alta da solução para garantir a perfeita formação de membranas de fibra oca (FENG *et al.*, 2011).

Assim, será apresentado como a variação de cada um desses parâmetros modificam as propriedades morfológicas, físicas e químicas das membranas. Evidencia-se que, apesar de certas propriedades serem atribuídas a cada um dos componentes da solução, há características provenientes da interação entre eles.

Polímero

O polímero deve, primeiramente, ser solúvel ou facilmente disperso no solvente escolhido (GUILLEN *et al.*, 2011).

O polímero aglutinante utilizado é um componente crítico que afeta as propriedades da membrana (LI *et al.*, 2017). Sabe-se que a morfologia da membrana (porosidade, tamanho e distribuição de poros, etc.) e, conseqüentemente, o transporte de massa pela membrana é intimamente ligado ao polímero utilizado e sua concentração na suspensão, a qual interfere diretamente na viscosidade da solução.

A viscosidade é o parâmetro determinante da estrutura morfológica da membrana. O aumento da viscosidade da solução resulta em uma rápida

solidificação externa, a qual limita o crescimento dos vazios internos semelhantes a dedos (SHAO *et al.*, 2014).

Kingsbury, Wu e Li (2010) afirmaram que na preparação de membranas de fibra oca utilizando o processo de inversão de fase, se a viscosidade da solução estiver acima do valor crítico, são observadas estruturas tipo esponja. Além disso, a distribuição dos poros e a porosidade da estrutura esponjosa, são dependentes da temperatura, da carga total de sólidos, da distribuição de tamanho de partículas e da relação partículas cerâmicas/polímero aglomerante. No entanto, abaixo da viscosidade crítica da suspensão, ocorre a formação de vazios semelhantes a dedos, cujos poros podem variar em tamanho, dependendo muito dos parâmetros de fiação (KINGSBURY; WU; LI, 2010).

No trabalho de Shao *et al.* (2014), os autores reduziram a quantidade de PES, diminuindo a viscosidade, o que fez com que a taxa de extrusão fosse maior e então houvesse menos tempo para os vazios internos se estenderem ao centro da seção transversal da fibra. Portanto, sob a mesma condição de fiação, a solução com alta viscosidade tende a produzir fibras ocas com vazios tipo dedo a somente na região interna da membrana (Figura 11 – I), enquanto que a solução menos viscosa oferece maior potencial para a produção de fibras ocas com vazios tipo dedos duplos, interno e externo (Figura 11 – II).

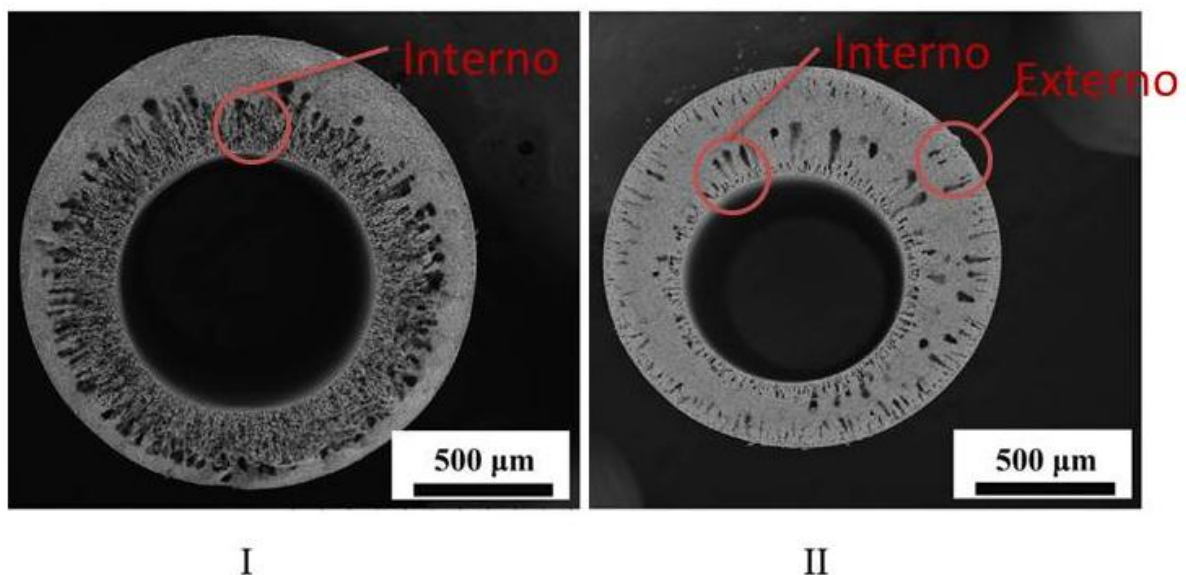


Figura 11 – Exemplo de estrutura tipo dedo formado na parte interna e parte interna mais externa

Fonte: Adaptado de (SHAO *et al.*, 2014)

Os polímeros mais utilizados para a fabricação de membranas, atualmente, são: Polissulfona (PSF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), celulose, fluoreto de polivinilideno (PVDF), tetrafluoretileno (PTFE), políimidas (PI) e poliamidas (PA) (GUILLEN *et al.*, 2011).

A PES possui muito boa estabilidade química e térmica (GUILLEN *et al.*, 2011). A PES é amplamente utilizada para a separação de gás devida suas vantagens em relação a resistência mecânica e química, combinações atraentes de permeabilidade-seletividade de gás e ao menor custo, porém seu potencial ainda não foi totalmente explorado (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2020; ZULHAIRUN *et al.*, 2014a). Além disso, é relativamente fácil preparar membranas assimétricas com água, como coagulante, pelo método de inversão de fase.

Solvente

Solventes de alto ponto de ebulição, tais como N-metil-2- pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilacetamida (DMAc) são, frequentemente, utilizados, devido ao seu forte poder de dissolução do polímero e miscibilidade com a água ou etanol (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Partículas Cerâmicas

Em MMM, a quantidade de sólidos adicionados à solução interfere de maneira significativa na preparação da membrana, sendo que, em alguns casos, a quantidade excessiva ou muito diminuída pode inviabilizar a extrusão da solução.

Sabe-se que, ao adicionar partículas cerâmicas na solução polimérica, a viscosidade da mesma é aumentada. A viscosidade é um importante parâmetro na fiação da membrana, sendo que, dependendo da concentração de polímero e partículas cerâmicas, não é possível fazer a extrusão da dispersão e conformação da membrana.

Além disso, a viscosidade da dispersão interfere na morfologia da membrana, uma vez que afeta a cinética da inversão de fase (SHI *et al.*, 2008; WONGCHITPHIMON *et al.*, 2011).

Hubadillah *et al.* (2018a) variaram a quantidade - em massa - do caulim em 35, 37,5 e 40% para produzir membranas de fibra oca por inversão de fase e obtiveram uma estrutura assimétrica em todas as proporções utilizadas. Porém, foi observada uma diminuição da região de poros tipo dedos – originada do centro da fibra. Quando a concentração de caulim foi de 40%, essa região deixou de existir. Os autores atribuíram isso ao aumento da viscosidade.

Hubadillah *et al.* (2018a), ainda, observaram que, apesar do aumento de caulim na suspensão cerâmica provocar uma redução dos vazios tipo dedo, ela promoveu um aumento da resistência mecânica da membrana. Isso indica que a estrutura simétrica sem vazios semelhantes a dedos melhorou a integridade da região esponjosa, e promoveu o aumento da resistência mecânica da membrana (HUBADILLAH *et al.*, 2018b).

Tipicamente, a quantidade de polímero adicionada, durante a preparação da suspensão cerâmica, é relativamente baixa, onde a proporção de cerâmica para polímero é 10 (PAIMAN *et al.*, 2015). Tan; Liu e Li (2001), também, afirmaram que para uma fiação adequada a proporção de Al_2O_3 /PES deve ser inferior a 9.

Liu, Li e Hughes (2003) afirmaram que quanto maior a quantidade de partículas cerâmicas na suspensão, maior a resistência mecânica da fibra. Porém, quando a relação Al_2O_3 /PES é superior a 7, a estrutura da membrana torna-se densa, reduzindo a permeação dos gases.

Aditivos

Os aditivos são utilizados para modificar a viscosidade da solução. Como já explicitado, a viscosidade é determinante na formação morfológica da membrana.

Kingsbury e Li (2009) discutiram a relação entre a taxa de ocupação das estruturas tipo dedo e esponjosa em membranas de fibra oca assimétricas. Segundo os autores, a espessura da região esponjosa da fibra pode ser variada, adicionando um aditivo não solvente à suspensão de fiação, o que afetaria não apenas a viscosidade inicial da suspensão, mas também a taxa na qual a viscosidade aumenta durante o processo de inversão de fase.

A adição de água, como aditivo não-solvente à suspensão de fiação, causa um aumento na viscosidade, uma redução no comprimento de vazios semelhantes a um dedo e favorece a formação de uma estrutura semelhante a esponja na superfície externa da fibra se houver um espaço de ar presente. (KINGSBURY; LI, 2009).

Para isso Kingsbury, Wu e Li, (2010) adicionaram 0, 2, 4, 6, 8 e 10% de água (em percentagem do teor total de solvente) na solução e concluíram que houve um aumento da viscosidade. Além disso, a água reduziu o comprimento dos vazios semelhantes a dedos e um aumento na espessura da região esponjosa da fibra.

Contudo, não é somente a viscosidade inicial que determina a morfologia da fibra, mas também o aumento da viscosidade, quando há o início do processo de

inversão de fase, que é determinado pela taxa de precipitação do polímero (KINGSBURY; WU; LI, 2010).

Quando se trata de membranas de dupla camada, a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas permite que a solução externa tenha uma viscosidade menor; o que é especialmente, atraente, pois um dos principais requisitos da solução de polímero é um valor mínimo de viscosidade que possibilita sua extrusão e, para preparar uma membrana assimétrica com uma camada externa densa e uma subcamada com baixa resistência ao transporte, geralmente, uma solução de baixa viscosidade é utilizada (PEREIRA *et al.*, 2003).

Kingsbury e Li (2009) já haviam afirmado que o aumento da viscosidade pode inibir o mecanismo de formação das estruturas tipo dedos. Para os autores, no caso da alumina, há uma diminuição dos vazios tipo dedos quando a viscosidade atinge 12.000 cP a uma taxa de cisalhamento de 30s^{-1} .

Composição do Banho de Coagulação e Fluido interno

A morfologia da camada externa pode ser controlado pela composição química e temperatura do coagulante (ULLAH KHAN *et al.*, 2018). A água é o coagulante externo mais utilizado devido ao seu baixo custo e ser ambientalmente menos agressiva, além disso, a maioria dos polímeros são hidrofóbicos. Porém, ela pode levar à formação de estruturas anormais devido à sua viscosidade, resultando em forma de seção irregular e estrutura não uniforme em toda a fibra.

A taxa de inversão de fase do polímero tem um efeito significativo sobre a estrutura da membrana (MANSOURIZADEH; ISMAIL, 2011), de modo que quanto mais rápido isso ocorre, mais porosa é a membrana. No estudo de Mansourizadeh e Ismail (2011), quando foi utilizada uma solução com menor viscosidade, a estrutura tipo dedo apresentou maior abertura. Os autores atribuem isso à maior taxa de inversão de fase, ocorrendo uma rápida desmobilização líquido-líquido, a qual supera o efeito cinético. Quando utilizaram uma solução com maior viscosidade, as aberturas das estruturas tipo dedo foram menores. Isso indica que o aumento da separação termodinâmica é compensado pelo efeito cinético do incremento da viscosidade, o que resultou no atraso da difusão mútua do solvente na solução do polímero e no não solvente.

Dependendo dos requisitos da formação das membranas, pode-se adicionar à água, alguns solventes. Isso faz com que a taxa de troca entre solvente/ não solvente diminua e reduza a porosidade da membrana (POTER, 1990).

A função do fluido interno é evitar o colapso das fibras na sua fabricação. A escolha da composição do não solvente e sua a temperatura controlam a morfologia interna das DLHF, afetando a taxa de separação de fases (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

A escolha do sistema solvente-não-solvente influencia grandemente a morfologia da membrana, as propriedades mecânicas e a eficiência de separação (GUILLEN *et al.*, 2011). A água é o não-solvente mais utilizado, porém pode-se utilizar acetona, alcoóis, e outros não-solventes ou a mistura deles com a água.

Pode-se utilizar um não solvente no banho de coagulação, o que faz com que a separação instantânea seja interrompida ou diminuída, provendo uma membrana densa (GUILLEN *et al.*, 2011).

Feng *et al.* (2011) descreveram que quando a água é utilizada tanto como coagulante interno quanto externo, o processo de coagulação interna começa, imediatamente, após a saída das soluções do *spinneret*, enquanto somente uma parte da separação externa ocorre, devido à umidade do ar, e a separação completa só ocorre quando a fibra é imersa no banho de coagulação. Portanto, a camada externa atua como uma superfície de contorno móvel na região do *air gap*, enquanto a superfície interna é, supostamente, fixa (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Parâmetros de Fiação

Vazão da Solução

A vazão da solução determina a espessura da camada, após a precipitação. A camada seletiva deve ser a mais fina possível para reduzir os custos dos materiais. Ullah Khan *et al.*, (2018) evidenciaram que uma baixa vazão de solução pode produzir uma camada externa seletiva fina, densa e defeituosa, enquanto uma alta taxa de fluxo pode torná-la mais espessa e com defeitos.

A alta taxa de extrusão restringe, não apenas a extensão dos vazios internos, mas também a evaporação do solvente na superfície das fibras ocas nascentes (SHAO *et al.*, 2014). Shao *et al.* (2014) mostraram que os vazios semelhantes a dedos originados da superfície interna diminuíram em comprimento quando a vazão de extrusão foi aumentada. A alta velocidade de extrusão proporcionou menos

tempo para a troca solvente/não-solvente na interface interna entre a fibra e o coagulante interno, antes da conclusão da precipitação do precursor de fibra oca no banho de coagulação externo.

Para evidenciar o impacto da vazão da solução na estrutura interna da membrana, Feng *et al.* (2011) utilizaram, como coagulante interno, uma solução com 60% de NMP e variaram a vazão de solução de PVDF de 4,84 cm³/min, 8,13 cm³/min, 12,14 cm³/min e 21,52 cm³/min. Os autores observaram que, com o aumento da vazão, houve o desaparecimento dos microvoides.

Shao *et al.* (2014) observaram que, quando aumentaram a vazão de solução para preparar suportes de Al₂O₃, houve um aumento da densidade da parede, enquanto a porosidade diminuiu. Os autores afirmaram que há uma redução do comprimento da estrutura tipo dedo de 90% para 75% e 60%, quando a pressão de extrusão foi aumentada de 0,10 MPa para 0,15MPa e 0,20 MPa, respectivamente.

O ajuste da vazão da solução interna e externa em membranas de dupla camada também é um parâmetro importante para evitar a delaminação entre as camadas (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Vazão do Fluido Interno

Li *et al.* (2016) utilizaram uma vazão de fluido interno de 5mL/min, 10 mL/min, 15 mL/min e 20mL/min para a fabricação de membranas cerâmicas de fibra oca de mulita. Para analisar a interferência da vazão interna na morfologia da membrana, os autores mantiveram um *air gap* constante (100 mm) e a mesma carga de sólido (45% da massa total). As fibras produzidas apresentaram estruturas tipo dedos, originadas tanto da superfície interna quanto da superfície externa, e uma camada fina esponjosa e, devido à tensão superficial, foram obtidos contornos externos regulares para todas as fibras. Porém, foram observadas deformações do contorno interno para as fibras preparadas com um fluxo de fluido interno entre 5 e 15 mL/min.

Foi observado um encolhimento da fibra durante o processo de inversão de fase que, segundo os autores, ocorreu porque a taxa de solvente (NMP) que se difunde da suspensão foi sempre mais rápida do que a da difusão da água na suspensão. Assim, uma força radial interna resultante do encolhimento da fibra nascente induziu uma deformação do contorno interno, o que pode ser atribuído a dois fatores: (a) uma força hidrodinâmica (uma baixa vazão – 5, 10 e 15 mL/min -

não pôde gerar uma força hidrodinâmica contra a suspensão cerâmica durante a fiação, o que resultou na deformação da forma do furo); e (b) uma taxa de solidificação (a vazão do fluido interno não foi suficiente para permitir a separação, o que resultou na solidificação parcial do polímero perto da superfície interna da fibra nascente que não era forte o suficiente para suportar forças radiais internas e, assim, levou à deformação do lúmen interno). Dessa maneira, com a vazão do fluido interno em 20 mL/min, foi formada uma pele interna mais rígida devido à separação suficiente e solidificação completa do polímero perto da superfície interna, obtendo uma morfologia regular. Também, foi verificado que o diâmetro interno da fibra aumentou com o aumento da vazão, evidenciando a ocorrência do encolhimento com menores vazões internas.

Feng *et al.* (2011) variaram a vazão do fluido interno (2 cm³/min; 4 cm³/min e 6 cm³/min) para membranas de alumina e caulim e verificaram que, para 2 cm³/min, a camada interna da membrana apresentou uma estrutura porosa e, com o aumento para 4 e 6 cm³/min, a estrutura formada foi diferente. Por outro lado, o aumento da vazão do fluido fez com que o diâmetro interno da membrana crescesse, afinando a parede da membrana. Além disso, a estrutura externa da membrana não foi impactada, sob condições externas estáveis.

Kingsbury, Wu e Li (2010) variaram a vazão de coagulante interno de 3 a 21 mL/min na fabricação de fibras de alumina e verificaram um aumento progressivo da espessura da região esponjosa com a diminuição do fluxo interno do coagulante.

Hubadillah *et al.* (2018a) produziram membranas cerâmicas de fibra, utilizando caulim. Os autores utilizaram vazão de fluido interno de 3, 5, 10, 15 e 20 mL/min e fixaram a vazão de dispersão cerâmica (com 35% em massa de caulim) em 10 mL/min a temperatura de sinterização de 1200 °C. Em todas as membranas foram observados vazios semelhantes a dedos originados da superfície interna e uma camada esponjosa. Porém, para vazões de 3 e 5 mL/min, a forma do orifício central ficou irregular e, para a vazão de 3 mL/min, a membrana apresentou uma parede fina, o que está de acordo com o obtido por Bonyadi *et al.* (2007) e Hubadillah *et al.* (2016b). Um furo oco circular perfeito foi obtido somente com a vazão de 10 mL/min. Quando a vazão foi aumentada para 15 e 20 mL/min a espessura da membrana e dos vazios tipo dedos diminuíram. Hubadillah *et al.* (2018a) atribuíram esse fenômeno a dois fatores já apresentados por Li *et al.* (2016): força hidrodinâmica e taxa de solidificação.

Air Gap

O *air gap* determina o tempo em que a fibra ficará exposta ao ar. A distância entre o spinneret e o banho de coagulação permite a evaporação do solvente volátil utilizado na preparação da solução e a troca do solvente/não-solvente na parte interna da membrana (RADJABIAN *et al.*, 2014).

Um *air gap* maior significa um tempo de residência mais longo das fibras nascentes no ar, o que pode promover a formação de uma camada de pele mais espessa.

No processo de extrusão e inversão de fase, a distância do *air gap* tem um efeito crucial no desenvolvimento da morfologia das membranas de fibra oca cerâmicas (ABDULLAH *et al.*, 2016). A interação termodinâmica da solução de polímero com o ar afeta, significativamente, a formação da camada de pele e da subcamada porosa.

A exposição da superfície da fibra externa à atmosfera provoca um aumento da viscosidade local e inibe a formação de vazios semelhantes a dedos nessa região. O *air-gap* e a viscosidade da suspensão são críticos na determinação tanto da formação de vazios semelhantes a dedos quanto da densidade da região do tipo esponja externa.

Além disso, um espaço de ar maior também pode gerar defeitos devido a forças gravitacionais e alongacionais (ULLAH KHAN *et al.*, 2018). A gravidade provoca o esticamento das fibras nascentes, tornando-as mais finas na direção do fluxo devido ao alongamento axial e, posteriormente, a solução de polímero em massa se move para dentro levando a fenômenos de fluxo radial induzidos por gravidade (ULLAH KHAN *et al.*, 2018), em outras palavras, vai ocorrendo deformações do canal interno da membrana.

A linha de fiação pode ser quebrada, facilmente, quando o *air gap* é muito longo, se a gravidade e o alongamento superarem a força das fibras nascentes. Mesmo com um *air gap* constante, uma maior razão de estiramento produz uma tensão mais forte na fibra, o que tende a quebra-las (ULLAH KHAN *et al.*, 2018). Assim, é necessário ajustar o *air-gap* para que se estabeleça uma linha de fiação.

Ullah Khan *et al.* (2018) destacaram que, se for utilizado um solvente volátil na preparação da solução, pode ocorrer a formação de pele devido à evaporação do mesmo, o que promove a concentração do polímero na camada externa da fibra.

Um espaço de ar crítico mínimo é essencial para assegurar a interação entre a camada interna e externa antes que ocorra a separação de fase no banho de coagulação de água (ULLAH KHAN *et al.*, 2018).

Chung e Hu (1997) concluíram que o aumento do *air gap* resulta em HF com uma camada menor de vazios semelhantes a dedos, uma permeabilidade significativamente menor e uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais baixa.

No trabalho de Li *et al.* (2016), os autores variaram o *air gap* de 0, 30, 100 e 350 mm para a fabricação de membranas de fibra oca cerâmica alumina-mulita, utilizando uma vazão interna ótima de 20 mL/min. Todas as membranas produzidas apresentaram uma região semelhante a uma esponja, fornecendo a resistência mecânica e a região para a separação, bem como os vazios internos e externos semelhantes a dedos. No entanto, a espessura de cada estrutura da membrana variou junto com a mudança na distância do *air-gap*. Com o aumento do *air gap* (0 até 100 mm) houve um aumento da região da seção transversal ocupada pela estrutura tipo dedo interna e diminuição da externa; a estrutura esponjosa variou de 16%, 33% e 28% nas distâncias 0, 30 e 100 mm, respectivamente. Quando a distância foi aumentada para 350 mm, houve uma distorção dos vazios tipo dedo. Este fato é atribuído, segundo os autores, a presença de umidade da água no ar, que induziu uma leve mistura entre solvente e não-solvente e, assim, aumentou a viscosidade na superfície externa, o que suprimiu a formação de estrutura tipo dedos externos, favorecendo o crescimento de vazios internos semelhantes a dedos.

Kingsbury e Li (2009) estudaram a morfologia de membranas de fibra oca simples de alumina. Eles avaliaram membranas fabricadas com *air-gap* de 0 mm, 20mm e 150 mm. Nas membranas com *air gap* de 0 mm, as estruturas tipo dedo originam-se tanto das superfícies internas como externas da fibra e se estendem quase até o centro da seção transversal da fibra. Essa estrutura pode não ser ideal para algumas das principais aplicações de membranas de cerâmica oca, tais como filtração de solventes.

No entanto, a estrutura acima pode ser benéfica para o desenvolvimento de membranas catalíticas, uma vez que os vazios semelhantes a dedos podem servir como substratos para a impregnação de partículas de catalisador. Elas também podem ser vantajosas para suporte de membranas para separação de gases, uma vez que oferecem menor resistência ao fluxo.

Quando Kingsbury e Li (2009) utilizaram o *air-gap* de 20 mm, os vazios semelhantes a dedos estenderam-se da superfície interna por aproximadamente 50% da seção transversal da fibra, mas o comprimento vazio na superfície externa foi bastante reduzido. A região esponjosa passou a ocupar aproximadamente 35% da seção transversal da fibra, entre os espaços vazios internos e externos.

Com o aumento da distancia do *spinneret* ao banho de coagulação para 150 mm, os vazios semelhantes a dedos prolongaram-se a partir da superfície interior ao longo de aproximadamente 80% da secção transversal das fibras, sendo os restantes 20% constituídos por uma região semelhante a uma esponja (KINGSBURY; LI, 2009).

O ajuste fino dos parâmetros do processo de fabricação mencionados acima para conseguir uma membrana DLHF livre de defeitos é bastante desafiador e complexo (ULLAH KHAN *et al.*, 2018). Para isso todos os parâmetros devem ser otimizados e controlados para obter membranas de fibra oca com a morfologia desejada e alto desempenho de separação (permeabilidade e seletividade adequada).

Dentre os parâmetros que mais influenciam na morfologia e, conseqüentemente, no desempenho da DLHF é a dimensão e projeto do *spinneret* (ZULHAIRUN *et al.*, 2014a), vazão de solução (ZULHAIRUN *et al.*, 2014b), composição e vazão do fluido interno (ZULHAIRUN; ISMAIL, 2014), distância do *air gap* (BHOWMICK *et al.*, 2013) e velocidade de bobinagem. Sun *et al.*, (2010) afirmaram que a temperatura, a solução e o banho de coagulação são parâmetros secundários que desempenham papel adicional em afetar a morfologia da membrana e, portanto, o desempenho das fibras ocas.

Apesar dos efeitos dos diferentes parâmetros terem sido extensivamente discutidos na literatura, não existe um guia estabelecido para selecionar as condições de fiação apropriadas para sistemas de fiação específicos (ULLAH KHAN *et al.*, 2018). Dessa forma, para obter a performance desejada, é necessário a realização de experimentos para determinar as melhores condições de fabricação das membranas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A Tabela 14 mostra os materiais utilizados na síntese das membranas.

Tabela 14 – Materiais utilizados na síntese das membranas

Material	Fabricante	Formula Molecular	Uso	Observação
Polietersulfona (PES)	Solvay		Polímero Base	Veradel 3000P
N-metil-2-pirrolidona(NMP)	NEON	C ₅ H ₉ NO	Solvente	
Caulim	MinaSolo	(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Partícula Cerâmica – Camada interna	
Zeólita	Celta Brasil		Partícula Cerâmica – Camada externa	
Hypermer	CRODA		Aditivo	Redutor de viscosidade

Fonte: A Autora

Ficha técnica do Caulim

O caulim utilizado apresenta 40% das partículas menor que 2 microns, a retenção na peneira #325 é de no máximo 0,5% e na #400, o máximo é de 1%.

A composição química do material é apresentada na Tabela 15 e foi fornecida pela empresa MinaSolo. É possível observar que ele é composto de sílica e alumina em sua grande parte e está próximo às quantidades químicas de outros caulins utilizados para a fabricação de membranas da literatura (Tabela 13)

Tabela 15 - Composição química do caulim utilizado

Elemento	Quantidade (%)
SiO ₂	45,18 a 46
Al ₂ O ₃	38,76 a 39,6
Fe ₂ O ₃	0,08 a 0,45
K ₂ O	0,19 a 0,29
MgO	Máximo 0,10
Na ₂ O	0,05 a 0,20
TiO ₂	Traços
CaO	Isento

Fonte: Minasolo

4.2 Métodos

Primeiramente, foi feita a caracterização da zeólita utilizada na preparação das dispersões. O diâmetro e distribuição granulométrica, utilizando o equipamento Mastersizer do Malvern Instruments. A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios X (FDX) da marca Malvern Panalytical modelo Empyreon. Esta análise foram realizadas no laboratório de análises químicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

A visão geral do método para a produção das membranas é dada no fluxograma da Figura 12.

Em um primeiro momento, foi realizada a otimização da camada suporte de caulim. Este aprimoramento consistiu em definir uma melhor concentração de caulim baseada nos testes de resistência mecânica, porosidade aparente e imagem de microscópio ótico da seção transversal. Além disto, foi definida a melhor condição de fiação da membrana (vazão de fluido interno). Para isso, foi realizada até a etapa de caracterização das membranas da Figura 12 (não foram realizados os teste de permeabilidade com os suportes), e com a melhor condição foram fabricadas as membranas de dupla camada.

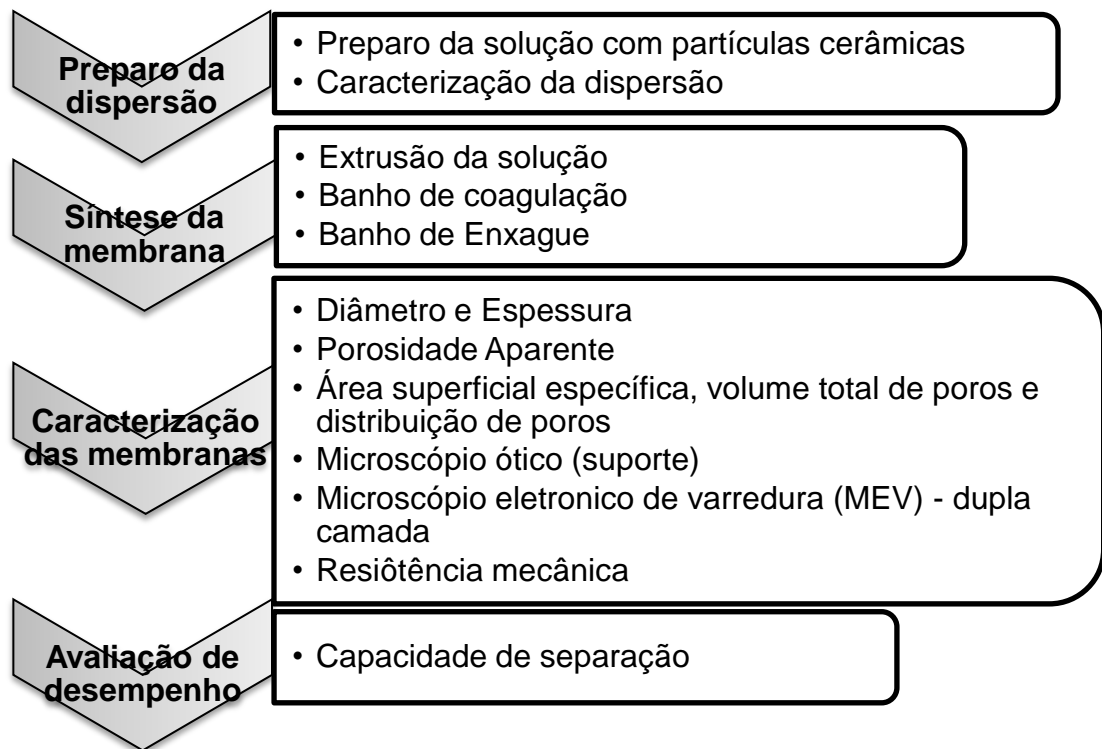


Figura 12 - Fluxograma do método de síntese e caracterização das membranas

4.2.1 Preparo da dispersão

O preparo das dispersões cerâmicas consistiu na mistura, em um misturador de haste vertical, do material inorgânico (zeólita 4A e caulim) em solução polimérica de Polietersulfona (PES), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e Hypermer (aditivo). O aditivo é misturado no NMP até a sua completa solubilização para, então, adicionar o PES à mistura. A solução polimérica foi agitada por 4 horas para garantir a completa solubilização do polímero. Então foram adicionadas as partículas cerâmicas.

As partículas cerâmicas e o PES foram secos em estufa a 118°C por 16 horas antes de serem utilizados no preparo da dispersão.

A dispersão foi agitada por 24 horas a uma velocidade de 210 RPM. Depois foi colocada no degás (Elmasonic, modelo S30H e fabricante Elma), para retirar as bolhas de ar que podem ter sido incorporadas na solução durante a agitação. A dispersão permaneceu no equipamento por 2 horas, uma vez que elas podem causar defeitos na membrana.

4.2.1.1 Composição das dispersões

Determinação da concentração de Aditivo

Primeiramente determinou-se foi necessário determinar a concentração de aditivo redutor de viscosidade da dispersão. Para isso foi realizado um estudo com a dispersão de zeólita. Foram preparadas dispersões de zeólita com concentração de 16% de PES e com concentração de aditivo de 2%, 1,5%, 1,0%, 0,5% e 0 e consequentemente de NMP (82%, 82,5%, 83%, 83,5% e 84%). A concentração de zeólita foi variada de 30, 35 40, 45 e 50% em relação à quantidade da solução polimérica (PES+NMP+Aditivo).

Dessa maneira, as dispersões cerâmicas finais apresentaram as seguintes proporções: 30% zeólita e 70% solução polimérica, 35% zeólita e 65% solução polimérica, 40% zeólita e 60% solução polimérica, 45% zeólita e 55% solução polimérica, 50% zeólita e 50% solução polimérica. Portanto foram estabelecidas 25 combinações para as dispersões de zeólita, como mostrado na Tabela 16.

Dispersão de Caulim

Determinado a concentração de aditivo foram preparadas as dispersões de caulim com a concentração fixa de 12% de polímero (PES), 0,5 % de aditivo e 87,5% de NMP. A concentração de caulim foi variada de 35, 37,5, 40, 42,5 e 45% em relação à quantidade da solução polimérica (PES+NMP+Aditivo). A concentração máxima de caulim foi de 45% devido à limitação da bomba utilizada na injeção da dispersão.

Dessa maneira, as dispersões cerâmicas finais tiveram as seguintes proporções: 35% caulim e 65% solução polimérica, 37,5% caulim e 62,5% solução polimérica, 40% caulim e 60% solução polimérica, 42,5% caulim e 57,5% solução polimérica e 45% caulim e 55% solução polimérica. Foram estabelecidas 5 combinações para as dispersões de caulim, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 16 - Dispersões de Zeólita preparadas

Dispersão	Zeólita (%wt*)	Solução Polimérica (PS) (%wt)	PES (%wt)	PES (%ws**)	NMP (%wt)	NMP (%ws)	Aditivo (%wt)	Aditivo (%ws)
Z30H20	30	70	11,20	16,00	57,40	82,00	1,40	2,00
Z35H20	35	65	10,40		53,30		1,30	
Z40H20	40	60	9,60		49,20		1,20	
Z45H20	45	55	8,80		45,10		1,10	
Z50H20	50	50	8,00		41,00		1,00	
Z30H15	30	70	11,20	16,00	57,75	82,50	1,05	1,50
Z35H15	35	65	10,40		53,63		0,98	
Z40H15	40	60	9,60		49,50		0,90	
Z45H15	45	55	8,80		45,38		0,83	
Z50H15	50	50	8,00		41,25		0,75	
Z30H10	30	70	11,20	16,00	58,10	83,00	0,70	1,00
Z35H10	35	65	10,40		53,95		0,65	
Z40H10	40	60	9,60		49,80		0,60	
Z45H10	45	55	8,80		45,65		0,55	
Z50H10	50	50	8,00		41,50		0,50	
Z30H05	30	70	11,20	16,00	58,45	83,50	0,35	0,50
Z35H05	35	65	10,40		54,28		0,33	
Z40H05	40	60	9,60		50,10		0,30	
Z45H05	45	55	8,80		45,93		0,28	
Z50H05	50	50	8,00		41,75		0,25	
Z30H0	30	70	11,20	16,00	58,80	84,00	0,00	0,00
Z35H0	35	65	10,40		54,60			
Z40H0	40	60	9,60		50,40			
Z45H0	45	55	8,80		46,20			
Z50H0	50	50	8,00		42,00			

wt*- porcentagem em relação ao peso total da dispersão

ws**- porcentagem em relação à solução polimérica (PES+NMP+HYPERMER)

Tabela 17 - Dispersões de caulim preparadas

Dispersão	Caulim (%wt*)	Solução Polimérica (PS) (%wt)	PES (%wt)	PES (%ws**)	NMP (%wt)	NMP (%ws)	Aditivo (%wt)	Aditivo (%ws)
C35	35,0	65	7,80	12,00	56,9	87,50	0,33	0,50
C375	37,5	60	7,50		54,7		0,31	
C40	40,0	55	7,20		52,5		0,30	
C425	42,5	50	6,90		50,3		0,29	
C45	45,0	45	6,60		48,1		0,28	

wt* - porcentagem em relação ao peso total da dispersão

ws** - porcentagem em relação à solução polimérica (PES+NMP+HYPERMER)

Dispersão de zeólita da camada ativa

Para a confecção da camada ativa das membranas de dupla camada foram utilizadas dispersões com concentração de PES de 12%, 0,5% de aditivo, 87,5% de NMP e zeólita de 10, 20 e 30%. A composição das dispersões utilizadas são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Composição das dispersões de zeólitas utilizadas na fabricação das membranas de dupla camada

Dispersão	Zeólita (%wt*)	Solução Polimérica (PS) (%wt)	PES (%wt)	PES (%ws**)	NMP (%wt)	NMP (%ws)	Aditivo (%wt)	Aditivo (%ws)
Z10	10,0	90,0	7,20	12,00	52,50	87,50	0,30	0,50
Z20	20,0	80,0	8,40		61,25		0,35	
Z30	30,0	70,0	9,60		70,00		0,40	

wt* - porcentagem em relação ao peso total da dispersão

ws** - porcentagem em relação à solução polimérica (PES+NMP+HYPERMER)

Caracterização das dispersões - viscosidade

O estudo foi realizado utilizando o viscosímetro rotacional da Quimes Modelo Q860M21.

A faixa de leitura do equipamento é de 100 a 600.000 mPa.s e com rotações por minuto (rpm) variando de 0 a 60 rpm. As leituras foram feitas para todas as dispersões apresentadas na Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18, a temperatura de 25 °C e utilizando o rotor 3 ou 4. Foi feito uma varredura da viscosidade com a rotação

(obtendo a viscosidade para rotação no intervalo de 5 rpm) para obter as curvas de viscosidade e foi determinada a viscosidade real do fluido, que, segundo o manual do equipamento, é dada quando a porcentagem de leitura está o mais próximo de 50%.

4.2.2 Síntese das membranas

A síntese da membrana compreende a extrusão da dispersão, banho de coagulação e banho de enxague.

Extrusão

A extrusão das membranas de fibras oca é feita utilizando uma extrusora com bicos concêntricos. O projeto desta extrusora foi realizado pela equipe do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA).

Na avaliação do suporte da membrana (membranas de única camada), foram utilizadas as duas peças da esquerda da Figura 13. Na primeira peça, é injetado o líquido interno, no caso, a água e, na segunda, a dispersão cerâmica. Para as membranas de fibra oca de dupla camada, a peça da esquerda foi utilizada para a injeção da água, na central, foi extrudada a dispersão de caulim e na da direita, a dispersão de zeólita. Mais detalhes da extrusora utilizada e sobre a extrusão das dispersões podem ser vistos na Figura 14.

As dispersões de caulim foram colocadas em seringas de aço inoxidável da New Era Pump Systems (Figura 15) de 200 mL, que transferem a dispersão para a extrusora a uma velocidade de 5 mL/min, utilizando uma bomba seringa (Figura 16). A bomba seringa foi desenvolvida pela equipe do CIRRA.

Foi realizada uma avaliação da vazão interna de água a ser utilizada como fluido interno, mantendo a velocidade da dispersão de caulim constante a 5 mL/min, a velocidade da água foi variada de 5 a 25 mL/min, com variações de 5 mL/min. Assim, para empurrar a água até a extrusora é utilizada uma bomba (Tuthill) com inversor de frequência (WEG - CFW) (Figura 17) e um rotâmetro com capacidade de medição de 0 a 50 mL/min, da Dwyer foi utilizado para fazer a aferição da vazão Figura 18.



Figura 13- Bico da extrusora

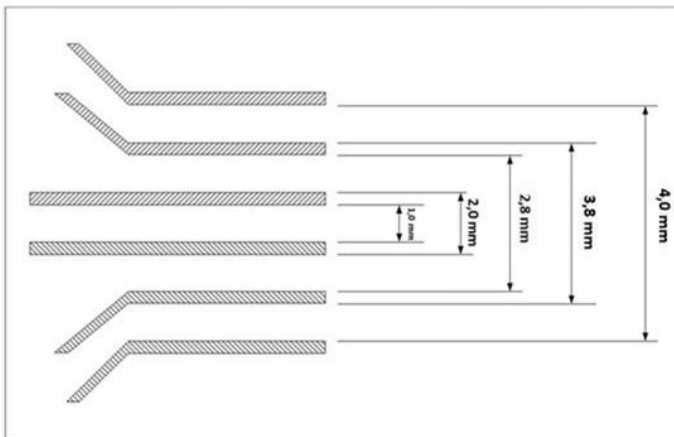


Figura 14 - Detalhamento do bico da extrusora



Figura 15 - Seringa de aço inox utilizada para a extrusão das membranas



Figura 16 - Bomba seringa desenvolvida pela equipe do CIRRA

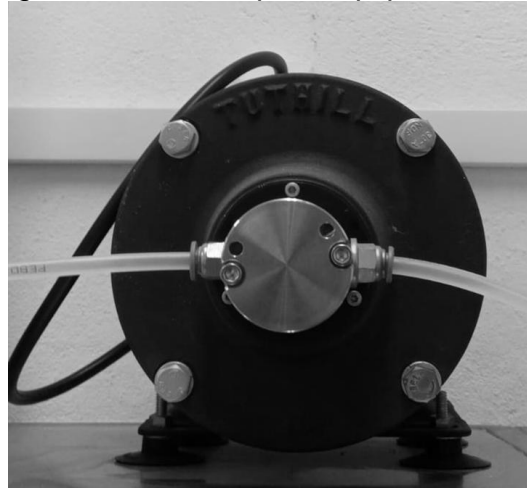


Figura 17 - Bomba utilizada para o fluido interno

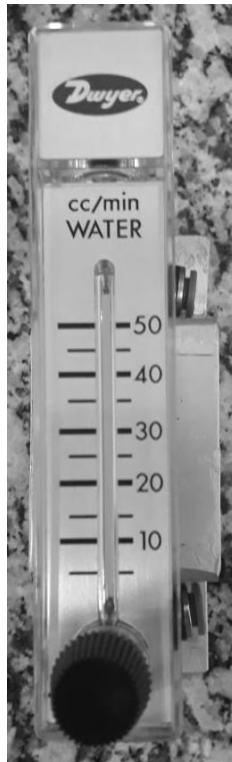


Figura 18 - Rotômetro utilizado para aferir a vazão de água interna

Para a extrusão de membranas de dupla camada, foi utilizada uma terceira bomba New Era NE1600 programável de 6 canais (Figura 19). A velocidade de extrusão para a camada ativa foi de 2 mL/min (mesma velocidade de saída no bico da extrusora que a camada suporte).



Figura 19 - Bomba Seringa Comercial utilizada para extrusão da camada ativa

Para as membranas de uma única camada, ao sair da extrusora, a parte externa da membrana entra em contato com o ar e a parte interna com a água

(fluido interno). Após percorrerem certo espaço no ar (*air gap*), a membrana é mergulhada no tanque de coagulação. No caso das membranas de dupla camada, a camada suporte continua em contato direto com a água, porém é a zeólita que entra em contato com o ar.

Banho de coagulação

É no banho de coagulação que termina o processo de inversão de fase da camada externa da membrana. A membrana que sai da extrusora passa pela atmosfera (*air gap*) e entra no tanque da Figura 20 com água.

Com o objetivo de otimizar a camada externa da membrana também, foi utilizado, como coagulante externo, uma mistura de NMP com água na proporção de 10% e 20% de solvente em 90% e 80% de água, a fim de tornar a camada externa da membrana mais densa e melhorar a seletividade da mesma.



Figura 20 - Tanque para banho de coagulação

Banho de enxague

Depois de passar pelo tanque, a membrana é imersa em um banho de enxague por 24 horas, para que todo o solvente residual seja removido. O banho de enxague é composto por água à temperatura ambiente.

Após o banho, as membranas são imersas em álcool isopropílico por 24 horas e secas em papel secante de poliéster/celulose (VWR—International) por mais 24 horas para realização da sua caracterização.

A Tabela 19 faz um resumo das variáveis do processo e o que foi utilizado no trabalho.

Tabela 19 – Resumo das variáveis do processo

Composição da dispersão	PES	Constante – 12%
	Aditivo	Constante – 0,5%
	NMP	Constante – 87,5%
	Partículas cerâmicas	Variável Caulim: 35% -45% Zeólita: 10 -30%
Parâmetros de fiação	Vazão fluido interno	Variável 5 – 25 mL/min
	Velocidade do fluido interno	10,2;20,4;30,6;40,7;50,9 cm/s
	Vazão camada suporte	Constante - 5 mL/min
	Vazão camada ativa	Constante – 2 mL/min
	Air Gap	Constante – 10 cm
	Fluído banho de coagulação	Água Água+10% NMP Água + 20% NMP

4.2.3 Caracterização das membranas

Foram avaliados os suportes de caulim fabricados, obtendo os dados de diâmetro interno, diâmetro externo e espessura, porosidade aparente, formato da seção transversal (microscópio ótico), área superficial, tamanho e distribuição dos poros, volume total poros (fisiosorção) e resistência mecânica (ensaio de tração). Estes dados foram utilizados para definir a melhor composição e parâmetros de fiação utilizados na fabricação das membranas de dupla camada.

Para as membranas de dupla camada, foram avaliadas as suas propriedades físicas (diâmetro e espessura, estrutura transversal (MEV), porosidade aparente, área superficial, volume total de poros, distribuição de tamanho de poros (fisiosorção), resistência mecânica (ensaio de tração), além do desempenho (teste de permeabilidade e fluxo). A descrição dos procedimentos adotados em cada uma das análises é apresentada a seguir.

Diâmetro e espessura

O diâmetro e espessura das membranas foram medidos com o micrômetro Digimess. De cada lote, foram coletados 5 trechos diferentes com 5 cm de comprimento. Foram realizadas 5 medidas do diâmetro externo da membrana em cada um dos trechos.

Depois, os mesmos trechos foram utilizados para obter a espessura da parede da membranas. Elas foram abertas com o auxílio de um estilete e foram obtidas 5 medidas de cada trecho.

O diâmetro interno foi estimado com base na média do diâmetro externo e espessura da membrana, utilizando a Equação (1)

$$D_{interno} = D_{externo} - 2.Espessura \quad (1)$$

Onde: D – diâmetro da membrana

Porosidade Aparente

Esta técnica consiste em determinar a porosidade aparente da membrana por meio da perda de massa depois da membrana seca, uma vez que os poros internos da mesma ficam preenchidos com água.

As membranas foram pesadas úmidas, imersas em álcool isopropílico por 24 horas, colocadas para secar no papel secante de poliéster/celulose (VWR—International) por 24 horas e então foi obtida a massa seca da membrana.

Foram utilizados 30 cm de membrana de fibra oca e pelo menos 3 amostras de cada lote. A porosidade (ϵ) é calculada pela Equação (2).

$$\epsilon(\%) = \left(\frac{m_{úmida} - m_{seca}}{\frac{\rho}{V_m}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$m_{úmida}$ - massa da membrana úmida (g);

m_{seca} - massa da membrana seca (g);

ρ – densidade específica da água (g/cm³); e

V_m - volume da membrana (cm³).

O volume da membrana é dado pela Equação(3)

$$V_m = \frac{\pi}{4} \cdot (D^2 - d^2) \cdot L \quad (3)$$

Onde:

D - diâmetro médio externo da membrana (cm);

d- diâmetro interno médio da membrana (cm); e

L – comprimento da membrana (30 cm).

Área Superficial específica, Volume total de Poros e Distribuição de Poros

A área superficial específica, volume de poros total e distribuição de poros da membrana foi determinada pelo equipamento de fisiossorção ASAP 2020 Plus da Micromeritics.

A análise consiste no aumento gradual da pressão para que as moléculas de nitrogênio sejam adsorvidas na superfície da amostra. A pressão de equilíbrio é medida e a lei universal dos gases é aplicada para determinar a quantidade de gás adsorvido. Então, a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio, e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Com os dados, são construídas as isotermas, que relacionam o volume de gás adsorvido (v) em função da pressão relativa (p/p_0).

A área específica total foi determinada pelo método de Brunauer - Emmett - Teller (BET), o qual engloba avaliações da área externa e área de poros para determinar a área específica total em m^2/g , fornecendo, também, informações sobre a porosidade superficial.

A equação de BET é dada pela Equação (4)

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4)$$

Onde:

W é a massa do gás adsorvido na pressão relativa $\frac{p_0}{p}$;

W_m é a massa do adsorbato que constitui a primeira camada;

C é a constante de BET e está relacionada com a energia de adsorção da primeira camada e conseqüentemente seu valor é uma indicação da magnitude de interação do adsorvente/adsorbato.

A distribuição dos poros foi obtida pelo método *Density Functional Theory (DFT)*. Este método utiliza um processo baseado em modelagem molecular e leva em consideração a interação direta do adsorbato com a superfície adsorvente, processo de preenchimento de microporos (não um processo de condensação), o desenvolvimento da espessura do filme adsorvido e condensação capilar (adsorção) e evaporação capilar (dessorção). Assim, é capaz de modelar a histerese na região adsorção/dessorção da região mesoporosa da isoterma. Este método foi utilizado por He *et al.*, (2017) e Li *et al.*, (2021). O método é iterativo e seu cálculo foi feito com o auxílio do *software* proveniente do equipamento de análise.

O volume total de poros foi determinado na condição de $p/p_0=0,99$, onde praticamente todos os poros da membrana estão preenchidos.

Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia ótica foram obtidas pelo microscópio digital RoHs.

As análises de MEV foram realizadas no IPEN (Instituto de Pesquisas Nucleares). As amostras foram, primeiramente, quebradas em nitrogênio líquido para obter uma seção transversal nítida. As imagens de MEV foram obtidas com o microscópio JEOL JMS-6010F operado a 3 kV. As amostras para MEV foram preparadas em fita dupla face de carbono.

Resistência Mecânica

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM C 1557-14 *Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers*. Foi utilizada a máquina universal de ensaios Shimadzu Universal Testing Machine EZ-LX, capacidade máxima 5kN no Laboratório Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA).

As membranas foram cortadas com 5 cm de comprimento, para que o comprimento disponível na análise fosse de 30 mm, e foram realizados ao menos 10 amostras de cada um dos lotes .

Neste ensaio, é possível obter a curva de Tensão x Deformação, da qual obtém-se a tensão de ruptura, módulo de Young e deformação na ruptura. A tensão de ruptura máxima σ_T (MPa) é dada pela Equação (5).

$$\sigma_T = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{\pi}{4} \cdot (D^2 - d^2)} \quad (5)$$

Onde:

F – força de ruptura (N);

A – área da seção transversal da membrana (m²);

D – diâmetro externo da membrana (m); e

d – diâmetro interno da membrana (m).

O módulo de Young é obtido pela inclinação da reta na curva Tensão x Deformação e a deformação na ruptura é dada pela Equação (6)

$$D = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (6)$$

Onde:

ΔL é a máxima deformação (mm/mm)

L_0 é o comprimento inicial da fibra (30 mm).

4.2.4 Avaliação de desempenho

Avaliação do fluxo de CO₂ e seletividade real

Foi construído um módulo de membranas mostrado na Figura 21 e com ele foi feita a avaliação da eficiência de separação.

O módulo comporta 9 fibras de membrana com 20 cm de comprimento efetivo. A área efetiva de separação e a densidade de empacotamento depende do diâmetro externo da fibra para cada uma das concentrações externas de zeólita. Assim, devido à diferença de diâmetro externo da fibra, a área superficial ativa varia um pouco e é mostrada na Tabela 20. A área de separação ativa representa a área total útil de cada módulo para separação.

Para a construção do módulo, uma ponta da membrana foi selada (potting) com resina epóxi, enquanto a outra se manteve aberta (saída do permeado) (Figura 22). O fluxo do gás é de fora para dentro da membrana.

A seletividade real, permeabilidade e permeância da membrana foi calculada com os dados obtidos da concentração do permeado, que foi medido pelo

espectrômetro de massa em quadrupolo 200 a.m.u. DaQMS 200 M1, prisma Pfeiffer equipado com um multiprocessador de elétrons e copo de faraday com sensibilidade de 200 A mbar^{-1} , operando a $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ do IPEN. O sistema foi alimentado na entrada com 50% de CO_2 e 50% CH_4 em volume.

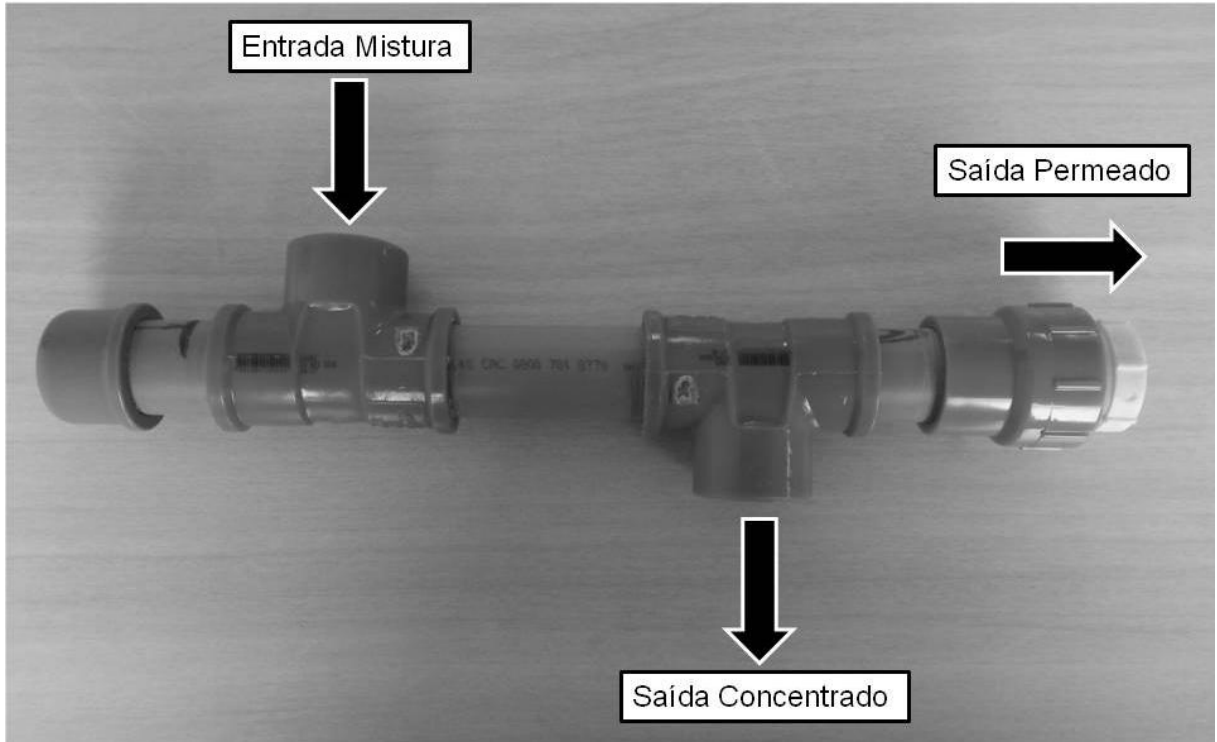


Figura 21 - Módulo de fibra oca a ser utilizado

Tabela 20 - Área de separação efetiva dos módulos das membranas com diferentes concentrações e densidade de empacotamento

% Zeólita	30	20	10
Área de separação efetiva (mm^2)	1.443,2	1.433,2	1.509,2
Área superficial efetiva (m^2):	0,001443	0,001433	0,001509221
Densidade de empacotamento (%)	28,2	27,7	30,7

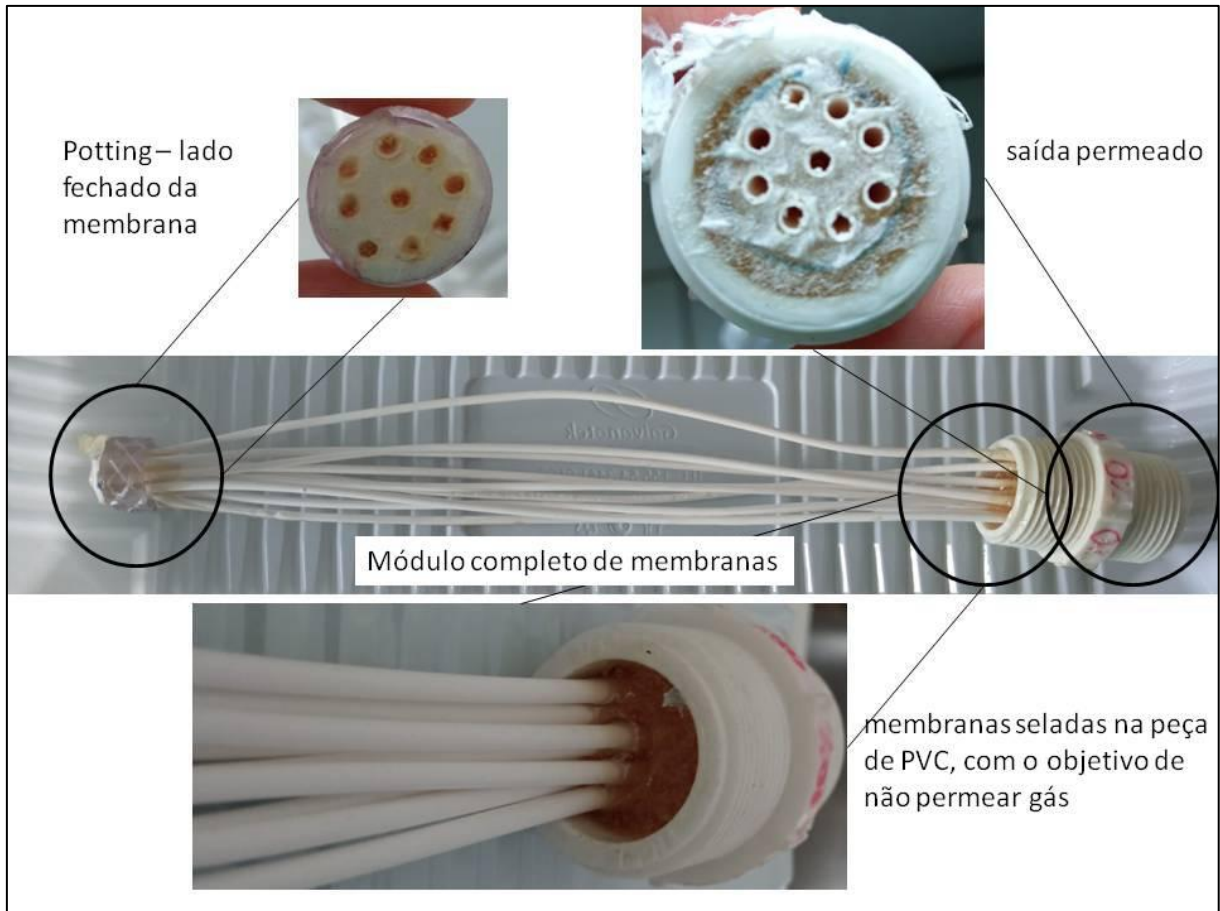


Figura 22 - Detalhes do módulo de membrana

Foi medida a corrente iônica da mistura de gases por 45 minutos, para obter um padrão de entrada. Depois, foi inserido o módulo de membrana. A pressão intramembrana utilizada foi de 1 bar e o experimento foi realizado a temperatura ambiente, durante 45 minutos.

Devido às condições utilizadas, podemos considerar que as condições são de gases ideais e obedecem a lei de gases ideais (Equação (7)).

$$P.V = n.R.T \quad (7)$$

Onde:

P – pressão (atm);

V – volume (Litros);

N – número de mols;

R – constante dos gases ideais (0,083144598 atm.L/K.mol); e

T – temperatura (°K)

Os dados da corrente iônica obtidos pelo espectrômetro de massa são proporcionais à Equação (7) (número de mol e volume de cada gás), sendo possível obter a fração molar do permeado e comparado com o da mistura de entrada.

Assim, a seletividade real da mistura CO_2/CH_4 ($\alpha \frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}$) é dada pela Equação (8)

$$\alpha \frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4} = \frac{Y_{\text{CO}_2}/Y_{\text{CH}_4}}{X_{\text{CO}_2}/X_{\text{CH}_4}} \quad (8)$$

Onde: Y é a fração molar de cada um dos gases no permeado e X a fração molar do respectivo gás na alimentação.

Além disso, é possível obter a vazão média de CO_2 e CH_4 no permeado durante o experimento, calculando o volume de gás permeado pela Equação (7) e dividindo pelo tempo (2700 segundos). Com os valores das frações molares de cada um dos gases foi possível calcular, a permeância do CO_2 Equação (9) e CH_4 Equação (10).

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{Q_p Y_{\text{CO}_2}}{n \cdot \pi \cdot D \cdot L \cdot (p_f \cdot X_{\text{CO}_2} - p_p \cdot Y_{\text{CO}_2})} \quad (9)$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{Q_p Y_{\text{CH}_4}}{n \cdot \pi \cdot D \cdot L \cdot (p_f \cdot X_{\text{CH}_4} - p_p \cdot Y_{\text{CH}_4})} \quad (10)$$

Onde:

P_{CO_2} e P_{CH_4} - permeância do CO_2 e CH_4 ($\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$);

Q_p - Vazão de Permeado (cm^3/s);

n – número de membranas no módulo (9);

D – diâmetro externo das membranas (cm);

L – comprimento das membranas (cm)

p_f - pressão na alimentação (cmHg) e;

p_p - pressão no permeado (cmHg).

A permeabilidade é definida como a permeância multiplicada pela espessura da membrana. Ela é dada em $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$;

No Sistema internacional, a unidade de permeância é dada em mol/m².s.Pa. GPU (Gas Permeation Unit) também é uma unidade amplamente utilizada na literatura. A conversão das unidades é dada pela equação (11)

$$1 \left(\frac{cm^3}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg} \right) = 3,35 \left(\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa} \right) = 1 \cdot 10^{-6} GPU \quad (11)$$

A permeabilidade também é dada, no sistema internacional, em mol.m/m².s.Pa. A unidade mais utilizadas nos artigos para definir permeabilidade é barrer. A equação (12) mostra as conversões de unidade

$$1 \left(\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg} \right) = 3,35 \left(\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa} \right) = 1 \cdot 10^{-10} barrer \quad (12)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da zeólita

Diâmetro e distribuição granulométrica da zeólita e composição química

A distribuição e diâmetro das partículas da Zeólita utilizada como camada ativa podem ser observadas na Figura 23. Verifica-se que o D_{10} é $1,50 \mu\text{m}$, D_{50} : $3,50 \mu\text{m}$ e D_{90} : $7,60 \mu\text{m}$. O diâmetro média é $3.40 \mu\text{m}$.

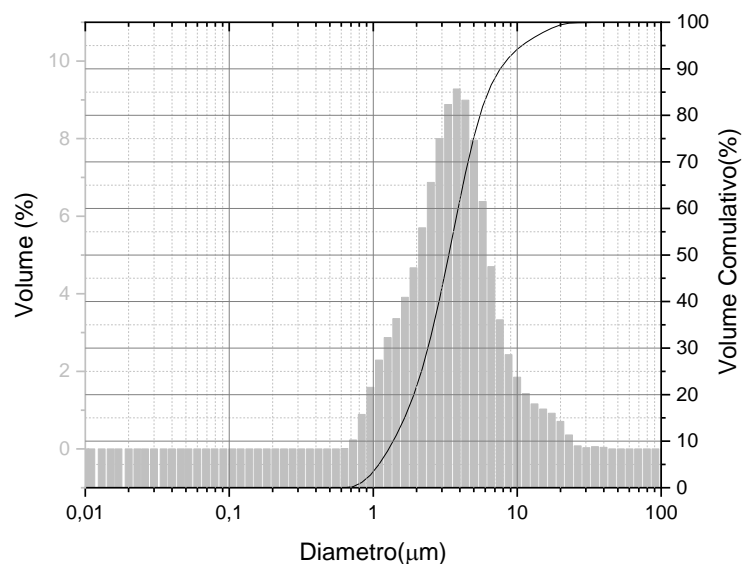


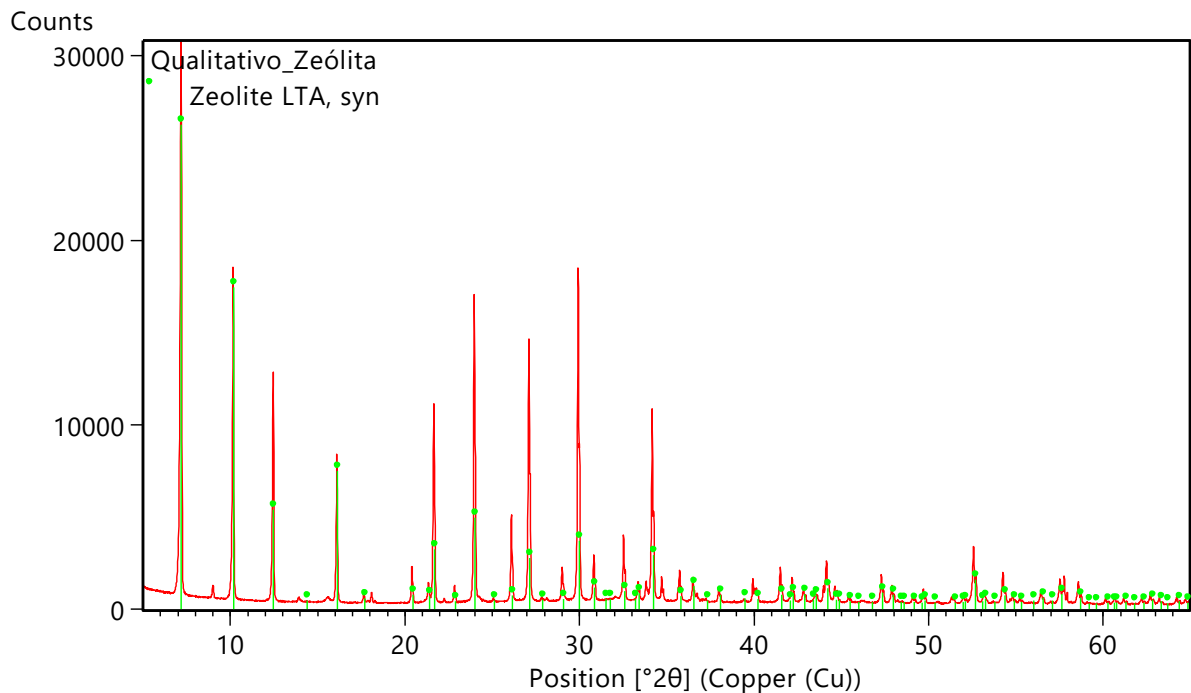
Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas da Zeólita 4A

A Tabela 21 mostra a composição química da zeólita utilizada obtida pelo Fluorescência de Raios X (FDX). Observa-se que a zeólita é composta por Silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de sódio (Na_2O) e apresenta uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,37, um pouco acima do esperado quando observamos os dados da literatura da Tabela 12 (que sugere que a relação é de 1). A presença de sódio na composição sugere que a sua forma catiônica é o Na, como apresentado na Tabela 12.

O difratograma apresentado na Figura 24 mostra que a zeólita utilizada é uma sintética tipo LTA.

Tabela 21 – Composição química da Zeólita obtida pelo FDX

Elemento	Quantidade (%)
SiO ₂	47,91
Al ₂ O ₃	34,86
Na ₂ O	16,58
Cl	0,3160
Fe ₂ O ₃	0,07728
CaO	0,07337
SO ₃	0,06770
K ₂ O	0,05688
ZrO ₂	0,02435
NiO	0,02008
CuO	0,01321

**Figura 24** –Difratograma da zeólita utilizada

A difusão das moléculas de gás pelas membranas é dependente do tamanho da partícula da zeólita e a proporção de sílica/alumínio presente no material (BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013).

Jiang *et al.*, (2005) utilizaram partículas de zeólita de diâmetro médio igual a 400 nm para a fabricação de membranas de matriz mista. A zeólita utilizada pelos autores foi fabricada no próprio laboratório. A zeólita comercial utilizada neste trabalho apresenta um diâmetro oito vezes e meia maior quando comparado com o trabalho de Jiang *et al.*, (2005). Partículas maiores podem auxiliar na diminuição da viscosidade da solução, porém podem se aglomerar durante a síntese da membrana e prejudicar o desempenho de seletividade e permeabilidade das mesmas.

LI *et al.*, (2012) utilizaram a mistura de zeólitas com diâmetro de 4,0 μm ($\text{N}_a\text{A1}$) e 1,5 μm ($\text{N}_a\text{A2}$) para avaliar diversos parâmetros das membranas. Os autores concluíram que a membrana sintetizada com a $\text{N}_a\text{A1}$ apresentou menor fator de separação e buracos na sua superfície.

A razão Si/Al mais alta, ou seja, o menor teor de cátions, normalmente fará com que o adsorvato tenha uma difusividade muito maior. Na sua maioria a zeólita microdimensionada 4A tem menor razão molar Si/Al do que a contraparte nanométrica. (BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013). Uma comparação dos resultados de permeação de gás para as membranas nanométricas e micrométrica mostra que o material nanoestruturado tem melhor desempenho tanto nas permeabilidades de gás quanto nas seletividades de par de gás (HUANG *et al.*, 2005).

Na literatura, não foi encontrada a composição exata da zeólita (relação Si/Al) utilizada neste trabalho, sendo que a grande maioria deles nomeam as zeólitas de acordo com a Tabela 12.

5.2 Caracterização das dispersões

O objetivo deste estudo foi verificar qual a concentração ideal de partículas cerâmicas, aditivo e polímero, para que a membrana apresentasse resistência mecânica e morfologia adequadas e, ao mesmo tempo, sua extrusão fosse possível.

Concentração de aditivo

Primeiramente, verificou-se qual a concentração máxima de aditivo que modifica a viscosidade da dispersão. Sabe-se que, ao adicionar partículas cerâmicas na solução polimérica, a viscosidade da mesma é aumentada. Nesse sentido, o aditivo atua para reduzir a viscosidade da dispersão, facilitando a extrusão.

Desta maneira, a viscosidade da dispersão de zeólita foi verificada para as diferentes concentrações de partícula cerâmica e aditivo da Tabela 16. Para as dispersões, com concentração de Zeólita igual a 50%, não foi possível obter as viscosidades, uma vez que ela fica fora do alcance de leitura do viscosímetro.

Sem Aditivo (0,0% Aditivo)

Para Z45H0 foi possível medir a viscosidade até a rotação de 5 rpm, após esse valor o equipamento apresentou erro, uma vez que a porcentagem de leitura chegou próximo ou extrapolou os 100%.

Quando a concentração de zeólita diminui para 40%, foi possível traçar a curva até a rotação de 25 rpm. Para 35% e 30% foi obtida a curva completa (de 5 rpm até 60 rpm)

A Figura 25 mostra as curvas de viscosidade geradas sem aditivo. Observa-se que, com a diminuição da porcentagem de caulim na dispersão, houve uma redução da viscosidade. É possível verificar na Tabela 22 que a viscosidade real da dispersão (aquela em que a % de leitura mais se aproximou de 50%) também apresenta uma grande diminuição quando a concentração de partículas cerâmicas é reduzida.

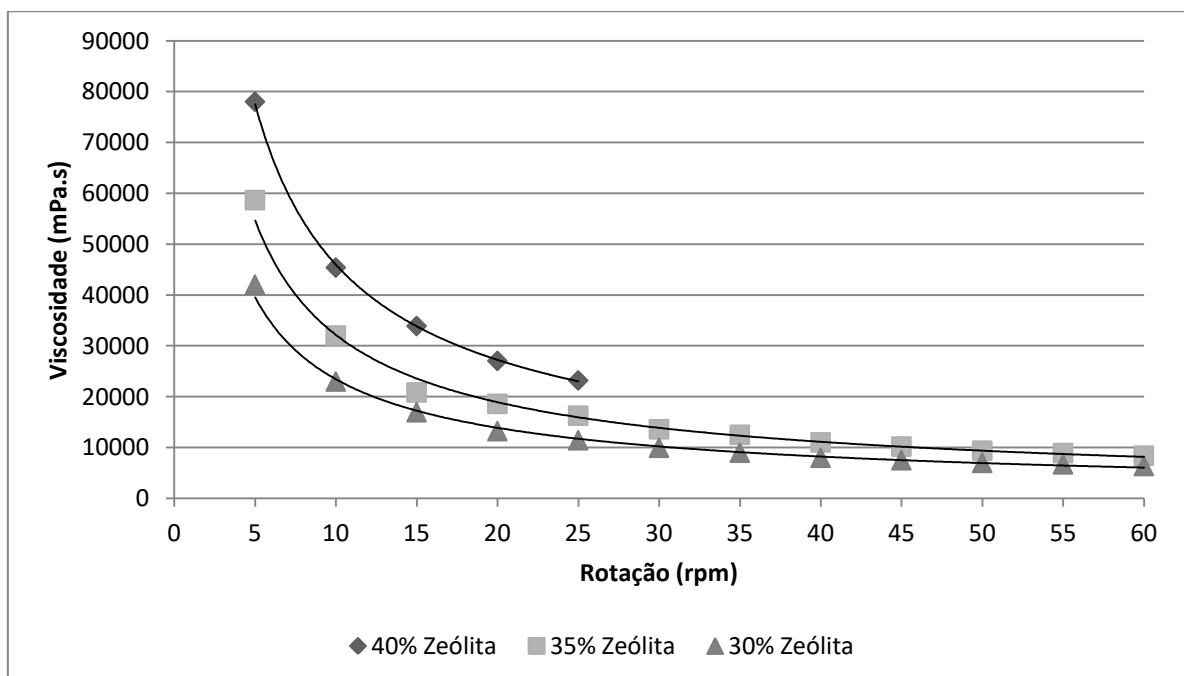


Figura 25 - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita sem aditivo

Tabela 22 -- Viscosidade das dispersões de zeólita sem aditivo

Dispersão	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
Z45H0	25,4	64,7	1	388.528
Z40H0	24,4	51,7	1	310.582
Z35H0	25,5	50,8	5	60.688
Z30H0	25,4	49,8	30	9.967,4

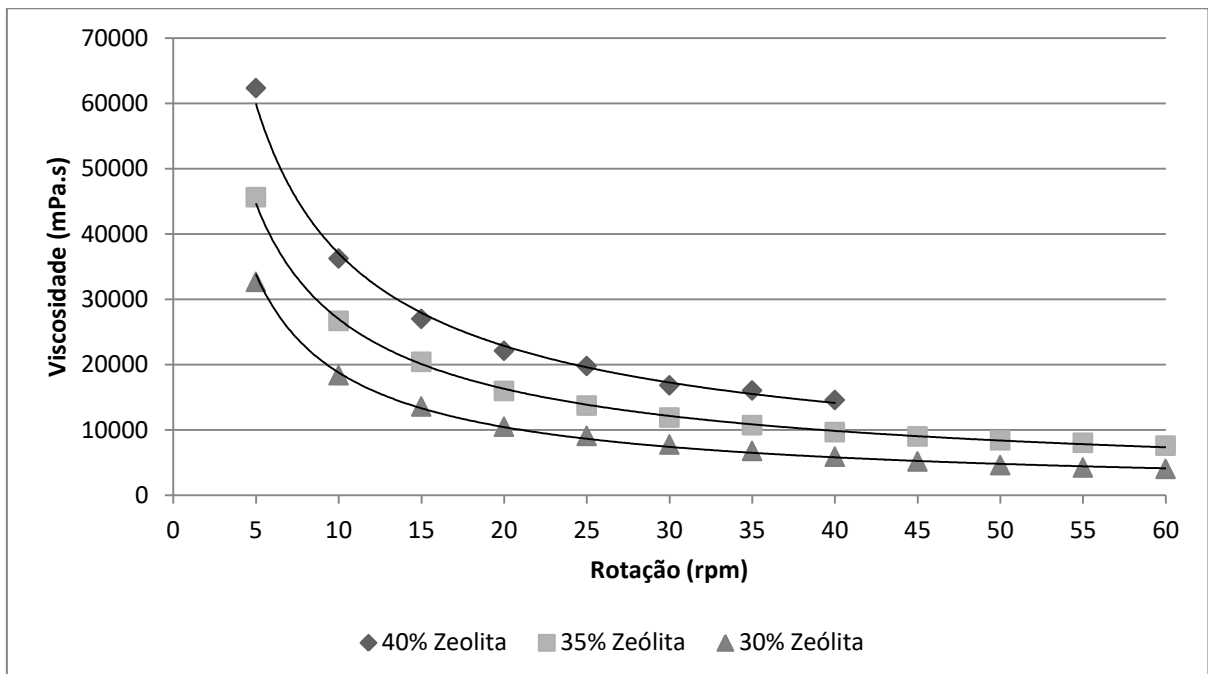
0,5% Aditivo

Foi observada uma diminuição da viscosidade real (Tabela 23) das dispersões, quando comparada com os valores das soluções sem o uso de aditivo.

Tabela 23 - Viscosidade das dispersões de zeólita com 0,5% de Aditivo

Dispersão	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
Z45H05	25,3	73,6	1	442.292
Z40H05	25,4	51,9	5	62.319
Z35H05	24,3	51,0	15	20.413
Z30H05	24,2	40,2	60	4.027,2

Observa-se, na Figura 26, o mesmo comportamento da dispersão sem aditivo, ou seja, ao adicionar partículas cerâmicas a viscosidade é aumentada.

**Figura 26** - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita com 0,5% de aditivo

1,0% Aditivo

Para a dispersão com 45% de zeólita, mediu-se apenas a viscosidade para 1rpm de rotação, obtendo o valor de 517.985 mPa.s a temperatura de 24,8 °C. Para a dispersão Z40H10, obteve-se a curva até a rotação de 25 rpm.

A curva com todos os valores de viscosidade é apresentada na Figura 27 e a viscosidade real na Tabela 24. Foi observado o mesmo comportamento anterior, com a redução da concentração de zeólita houve uma redução da viscosidade.

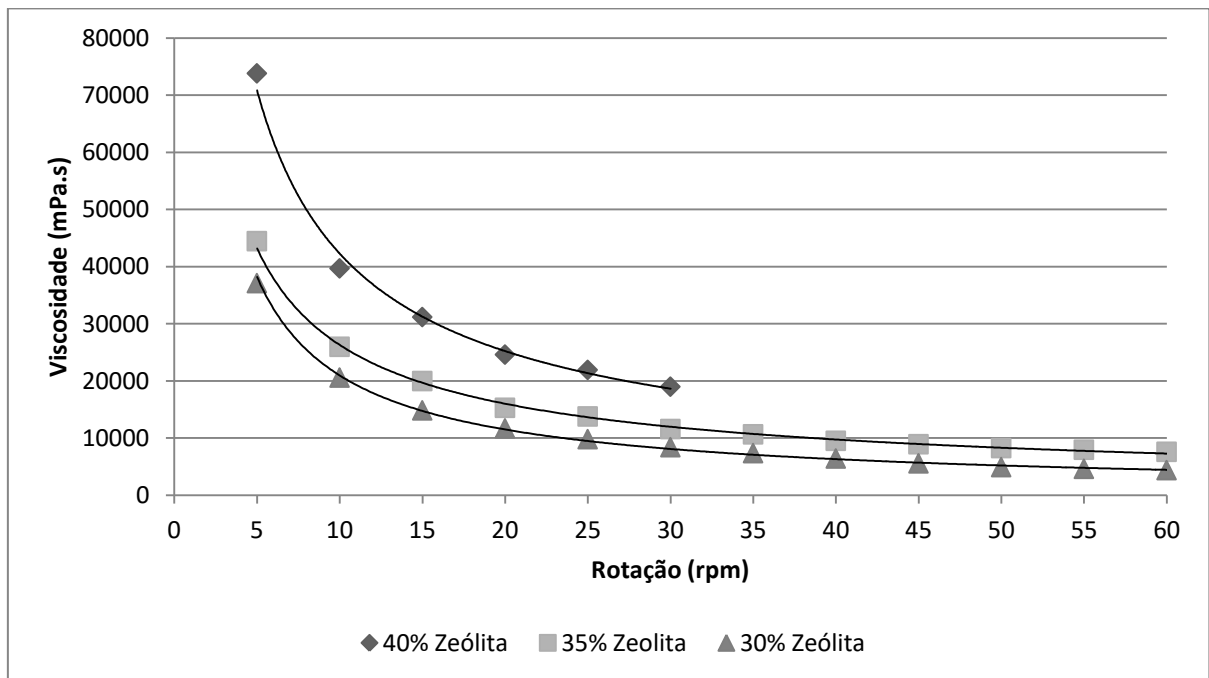


Figura 27 - Curva de viscosidade das dispersões de zeólita com 1,0% de aditivo

Tabela 24 – Viscosidade real das dispersões de zeólita com 1,0% de aditivo.

Dispersão	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
Z45H10	24,8	86,3	1	517.985
Z40H10	24,8	60,7	5	73.823
Z35H10	24,6	49,6	15	19.991
Z30H10	25,4	44,0	60	4.406,6

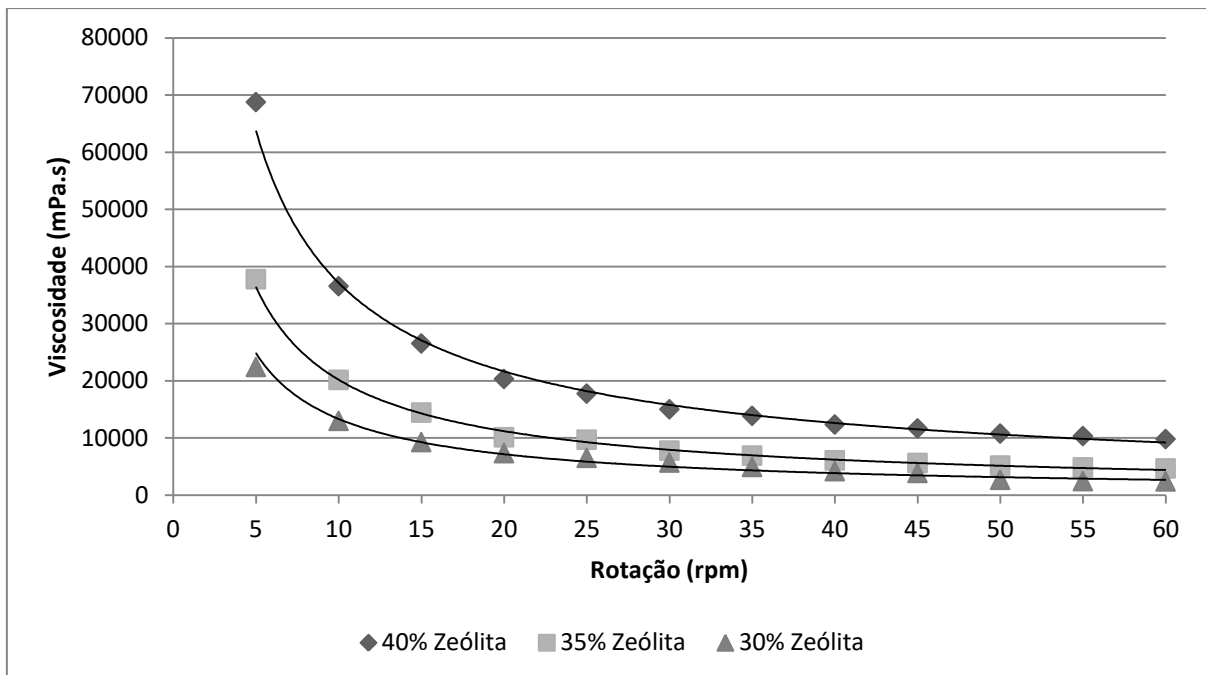
1,5% Aditivo

As viscosidades reais da dispersão com 1,5% de aditivo são apresentadas na Tabela 25. Observa-se que a viscosidade aumenta quando a concentração de zeólita também é aumentada.

Tabela 25 - Viscosidade real das dispersões de zeólita com 1,5% de aditivo

Dispersão	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
Z45H15	24,8	61,4	1	368.897
Z40H15	25,5	57,2	5	68.744
Z35H15	24,0	46,4	60	4.645,4
Z30H15	24,3	55,8	10	6.702,0

Na Figura 28, foram plotados os valores da viscosidade varrendo a faixa de rotação do viscosímetro. Não foi possível gerar uma curva de viscosidade para a dispersão 45% de zeólita.

**Figura 28** - Comportamento da viscosidade das dispersões de zeólita em relação a rotação do viscosímetro na dispersão com 1,5% de aditivo

2,0% Aditivo

Os ensaios de viscosidade da dispersão de zeólita com 2,0% de aditivo mostraram uma viscosidade bem reduzida, principalmente, para as concentrações de zeólita igual a 30% e 35%, como observado na Tabela 26.

Tabela 26 - Viscosidade real das dispersões de zeólita com 2,0% de aditivo

Dispersão	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
Z45H20	26,2	40,7	1	244.769
Z40H20	25,3	53,7	10	32.222
Z35H20	25,1	54,3	10	6.523,9
Z30H20	24,8	51,1	15	4.097,7

A Figura 29 mostra a curva das viscosidades das dispersões de zeólita nas diferentes concentrações da partícula cerâmica. O comportamento é o mesmo: menores viscosidade para menores concentrações de partículas.

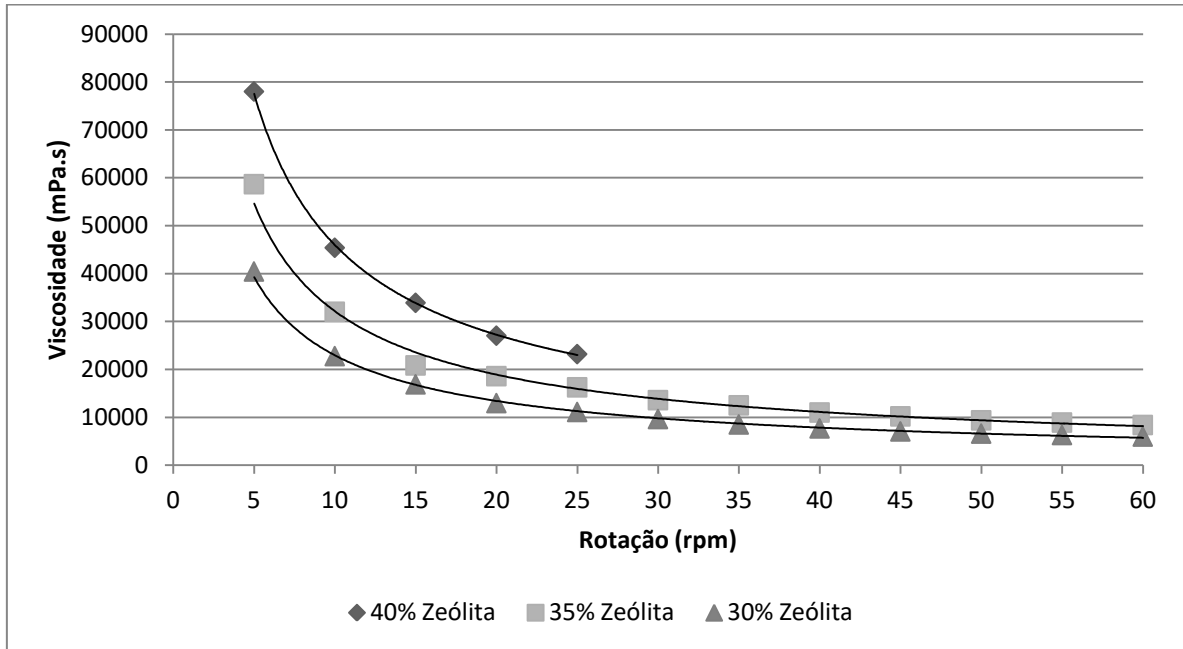


Figura 29 - Viscosidade da dispersão com 2,0% de aditivo para as diversas rotações

Os valores de viscosidade para as diferentes composições da soluções de zeólita são apresentados nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32, para evidenciar a influência do uso do aditivo.

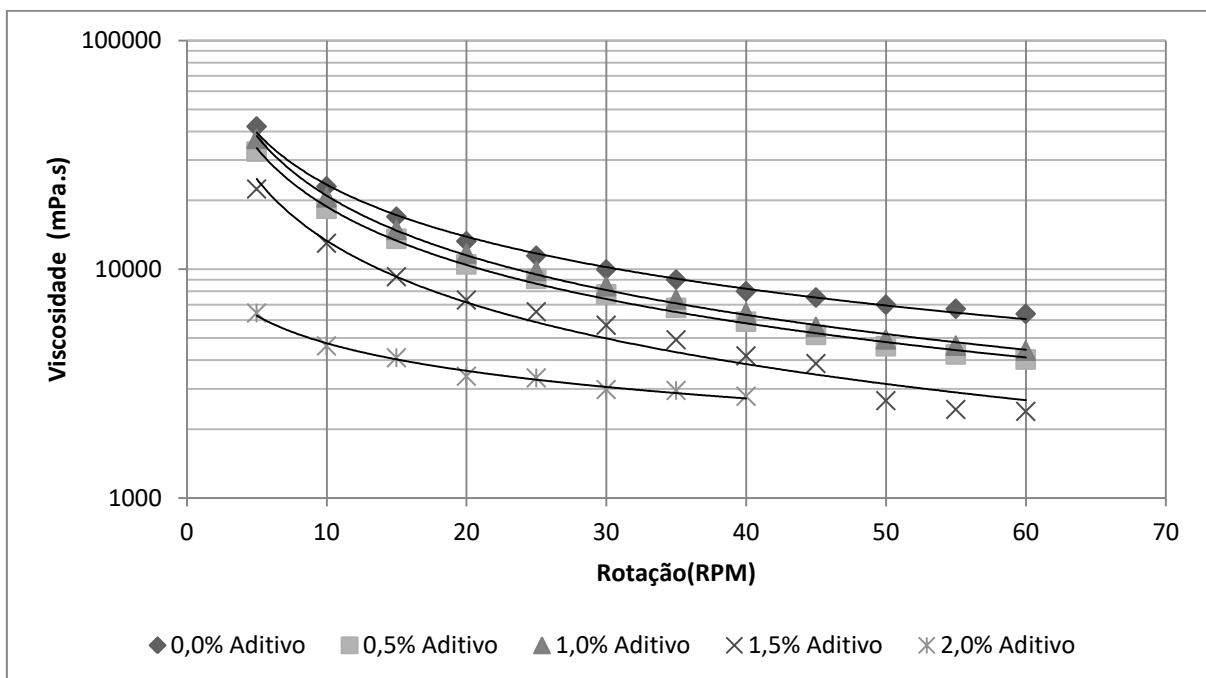


Figura 30 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 30%

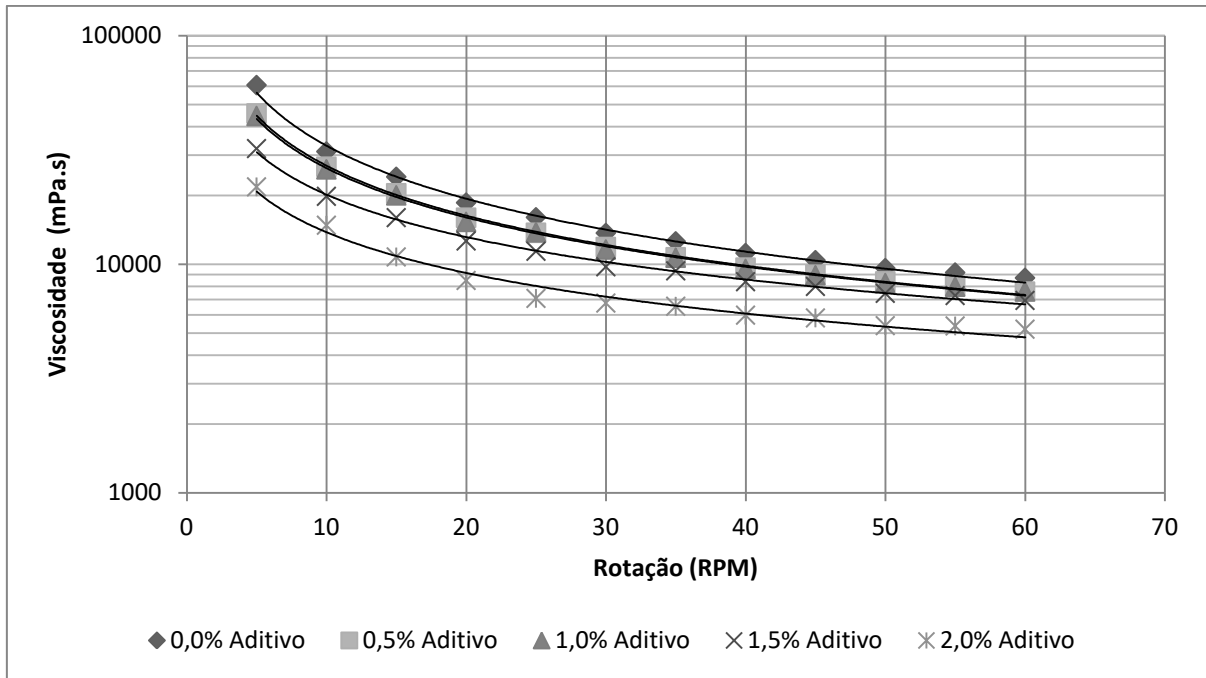


Figura 31 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 35%

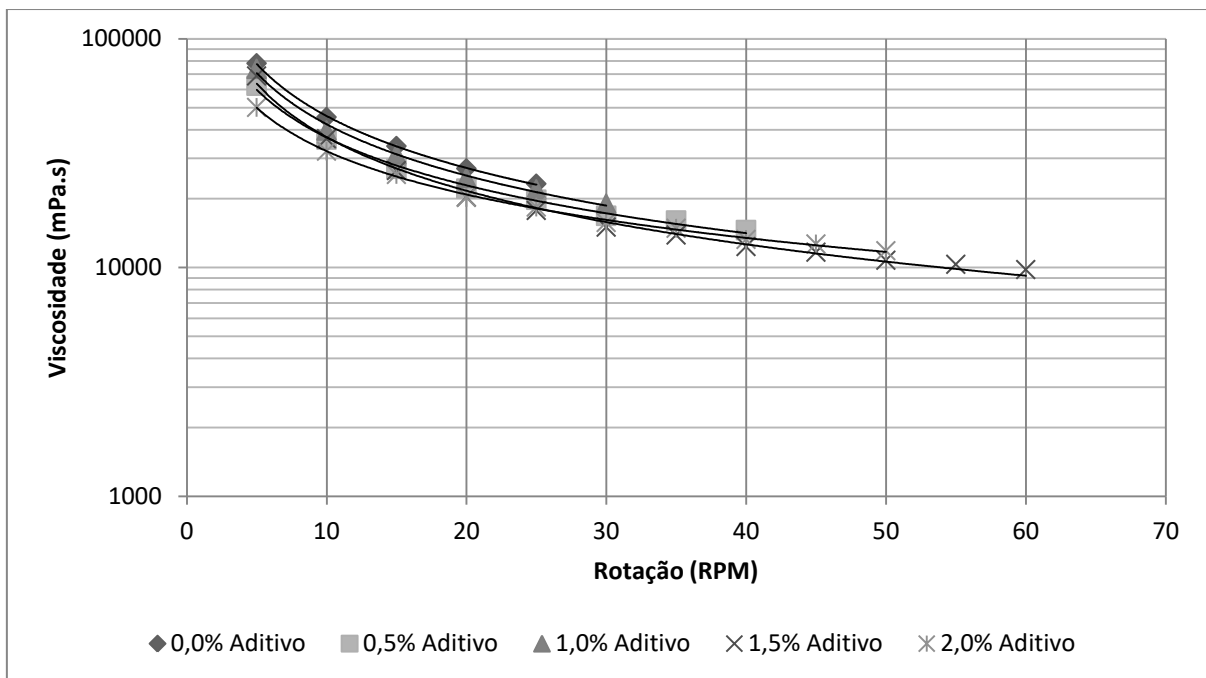


Figura 32 - Curva do comportamento da viscosidade em relação a adição de aditivo para concentração de zeólita de 40%

Pela análise das figuras, verifica-se que, quanto maior a quantidade de aditivo menor a viscosidade obtida. Além disso, quanto menor a concentração de zeólita, maior é o efeito do aditivo na redução da viscosidade da solução.

O gráfico da Figura 33 mostra o comportamento da viscosidade para as dispersões com 45%, 40%, 35% e 30% de zeólita e aditivo. Ao adicionar zeólita há um incremento da viscosidade e ela diminui com o uso do aditivo, comportamento esperado considerando-se a função do aditivo. Os R^2 da Figura 33 mostra o quanto a curva foi ajustada para uma função exponencial.

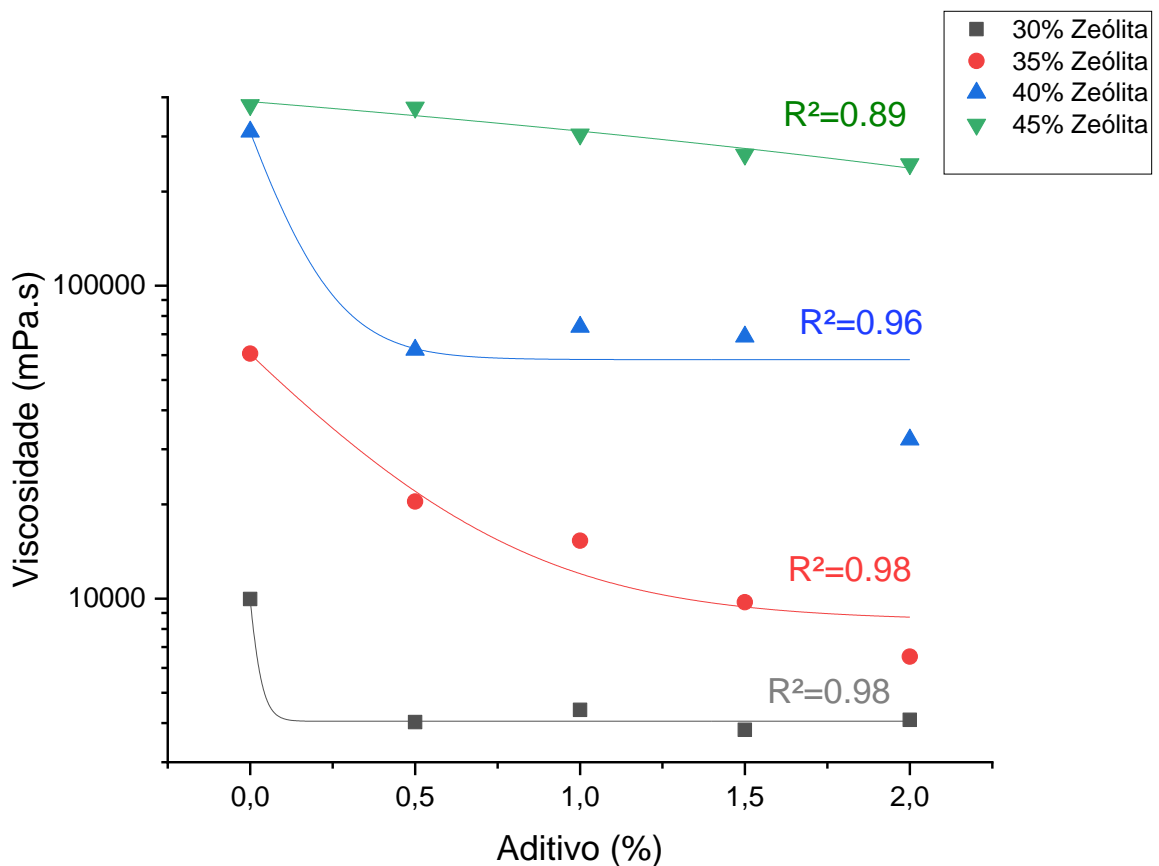


Figura 33 - Comportamento dos valores das viscosidades reais das dispersões de zeólita estudadas

A concentração de aditivo a ser utilizada foi definida em 0,5%. Observando a Figura 33 é possível verificar que não há tendência de grandes mudanças na viscosidade da dispersão, exceto para a concentração de 35% de zeólita. A concentração de 0,5% de aditivo também foi utilizada para a dispersão de Caulim, uma vez que a concentração de polímero utilizada foi a mesma e o diâmetro das partículas cerâmicas são próximas.

Caulim

A viscosidade da dispersão foi determinada para todas as concentrações apresentadas na Tabela 17.

Os resultados podem ser observados na Figura 34. Nota-se nesse caso, que há um aumento da viscosidade da dispersão com adição de partículas cerâmicas a elas. Isso se justifica porque a interação da solução com as partículas torna-se maior, devido ao efeito da maior superfície de contato.

Quando partículas de cerâmica são adicionadas à solução, a viscosidade aumenta devido ao aumento da concentração de partículas, causando um aumento do atrito em escala microscópica na solução. Esta é uma propriedade reológica típica de suspensões, onde a viscosidade aparente aumenta com o aumento da carga de partículas, pois há uma maior área de contato entre as partículas, o que aumenta a tensão de cisalhamento (CHEN; LI, 2020).

Para as dispersões com 37,5% de caulim e 40% de caulim as curvas não apresentaram grandes diferenças. Para a dispersão com 45% de caulim não foi possível medir a viscosidade com rotações acima de 30 rpm devido a limitações do equipamento utilizado.

A Tabela 27 mostra a viscosidade real da dispersão (a que a % de leitura do equipamento é próxima a 50%). A Figura 35 representa o comportamento da viscosidade a uma rotação de 20 rpm. É observado que a viscosidade da dispersão com 45% de caulim é 14 vezes maior que a com 35%. Além disso, com a adição de 2,5% de partículas, para todos os casos, tem-se a duplicação da viscosidade da dispersão.

Esse mesmo comportamento para a viscosidade das soluções preparadas neste estudo foi observado por Hubadillah *et al.*, (2017b) e Hubadillah *et al.*, (2016b) onde o aumento da concentração de caulim proporcionou um aumento da viscosidade. No trabalho de Hubadillah *et al.*, (2017b) foram obtidos valores de viscosidade de 1416 mPa.s, 3039 mPa.s e 16111 mPa.s para as concentrações de 35, 37,5 e 40%, a uma velocidade de 18rpm, respectivamente. Estes valores são inferiores os obtidos neste trabalho, que são de 9770 mPa.s, 14647 mPa.s e 16261 mPa.s para as mesmas concentrações. A grande diferença é que Hubadillah *et al.*, (2017b) utilizaram uma concentração de polímero de apenas 5%, enquanto neste trabalho as concentrações variaram de 6,6 a 7,8%.

Hubadillah *et al.* (2016) também produziram membranas com metacaulim em concentrações de 37,5%, 40% e 45%. A viscosidade obtida por eles a uma rotação de 23 rpm foi de 356.55 mPa.s, 967.15 mPa.s e algo próximo a 6000 mPa.s, o que é inferior ao que foi obtido neste trabalho. É interessante notar que no trabalho de

Hubadillah *et al.* (2016) houve um aumento na viscosidade com a adição de partículas cerâmicas.

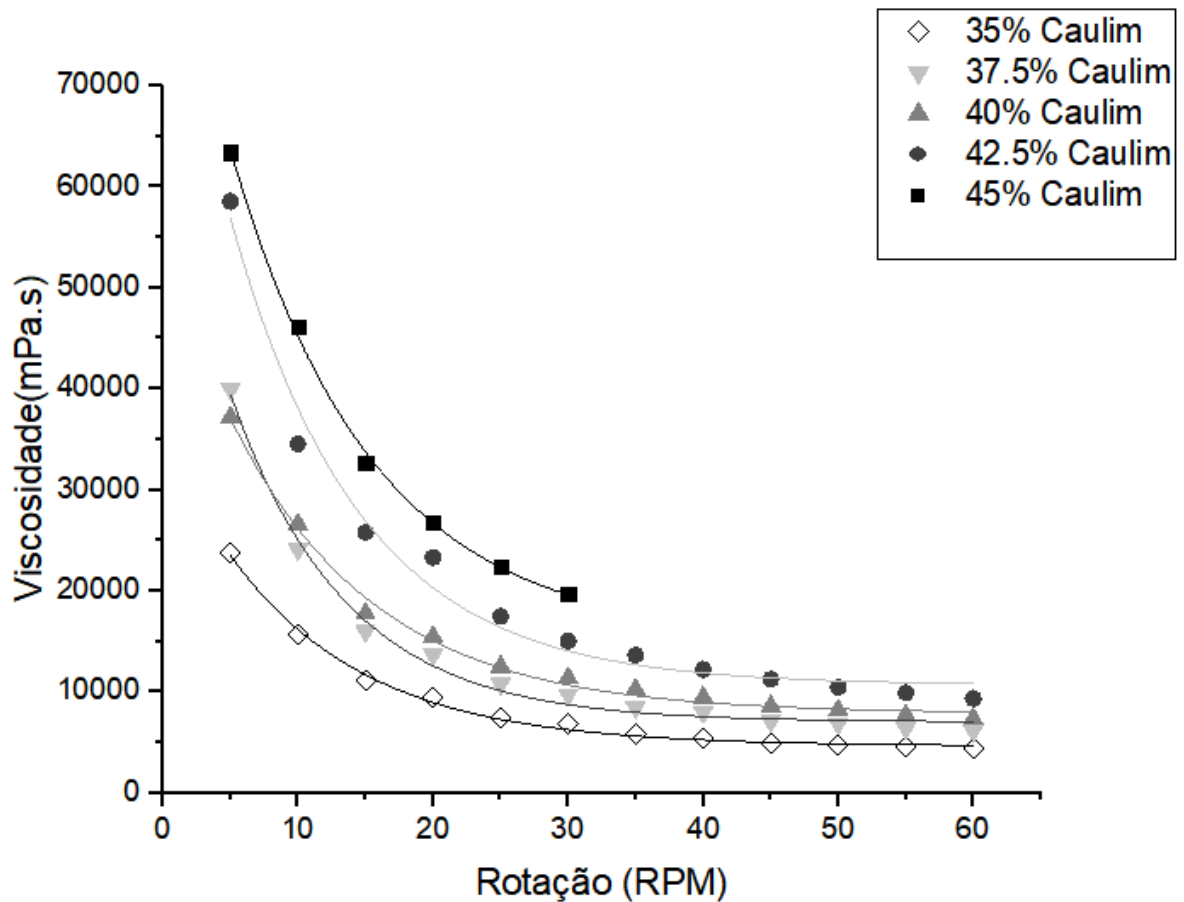


Figura 34 - Viscosidade das soluções de Caulim preparadas e utilizadas no estudo da camada suporte

Tabela 27 - - Viscosidade real da dispersão de Caulim

%Caulim	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
35,0	25,2	43,5	60	4.353,3
37,5	25,4	49,0	35	8.412,6
40,0	24,1	51,4	20	15.439
42,5	22,6	57,5	10	34.535
45,0	25,6	52,8	5	63.421

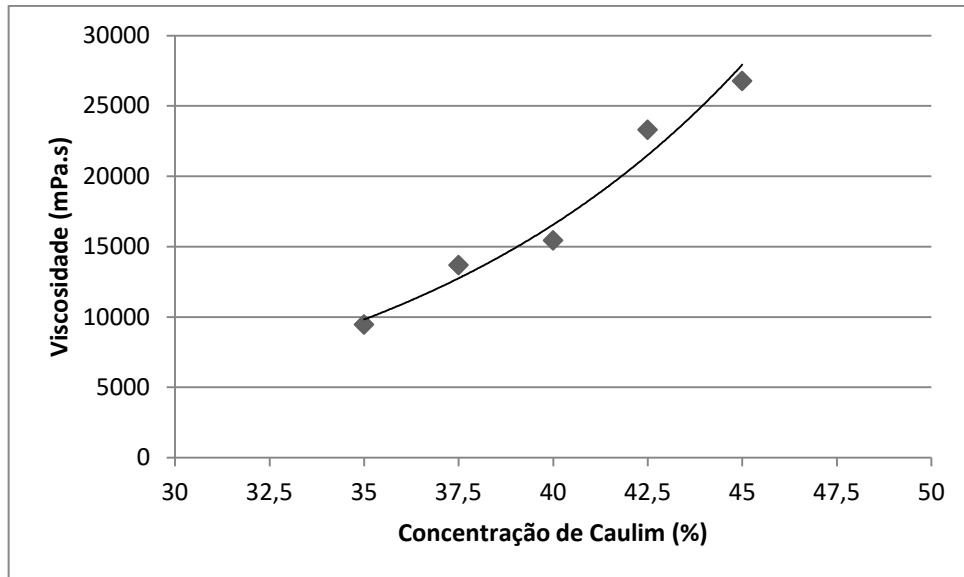


Figura 35 - Viscosidade da dispersão de caulim em uma rotação de 20 rpm

Os autores ainda afirmam que não foi possível fabricar membranas com concentração de caulim inferior a 35% devido a falta de viscosidade da solução; e nem acima de 40% por conta da alta viscosidade e entupimento da extrusora (HUBADILLAH et al., 2017b).

Zeólita

A viscosidade da dispersão com zeólita foi medida para as concentrações apresentadas na Tabela 18 (10%, 20% e 30%) e são mostrados na Figura 36.

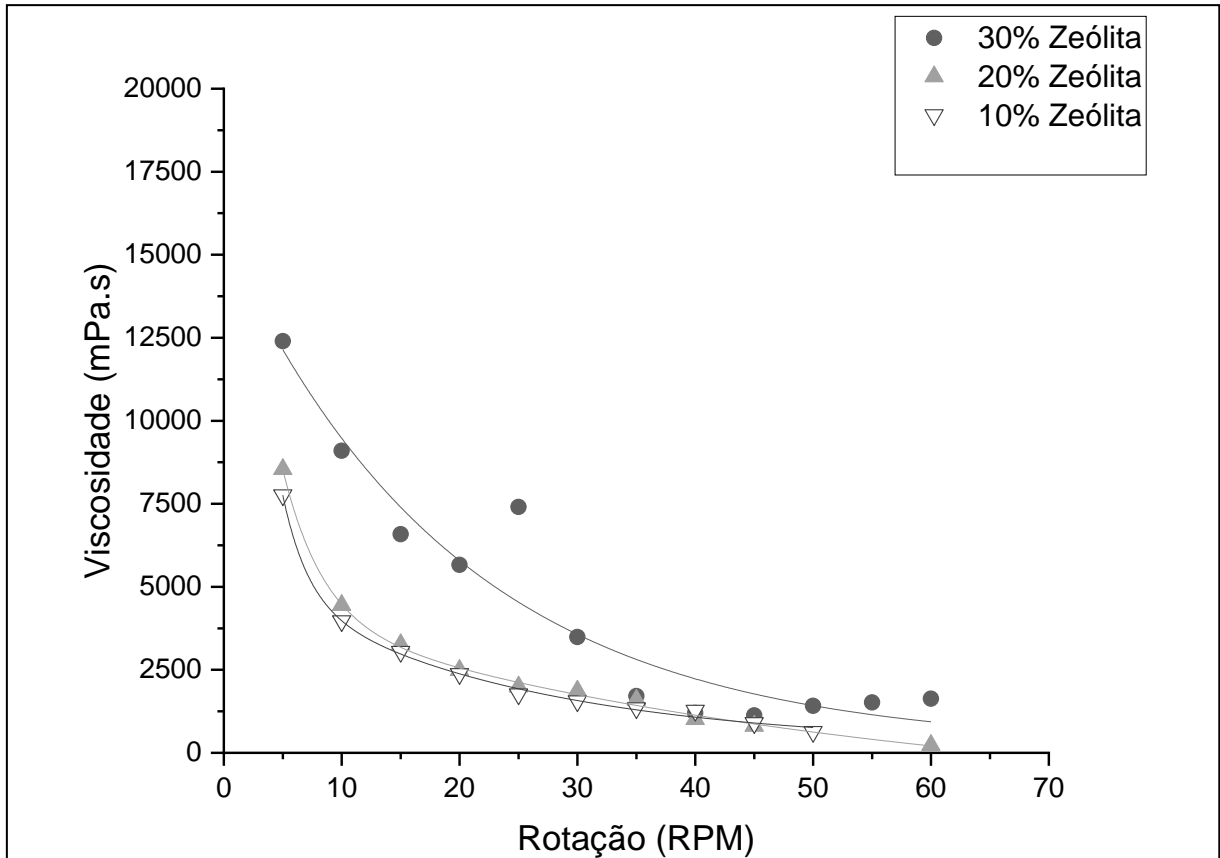
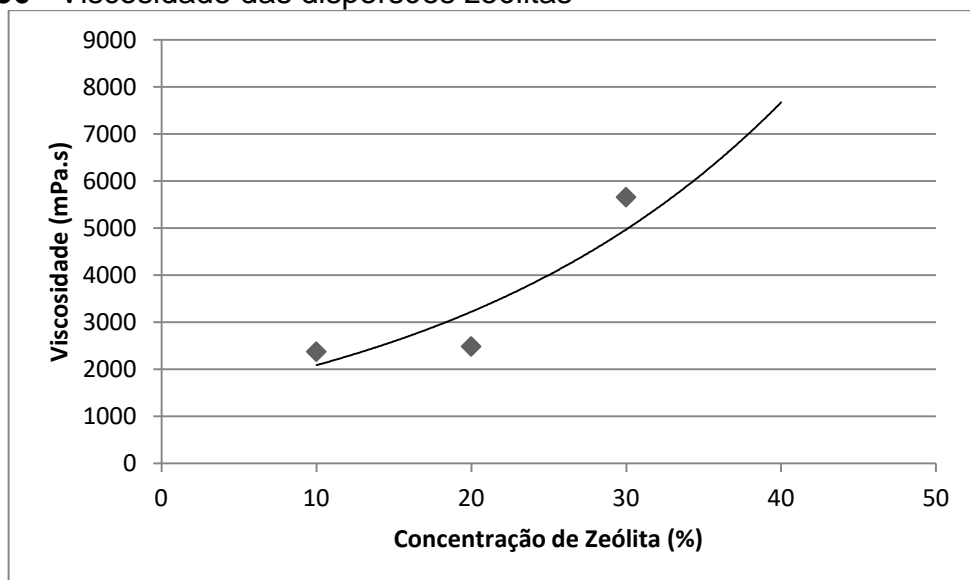
Observa-se na Figura 36 que há uma grande redução no valor da viscosidade da dispersão quando a concentração de zeólita passa de 30% para 20%, sendo que para 20% e 10% os valores de viscosidade quase não se altera com a diminuição da concentração das partículas cerâmicas.

A Tabela 28 mostra a viscosidade real da dispersão de zeólita. Para todas as dispersões com zeólita a porcentagem de leitura do equipamento não é próxima a 50%, isso pode ser atribuído a limitação do equipamento utilizado. O gráfico da Figura 37 foi constituído com a viscosidade obtida com 20 rpm. É possível verificar que ele tem o mesmo comportamento da dispersão de caulim, com uma exponencial ascendente com o aumento da partícula cerâmica.

O comportamento reológico para esta dispersão segue a mesma lógica do caulim, o que já foi previamente discutido. Além disso, não foram encontrados trabalhos que apresentem valores de viscosidades de dispersões de zeólitas para comparação de valores.

Tabela 28 – Viscosidade real da dispersão de Zeólita

%Zeólita	Temperatura (°C)	% Leitura	rpm	Viscosidade (mPa.s)
10	24,7	7,9	20	2.378,3
20	25,1	9,3	30	1.870,3
30	25,1	19,6	25	7.405,9

**Figura 36** - Viscosidade das dispersões zeólitas**Figura 37** - Viscosidade da dispersão de zeólita na rotação de 20 rpm

5.3 Suporte de Caulim

Diâmetros e espessura

O diâmetro externo, diâmetro interno e espessura para as membranas suporte com 35, 37,5, 40, 42,5 e 45% caulim e diferentes vazões de fluido interno (5, 10, 15, 20 e 25mL/min) são apresentados na Tabela 29.

O gráfico da Figura 38 foi montado com base na Tabela 29 e mostra a tendência de aumento do diâmetro interno e externo com o aumento da vazão interna do fluido e uma diminuição da espessura. Resultados similares também foram obtidos por Bey *et al.*, (2010), Radjabian *et al.*, (2014), Wang; Luo; Chung, (2014) e (WOO *et al.*, 2015).

Este fenômeno pode ser explicado pela força hidrodinâmica. Quando a vazão é menor, não pode suportar a força hidrodinâmica do interior do furo contra a extrusão da dispersão. Este fenômeno também foi observado por Hubadillah *et al.*, (2018b) e Li *et al.*, (2016).

No trabalho de Hubadillah *et al.* (2016b), os autores também avaliaram a diferença de diâmetro e espessura de membranas com diferentes concentrações de partículas cerâmicas e concluíram que, com o aumento da concentração de caulim, houve um aumento do diâmetro interno e externo e uma diminuição da espessura. Este comportamento só foi observado para a vazão interna de 20 mL/min.

Além disso, Hubadillah *et al.*, (2016b) observaram que, para uma mesma concentração de caulim, o aumento da vazão interna faz com que a espessura da parede tenda a diminuir, aumentando os diâmetros internos e externos da membrana, o que também foi constatado neste trabalho (Figura 38).

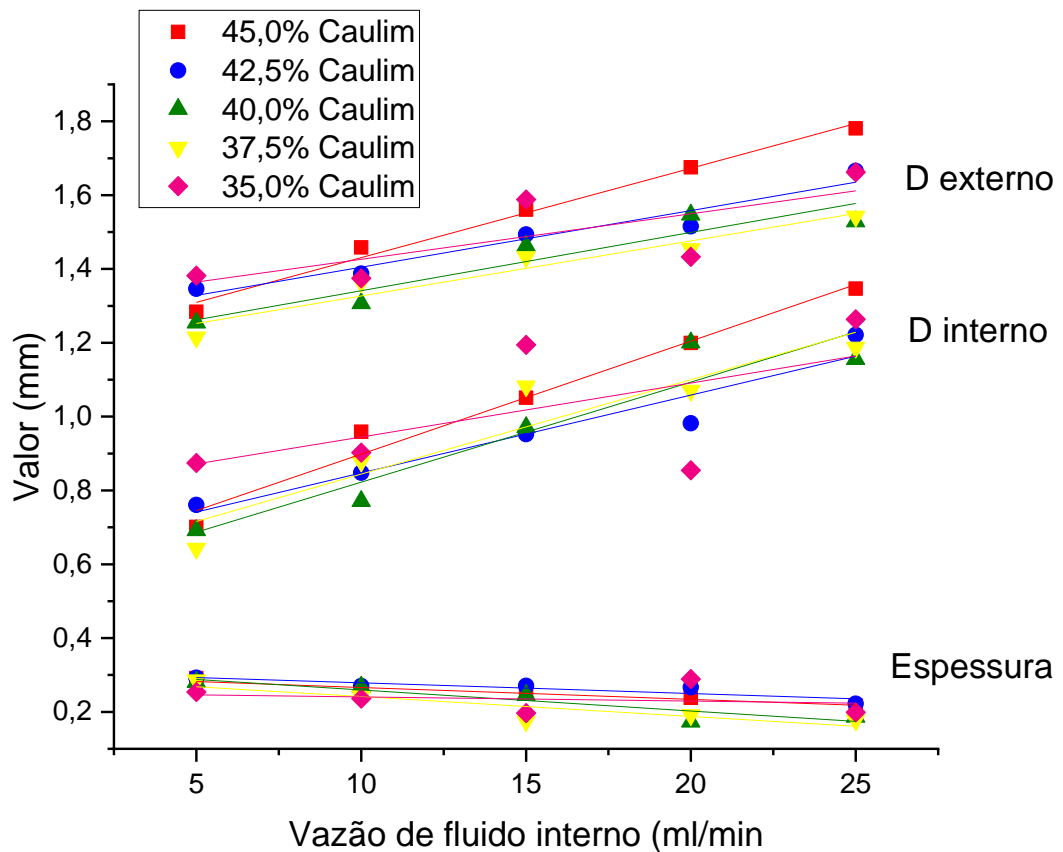


Figura 38 - Variação do diâmetro externo, diâmetro interno e espessura das membranas com diferentes concentrações e vazões de fluido interno

Há também um aumento no diâmetro interno e espessura da membrana, com a vazão interna de 25 mL/min, quando a concentração de caulim é aumentada de 35% para 45%. García-Fernández *et al.*, (2017) atribuíram isto a viscosidade da dispersão cerâmica, o qual determina a resistência das fibras a gravidade e ao alongamento das mesmas.

Tabela 29 - Diâmetros e espessuras dos suportes de caulim nas diferentes concentrações e vazões internas

Concentração de Caulim (%)	Vazão de água (mL/min)	5	10	15	20	25
35,0	D. Externo (mm)	1,382±0,069	1,375±0,049	1,588±0,096	1,433±0,064	1,662±0,149
	Espessura (mm)	0,254±0,016	0,236±0,015	0,197±0,006	0,289±0,035	0,199±0,029
	D. Interno (mm)	0,874±0,053	0,902±0,034	1,194±0,090	0,854±0,029	1,264±0,120
37,5	D. Externo (mm)	1,215±0,041	1,364±0,038	1,432±0,054	1,454±0,026	1,542±0,099
	Espessura (mm)	0,286±0,013	0,243±0,020	0,175±0,017	0,192±0,017	0,177±0,017
	D. Interno (mm)	0,643±0,028	0,878±0,018	1,082±0,037	1,071±0,009	1,187±0,082
40,0	D. Externo (mm)	1,254±0,097	1,307±0,075	1,463±0,054	1,547±0,091	1,529±0,138
	Espessura (mm)	0,281±0,015	0,268±0,022	0,246±0,033	0,173±0,012	0,186±0,014
	D. Interno (mm)	0,692±0,082	0,771±0,053	0,971±0,022	1,200±0,079	1,156±0,124
42,5	D. Externo (mm)	1,346±0,074	1,388±0,109	1,494±0,147	1,515±0,084	1,666±0,12
	Espessura (mm)	0,293±0,019	0,270±0,037	0,271±0,039	0,267±0,038	0,222±0,03
	D. Interno (mm)	0,761±0,055	0,848±0,072	0,952±0,111	0,982±0,046	1,221±0,09
45,0	D. Externo (mm)	1,284±0,100	1,459±0,065	1,561±0,135	1,675±0,079	1,781±0,109
	Espessura (mm)	0,291±0,050	0,250±0,031	0,255±0,047	0,238±0,034	0,217±0,038
	D. Interno (mm)	0,701±0,050	0,959±0,034	1,051±0,088	1,199±0,045	1,347±0,071

Foram feitas análises de ANOVA de fator único para cada grupo: (1) com concentrações iguais, porém diferentes vazões e (2) vazões iguais e concentrações de caulim diferentes, a fim de verificar se os valores apresentam diferença estatística entre si. Esse teste foi realizado para o diâmetro externo e a espessura da membrana.

Quando foram comparados todos os dados de um mesmo grupo, o resultado mostra que, pelo menos, uma das médias é estatisticamente diferente, como mostrado na Tabela 30 e

Tabela 31.

Tabela 30 - Resultado do ANOVA para diferentes concentrações de Caulim

Concentração de Caulim	D Externo		Espessura	
	f	f crítico	f	f crítico
35,0%	49,44	2,45	71,60	2,45
37,5%	88,20	2,45	206,93	2,45
40,0%	48,04	2,45	134,99	2,45
42,5%	32,23	2,45	14,71	2,45
45,0%	91,66	2,45	11,10	2,45

Tabela 31 - Resultado do ANOVA para diferentes vazões interna

Vazão de Fluido interno	D Externo		Espessura	
	f	F crítico	f	f crítico
5 mL/min	18,32	2,45	9,03	2,45
10mL/min	14,32	2,45	8,17	2,45
15mL/min	9,78	2,45	39,64	2,45
20mL/min	43,43	2,45	69,63	2,45
25mL/min	19,57	2,45	12,49	2,45

Além disso, foi feito um teste de igualdade de variâncias a fim de determinar se as mesmas são iguais ou não para então repetir a análise ANOVA, utilizando o método de Games-Howell, para quando as variâncias eram diferentes, e Tukey, no caso delas serem iguais. Para isso foi utilizado o *software* Minitab. Desta maneira foi

possível determinar quais médias são diferentes estatisticamente dentro dos grupos (1) e (2).

Os resultados são mostrados na Tabela 32,

Tabela 33, Tabela 34 e

Tabela 35. Pode-se observar que, quando são comparadas as diferentes vazões internas para uma mesma concentração há um maior número de pares com diferença estatística tanto para o diâmetro externo (Tabela 32) quando para a espessura das membranas (

Tabela 33).

Tabela 32 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para diâmetro externo das membranas e mesma concentração de caulim

Vazão mL/min	Diâmetro Externo				
	35,0%	37,5%	40,0%	42,5%	45,0%
5-10	Não há	há	Não há	Não há	há
5-15	há	há	há	há	há
5-20	Não há	há	há	há	há
5-25	há	há	há	há	há
10-15	há	há	há	há	há
10-20	há	há	há	há	há
10-25	há	há	há	há	há
15-20	há	não há	há	Não há	há
15-25	Não há	há	Não há	há	há
20-25	há	não há	há	há	há

Tabela 33 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para espessura da membrana e mesma concentração de caulim

Vazão mL/min	Espessura				
	35,0%	37,5%	40,0%	42,5%	45,0%
5-10	há	há	não há	há	há
5-15	há	há	há	não há	há
5-20	há	há	há	não há	há
5-25	há	há	há	há	há
10-15	há	há	não há	não há	não há
10-20	há	há	há	não há	há
10-25	há	há	há	há	há
15-20	há	há	há	não há	não há

15-25	há	não há	há	há	há
20-25	há	há	há	há	há

Já quando é feita uma avaliação para a mesma vazão de fluido interno, porém diferentes concentrações de caulim, a quantidade diminui. Um aspecto a ser destacado é que a espessura das membranas (

Tabela 35), não apresenta diferença estatística para nenhuma das vazões de fluido interno estudadas, para as concentrações de 42,5% e 45,0% de caulim.

Tabela 34 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para diâmetro externo da membrana e mesma vazão interna de fluido interno

	Diâmetro Externo				
	5mL/min	10mL/min	15mL/min	20mL/min	25mL/min
35,0%-37,5%	há	não há	há	não há	há
35,0%-40,0%	há	há	há	há	há
35,0%-42,5%	não há	não há	não há	há	não há
35,0%-45,0%	há	há	não há	há	há
37,5%-40,0%	não há	há	não há	há	não há
37,5%-42,5%	há	não há	não há	há	há
37,5%-45,0%	há	há	há	há	há
40,0%-42,5%	há	não há	não há	não há	há
40,0%-45,0%	há	há	há	há	há
42,5%45,0%	não há	não há	não há	há	há

Tabela 35 - Resultado comparativo de diferença estatística entre as médias para espessura da membrana e mesma vazão interna de fluido interno

	Espessura				
	5mL/min	10mL/min	15mL/min	20mL/min	25mL/min
35,0%-37,5%	há	não há	há	há	há
35,0%-40,0%	há	há	há	há	não há
35,0%-42,5%	há	há	há	não há	há
35,0%-45,0%	há	não há	há	há	há
37,5%-40,0%	não há	há	há	há	há
37,5%-42,5%	não há	há	há	há	há
37,5%-45,0%	não há	não há	há	há	há
40,0%-42,5%	não há	não há	não há	há	há
40,0%-45,0%	não há	não há	não há	há	há
42,5%45,0%	não há	não há	não há	não há	não há

Porosidade aparente

Os resultados de porosidade aparente são apresentados na Tabela 37.

Os dados da Tabela 37 foram utilizados para fazer um gráfico (Figura 39), sendo possível verificar que a porosidade do suporte tem tendência a diminuir com o aumento da vazão interna, exceto para a concentração de 37,5% de caulim. A maior porosidade aparente foi observada no suporte com 40% de caulim e 5 mL/min (74,72%) e a menor, 44,49%, para o suporte com concentração de caulim de 37,5% e 15 mL/min.

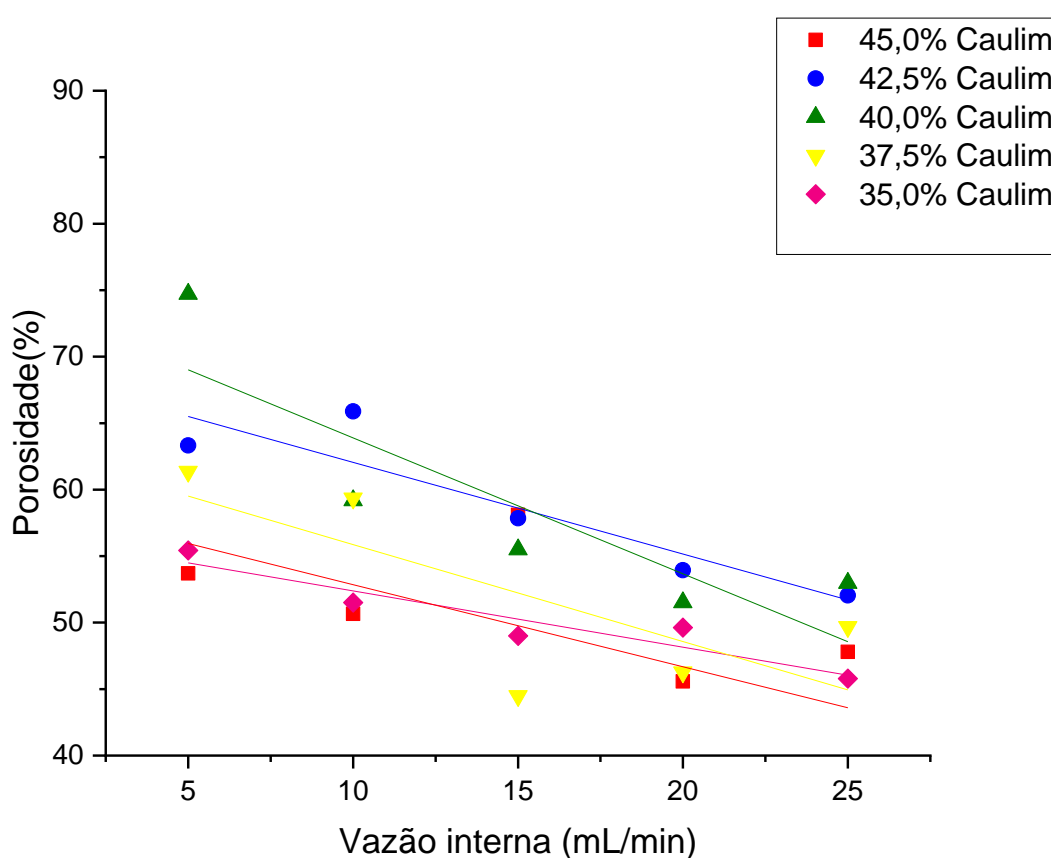


Figura 39 – Porosidade aparente do suporte de caulim

É observada uma pequena diminuição da porosidade aparente da membrana com o aumento da concentração das partículas cerâmicas e isso está de acordo com o que foi descrito por Ahmad, Otitoju e Ooi (2019), um maior teor de sólidos leva a uma maior viscosidade, o que reduz a porosidade da membrana.

Esse comportamento também pode ser explicado pela redução da espessura da membrana com o aumento da vazão do fluido do furo, conforme pode ser verificado na Figura 38, apresentada anteriormente. Essa redução na espessura

resultou em uma estrutura mais densa, levando a uma membrana menos porosa, o que pode ser confirmado com as imagens apresentadas nas Figura 50 a Figura 58.

HAN *et al.*, (2011) observaram uma redução da porosidade dos precursores de alumina e mistura alumina/sílica, alumina/caulim quando a concentração de partículas cerâmicas no sistema aumentou. Os autores atribuíram isso a duas hipóteses: (1) o aumento do número de partículas densifica a dispersão o que resultaria na formação de uma estrutura de membrana com menor distância entre as partículas; (2) mais partículas na dispersão da membrana pode diminuir a taxa de troca de solvente e não solvente, assim a estrutura de poros produzida no processo de formação da membrana seria restringida.

Avaliando os resultados apresentados na

Tabela 37, para o suporte fabricado com 25 mL/min de vazão inerna, pode-se verificar uma variação de quase 9% na porosidade aparente das membranas, considerando o menor e o maior valor obtido. García-Fernández *et al.* (2017) também observaram que para as mesmas condições de fiação, mesmo para soluções com diferentes viscosidades, a porosidade aparente das membranas resultantes não exibiu uma mudança significativa.

Feng *et al.*, (2015b) observaram um comportamento semelhante na porosidade aparente das membranas trabalhando com diferentes concentrações de nano alumina nas soluções, 0% a 50%. Os autores atribuem isso ao processo de inversão de fase e migração de partículas durante o processo. As partículas inorgânicas utilizadas são hidrofílicas e tendem a migrar para a interface filme/água durante o processo de inversão de fase para diminuir a energia interfacial. Migrações de partículas menores são maiores, resultando em uma concentração de partículas menores na superfície das membranas. Isso não ocorre com as partículas maiores, pois a força de desmistura não é suficiente para movê-las, permanecendo no mesmo local após a inversão de fase (no meio do filme polimérico). Entretanto, não consideraram em sua avaliação a possibilidade dessa redução ocorrer devido à compactação da estrutura da membrana, conforme verificado em nosso trabalho.

De acordo com Sarbatly (2011), suportes de membranas com porosidade de 30% ou superior apresentam resistência mecânica para ser utilizado em membranas de multiplas camadas. Desta maneira, como todos os suportes apresentaram valores superiores a 30%, pode-se considerar que todos, podem ser utilizados como suporte.

Foi realizada uma análise de ANOVA tanto para concentração de caulim quanto para a vazão interna em relação a porosidade e não foi observada uma diferença estatística entre as médias, como visto na Tabela 36, onde todos os f são inferiores ao f crítico.

Tabela 36 - ANOVA da porosidade em relação a concentração de caulim e vazão de fluido interno

Concentração de Caulim	f	f crítico	Vazão de Fluido interno	f	f crítico
35,0%	3,325	4,256	5 mL/min	1,805	4,256
37,5%	0,879	4,256	10 mL/min	0,023	4,256
40,0%	0,394	4,256	15 mL/min	0,251	4,256
42,5%	0,128	4,256	20 mL/min	0,251	4,256
45,0%	0,128	4,256	25 mL/min	2,376	4,256

Tabela 37 – Porosidade aparente dos suportes das membranas

Concentração de Caulim (%)	5 mL/min		10 mL/min		15 mL/min		20 mL/min		25 mL/min	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
35,0	55,42	2,88	51,51	0,78	49,00	1,04	49,62	5,15	45,79	0,44
37,5	61,36	2,46	59,35	1,71	44,48	6,78	46,26	0,62	49,67	3,16
40,0	74,72	4,03	59,18	2,94	55,50	3,38	51,53	2,08	52,98	1,11
42,5	63,32	4,04	65,89	2,51	57,85	3,06	53,94	1,76	52,05	0,05
45,0	53,70	2,57	50,65	3,56	58,11	1,42	45,58	1,63	55,00	3,58

Valores das médias em %

Área Superficial, volume total de poros e distribuição dos poros

A Figura 40 mostra as isotermas obtidas pela análise de adsorção utilizando o equipamento ASAP 2020. As amostras tem o mesmo comportamento e podem ser classificadas como tipo II de acordo com Thommes *et al.* (2015), no relatório técnico da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). As isotermas tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos.

A Tabela 38 apresenta os dados de área superficial obtidos pela equação de BET e o volume total de poros quando p/p_0 é igual a 0,99.

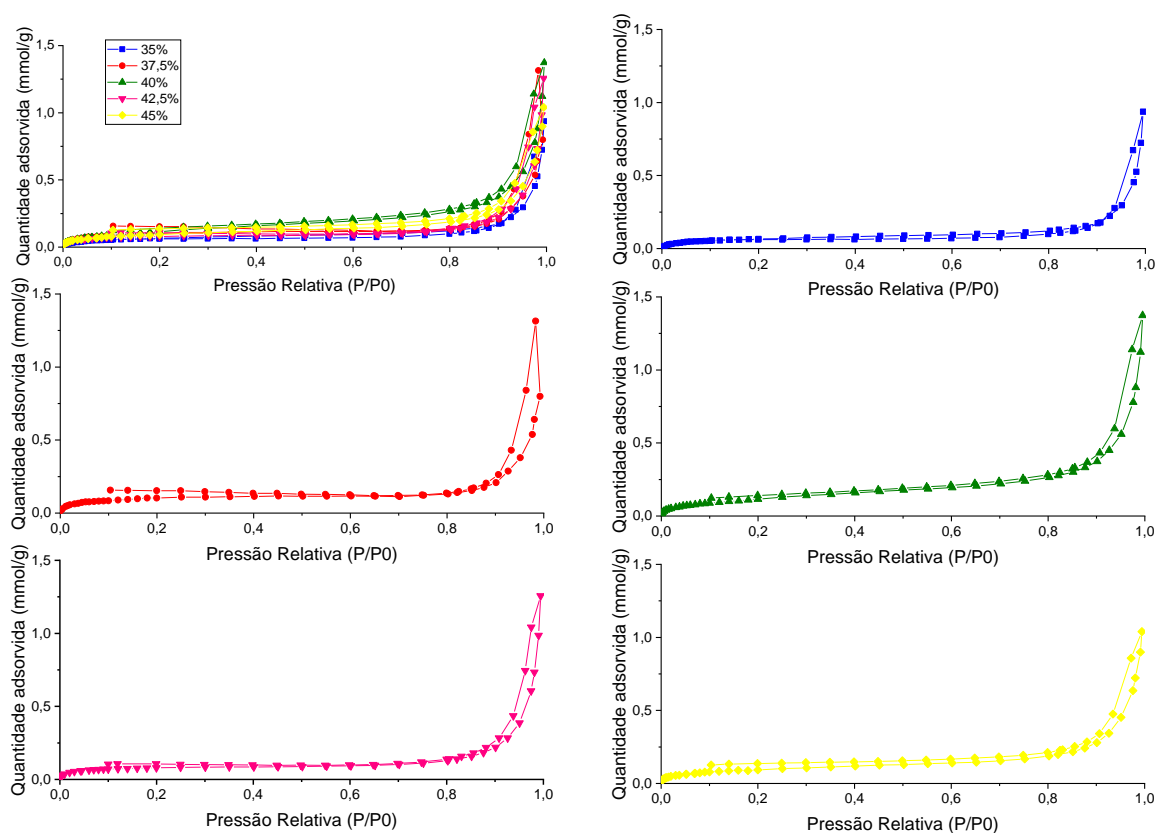


Figura 40 - Isotermas de Adsorção e dessorção dos suportes das membranas

Tabela 38 - Área Superficial, volume total de poros e distribuição dos poros

Concentração de Caulim	35,0%	37,5%	40,0%	42,5%	45,0%
Área superficial (m ² /g)	5,33	8,40	10,22	6,15	7,82
Volume de poros $p/p_0=0,95$ (cm ³ /g)	0,013515	0,022092	0,026651	0,019377	0,021747

O maior valor de área superficial foi obtido pelo suporte com 40% de caulim e a menor para 35%. Observando o volume total de poros é possível ver que o suporte

com 40% é o com maior quantidade de poros e o menor o de 35%. Estes valores podem ser relacionados com a distribuição de poros apresentado na Figura 41.

De acordo com Oatley-Radcliffe *et al.* (2015), materiais com menor área específica apresentam poros maiores. O suporte de 40% é o que apresenta a maior quantidade de poros menores e pode explicar a sua maior área superficial; bem como o de 35% apresenta o menor pico. É possível observar que o suporte de 40% ainda apresenta um pico em torno de 50Å, o que pode colaborar com o seu volume total de poros.

Outro ponto importante de se observar no gráfico é o seu final, em que há um diâmetro de poros maior (superior a 375 Å), contribuindo de forma mais significativa para o volume total de poros.

O suporte com 37,5% de caulim é o que apresenta um menor pico com poros de diâmetro de 14Å e um outro pico perto dos 17Å, podendo essa ser a origem da quantidade do volume total de poros. Não é possível explicar como o suporte com 40% apresenta dois picos maiores e o volume total de poros dele é menor que o de 37,5%.

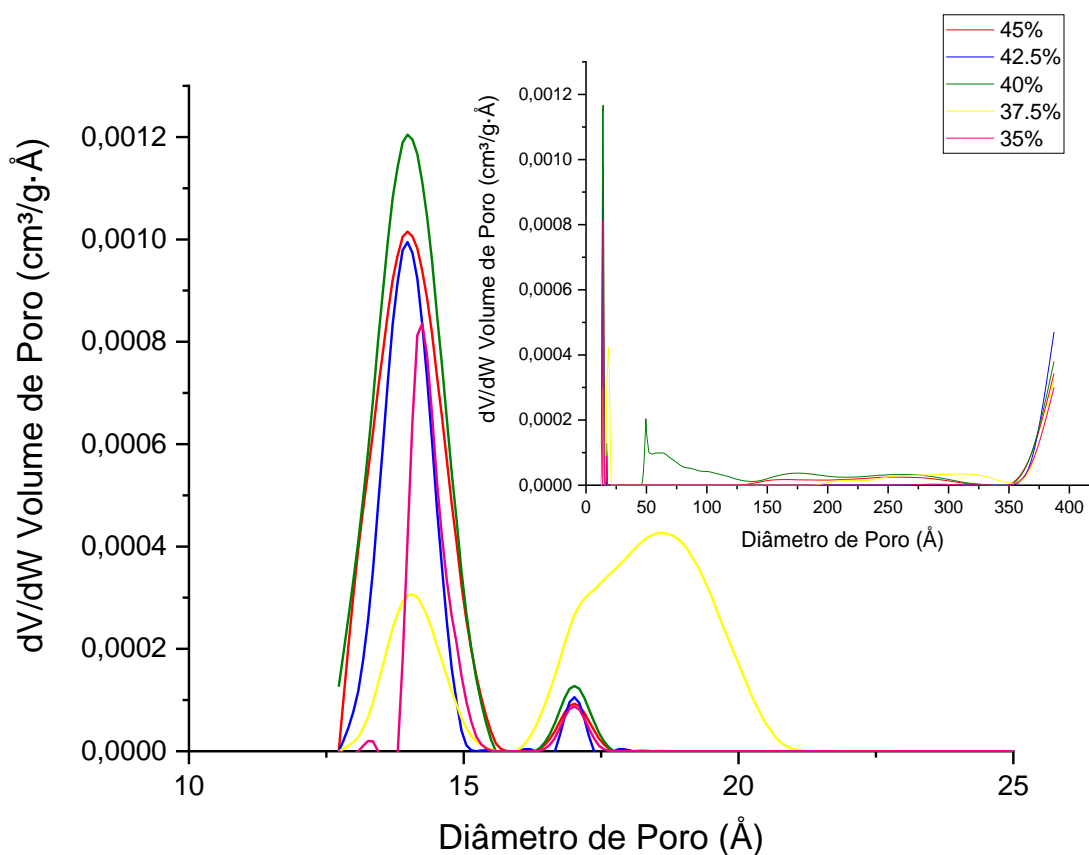


Figura 41 - Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes

Não foram encontrados trabalhos na literatura, que utilizem esta técnica para determinar o volume de poros e distribuição dos mesmos. Assim, não é possível fazer uma discussão mais aprofundada sobre o assunto, comparando os resultados.

Imagens Microscópio ótico

Outro fator determinante para a definição da vazão interna a ser utilizada na fabricação da fibra é o formato do seu furo interno. Para isso as seções transversais das membranas foram submetidas a uma análise de microscópio ótico. A Figura 42 mostra a seção transversal de todos os suportes confeccionados. Estão apresentados, na parte superior, os valores das vazões internas, em mL/min, e da velocidade do fluido interno em, cm/s. Observa-se que não foi possível fazer a imagem com 35% de caulim e vazão interna de 5 mL/min (10,2 cm/s), isto porque o suporte ficou muito frágil.

Todos os suportes apresentam um contorno externo circular e sem defeitos, o que pode ser atribuído à tensão superficial (WANG; MA, 2012). Outro fato é que só foi possível obter membranas com furos sem defeitos quando a vazão de fluido interno foi de 25 mL/min ou 50,9 cm/s de velocidade do fluido interno. Este fato também foi observado por Li *et al.* (2016), (HUBADILLAH *et al.* 2016a) e Hubadillah *et al.*, (2018b). Os autores atribuíram este fato a força hidrodinâmica da água não ser suficiente, quando a vazão é inferior a 25 mL/min, resultando na deformação do furo interno.

Segundo Abd Aziz *et al.*, (2019), a não uniformidade do contorno interno da membrana pode ser uma desvantagem significativa para algumas aplicações.

Além disso, Li *et al.* (2016) ainda afirma, que a taxa de solidificação pode ter influencia nisto também. Para eles, a baixa vazão do fluido interno não foi suficiente para permitir a desmistura e resultou em solidificação parcial do polímero próximo à superfície interna da fibra nascente, que não era forte o suficiente para suportar forças radiais internas e, portanto, levou à deformação do contorno.

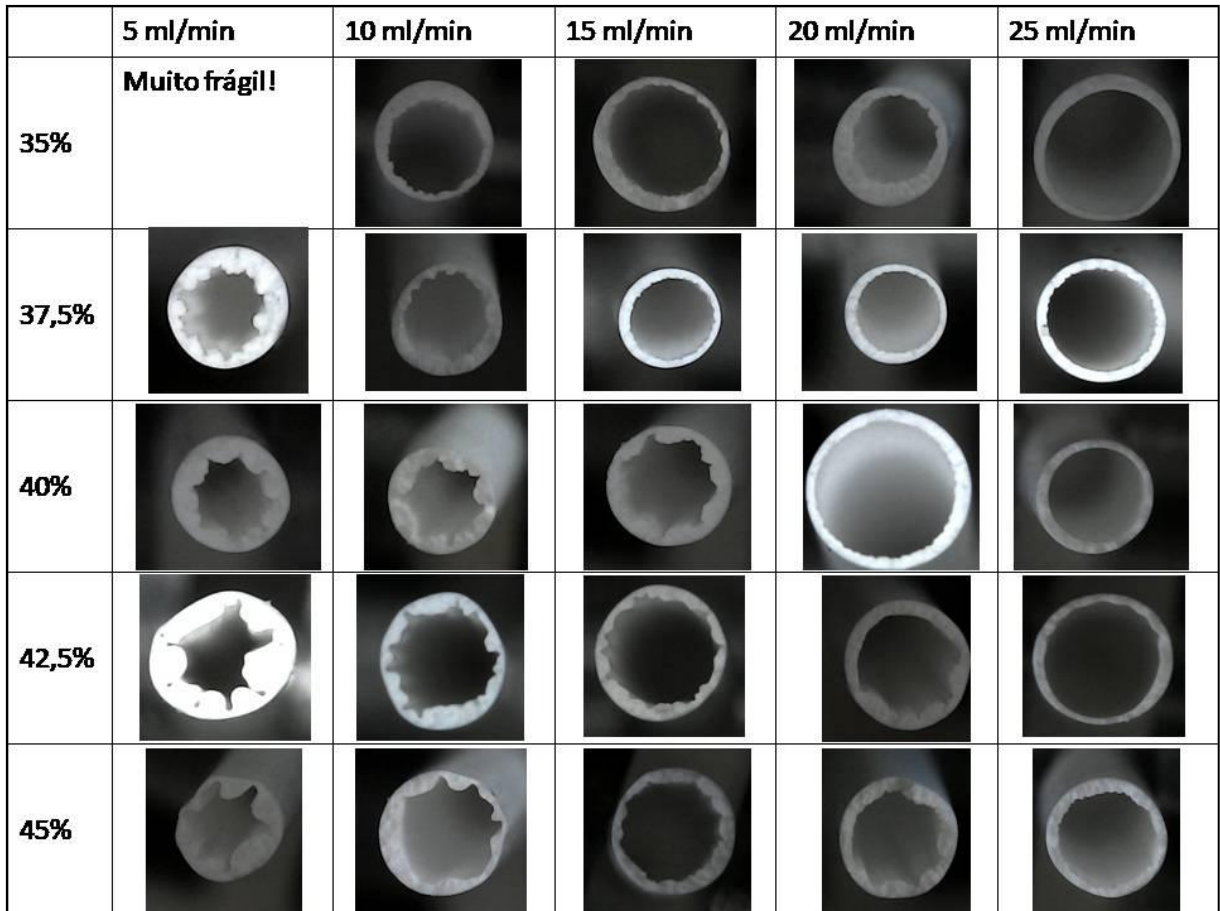


Figura 42 - Imagem da seção transversal das membranas cerâmicas no microscópio óptico

Assim, para a fabricação das membranas de dupla camada foi utilizada a vazão de 25 mL/min (velocidade de 50,9 cm/s), uma vez que a mesma apresentou um furo interno com um contorno mais circular.

Resistência Mecânica

Apesar da verificação de que a melhor vazão interna para a fabricação das membranas de dupla camada foi a de 25mL/min, todos os suportes foram submetidos a teste de resistência à tração, e os resultados de tensão de ruptura são apresentados na Tabela 42, o módulo de Young é apresentado na

Tabela 43 e a deformação na Tabela 44.

O maior valor de tensão de ruptura foi de 1,53 MPa para a concentração de caulim de 45% e vazão interna de 15mL/min. O menor valor, 0,93 MPa foi encontrado para uma concentração de 37,5% e vazão de 20 mL/min. A Figura 43 mostra o comportamento das tensões de ruptura em relação a cada vazão interna e diferentes concentrações. Não é possível observar nenhuma tendência dos

resultados quando observamos as diferentes concentrações em uma mesma vazão interna.

Os resultados da ANOVA da Tabela 39 mostram que, estatisticamente, a concentração de caulim interfere na tensão de ruptura, uma vez que o f é superior ao f crítico. A única ressalva é para quando a vazão interna, é de 10 mL/min, onde f é inferior ao f crítico, não havendo diferença estatística entre as médias.

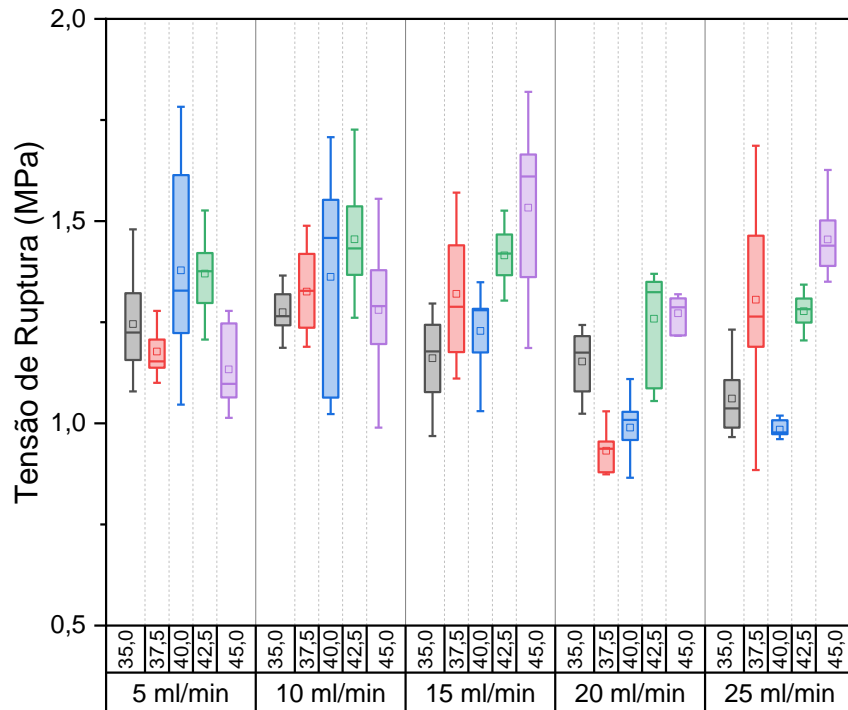


Figura 43 - Tensão de ruptura para as diferentes vazões internas e diferentes concentrações

Tabela 39 - ANOVA da tensão de ruptura em relação a concentração de caulim e vazão interna de fluido interno

Concentração de Caulim	f	f crítico	Vazão de Fluido interno	f	f crítico
35,0%	7,932	2,589	5 mL/min	5,965	2,600
37,5%	13,148	2,600	10 mL/min	2,266	2,584
40,0%	10,979	2,606	15 mL/min	10,800	2,589
42,5%	6,396	2,606	20 mL/min	27,780	2,626
45,0%	11,831	2,612	25 mL/min	19,214	2,619

Como para o diâmetro externo e espessura, também foi feita a análise de ANOVA par a par. Os resultados são apresentados na Tabela 40 e Tabela 41. Não foi possível observar nenhuma tendência em nenhuma das condições.

Tabela 40 - ANOVA par a par para diferentes concentrações de Caulim

	35,0%	37,5%	40,0%	42,5%	45,0%
5mL/min-10mL/min	não há	há	não há	não há	não há
5mL/min-15mL/min	não há	não há	não há	não há	há
5 mL/min-20 mL/min	não há	há	há	há	não há
5mL/min-25mL/min	há	não há	há	há	há
10mL/min-15mL/min	não há	não há	não há	não há	há
10mL/min-20mL/min	há	há	há	há	não há
10mL/min-25mL/min	há	não há	há	há	não há
15mL/min-20mL/min	não há	há	há	há	há
15mL/min-25mL/min	não há	não há	há	não há	não há
20mL/min-25mL/min	não há	há	não há	não há	não há

Tabela 41 - ANOVA par a par para diferentes vazões de fluido interno

	5mL/min	10mL/min	15mL/min	20mL/min	25mL/min
35,0%-37,5%	não há	não há	há	há	não há
35,0%-40,0%	não há	não há	não há	há	não há
35,0%-42,5%	não há	há	há	não há	há
35,0%-45,0%	não há	não há	há	há	há
37,5%-40,0%	não há	não há	não há	não há	há
37,5%-42,5%	há	não há	não há	há	não há
37,5%-45,0%	não há	não há	há	há	não há
40,0%-42,5%	não há	não há	não há	há	há
40,0%-45,0%	não há	não há	há	há	há
42,5%45,0%	há	não há	não há	não há	há

Como as membranas produzidas com 25mL/min apresentam a melhor forma do furo interno, a Figura 44 mostra o comportamento da tensão de ruptura das mesmas. Para a vazão de 25mL/min a membrana suporte com maior resistência mecânica é a com concentração de caulim de 45%.

Os maiores valores para o módulo de Young foram obtidos com os suportes feitos com vazão de água de 25 mL/min.

Tabela 42 – Tensão de ruptura média e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas

Concentração de Caulim (%)	5 mL/min		10 mL/min		15 mL/min		20 mL/min		25 mL/min	
	Média (MPa)	Desvio padrão	Média (MPa)	Desvio padrão	Média (MPa)	Desvio padrão	Média (MPa)	Desvio padrão	Média (MPa)	Desvio padrão
35,0	1,25	0,13	1,27	0,06	1,16	0,11	1,15	0,08	1,06	0,08
37,5	1,18	0,06	1,33	0,11	1,32	0,17	0,93	0,05	1,31	0,23
40,0	1,38	0,24	1,36	0,25	1,23	0,11	0,99	0,08	0,98	0,02
42,5	1,37	0,10	1,45	0,13	1,41	0,07	1,26	0,13	1,28	0,04
45,0	1,13	0,09	1,28	0,16	1,53	0,20	1,30	0,09	1,45	0,09

Tabela 43 - Módulo de Young médio e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas

Concentração de Caulim (%)	5mL/min		10mL/min		15mL/min		20mL/min		25mL/min	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
35,0	33,44	9,85	35,89	6,26	31,82	7,57	30,21	4,83	29,81	4,13
37,5	32,72	7,65	36,35	6,25	42,73	8,94	31,70	6,15	46,73	2,77
40,0	39,30	7,18	35,53	9,61	25,86	5,85	34,26	5,85	40,34	9,22
42,5	35,56	8,89	35,95	8,57	35,49	5,62	36,69	10,27	46,56	4,27
45,0	30,08	2,27	33,79	8,47	30,78	8,40	36,08	8,71	37,53	5,13

Tabela 44 –Deformação média e desvio padrão do suporte de caulim preparado com diferentes concentrações e vazões internas

Concentração de Caulim (%)	5mL/min		10mL/min		15mL/min		20mL/min		25mL/min	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
35,0	23%	3%	21%	2%	20%	1%	21%	3%	16%	1%
37,5	16%	1%	15%	1%	19%	4%	19%	2%	19%	4%
40,0	18%	4%	20%	3%	19%	3%	19%	3%	18%	3%
42,5	19%	3%	20%	0%	19%	1%	18%	3%	19%	3%
45,0	19%	2%	21%	1%	21%	5%	20%	6%	20%	2%

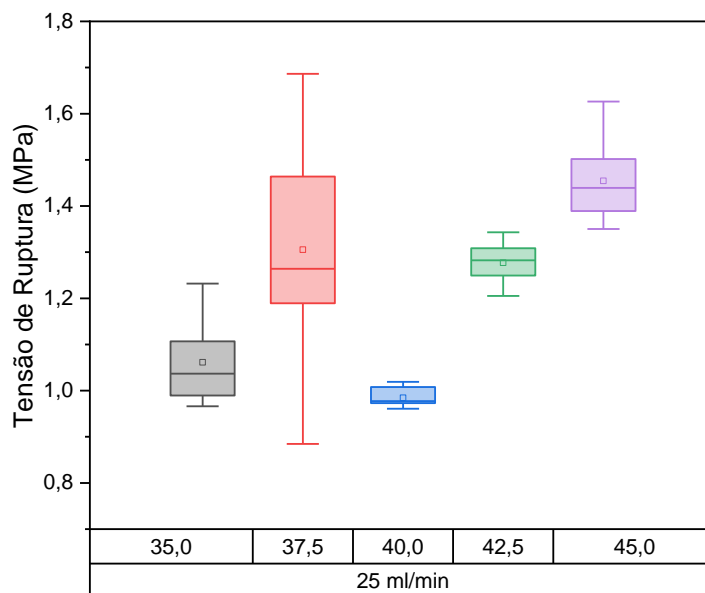


Figura 44 - Tensão de ruptura dos suportes produzidos com 25 mL/min de vazão interna

Widjojo; Chung; Kulprathipanja (2008) fabricaram membranas utilizando concentrações de alumina de 0, 40%, 50% e 60% e observaram que a tensão de ruptura das mesmas foram de 31,6 MPa, 41,8 MPa, 28,1 MPa e 14,3 MPa. Verifica-se que houve um aumento na resistência mecânica quando partículas de alumina foram adicionadas (0 para 40%) e depois uma queda na resistência mecânica. Os valores encontrados são superiores aos vistos neste trabalho. Isso pode ser explicado pelo diâmetro da partícula que os Widjojo; Chung; Kulprathipanja (2008) utilizaram, que era de 0,2 micrometros, 10 vezes inferior ao do caulim.

A porosidade aparente do suporte produzido com 25 mL/min de vazão interna não teve grandes variações com as diferentes concentrações de caulim e o maior volume de poros foi obtido na concentração de 45%. Além disso, o maior valor de resistência mecânica do suporte de membrana foi nas concentrações de 45% de caulim. Desta maneira, foi determinado que o suporte seria produzido com a concentração de 45% de caulim.

5.4 Membranas de dupla camada

A análise dos dados do suporte de caulim apresentados na seção anterior permitiu concluir que o melhor suporte para as membranas de dupla camada é o sintetizado com concentração de caulim igual a 45% e com vazão interna de 25

mL/min, pois foi a que apresentou maior resistência mecânica. Além disso, esta composição tem uma menor área superficial, que é uma vantagem em termos de suporte, uma vez que apresenta poros maiores, o que diminui a resistência ao fluxo através da membrana.

Ressalta-se que foram produzidos novos lotes de suporte com 45% de Caulim e sem a camada externa e os resultados aqui apresentados são referentes a ele.

Diâmetros e espessuras

Assim como para o suporte, foram medidos os diâmetros externo e espessura das paredes das membranas de dupla camada. Os valores são mostrados na Tabela 45. Observa-se que há uma diminuição do diâmetro externo das fibras com o aumento da concentração de zeólita da camada externa, um aumento na espessura e conseqüentemente uma diminuição do diâmetro interno (Figura 45).

Tabela 45 - Diâmetro externo, espessura e diâmetro das membrans de dupla camada

Concentração de Zeólita (%)	0	10	20	30
Diâmetro Externo (mm)	2,123±0,071	2,373±0,058	2,249±0,097	2,210±0,055
Espessura (mm)	0,214±0,013	0,300±0,058	0,297±0,069	0,486±0,022
Diâmetro Interno (mm)	1,696±0,058	1,773	1,655±0,028	1,239±0,033

O gráfico da Figura 45 mostra um comparativo do diâmetro externo, espessura e diâmetro interno das membranas de dupla camada (concentração de zeólita 10, 20, e 30%) com a de camada única. Foi observado o aumento dos diâmetros e espessuras, indicando que a membrana é de dupla camada.

Este aumento do diâmetro externo pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da dispersão de zeólita, uma vez que quanto maior a viscosidade mais difícil é da solução escoar, a espessura da membrana aumente, devido a maior camada ativa da membrana, e conseqüentemente o diâmetro externo.

Quanto mais viscosa a solução maior é a força hidrodinâmica necessária para que o lúmen interno da membrana se forme. Assim, a diminuição do diâmetro interno da membrana também pode ser atribuída a viscosidade da solução da zeólita.

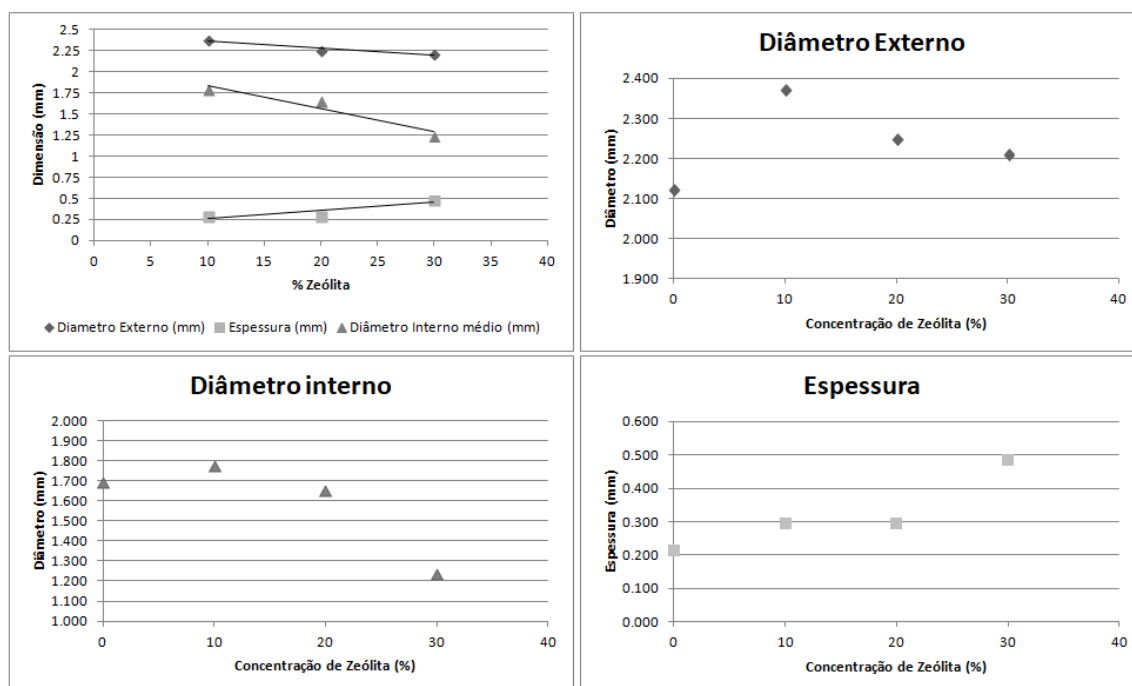


Figura 45 - Diâmetros e espessura das membranas de dupla camada

Porosidade Aparente

A Tabela 46 mostra os valores médios e os desvios padrões da porosidade aparente das membranas de dupla camada. Observa-se que há uma diminuição de porosidade aparente das membranas de dupla camada com o aumento da concentração de zeólita, comparando com o suporte (concentração de zeólita igual a 0%). Este comportamento também foi observado por Feng *et al.*, (2015b).

Isso pode ser atribuído a maior concentração de partículas cerâmicas na membrana, fazendo com que a porosidade aparente da mesma diminua. Também é visto um aumento da porosidade aparente da membrana de dupla camada quando comparada com o suporte de Caulim (Concentração de zeólita igual a 0%).

Tabela 46 - Porosidade Aparente das membranas de dupla camada

Concentração de Zeólita (%)	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
0	61,49	±2,82
10	74,28	±2,25
20	68,66	±2,61
30	53,97	±2,48

Feng *et al.*, (2015b), explicam o porque da diminuição da porosidade em membranas de matriz mista. Segundo os autores, as partículas inorgânicas são hidrofílicas e tendem a migrar para a interface filme/água durante o processo de inversão de fase para diminuir a energia interfacial. A Figura 46 ilustra este processo. Na etapa a) é apresentado somente a matriz polimérica, na b) é ilustrado as partículas de tamanho nano e na c) partículas de tamanho micro.

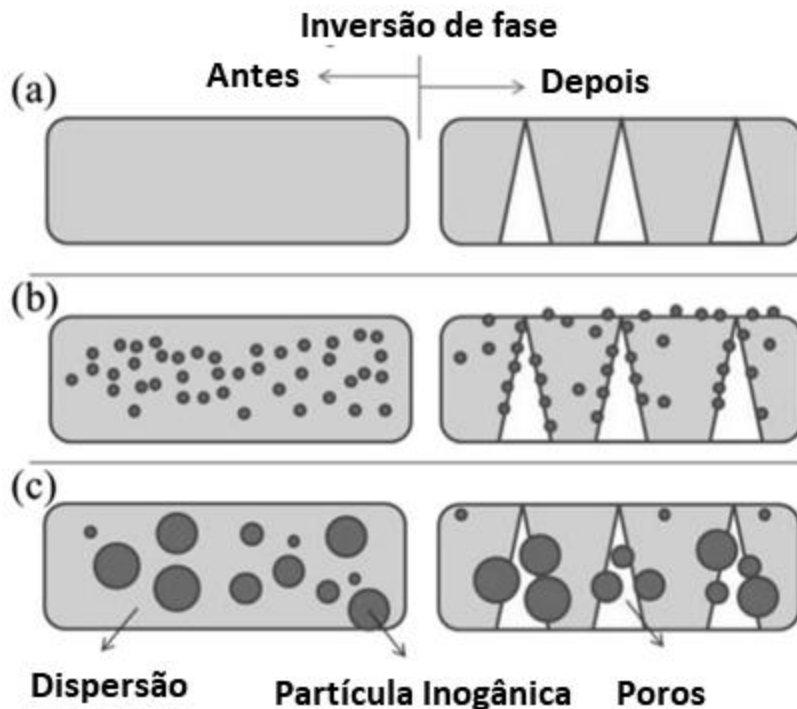


Figura 46 - Processo de migração das partículas inorgânicas durante a inversão de fase

Fonte: Adaptado de (FENG et al., 2015b).

É possível observar na Figura 46 que a migração das partículas menores é mais significativa devido à maior força motriz produzida a partir da desmistura de não solvente e solvente no caso de membranas de partícula inorgânica/polímero de tamanho nano (Figura 46 b)). Assim, a maioria das partículas nanométricas são observadas na superfície superior da interface. Por outro lado, se as partículas são grandes (tamanho micro), a força de desmistura não é grande o suficiente para movê-las; portanto, elas permanecem quase no mesmo local após o processo de inversão de fase, e são parcialmente incorporadas no polímero (Figura 46 c)).

No trabalho de Feng *et al.* (2015b), os autores concluíram que o movimento impedido de partículas de tamanho micrométrico diminui o tamanho dos vazios no

meio e isso também resulta na diminuição da porosidade em uma carga de aditivos inorgânicos de tamanho micrométrico alto (> 40% em peso).

Neste trabalho foi observado que, para a zeólita micrométrica utilizada, o aumento de 10% para 30% de carga do material na camada externa fez com que o valor da porosidade aparente diminuísse de 74,28% para 53,97%. Isso pode ser explicado pelo fato das partículas ficarem incorporadas no polímero, devido a sua dificuldade de movimentação, o que diminui o tamanho dos vazios e consequentemente a porosidade, indo ao encontro com o observado por Feng *et al.* (2015b).

Área Superficial, volume total de poros e distribuição dos poros

A **Figura 47** apresenta as isotermas de adsorção das membranas com 0, 10, 20 e 30%.

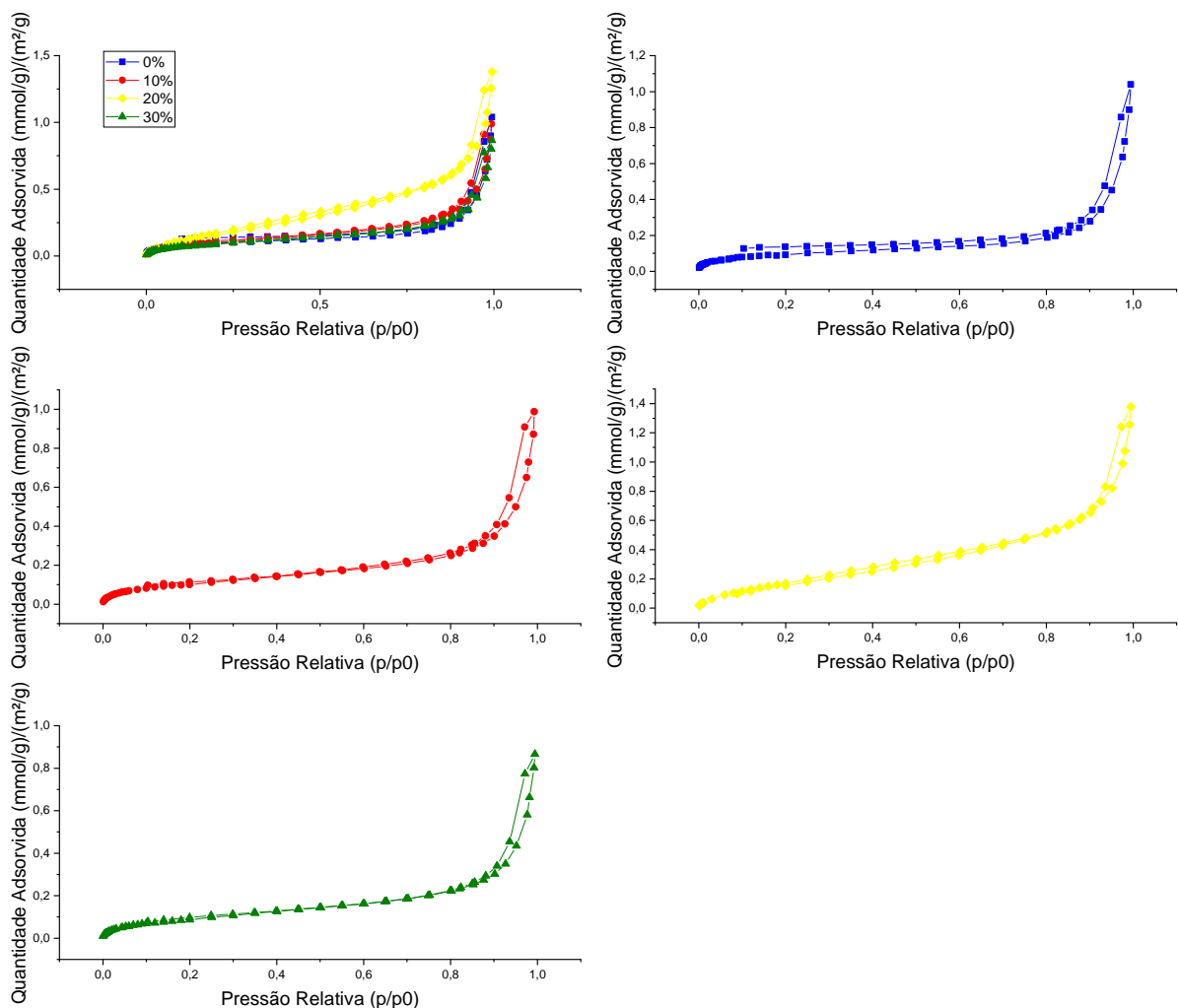


Figura 47 - Isoterma de adsorção da membrana de dupla camada

Assim como o suporte, de acordo com a classificação de Thommes *et al.* (2015), as isotermas obtidas são do tipo II, a qual representa material não poroso ou macroporoso. Pode-se dizer que elas também apresentam histerese do tipo III.

A partir das isotermas, é possível obter a área superficial por BET (na faixa de 0,05 a 0,35 (P/P₀)) e o volume total de poros pela dessorção. A Tabela 47 apresenta os valores encontrados.

Tabela 47 - Área superficial por BET e Volume total de poros na dessorção por BJH

% Zeolita	Area superficial BET (m ² /g)	Volume de poros p/p ₀ =0,95 (cm ³ /g)
0	7,82	0,021747
10	8,75	0,017255
20	17,72	0,028261
30	7,77	0,014788

Observa-se que o maior valor de área superficial foi obtido para as membranas de dupla camada com 20% de zeólita, a qual também apresenta o maior volume total de poros. A segunda maior área foi obtida para a membrana com 10% de zeólita na camada externa, seguida do suporte e por ultimo a de 30%. Isso também é valido para o volume total de poros.

Uma maior concentração de aditivo na camada externa pode diminuir a área superficial e volume de poros devido o preenchimento da matriz polimérica pelo material inorgânico (MAHMOUDIAN; GOZALI, 2017).

Quando comparamos estes valores com os de porosidade aparente vemos que apesar das membranas de 10% apresentarem maior porosidade aparente, não apresentam a maior área superficial nem volume total de poros. Isto pode ser atribuído aos diversos erros que a porosidade aparente pode apresentar. Apesar de a porosidade aparente ser um método de fácil aplicação, é muito empírico e pode acarretar em erros. O ASAP é um equipamento mais moderno que traz resultados mais precisos.

A Figura 48 mostra a distribuição de poros das membranas na dessorção pelo método de DFT. Observa-se que a membrana com 0% de zeólita na camada externa apresenta a maior quantidade de poros menores no pico de 15 Å. A membrana com 20% de zeólita apresenta um segundo pico em torno de 50 Å o que pode justificar a maior volume de poros.

Analisando-se o gráfico da Figura 48, isoladamente, pode-se concluir que a adição da camada de zeólita não contribuiu para a diminuição do tamanho de poros, porém ela proporcionou um aumento da área superficial da membrana com 10% e 20% de zeólita. Essa maior área superficial da membrana indica uma superfície mais porosa e mais permeável (WANG; MA; LIU, 2011), o que pode não ser vantagem em termos de seletividade da membrana, mas sim na sua permeabilidade.

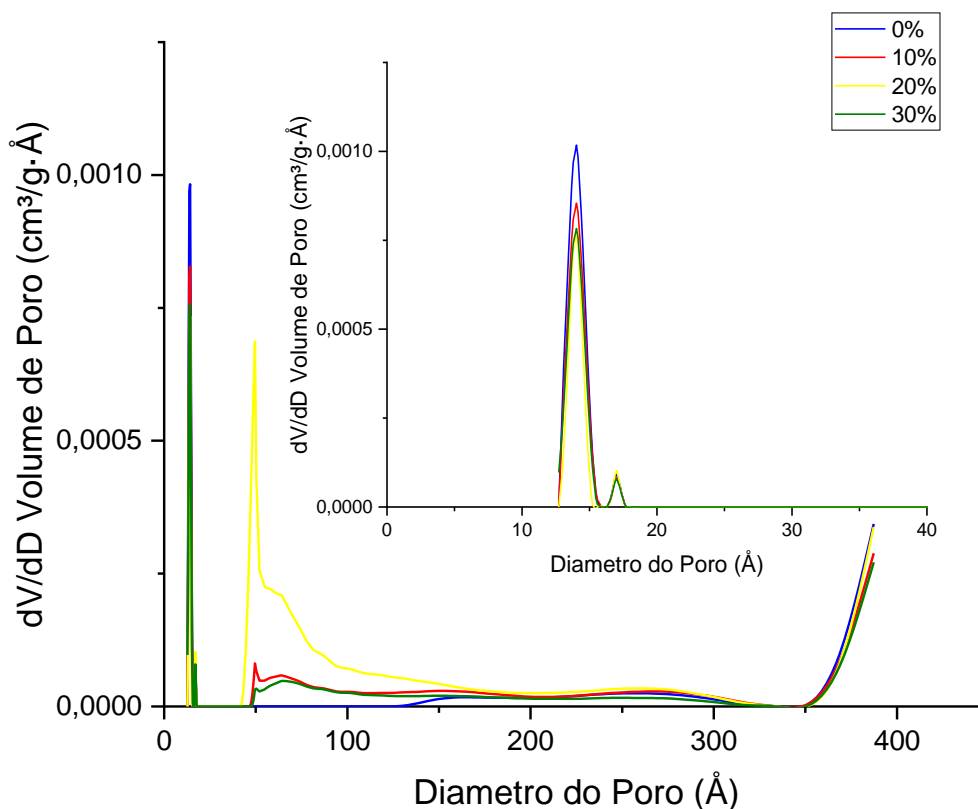


Figura 48 - Distribuição de poros das membranas

É importante ressaltar que as vazões de extrusão das membranas de dupla camada foram compatibilizadas, ou seja, foi utilizada uma mesma velocidade de extrusão da camada externa e interna; e as mesmas não apresentaram delaminação, o que é um ponto importante segundo Ullah Khan *et al.* (2018).

Resistência Mecânica

A Tabela 48 mostra os valores médios da tensão de ruptura das membranas de dupla camada. Observa-se que houve uma diminuição da tensão de ruptura média com o aumento da concentração da zeólita na camada externa.

Tabela 48 - Resistência Mecânica das membranas de dupla camada

Concentração de Zeólita (%)	Tensão Média (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação (%)
0	2,15±0,16	39,55±3,64	25±2
10	3,56±0,38	86,12±12,54	19±5
20	3,18±0,40	91,56±25,64	15±5
30	2,23±0,14	86,22±8,18	13±4

Comparando com os resultados do suporte de caulim, é possível observar que, nas membranas com 10% e 20% de zeólita na camada externa, a tensão média de ruptura foi superior; para a de 30% ela foi praticamente igual. Nota-se que estatisticamente a tensão de ruptura das membranas de 10 e 20% não diferem.

O módulo de Young das membranas de dupla camada duplicaram em relação ao suporte de caulim, porém não apresentam diferenças quando comparadas entre elas (Tabela 48). O aumento do módulo de Young pode estar relacionado ao aumento de polímero na membrana, uma vez que na membrana de dupla camada há uma menor concentração de partículas cerâmicas na camada externa, promovendo um aumento do mesmo.

Em relação à deformação, houve uma diminuição dos valores para as membranas de dupla camada em relação ao suporte e uma diminuição com o aumento da concentração de zeólita na camada externa, como visto na Tabela 48.

Na Figura 49, são apresentados os dados da Tabela 48 e os valores de tensão de ruptura do suporte de caulim com 45%.

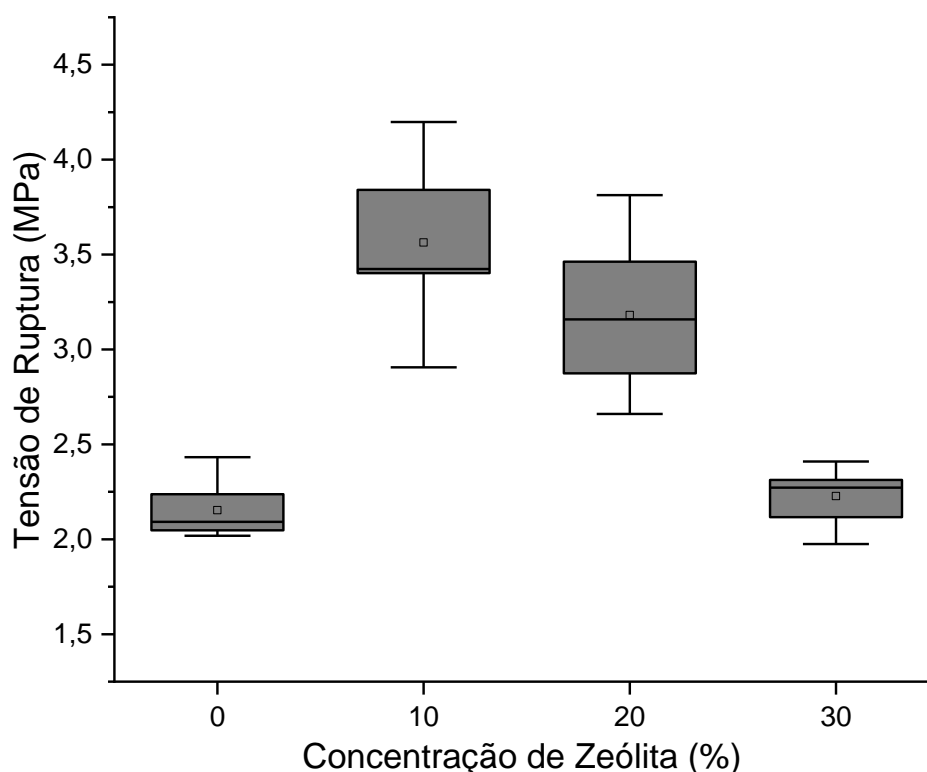


Figura 49 - Tensão de ruptura das membranas de dupla camada

Widjojo; Chung; Kulprathipanja (2008) produziram membranas de dupla camada com alumina (60%) e β -zeólita (20%) e obtiveram uma tensão de ruptura igual a 32,2 MPa, uma deformação de 7,48% e um módulo de Young de 430 MPa. Os valores de tensão de ruptura e módulo de Young são superiores ao encontrados neste trabalho, isso provavelmente vem do tamanho de partículas utilizadas por eles (que é muito menor) e o pós-tratamento térmico ao qual as membranas foram submetidas.

A fabricação de membrana de matriz mista em forma de fibra oca é algo pouco publicado. Poucos são os artigos disponíveis e apesar da propriedade mecânica das membranas ser sempre uma preocupação para o seu uso comercial, não foi encontrado nenhum artigo que aborde essa questão com os materiais utilizados nesta pesquisa.

MEV

São apresentadas as imagens (Figura 50 a Figura 58) de microscopia eletrônica de varreduras das membranas com 0%, 10%, 20% e 30% de zeólita na camada externa.

É possível observar uma estrutura densa em toda a seção transversal da membrana em todas as concentrações. Isso está de acordo com as curvas de adsorção obtidas, do tipo II, mostrando um material não poroso.

Apesar da razão de zeólita/PES e caulim/PES ser inferior a 7 em todas as concentrações, o que foi indicado por Liu, Li e Hughes (2003) para que a estrutura da membrana não fosse densa, ela tem essa apresentação.

Kingsbury e Li, (2009) afirmaram que o aumento da viscosidade da suspensão inibe a formação de estrutura tipo dedo. Hubadillah *et al.*, (2017b) sugerem que uma viscosidade superior a 12.100 mPa.s em uma rotação de 18 rpm impede a formação de estrutura tipo dedo, predominando a estrutura esponjosa.

A viscosidade da suspensão de caulim utilizada neste trabalho foi de 28.000 mPa.s, superior ao afirmado por Kingsbury e Li, (2009). No caso da suspensão de zeólita os valores de viscosidade são menores, aproximadamente 4.000 mPa.s para as concentrações de 10% e 20% e 7.000 mPa.s para a de 30%.

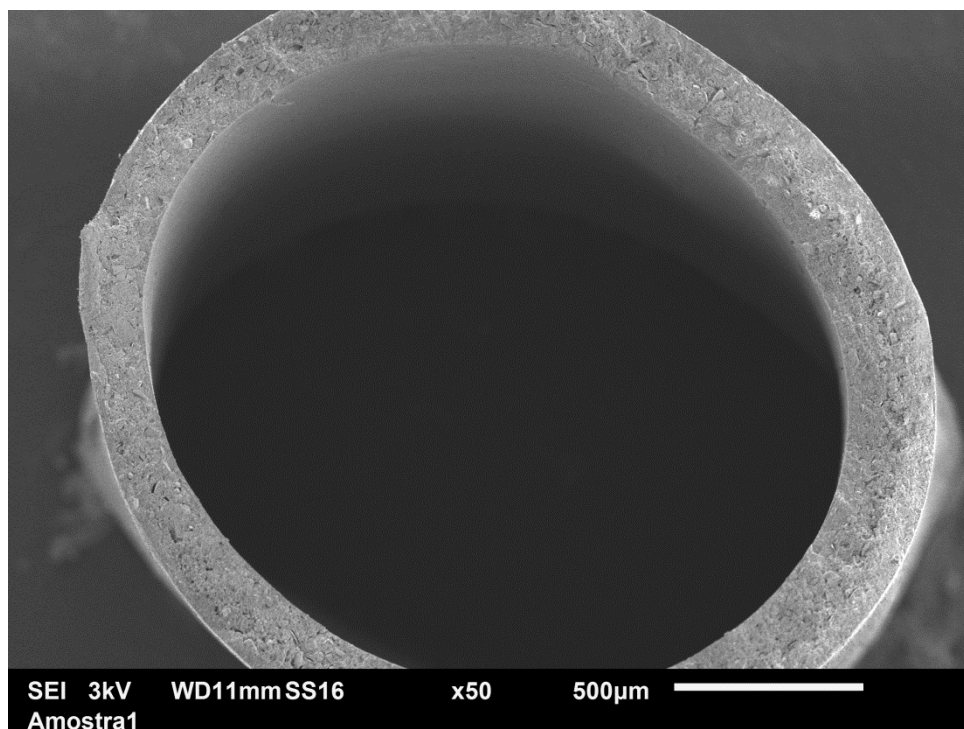


Figura 50 - Seção transversal do suporte da membrana (zeólita 0%)

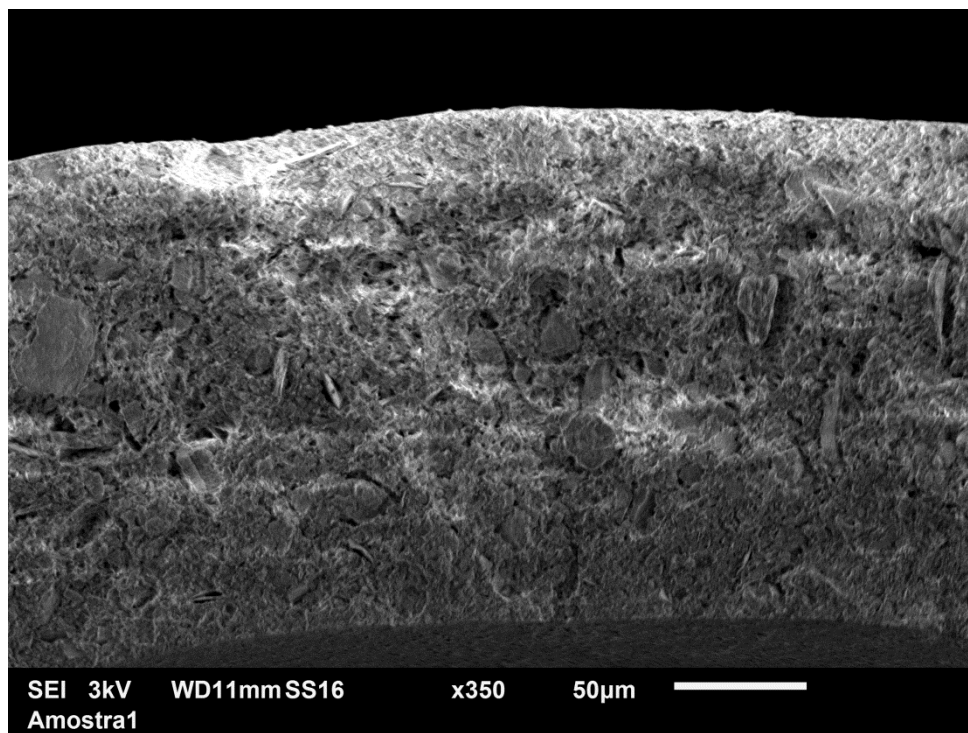


Figura 51 - Parede do suporte de membranas (zeólita 0%)

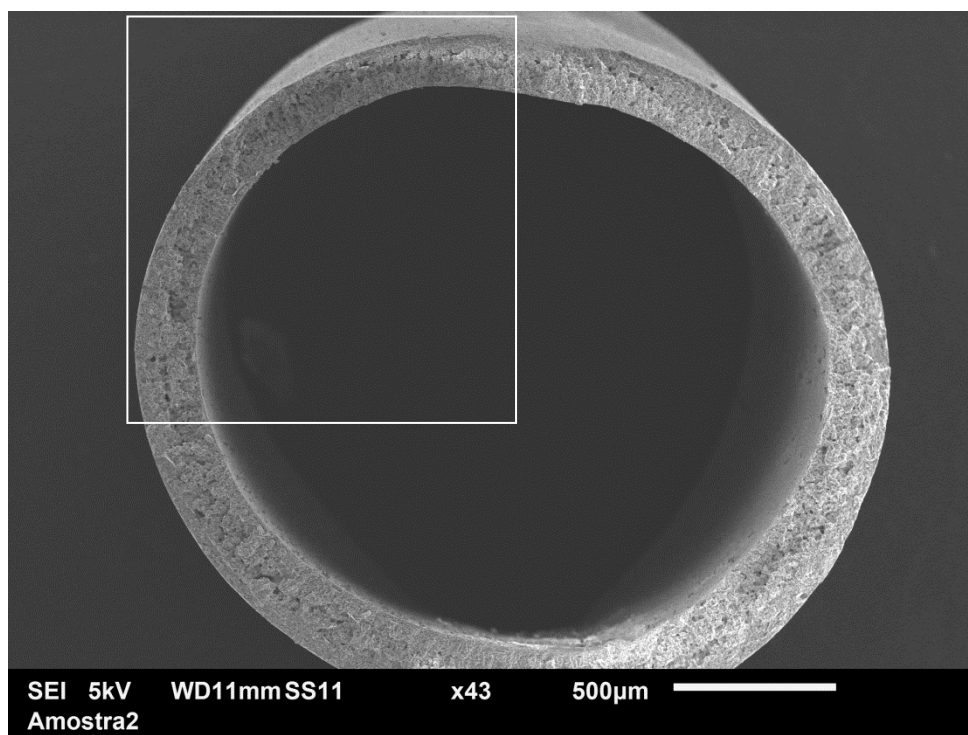


Figura 52 - Seção transversal da membrana com 10% de zeólita na camada externa

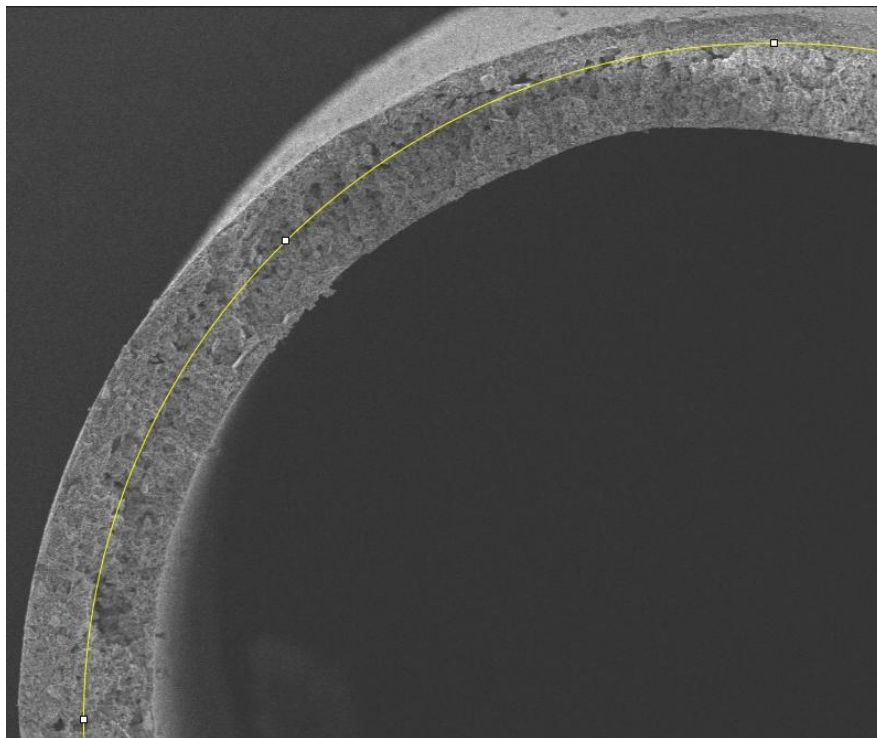


Figura 53 - Zoom da Figura 52 para melhor visualização das camadas da membrana

Na Figura 52, evidenciado na Figura 53 é possível observar uma região em que ocorre uma divisão da membrana, o que pode ser atribuído as diferentes camadas.

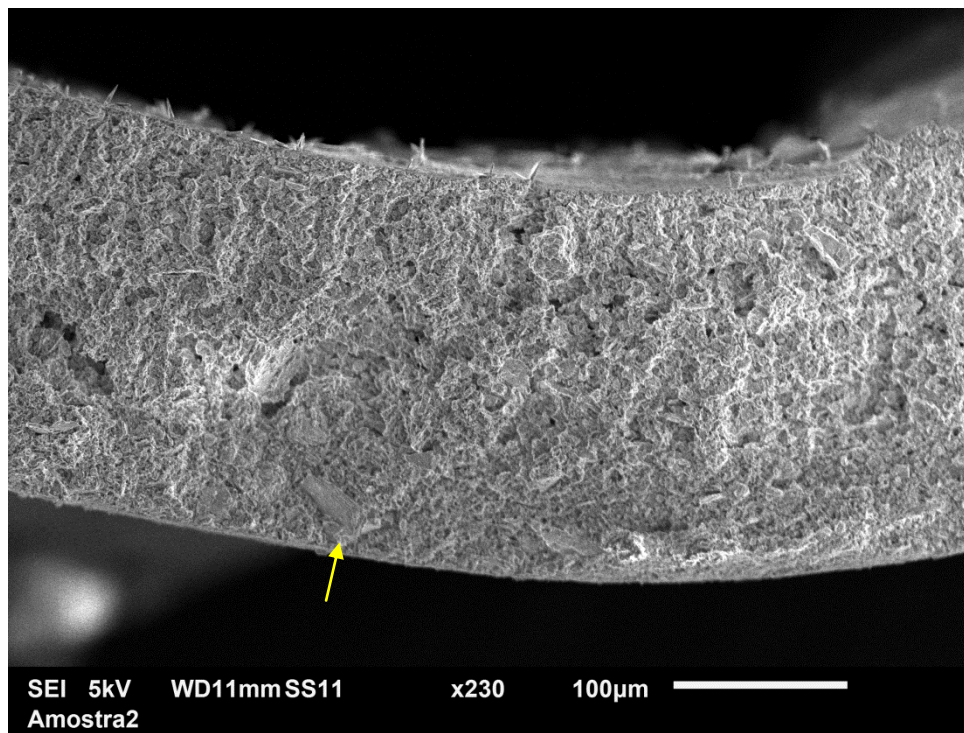


Figura 54 - Parede do suporte da membrana com 10% de zeólita na camada externa

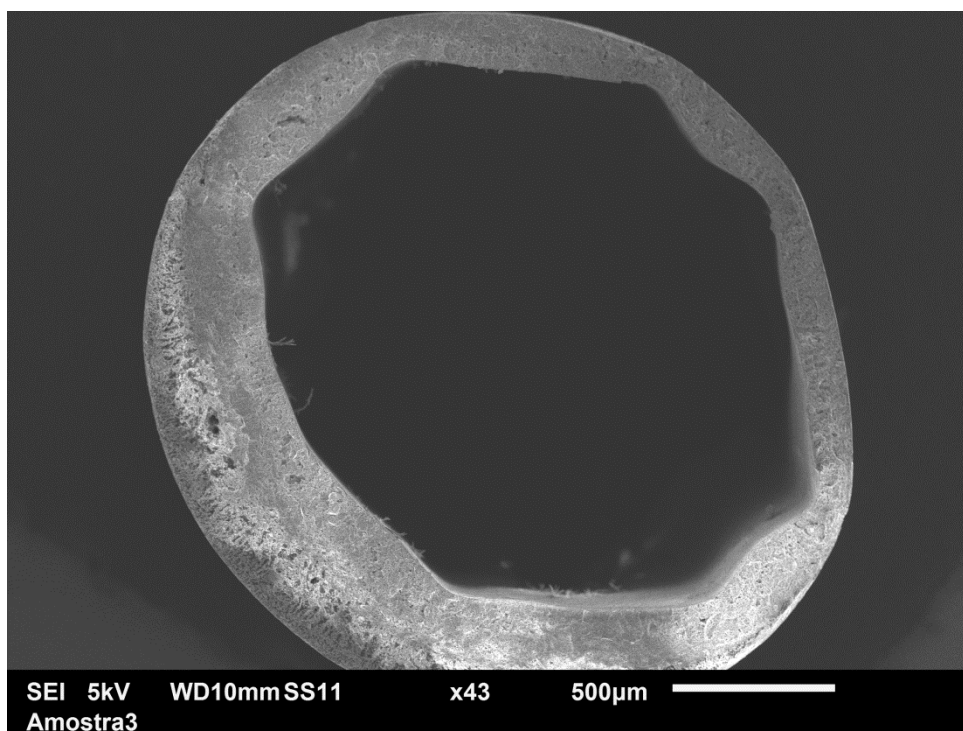


Figura 55 - Seção transversal da membrana com 20% de zeólita na camada externa

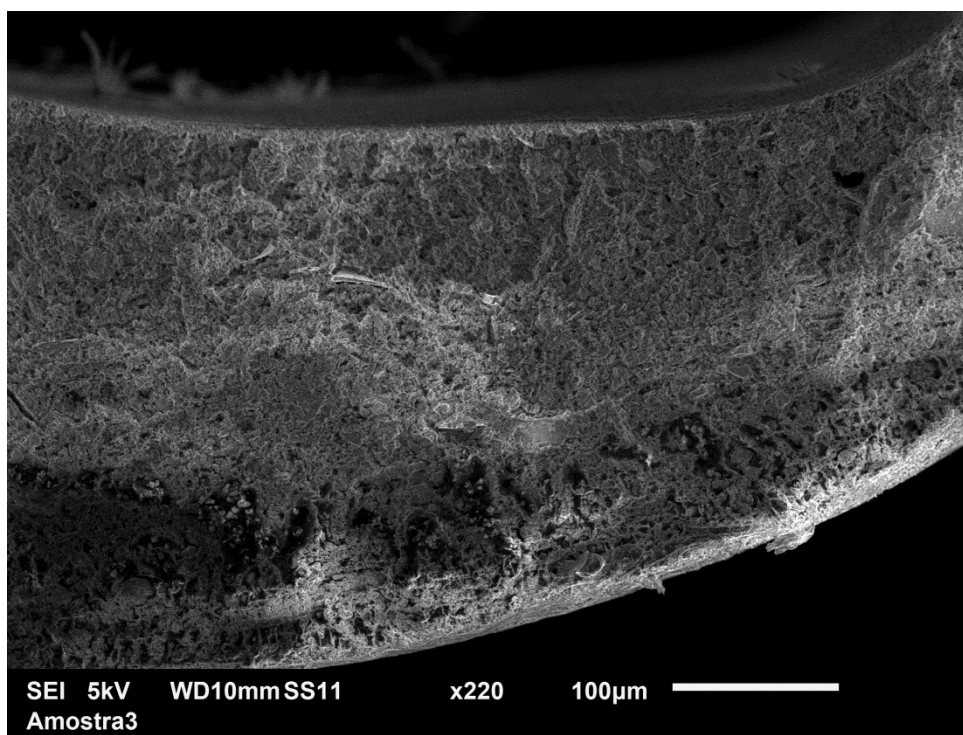


Figura 56 - Parede do suporte da membrana com 20% de zeólita na camada externa

Nota-se na Figura 56, que há uma parte com estrutura tipo dedo na camada externa da membrana, e a camada interna, mais viscosa, apresenta somente a estrutura porosa.

Observando a Figura 54 e Figura 56, é possível verificar que a camada densa na membrana de 20% é maior que a de 10%. Isso pode favorecer a seletividade da mesma.

Na Figura 57, também é possível notar uma divisão na seção transversal da membrana, indicando que há a presença de mais uma camada. A espessura da camada externa comparada com a das membranas de 10% e 20% é maior, evidenciando o maior diâmetro e maior espessura de parede obtidos nas análises dimensionais.

O aumento da camada e espessura da membrana pode diminuir a permeância dos gases na membrana, em função da maior resistência para passar de um lado para o outro da membrana.

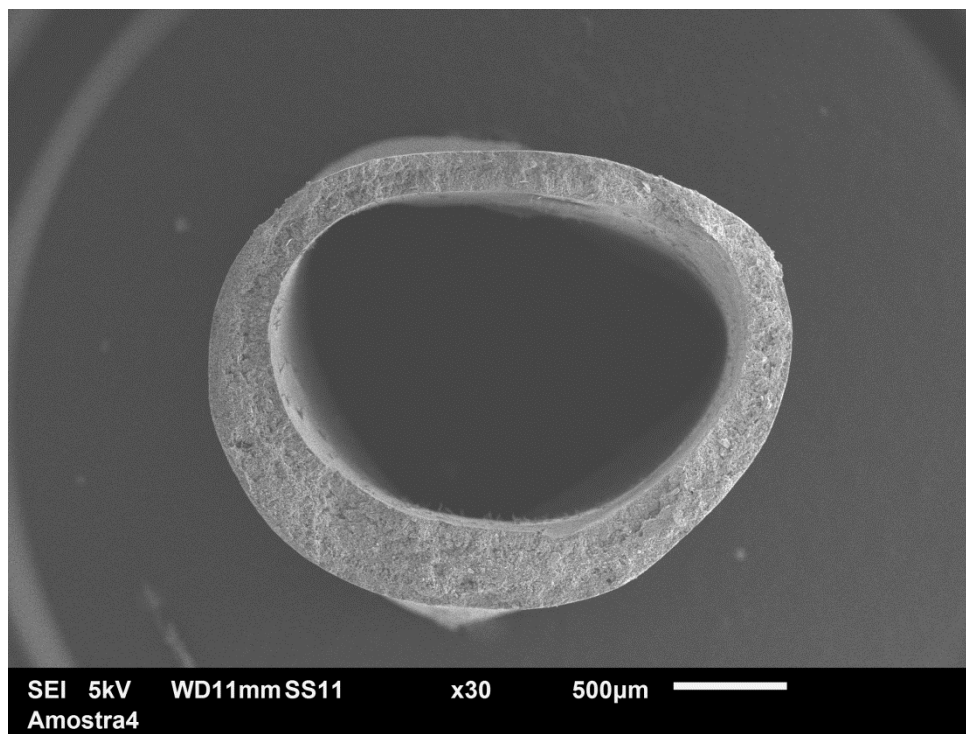


Figura 57 - Seção transversal da membrana com 30% de zeólita na camada externa

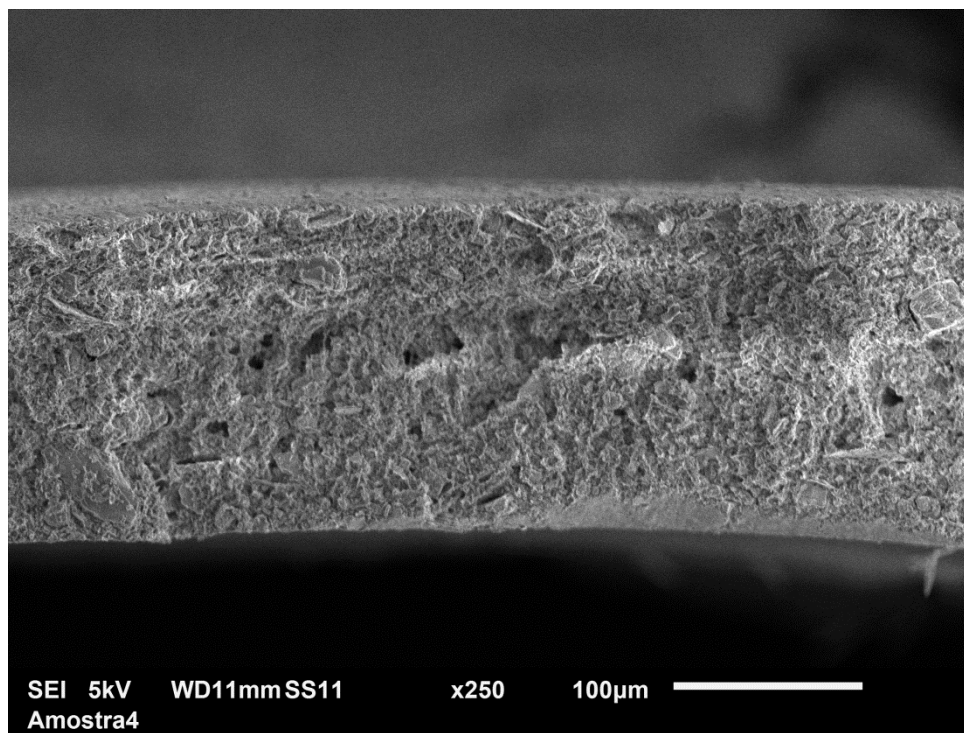


Figura 58 - Parede do suporte da membrana com 30% de zeólita na camada externa

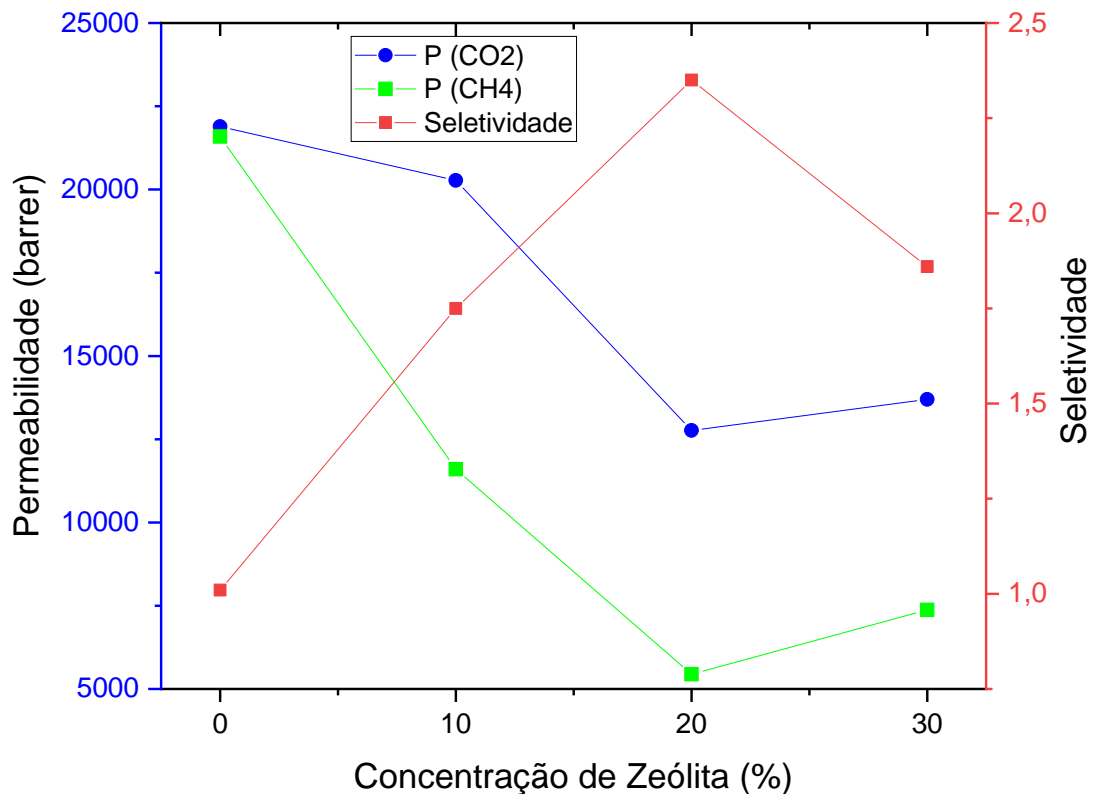
Avaliação do fluxo de CO₂, CH₄ e seletividade real

A Tabela 49 apresenta os valores de permeabilidade e permeância do CO₂ e CH₄ e a seletividade real ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) das membranas com diferentes concentrações de zeólita na camada externa e do suporte de caulim. Há diferentes unidades de permeabilidade e permeância apresentadas, uma vez que não há uma padronização na literatura e a sua conversão nem sempre é direta.

Nota-se que o suporte de caulim não apresenta seletividade e a membrana com 20% de zeólita na camada externa é a que apresenta maior seletividade. Além disso, a permeabilidade do CO₂ nas membranas cai com o aumento da concentração de zeólita na camada externa, bem como a do CH₄. A Figura 59 mostra a variação da permeabilidade do CO₂ e do CH₄ das membranas.

Tabela 49 - Permeabilidade e seletividade real das membranas

Concentração de Zeólita (%)		0	10	20	30
CO ₂	Permeância (cm ³ /cm ² .s.cmHg)	1,03E-04	6,57E-05	4,29E-05	2,85E-05
	Permeância (mol/m ² .s.Pa)	3,43E-04	2,20E-04	1,44E-04	9,55E-05
	Permeância (GPU)	102,51	65,74	42,94	28,50
	Permeabilidade (cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg)	2,19E-06	2,03E-06	1,28E-06	1,37E-06
	Permeabilidade (barrer)	21888,27	20274,21	12764,61	13697,77
CH ₄	Permeância (cm ³ /cm ² .s.cmHg)	1,01E-04	3,76E-05	1,83E-05	1,53E-05
	Permeância (mol/m ² .s.Pa)	3,39E-04	1,26E-04	6,13E-05	5,14E-05
	Permeância (GPU)	101,13	37,60	18,30	15,34
	Permeabilidade (cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg)	2,16E-06	1,16E-06	5,44E-07	7,37E-07
	Permeabilidade (barrer)	21592,73	11597,17	5440,46	7372,5
Seletividade Real (α_{CO_2/CH_4})		1,01	1,75	2,35	1,86

**Figura 59** - Comparativo da seletividade e permeabilidade das membranas produzidas

O grande desafio na produção das membranas é encontrar um equilíbrio de seletividade e permeabilidade. Na literatura, é mostrada muitas vezes a Figura 6

como uma barreira a ser vencida para membranas poliméricas. Colocando as membranas deste trabalho nesta curva (Figura 60) observamos que elas ainda não conseguem superar essa barreira, porém podem apresentar vantagens em relação à estabilidade química, uma vez que são membranas de matriz mista.

Existem duas maneiras de se calcular a seletividade das membranas: a ideal e a real. A seletividade ideal é calculada pela razão das permeabilidades obtidas pela passagem individual dos gases através do sistema de separação, enquanto para a obtenção da real é necessário alimentar o sistema com a mistura desses gases. A medida da seletividade é recomendada para obter o desempenho real para aplicações industriais (LI *et al.*, 2006).

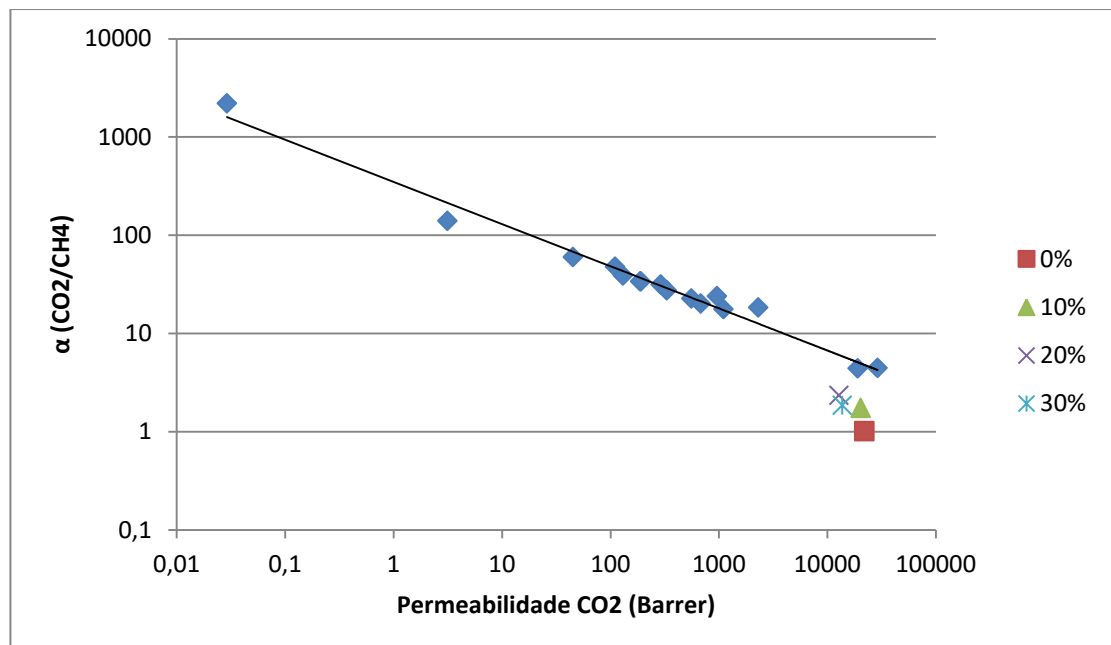


Figura 60 - Membranas produzidas comparadas com as curva de Robeson (2008)

Destaca-se que a seletividade das membranas foi feita com a mistura dos dois gases, sendo chamada na literatura de seletividade real. A seletividade real demonstra de forma mais fiel o poder de separação das membranas, uma vez que quando há a mistura dos gases, podem ocorrer outras interações com a membrana do que quando um único gás está passando.

Para Kida; Maeta e Yogo (2018), uma membrana com baixa permeância apresenta valores de 0,5 a $3 \cdot 10^{-7}$ mol/m².s.Pa e membranas com excelente permeância estão na faixa de 3 a $9 \cdot 10^{-7}$ mol/m².s.Pa. Portanto, as membranas deste trabalho, apesar de apresentarem no MEV uma estrutura densa, apresentam uma excelente permeância.

Ahmad *et al.*, (2014) fabricaram MMM planas com concentração de zeólita 4A de 10 e 20% e obtiveram valores de seletividade ideal de 3,19 e 3,20 para as de camada única. Os autores também fabricaram membranas de dupla camada, utilizando PES como suporte o obtiveram uma seletividade ainda maior, de 9,63 a uma pressão de 3 a 7 bar. A permeância de CO₂ para as membranas de camada única foi de 64,57 GPU, 63,96 GPU e 24,97 GPU para as concentrações de 0%, 10% e 20%. A seletividade encontrada pelos autores foi maior, porém, para as membranas de 10% e 20% de zeólita, a permeância do CO₂ obtida neste trabalho foi superior. Destaca-se ainda que se deve levar em consideração que foi utilizada uma pressão de alimentação maior, uma temperatura de 35°C e a passagem de um único gás por vez, o que pode modificar a seletividade. Além de serem membranas planas.

Ismail; Kusworo e Mustafa, (2008) fabricaram membranas de fibra oca de camada única, utilizando 20% de zeólita 4A em relação ao total de sólidos e obtiveram uma seletividade ideal CO₂/CH₄ de 2,86 a uma pressão de 10 bar. A permeância da membrana foi de 33,77 GPU para o CO₂ e 11,81GPU para o CH₄. É importante notar que no trabalho de Ismail; Kusworo e Mustafa, (2008) foi utilizada uma pressão intramembrana maior e os autores apresentaram os resultados em termos de seletividade ideal, não real.

Porém observa-se que neste trabalho houve um ganho na permeância de CO₂, o que pode ser atribuído a uma camada ativa de separação com menor espessura, uma vez que se tem na MMM caulim como um suporte. Nota-se também que a pressão utilizada neste trabalho para obter a seletividade e permeância é menor, o que é vantajoso em termos energéticos.

A Tabela 50 mostra um comparativo das membranas encontradas na literatura para a separação de CO₂ e CH₄.

Tabela 50 - Comparativo de permeancia e seletividade das membranas da literatura

Material	Pressão de Operação	Configuração Membrana	Temperatura	Unidade Permeância	Permeância/ Permeabilidade Gás único		Seletividade CO ₂ /CH ₄	Autor
					CO ₂	CH ₄		
PSF+0,05% Cloisite 15A	5 bar	Fibra Oca	25 °C	GPU	26,25	1,41	40,26	(ZULHAI RUN et al., 2014a)
P84(interno)PES+20% zeólita externo	8 atm	Fibra Oca	35 °C	GPU	0,262	0,00796	32,9	(LI et al., 2006)
	190 psig		24 °C	GPU	0,164*	0,00485*	33,8*	
6FDA-DAM:DABA+5% SSZ-16	2 bar	Plana	25 °C	Barrer	365*	10,5*	34,8	(ZAMIDI et al., 2021)
6FDA-DAM:DABA+10% SSZ-16					340*	12*	28,6	
6FDA-DAM:DABA+15% SSZ-16					315*	21,3*	16,2	
PVC-g-POEM/H_ZIF-8 (10%)	-	Fibra Oca	35 °C	Barrer	170,1	13,9	12,2	(HWANG et al., 2015)
PVC-g-POEM/H_ZIF-8 (20%)					495,4	45,7	10,8	
PVC-g-POEM/H_ZIF-8 (30%)					623,0	55,5	11,2	
25wt% PES, 75%NMP 20wt% de zeólita dos sólidos totais	10 bar	Fibra Oca	Ambiente	GPU	33,77	11,81	2,86	(ISMAIL; KUSWORO; MUSTAFA, 2008)
20% PES em NMP	2 bar	Plana	25 °C	GPU	50,86		3,08	(NASIR

	4 bar				42,40		4,79	<i>et al., 2015)</i>
	8 bar				25,50		5,25	
	10 bar				25,14		5,40	
20% PES em NMP+10 % CMS no sólido total	2 bar				57,23		5,18	
	4 bar				42,51		5,47	
	8 bar				31,20		6,96	
	10 bar				31,01		7,19	
20% PES em NMP+30% CMS no sólido total	2 bar				122,20		10,33	
	4 bar				76,51		10,77	
	8 bar				51,76		11,04	
	10 bar				44,69		11,11	
PES+20% Zeólita	3 bar	Plana – Camada única	35°C	GPU	24,97	9,21	3,20	<i>(AHMAD et al., 2014)</i>
PES +10% Zeólita					63,96	20,05	3,19	
PES					64,57	42,00	1,54	
PES +20% Zeólita	3 bar	Camada dupla	35 °C	GPU	500		9,63	
			25 °C					<i>(ESPOSITO et al., 2015)</i>
PDMS + 40% Zeólita 4ª	5 bar	Plana	35 °C	Barrer	3208		3,09	<i>(REZAKA ZEMI; SHAHIDI; MOHAM MADI, 2012)</i>
Poliuretano (PU)	10 bar	Plana	25°C	Barrer	69,01	11,71	5,89	<i>(AFARAN I; SADEGH I; MOHEB, 2016)</i>
PU + 6% Zeólita					75,26	10,74	7,01	
PU + 12% Zeólita					81,63	11,06	7,38	
PU + 18% Zeólita					93,28	13,72	6,80	
PU + 24% Zeólita					109,37	15,31	7,14	
PVAc (4A-poly(vinyl	30 bar	Plana	35°C	Barrer	11,04*	0,457*	25*	<i>(ADAMS</i>

acetato)								et al., 2011)
PSF	2 bar	Plana	-	GPU	12,33	4,69	2,63	(MOHAMAD; FONG; SHARIFF, 2016)
PSF +0,5% Zeólita T					58,90	20,10	2,42	
PSF+1,0% Zeólita T					61,00	20,60	2,96	
PSF +2,0% Zeólita T					63,20	21,10	3,00	
PSF +3,0% Zeólita T					78,90	23,40	3,37	
PSF +4,0% Zeólita T					82,30	31,20	2,64	
PSF +5,0% Zeólita T					66,80	47,30	1,41	
poly(ether-block-amide), (Pebax) +5% Zeólita 4A	-	Plana	-	Barrer	71,04	2,2	32,2	(MURALI et al., 2014)
(Pebax) +10% Zeólita 4A					97,0	3,7	26,5	
(Pebax) +20% Zeólita 4A					113,7	6,5	17,6	
(Pebax) +30% Zeólita 4A					155,8	19,7	7,9	
Pebax+5% ZSM-5	1	Plana	35°C	Barrer	217,9	10,2	21,36	(BEIRAGH et al., 2016)
Pebax+10% ZSM-5					192,7	5,9	32,66	
Pebax+15% ZSM-5					173,2	5,1	33,96	
Matrimid	3	Plana	35°C	GPU	5,1	0,34	14,8	(DOROSTI; OMIDKHAH; ABEDINI, 2015)
Matrimid +6% ZSM-5					6,6	0,42	15,6	
Matrimid +15% ZSM-5					11,1	1,54	7,2	
Matrimid +24% ZSM-5					14,5	3,02	4,8	
Matrimid +30% ZSM-5					21	5,82	3,6	
ZSM-5/ α - Al ₂ O ₃	1,5	Plana	26°C	mol/m ² s Pa	1,14.10 ⁻⁸	-	6,5	(BANIHASHEMI; PAKIZEH ;
PDMS-ZSM-5/ α - Al ₂ O ₃					6,1.10 ⁻⁹	-	14	

								AHMADP OUR, 2011)
Matrimid	1 bar	Plana	40°C	Barrer	10,2		33,6	(GONG; SIANG; BAE, 2017)
Matrimid + 10% STI Zeólita 5A					19,6		35,4	
Matrimid + 20% STI Zeólita 5A					22,4	-	36,4	
PDMS +15% Silicato	-	Plana	40 °C	Barrer	3320	-	3,30	(CLARIZI A; ALGIERI; DRIOLI, 2004)
PDMS +30% Silicato					3310	-	4,10	
PDMS +50% Silicato					3250	-	4,50	
PDMS +15% NaX			35 °C		2160	-	3,20	
PDMS +30% NaX					2020	-	3,30	
PDMS +50% NaX					1060	-	3,60	

* permeação de mistura de gases (50%CO₂ mol e 50% CH₄)

Observa-se na Tabela 50 que não existem muitas membranas na literatura de fibra oca para separação de CO_2/CH_4 , predominando as de placa plana. Como discutido anteriormente a produção de membranas de fibra oca é mais complexa, o que pode dificultar a fabricação de membranas sem defeitos e conseqüentemente menos eficientes. Outro ponto é a falta de padronização em relação a apresentação dos valores de permeabilidade/permeância. Uma vez que alguns artigos mostram os valores de permeância, mas não explicitam as espessuras das membranas, não é possível a sua conversão em permeabilidade, o que dificulta a comparação dos resultados.

É possível ver na Tabela 50 que existe uma gama imensa de pares de seletividade/permeabilidade. Os valores confirmam a teoria de Robeson (2008), onde há uma dificuldade de ter uma membrana seletiva e permeável ao mesmo tempo.

5.5 Otimização das membranas de dupla camada

Observa-se na Figura 60 que as membranas produzidas não ultrapassaram a curva imposta por Roberson 2008. A membrana com melhor seletividade foi a de 20% de zeólita na camada externa. Assim, para tentar melhorar a seletividade da mesma foram sintetizadas membranas com solvente no banho.

A adição do solvente deve promover uma camada ativa mais densa, uma vez que a troca de solvente-não solvente deve ocorrer de forma mais lenta, tornando a membrana mais seletiva.

Diâmetros e espessura

A Tabela 51 mostra os diâmetros e espessuras das membranas com 20% de zeólita e 10% e 20% de NMP no banho de coagulação. Observou-se um aumento no diâmetro externo das membranas e da espessura quando comparada com a que o banho foi feito somente em água.

É importante ressaltar que as membranas produzidas com banho em mistura de NMP não passaram pela roldona no final do processo de produção de membranas como mostrado na Figura 9. Isso pode aumentar o diâmetro e espessura das membranas.

Tabela 51 - Diâmetro e espessura das membranas com 20% e concentrações diferentes de NMP no banho

Concentração de NMP banho de coagulação (%)	0	10	20
Diâmetro Externo (mm)	2,245	2,532	2,717
Espessura (mm)	0,297	0,403	0,497
Diâmetro Interno (mm)	1,650	1,727	1,723

O aumento da espessura entre as membranas de 10 e 20% de NMP no banho pode ser efeito do aumento da espessura da camada externa, o que pode trazer vantagens em relação a seletividade da membrana, mas ser um ponto negativo na permeabilidade da mesma.

Porosidade Aparente

A porosidade aparente das membranas de 20% de zeólita são apresentadas na Tabela 52. Houve uma diminuição da porosidade aparente quando foi utilizado NMP no banho de coagulação. Isso é um bom indicativo, uma vez que o NMP no banho ajudaria a criar uma camada ativa mais densa, o que diminuiria a porosidade da membrana.

Tabela 52 - Porosidade aparente das membranas com 20% de Zeólita

Concentração NMP no banho (%)	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
0	68,66	±2,61
10	61,38	±2,38
20	52,92	±3,72

Resistência Mecânica

Na Tabela 53, são mostrados os valores da tensão de ruptura e do módulo de Young das membranas utilizando NMP no banho de coagulação. É possível verificar que há uma diminuição tanto na tensão de ruptura quando comparada com a que não foi utilizado solvente no banho quanto do módulo de Young.

Tabela 53 - Tensão de Ruptura e módulo de Young das membranas com 20% de Zeólita e diferentes concentrações de NMP no banho de coagulação

Concentração NMP (%)	0	10	20
Tensão (MPa)	1,884±0,57	1,155±0,30	0,977±0,13
Modulo de Young (MPa)	54,278	22,636	18,313

MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas produzidas com NMP no banho de coagulação são apresentadas na Figura 61 a Figura 64.

Estas membranas apresentam uma camada externa densa, seguida de uma região de dedos e depois uma camada densa novamente. A região de dedos é um diferencial quando comparada com as membranas que foram produzidas sem NMP no banho. A membrana com 20% de NMP no banho apresenta uma região tipo dedo maior do que a de 10% de NMP. Isto pode facilitar o transporte de gás intramembrana, aumentando a sua permeância.

Também é possível observar que ocorreu a formação de uma camada mais densa externamente à membrana, o que era esperado ao se utilizar o solvente e que pode melhorar a seletividade da membrana.

A maior região tipo dedos formada nas membranas pode ser a explicação para a diminuição da resistência mecânica da membrana, como visto na Tabela 53, uma vez que elas aparecem como macroporos.

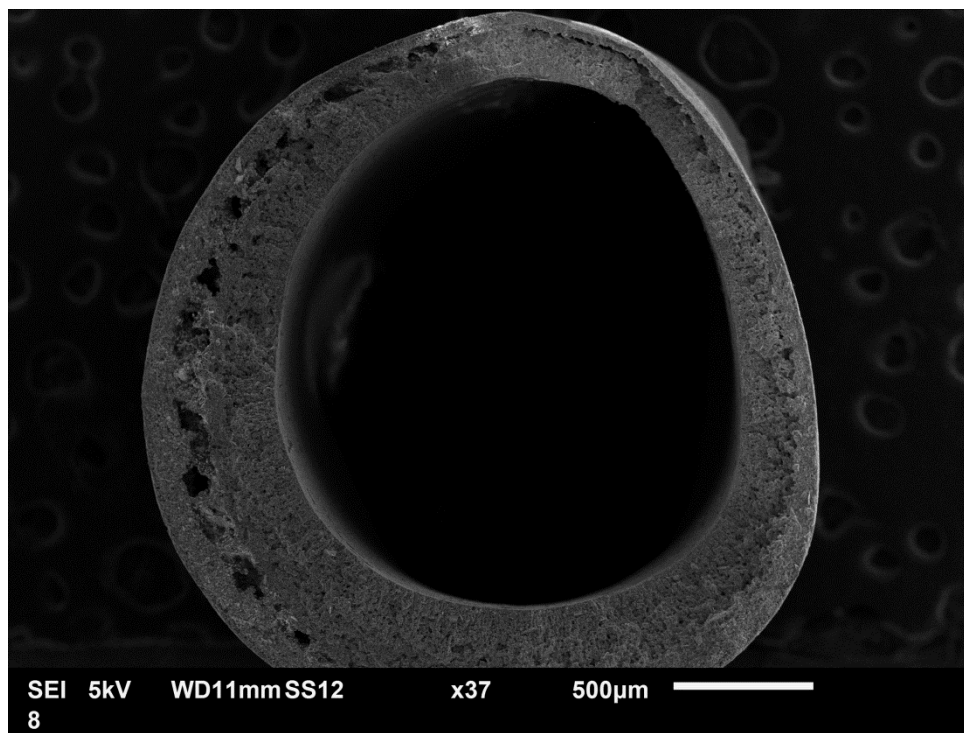


Figura 61 - Seção transversal da membrana produzida com 10% de NMP no banho de coagulação

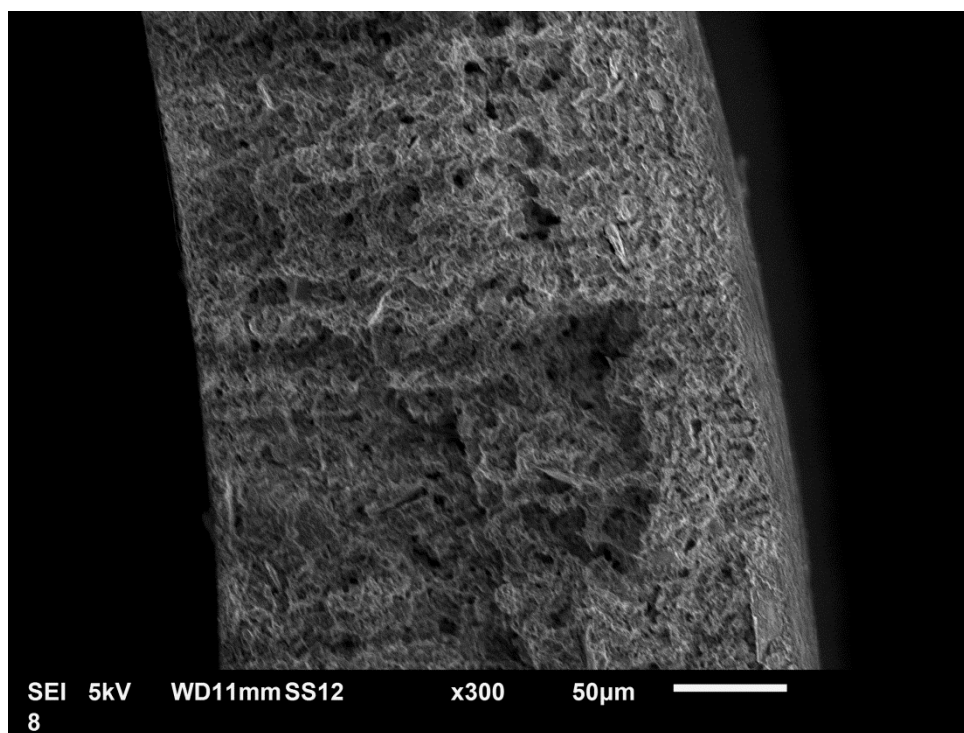


Figura 62 - Parede da membrana produzida com 10% de NMP no banho de coagulação

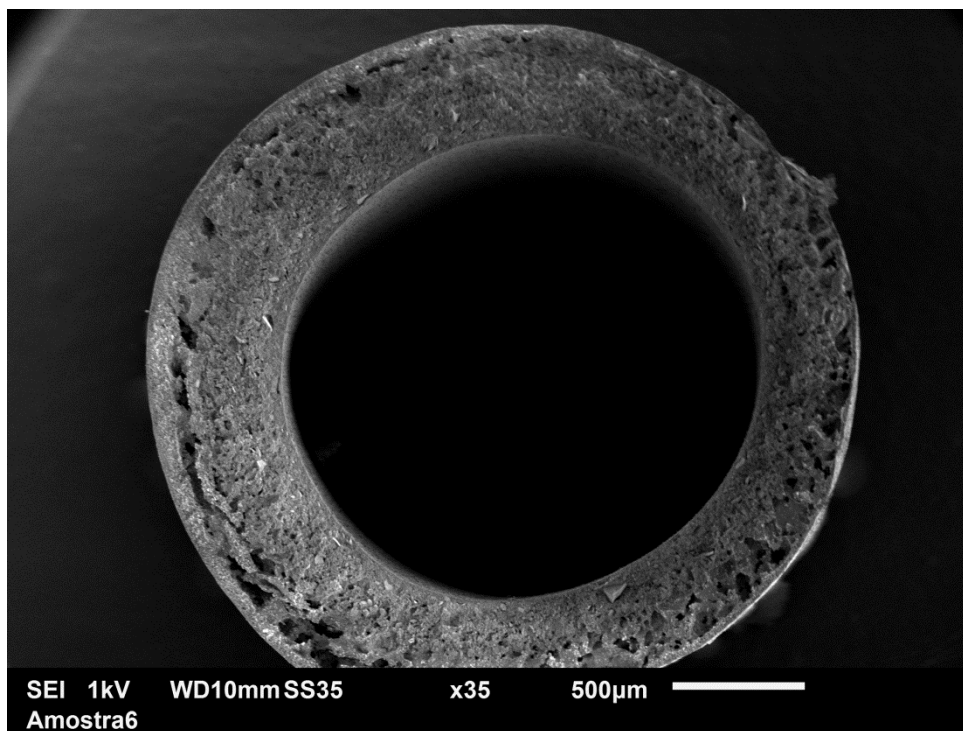


Figura 63 - Seção transversal da membrana produzida com 20% de NMP no banho de coagulação

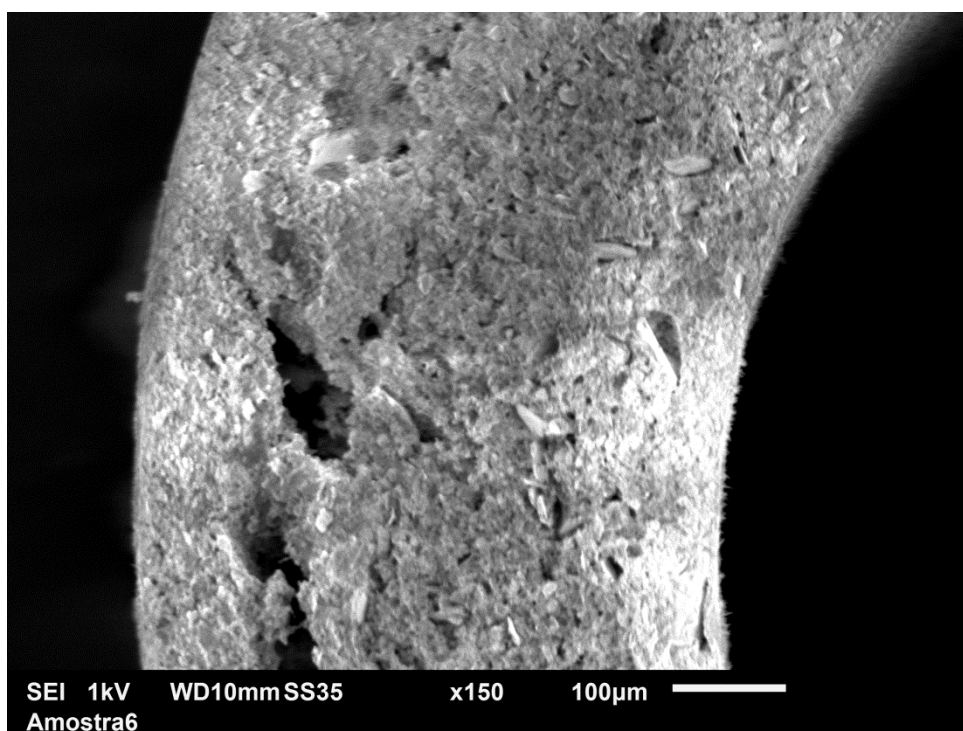


Figura 64 - Parede da membrana produzida com 20% de NMP no banho de coagulação

Avaliação do fluxo de CO₂, CH₄ e seletividade real

A Tabela 54 mostra os valores de permeância, permeabilidade e seletividade real das membranas produzidas com NMP no banho de coagulação. Diferentemente do que se esperava, estas membranas não apresentaram uma seletividade real maior do que a que foi sintetizada em água. Elas também apresentaram uma diminuição na permeabilidade do CO₂, o que pode ser atribuído a uma maior densificação da camada externa devido ao uso do NMP no banho de coagulação, que era o objetivo.

No trabalho de Sunder *et al.*, (2023) os autores também encontraram valores de seletividade α_{CO_2/CH_4} inferior a 1 para membranas de fibra oca de ZIF-8/triacetato de celulose e atribuíram isso aos macroporos observados na imagem de MEV.

A diminuição da porosidade aparente da membrana pode não ter promovido uma maior seletividade e ainda dificultou a passagem do gás na membrana, diminuindo a sua permeabilidade.

Destaca-se que uma mudança no parâmetro de fiação nem sempre traz o resultado esperado. Uma maior densificação da camada externa da membrana, assim como foi obtido, nem sempre traz o benefício desejado (que era aumentar a seletividade, e não modificar a permeância)

Tabela 54 –Permeância, permeabilidade e seletividade real das membranas com 20% de zeólita na camada externa e diferentes concentrações de NMP no banho de coagulação

Concentração de NMP (%)		0	10	20
CO ₂	Permeância (cm ³ /cm ² .s.cmHg)	4,29E-05	3,88E-06	3,92E-06
	Permeância (mol/m ² .s.Pa)	1,44E-04	1,3E-05	1,31E-05
	Permeância (GPU)	42,94	3,88	3,92
	Permeabilidade (cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg)	1,28E-06	1,56E-06	1,95E-06
	Permeabilidade (barrer)	1,28E+04	1,56E+04	1,95E+04
CH ₄	Permeância (cm ³ /cm ² .s.cmHg)	1,83E-05	4,2E-06	3,52E-06
	Permeância (mol/m ² .s.Pa)	6,13E-05	1,41E-05	1,18E-05
	Permeância (GPU)	18,30	4,20	3,52
	Permeabilidade (cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg)	5,44E-07	1,69E-06	1,75E-06
	Permeabilidade (barrer)	5440,46	16887,98	17503,4
Seletividade Real (α_{CO_2/CH_4})		2,35	0,97	1,04

Apresentando os dados na forma de um gráfico destas membranas na curva de Robeson, (2008) é possível observar um distanciamento destas membranas em relação a curva a ser superada (Figura 65).

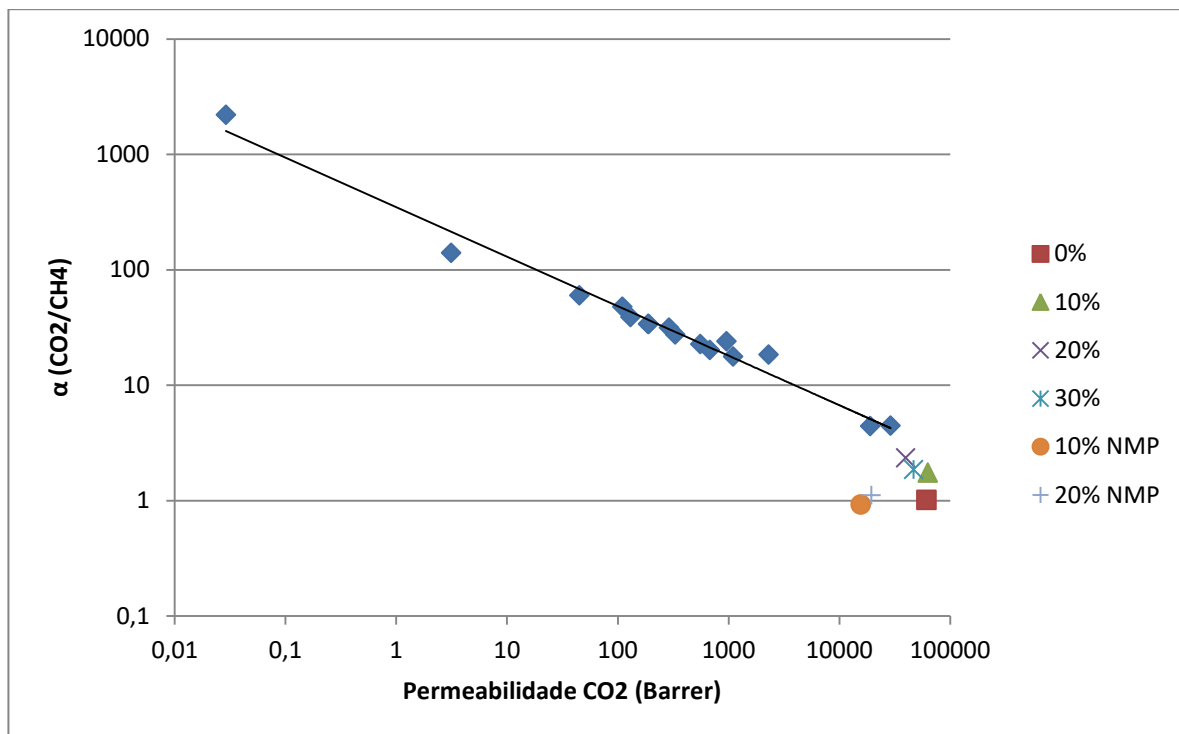


Figura 65 – Membranas produzidas e sua posição em relação a curva definida por Robeson (2008)

6 CONCLUSÕES

Foi montado um aparato para produção de membranas de fibra oca e dupla camada, por extrusão simultânea e inversão de fase sendo definida: a metodologia de preparação da solução polimérica com partículas cerâmicas para a produção de membranas; o arranjo dos equipamentos; e o método de extrusão das membranas.

Foi fabricada e otimizada a extrusora das membranas, permitindo a fabricação de suporte de membranas com alta carga de materiais cerâmicos (superior a 35%).

Os suportes de caulim sintetizados foram otimizados com diferentes concentrações e vazões internas. Foi feita uma investigação das propriedades físicas do suporte (porosidade, resistência mecânica, imagem de microscópio ótico) e determinou-se que o suporte fabricado com 45% caulim e 25 mL/min de vazão interna seria o melhor para as membranas de dupla camada.

A vazão de água interna é um fator determinante para a manutenção de um centro uniforme bem como na porosidade, resistência mecânica, e dimensões (diâmetro externo e espessura). Os suportes não apresentam função de separação de CO₂/CH₄.

Foi possível a fabricação de membranas de matriz mista pelo processo de co-extrusão de duas camadas: suporte de caulim e uma camada ativa de zeólita. As membranas não apresentaram delaminação das camadas.

As membranas de matriz mista com concentração de zeólita igual a 20% na camada ativa apresentaram maior fator de separação (2,35) e uma permeância de CO₂ de 42,94 GPU.

Uma tentativa de otimização da camada de separação foi feita, utilizando solvente no banho de coagulação, a fim de aumentar o tempo de troca do solvente/não solvente e criar uma camada externa mais densa, porém não se obteve uma melhora de seletividade nem de permeância das membranas.

As membranas fabricadas não superaram a curva imposta por Robeson (2008) em nenhuma das condições estudadas.

7 RECOMENDAÇÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Para os trabalhos futuros, sugerem-se

1. Fabricação da membrana utilizando a zeólita como camada interna e caulim como externa, fazendo a adequação da vazão de fluido interno;
2. Utilizar um caulim com menor diâmetro de partícula a fim de garantir uma melhor distribuição de partículas na dispersão e suporte, podendo proporcionar uma melhor resistência mecânica.
3. Utilizar uma zeólita com menor diâmetro de partícula para favorecer a passagem de gás e melhorar a seletividade da membrana

8 REFERÊNCIAS

- ABD AZIZ, M. H. et al. Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay. **Applied Clay Science**, v. 177, n. May, p. 51–62, 2019.
- 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.
- ADAMS, R. T. et al. CO₂ – CH₄ permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 367, n. 1–2, p. 197–203, 2011.
- ADEWOLE, J. K. et al. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 2013.
- AFARANI, H. T.; SADEGHI, M.; MOHEB, A. The Gas Separation Performance of Polyurethane–Zeolite Mixed Matrix Membranes. v. 37, n. 2, p. 1–10, 2016.
- AHMAD, A. L.; OTITOJU, T. A.; OOI, B. S. Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 35–50, 2019.
- AHMAD, S. H. et al. Carbon Dioxide (CO₂) Separation from Natural Gas using Single-layer and dual-layer mixed-matrix membranes (MMMs). **Jurnal Teknologi**, v. 9, p. 67–71, 2014.
- AMIN, S. K. et al. An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes. n. January, 2016.
- AN, W. et al. Selective separation of hydrogen from C₁/C₂ hydrocarbons and CO₂ through dense natural zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1–2, p. 414–419, 2011.
- AN, W. et al. Improvement of H₂/CO₂ selectivity of the natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification. **Journal of Membrane Science**, v. 433, p. 25–31, 2013.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, abr. 2008.
- BALSTER, J. **Tubular Membrane Module**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. v. 5
- BANIHASHEMI, F.; PAKIZEH, M.; AHMADPOUR, A. CO₂ separation using PDMS / ZSM-5 zeolite composite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 3, p. 293–302, 2011.
- BASTANI, D.; ESMAEILI, N.; ASADOLLAHI, M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 375–393, 2013.
- BEIRAGH, H. H. et al. Synthesis and characterization of poly (ether-block-amide) mixed matrix membranes incorporated by nanoporous ZSM-5 particles for CO₂ / CH₄ separation. n. February, p. 522–532, 2016.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane gas separation: A review/state of the art. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4638–4663, 2009.
- BESSA, L. P. et al. Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes:

- Influence of sintering temperature and ceramic powder composition. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 23632–23642, 2019.
- BEY, S. et al. Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 193–200, 2010.
- BHOWMICK, K. et al. Co-extrusion of multilayer glass fiber-optic preforms: Prediction of layer dimensions in the extrudate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 118–124, 2013.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.
- CARO, J. Hierarchy in inorganic membranes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 12, p. 3468–3478, 2016.
- CAVENATI, S. **Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por processos adsorptivos**. [s.l: s.n.].
- CHEN, S. H.; LI, X. European Journal of Mechanics / B Fluids Effects of particle concentration and physical properties on the apparent viscosity of a suspension of monodisperse concentric core – shell particles. **European Journal of Mechanics / B Fluids**, v. 84, p. 542–552, 2020.
- CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 2015.
- CHENG, Y.; WANG, Z.; ZHAO, D. Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Upgrading: Current Status and Opportunities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. acs.iecr.7b04796, 2018.
- CHUNG, T.-S. et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 4, p. 483–507, 1 abr. 2007.
- CHUNG, T.-S.; HU, X. Effect of air-gap distance on the morphology and thermal properties of polyethersulfone hollow fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 6, p. 1067–1077, 1997.
- CLARIZIA, G.; ALGIERI, C.; DRIOLI, E. Filler-polymer combination : a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. v. 45, p. 5671–5681, 2004.
- COSTA, M. et al. **CO₂ separation by mixed matrix membranes incorporated with carbon nanotubes : a review of morphological , mechanical , thermal and transport properties**. [s.l.] Springer International Publishing, 2021. v. 38
- CRISPIM, A. C. et al. Preparação de Membranas Cerâmicas (alumina) e Zeolítica (aZSM-5 / alumina) por Síntese Hidrotérmica. p. 5–7, 2009.
- CUNHA, F. C. Preparo De Membranas Compostas Na Forma De Fibra Oca Por Precipitação Simultânea De Soluções Poliméricas. 2013.
- DALANE, K. et al. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 39, p. 101–117, 2017.
- DORAN, P. M. Chapter 11 - Unit Operations. In: **Bioprocess Engineering Principles**. [s.l: s.n.]. v. 2p. 351–472.
- DOROSTI, F.; OMIDKHAH, M.; ABEDINI, R. Journal of Natural Gas Science and Engineering Enhanced CO₂ / CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid® 5218. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 88–102, 2015.
- EIA. International Energy Outlook 2017 Overview. **U.S. Energy Information Administration**, v. IEO2017, n. 2017, p. 143, 2017.
- EKINER, O. M.; HAYES, R. A.; MANOS, P. **Novel multicomponent fluid**

- separation membranes** Estados Unidos, 1992.
- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Annual Energy Outlook 2017. v. 0383, n. January, p. 1–64, 2017.
- EPE. **Informe: Custos de Gás Natural no Pré-Sal Brasileiro**, 2019.
- ESPOSITO, E. et al. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Pebax 1 / PAN hollow fiber membranes for CO₂ / CH₄ separation. v. 94, p. 53–61, 2015.
- FENG, C. et al. Diverse morphologies of PVDF hollow fiber membranes and their performance analysis as gas/liquid contactors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 3, p. 1259–1267, 5 fev. 2011.
- FENG, C. et al. Recent Progress in Zeolite/Zeotype Membranes. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 1, p. 49–72, 2015a.
- FENG, Y. et al. Inorganic particle enhanced polymer hollow fiber membranes with high mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 167, p. 209–218, 2015b.
- GALLUCCI, F. et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, v. 92, p. 40–66, abr. 2013.
- GARCÍA-FERNÁNDEZ, L. et al. Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 420, n. March, p. 226–240, 2017.
- GEORGE, G. et al. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 333–356, 2016.
- GONG, H.; SIANG, S.; BAE, T. Microporous and Mesoporous Materials Mixed-matrix membranes containing inorganically surface-modified 5A zeolite for enhanced CO₂ / CH₄ separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 82–89, 2017.
- GUILLEN, G. R. et al. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 6 abr. 2011.
- HAIDER, S. et al. CO₂ separation with carbon membranes in high pressure and elevated temperature applications. **Separation and Purification Technology**, v. 190, n. August 2017, p. 177–189, jan. 2018.
- HAN, L. F. et al. Preparation, characterization and permeation property of Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-kaolin hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 154–164, 2011.
- HE, Q. et al. A sulfonated polymer membrane with Ag-based graft: morphology, characterization, antimicrobial activity and interception ability. **RSC Advances**, v. 7, p. 37000–37006, 2017.
- HE, X. A review of material development in the field of carbon capture and the application of membrane-based processes in power plants and energy-intensive industries. **Energy, Sustainability and Society**, v. 8, n. 1, 2018.
- HE, X.; HÄGG, M.-B.; KIM, T.-J. Hybrid FSC membrane for CO₂ removal from natural gas: Experimental, process simulation, and economic feasibility analysis. **AIChE Journal**, v. 60, n. 12, p. 4174–4184, 16 dez. 2014.
- HOSSEINI, S. S.; PENG, N.; CHUNG, T. S. Gas separation membranes developed through integration of polymer blending and dual-layer hollow fiber spinning process for hydrogen and natural gas enrichments. **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1–2, p. 156–166, 2010.
- HUANG, Z. et al. Enhanced Gas Separation Properties by Using Nanostructured PES-Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.

101, p. 3800–3805, 2005.

HUBADILLAH, S. K. et al. Effect of fabrication parameters on physical properties of metakaolin-based ceramic hollow fibre membrane (CHFM). **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15547–15558, 2016a.

HUBADILLAH, S. K. et al. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: Effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 24–35, ago. 2016b.

HUBADILLAH, S. K. et al. Superhydrophilic, low cost kaolin-based hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation. **Materials Letters**, v. 191, p. 119–122, 2017a.

HUBADILLAH, S. K. et al. The feasibility of Kaolin as main material for low cost porous ceramic hollow fibre membrane prepared using combined phase inversion and sintering technique. **Jurnal Teknologi**, v. 79, n. 1–2, p. 35–39, 2017b.

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, 2018a.

HUBADILLAH, S. K. et al. Preparation and characterization of inexpensive kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018b.

HWANG, S. et al. Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO₂ / CH₄ gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 480, p. 11–19, 2015.

IARIKOV, D. D. **Novel inorganic membranes for gas separation**. [s.l.] State University, 2010.

IARIKOV, D. D.; TED OYAMA, S. Review of CO₂/CH₄ Separation Membranes. In: **Membrane Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2011. v. 14p. 91–115.

ISMAIL, A. F.; KUSWORO, T. D.; MUSTAFA, A. Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel Dynasylan Ameo silane agent. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1–2, p. 306–312, 2008.

JIANG, L. et al. Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1–2, p. 91–103, 2004.

JIANG, L. Y. et al. Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single- and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 252, n. 1–2, p. 89–100, 2005.

JUSOH, N. et al. Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO₂ /CH₄ Separation. **Separation & Purification Reviews**, v. 45, n. 4, p. 321–344, 2016.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. Polyethersulfone based MMMs with 2D materials and ionic liquid for CO₂, N₂ and CH₄ separation. **Journal of Environmental Management**, v. 262, n. February, p. 110256, 2020.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, n. March, p. 111062, 2021.

KANG, Z. et al. Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Exfoliated 2D Covalent Organic Frameworks (COFs) for Efficient CO₂ Separation. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 5, p. 1277–1285, 8 mar. 2016.

- KIDA, K.; MAETA, Y.; YOGO, K. Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO₂/CH₄ mixtures separation. **Separation and Purification Technology**, v. 197, n. January, p. 116–121, 2018.
- KIM, J. F. et al. Thermally Induced Phase Separation and Electrospinning Methods for Emerging Membrane Applications: A Review. **AIChE Journal**, v. 62, n. 2, p. 461–490, 10 ago. 2016.
- 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.
- KINGSBURY, B. F. K.; WU, Z.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: A perspective on multifunctional catalytic membrane reactors. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3–4, p. 306–315, 2010.
- KNOOPE, M. M. J.; RAMÍREZ, A.; FAAIJ, A. P. C. A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO₂ pipeline transport. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 16, p. 241–270, 1 ago. 2013.
- KOCH, D. R.; BUCHAN, W. R.; CNOP, T. Proper pretreatment systems reduce membrane replacement element costs and improve reliability. **GPA Annual Convention Proceedings**, p. 1–18, 2005.
- KORELSKIY, D. et al. Efficient ceramic zeolite membranes for CO₂/H₂ separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 23, p. 12500–12506, 2015.
- KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? **Journal of Membrane Science**, v. 181, n. 1, p. 141, jan. 2001.
- KOSINOV, N. et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 65–79, 2016.
- LACERDA, L. V. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS. p. 66, 2015.
- LEE, M. et al. Formation of micro-channels in ceramic membranes - Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 1–14, 2015.
- LEE, M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 48–58, 1 abr. 2016.
- LI, D.; CHUNG, T. S.; WANG, R. Morphological aspects and structure control of dual-layer asymmetric hollow fiber membranes formed by a simultaneous co-extrusion approach. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 155–175, 2004.
- LI, D. F. et al. Fabrication of fluoropolyimide / polyethersulfone (PES) dual-layer asymmetric hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 198, p. 211–223, 2002.
- LI, J. et al. Influences of the zeolite loading and particle size in composite hollow fiber supports on properties of zeolite NaA membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 10–17, 2012.
- 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.
- LI, T. et al. X-ray tomography-assisted study of a phase inversion process in ceramic hollow fiber systems – Towards practical structural design. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 24–33, 2017.
- LI, Y. et al. Dual-layer polyethersulfone (PES)/ BTDA-TDI / MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES – zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 277, p. 28–37,

2006.

LI, Y. et al. Tuning the pore size of graphene quantum dots composite nanofiltration membranes by P-aminobenzoic acid for enhanced dye / salt separation. v. 263, n. 92, 2021.

LI, Y.; CHUNG, T. S. Exploratory development of dual-layer carbon-zeolite nanocomposite hollow fiber membranes with high performance for oxygen enrichment and natural gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1–3, p. 315–324, 2008.

LIANG, C. Z.; CHUNG, T.-S.; LAI, J.-Y. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. **Progress in Polymer Science**, 2019.

LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al₂O₃) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics International**, v. 29, n. 8, p. 875–881, jan. 2003.

MAGHSOUDI, H. Defects of Zeolite Membranes: Characterization, Modification and Post-treatment Techniques. **Separation and Purification Reviews**, v. 45, n. 3, p. 169–192, 2016.

MAHMOUDIAN, M.; GOZALI, P. Clay - hyperbranched epoxy / polyphenylsulfone nanocomposite membranes. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 9, p. 711–720, 2017.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 640–648, jul. 2011.

MARKS, I. M.; GELDER, M. G. **Effective Industrial Membrane Process: Benefits and Opportunities**. 1. ed. [s.l.] ELSEVIER APPLIED SCIENCE, 1991.

MARTIN-GIL, V. et al. Study of different titanosilicate (TS-1 and ETS-10) as fillers for Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ gas separation applications. **Journal of Membrane Science**, v. 523, n. September 2016, p. 24–35, 2017.

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

MOHAMED, M. H. et al. Structural Control of NiO–YSZ/LSCF–YSZ Dual-Layer Hollow Fiber Membrane for Potential Syngas Production. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 5, p. 799–809, 2016.

MORIHAMA, A. C. D. **Síntese de membranas planas compostas de PVDF e nanopartículas de argila**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

MUBASHIR, M. et al. Effect of spinning conditions on the fabrication of cellulose acetate hollow fiber membrane for CO₂ separation from N₂ and CH₄. **Polymer Testing**, v. 73, n. August 2018, p. 1–11, 2019.

MURALI, R. S. et al. Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 129, p. 1–8, 2014.

NASIR, R. et al. Development and Performance Prediction of Polyethersulfone-Carbon Molecular Sieve Mixed Matrix Membrane for CO₂ / CH₄ Separation. v. 45, p. 1417–1422, 2015.

OATLEY-RADCLIFFE, D. L. et al. Experimental determination of the hydrodynamic forces within nanofiltration membranes and evaluation of the current theoretical descriptions. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 149, p. 339–348, 2015.

PAIMAN, S. H. et al. Morphological study of yttria-stabilized zirconia hollow fibre

- membrane prepared using phase inversion/sintering technique. **Ceramics International**, v. 41, p. 12543–12553, 2015.
- PAREDES, L. et al. Application of immobilized TiO₂ on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different water matrices. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 240, n. April 2018, p. 9–18, 2019.
- PERA-TITUS, M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1413–1492, 2014.
- PEREIRA, C. C. et al. Hollow fiber membranes obtained by simultaneous spinning of two polymer solutions: A morphological study. **Journal of Membrane Science**, v. 226, n. 1–2, p. 35–50, 2003.
- POTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane technology**. [s.l.: s.n.].
- RADJABIAN, M. et al. Tailoring the morphology of self-assembled block copolymer hollow fiber membranes. **Polymer**, v. 55, n. 13, p. 2986–2997, 2014.
- RAZAVIAN, M.; FATEMI, S. Synthesis and application of ZSM-5/SAPO-34 and SAPO-34/ZSM-5 composite systems for propylene yield enhancement in propane dehydrogenation process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. C, p. 176–189, 1 jan. 2015.
- REUVERS, A. J.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water. **Journal of membrane science**, v. 34, n. 1, p. 67–86, 1987.
- REZAKAZEMI, M.; SHAHIDI, K.; MOHAMMADI, T. Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS / zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes. **HE**, v. 37, n. 19, p. 14576–14589, 2012.
- RIBEIRO, D. **Desenvolvimento e caracterização de membranas para aplicação no processo de produção de energia por Osmose Retardada por Pressão (PRO)**. [s.l.] Técnico Lisboa, 2014.
- ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008.
- RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94–95, p. 123–154, 2012.
- SARBATLY, R. Effect of Kaolin/pesf Ratio and Sintering Temperature on Pore Size and Porosity of the Kaolin Membrane Support. **Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 13, p. 2306–2312, 2011.
- SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. **Membrane gas separation applications in natural gas processing** Elsevier, , 1 jun. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112000117?via%3Dihub>> . Acesso em: 11 nov. 2017
- SHAFIE, A. H. et al. Natural zeolite-based cement composite membranes for H₂/CO₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 24–28, 2012.
- SHAO, J. et al. Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers: Effect of support resistances on pervaporation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 10–17, 2014.
- SHI, L. et al. Effect of additives on the fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 315, n. 1–2, p. 195–204, 2008.
- SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, S. N. Synthesis of substrate-modified LTA zeolite

- membranes for dehydration of natural gas. **Fuel**, v. 148, p. 112–119, 2015.
- SIAGIAN, U. W. R. et al. Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 67, n. January, p. 172–195, 2019.
- SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL, R.; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 103–129, 2021.
- SINGH, Z. V. et al. Determination and optimization of factors affecting CO₂/CH₄ separation performance in poly(ionic liquid)-ionic liquid-zeolite mixed-matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 509, p. 149–155, jul. 2016.
- SUN, S. P. et al. Novel polyamide-imide/cellulose acetate dual-layer hollow fiber membranes for nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 363, n. 1–2, p. 232–242, 2010.
- SUNDER, N. et al. Preliminary study on ZIF-8 containing hollow fiber mixed matrix membranes (HFMMMs) for CO₂ and CH₄ gas permeation. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 1–7, 2023.
- SUZUKI, H. et al. Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO₂/N₂ separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 146, n. 1, p. 31–37, 1998.
- 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.
- TAVOLARO, A.; DRIOLI, E. Zeolite Membranes. **Advanced Materials**, v. 11, n. 12, p. 975–996, ago. 1999.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. January, p. 1051–1069, 2015.
- TONETTI, A. L. et al. Wastewater treatment and reuse water production using sand filters. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 287–294, 2012.
- U.S GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2020**. [s.l: s.n.].
- ULLAH KHAN, I. et al. Status and improvement of dual-layer hollow fiber membranes via co-extrusion process for gas separation: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 52, n. December 2017, p. 215–234, abr. 2018.
- VENNA, S. R.; CARREON, M. A. Amino-Functionalized SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 2888–2894, 15 mar. 2011.
- VINOBA, M. et al. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 431–450, 2017.
- WANG, P.; LUO, L.; CHUNG, T. S. Tri-bore ultra-filtration hollow fiber membranes with a novel triangle-shape outer geometry. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 212–218, 2014.
- WANG, P.; TEOH, M. M.; CHUNG, T. S. Morphological architecture of dual-layer hollow fiber for membrane distillation with higher desalination performance. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5489–5500, 2011.
- WANG, Q. et al. Natural gas from shale formation - The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 1–28, 2014.
- WANG, Z.; MA, J. The role of nonsolvent in-diffusion velocity in determining polymeric membrane morphology. **Desalination**, v. 286, p. 69–79, 2012.

- WANG, Z.; MA, J.; LIU, Q. Pure sponge-like membranes bearing both high water permeability and high retention capacity. **DES**, v. 278, n. 1–3, p. 141–149, 2011.
- WEI, C. C. et al. Ceramic asymmetric hollow fibre membranes—One step fabrication process. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 191–197, jul. 2008.
- 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.
- WIDJOJO, N.; CHUNG, T. S.; KRANTZ, W. B. A morphological and structural study of Ultem/P84 copolyimide dual-layer hollow fiber membranes with delamination-free morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 294, n. 1–2, p. 132–146, 2007.
- WIDJOJO, N.; CHUNG, T. S.; KULPRATHIPANJA, S. The fabrication of hollow fiber membranes with double-layer mixed-matrix materials for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 326–335, 2008.
- WONGCHITPHIMON, S. et al. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1–2, p. 329–338, 2011.
- WOO, K. T. et al. Fabrication of thermally rearranged (TR) polybenzoxazole hollow fiber membranes with superior CO₂/N₂ separation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 129–138, 2015.
- WU, Z.; WANG, B.; LI, K. A novel dual-layer ceramic hollow fibre membrane reactor for methane conversion. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1–2, p. 63–70, 2010.
- XIE, K. et al. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. August 2018, p. 38–60, 2019.
- YIN, H. et al. Mixed matrix membranes (MMMs) using an emerging metal-organic framework (MUF-15) for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 609, n. April, 2020.
- ZAGHO, M. M. et al. A review on recent advances in CO₂ separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 6, n. January, p. 100091, 2021.
- ZAMIDI, M. et al. Novel MMM using CO₂ selective SSZ-16 and high-performance 6FDA- polyimide for CO₂ / CH₄ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 254, n. August 2020, p. 117582, 2021.
- ZATTI, D. D. **AVALIAÇÃO DO USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM BIODIGESTOR ANAERÓBICO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2010.
- ZULHAIRUN, A. K. et al. Production of mixed matrix hollow fiber membrane for CO₂/CH₄ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 137, p. 1–12, 2014a.
- ZULHAIRUN, A. K. et al. Asymmetric mixed matrix membrane incorporating organically modified clay particle for gas separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 495–503, 2014b.
- ZULHAIRUN, A. K.; ISMAIL, A. F. The role of layered silicate loadings and their dispersion states on the gas separation performance of mixed matrix membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 20–30, 2014.