UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Igor Lopes de Almeida

SEPARAÇÃO CO_2/N_2 USANDO MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE SÍLICA/PDMS: efeito do método sol-gel, teor de sílica e pressão do desempenho

Belo Horizonte – MG
2026

Igor Lopes de Almeida

SEPARAÇÃO CO_2/N_2 USANDO MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE SÍLICA/PDMS: efeito do método sol-gel, teor de sílica e pressão no desempenho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Prof. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Dornellas Athayde

Belo Horizonte – MG

2026

A447s

Almeida, Igor Lopes de.
Separação CO2/N2 usando membranas de matriz mista de sílica/PMDS [recurso eletrônico]: efeito do método sol-gel, teor de sílica e pressão do desempenho / Igor Lopes de Almeida. - 2026.
1 recurso online (89 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza Figueiredo.
Coorientador: Daniel Dornellas Athayde.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química – Teses. 2. Sílica – Teses.
3. Membranas (Tecnologia) – Teses. 4. Polímeros – Teses.
I. Figueiredo, Kátia Cecília de Souza. II. Athayde, Daniel Dornellas. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Letícia Alves Vieira - CRB-6/2337
Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

"SEPARAÇÃO CO2/N2 USANDO MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE SÍLICA/PDMS: EFEITO DO MÉTODO SOL-GEL, TEOR DE SÍLICA E PRESSÃO NO DESEMPENHO"

Ígor Lopes de Almeida

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

327ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 6 DE FEVEREIRO DE 2026 POR:

Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo**, **Professora do Magistério Superior**, em 09/02/2026, às 07:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Dornellas Athayde**, **Professor(a)**, em 09/02/2026, às 07:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Luzia Sergina de França Neta**, **Usuário Externo**, em 09/02/2026, às 09:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Piacsek Borges**, **Usuário Externo**, em 09/02/2026, às 19:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4868167** e o código CRC **1A6E5002**.

Referência: Processo nº 23072.201093/2026-97 SEI nº 4868167

AGRADECIMENTOS

Sou grato, primeiramente, pela oportunidade de estar vivo e poder contemplar a beleza de tudo que me trouxe até esse instante.

Agradeço aos meus orientadores, Profa. Kátia Cecília de Souza Figueiredo e Prof. Daniel Dornellas Athayde não somente pelo suporte e pela disposição, mas também pelo companheirismo e a amizade. Vocês acompanharam toda minha trajetória como pesquisador e acredito que não poderia estar melhor orientado: são referências, para mim, de professores e pesquisadores na nossa promissora área de separação gasosa usando membranas.

Agradeço à minha família. Primeiro à minha mãe Denise e meu pai Inaldo, que me proporcionaram a educação e a oportunidade de seguir um caminho do conhecimento e da pesquisa. Muito obrigado por poder viver tudo que vivo hoje. Agradeço também à minha irmã, Luana, minha companhia de mais longa data. É muito bom saber que você está sempre me apoiando.

Agradeço à Bruna, minha companheira de vida, por todo o amor e apoio. Obrigado por me incentivar nas melhores e piores circunstâncias. Obrigado por me ouvir falar tantas vezes sobre física e matemática. É um privilégio ter a sua presença e poder compartilhar minha vida com você.

Agradeço aos colegas de pesquisa do DTEM, ICs, doutorandos, pós doutorandos, por todas a amizade e todo o companheirismo durante esse tempo. Não se faz ciência sozinho e vocês me ajudaram a estar onde estou hoje. É um prazer poder dividir o laboratório com vocês.

Agradeço, ainda, aos professores da UFMG por iluminarem a minha jornada pela Engenharia Química, à FINEP (2429/22) pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Microscopia da UFMG e ao DEMIN-UFMG, agradeço pela disponibilidade de utilização da estrutura.

RESUMO

Este trabalho investigou a separação CO_2/N_2 por meio de membranas de matriz mista (MMMs) obtidas pela incorporação de partículas de sílica comercial (SC) ou sílica obtida pelo método sol-gel (LI05) em polidimetilsiloxano (PDMS), com o objetivo de avaliar o impacto do método de obtenção da sílica, do teor de carga e da pressão de alimentação no transporte e no desempenho de separação. As MMMs foram preparadas com concentrações entre 1% e 15% em massa e avaliadas por ensaios de permeação com gases puros com uma alimentação de 1 e/ou 2 bar, utilizando o método *time-lag* para estimar parâmetros de transporte. As membranas também foram caracterizadas para discutir dispersão e propriedades do material, incluindo microscopias, análises térmicas e espectroscopias. Os resultados mostraram que a sílica comercial aumentou simultaneamente permeabilidade e seletividade até a concentração de sílica de 10% (m/m), com destaque para a membrana com 10% de SC, que atingiu permeabilidade de CO_2 de 2974 Barrer e seletividade CO_2/N_2 de 11, correspondendo a ganhos de 43% e 70%, respectivamente, em relação ao PDMS puro. Para a sílica obtida via sol-gel, foi observado um ganho de permeabilidade com tendência de perda de seletividade em teores de sílica mais elevados; o melhor desempenho foi obtido pela membrana com 5% (m/m), com aumento, em relação ao polímero, de permeabilidade próximo a 60% e de seletividade de 25%. Com o aumento do teor de sílica, foi observado uma tendência de aumento do coeficiente de difusão e de redução do coeficiente de sorção por meio do método *time-lag*. Comparações com o modelo de Maxwell indicaram desvios do comportamento ideal, sugerindo contribuição relevante da interface, potencialmente relacionada a vazios interfaciais e seus efeitos no transporte.

Palavras-chave: Membranas de matriz mista; PDMS; sílica; separação gasosa; *time-lag*; Separação CO_2/N_2.

ABSTRACT

This study investigated CO_2/N_2 separation using mixed-matrix membranes (MMMs) produced by incorporating commercial silica (SC) particles or sol–gel-derived silica (LI05) into polydimethylsiloxane (PDMS), aiming to evaluate the impact of the silica synthesis route, filler loading, and feed pressure on transport properties and separation performance. MMMs were prepared with loadings between 1 and 15 wt% and evaluated through pure-gas permeation tests at 1 and/or 2 bar, using the time-lag method to estimate transport parameters. The membranes were also characterized to discuss dispersion and material properties, including microscopy, thermal analyses, and spectroscopy. The results showed that commercial silica simultaneously increased permeability and selectivity up to 10 wt%, with the 10 wt% SC membrane standing out by achieving a CO_2 permeability of 2974 Barrer and a CO_2/N_2 selectivity of 11, corresponding to gains of 43% and 70%, respectively, relative to neat PDMS. For the sol–gel silica, an increase in permeability with a tendency toward selectivity loss at higher loadings was observed; the best performance was achieved by the 5 wt% membrane, with increases relative to the polymer of approximately 60% in permeability and 25% in selectivity. As silica loading increased, a trend of increasing diffusion coefficient and decreasing sorption coefficient was observed using the *time-lag* method. Comparisons with the Maxwell model indicated deviations from ideal behavior, suggesting a relevant interfacial contribution, potentially related to interfacial voids and their effects on transport.

Keywords: Mixed matrix membranes; PDMS; silica; gas separation; *time-lag*; CO_2/N_2 separation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 8

2. OBJETIVOS 11

2.1. OBJETIVO GERAL 11

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 11

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

3.1. GÁS NATURAL NO BRASIL 12

3.2. SEPARAÇÃO CO_2/CH_4 15

3.2.1. Absorção com aminas 15

3.2.2. Adsorção 18

3.2.3. Membranas 20

3.2.4. Processos híbridos e contactores 21

3.3. MEMBRANAS 25

3.3.1. Transporte de gases 25

3.3.2. Membranas poliméricas 30

3.3.3. Membranas inorgânicas 39

3.3.4. Membranas de matriz mista (MMM) 44

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS 50

4. MATERIAIS E MÉTODOS 51

4.1. MATERIAIS 51

4.2. METODOLOGIA 52

4.2.1. Preparo da sílica 52

4.2.2. Preparo das membranas 53

4.2.3. *Time-lag* 54

4.2.4. Caracterização das membranas 56

4.2.5. Modelo de Dispersão 56

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

5.1. DIFRAÇÃO A LASER 58

5.2. MEV 58

5.3. TGA e DSC 63

5.4. FTIR 67

5.5. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO E *TIME-LAG* 70

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 81

6.1. CONCLUSÃO 81
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 82
7. REFERÊNCIAS 84

1. INTRODUÇÃO

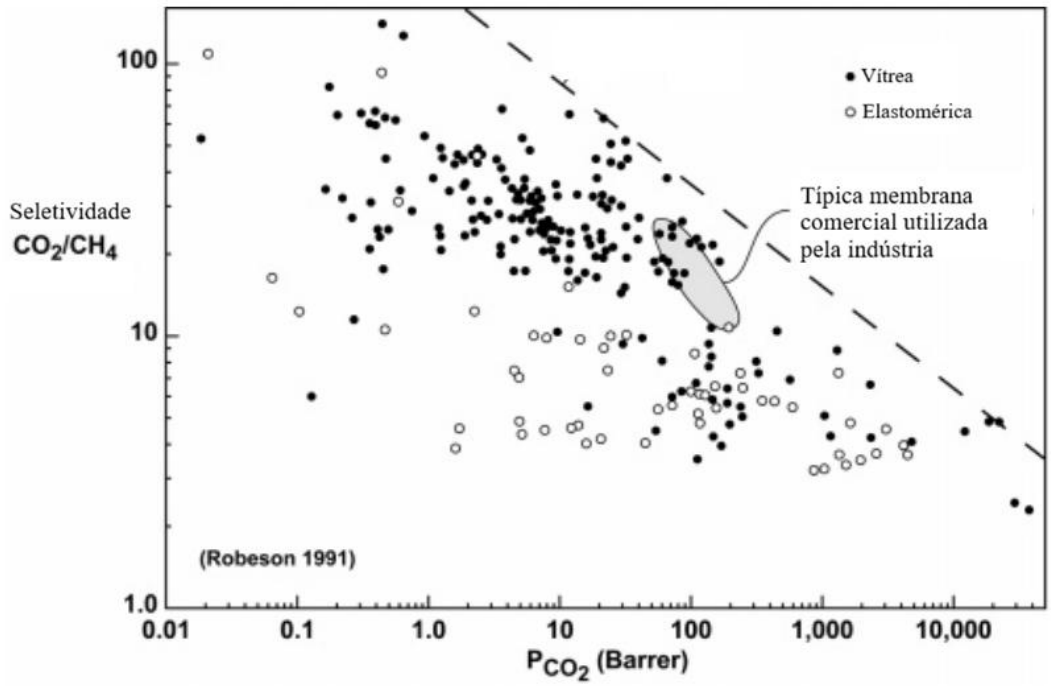
O gás natural destaca-se como um dos principais vetores energéticos da atualidade, desempenhando papel estratégico na matriz energética global devido à sua elevada eficiência e menores emissões de poluentes quando comparado a outros combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo (ABOTALEB *et al.*, 2022). Por ser um recurso amplamente disponível em diversas regiões do planeta e por apresentar uma combustão mais limpa, o gás natural tem sido intensamente utilizado na geração de energia elétrica, na indústria petroquímica, em processos de aquecimento e como matéria-prima para a produção de hidrogênio, metanol e fertilizantes (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016).

Do ponto de vista composicional, o gás natural (GN) é constituído majoritariamente por metano (CH_4), mas também pode conter proporções variáveis de outros hidrocarbonetos leves, como etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butanos, além de contaminantes não combustíveis, como dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), vapor d'água e compostos de enxofre. Esses contaminantes precisam ser removidos para que o gás atenda às especificações de comercialização e seja seguro para transporte e uso, além de evitar problemas operacionais, como corrosão de dutos e redução do poder calorífico (ELLAF *et al.*, 2023).

Nesse cenário, as tecnologias de purificação do gás natural são fundamentais. Entre os diversos métodos disponíveis, os processos de separação por membranas vêm ganhando destaque nos últimos anos. Relatórios de mercado, por exemplo, projetam expansão de aproximadamente 7,4% ao ano de 2025 a 2030 para membranas de separação gasosa, com remoção de CO_2 impulsionada pela purificação do GN (MARKETSANDMARKETS, 2025). Isso se deve a algumas vantagens importantes, como a operação contínua, menor consumo de energia, ausência de reagentes químicos na operação e possibilidade de implantação em sistemas modulares e compactos. As membranas atuam como barreiras seletivas, permitindo a passagem de determinados gases enquanto retêm outros, com base em propriedades como solubilidade e tamanho molecular. No caso do tratamento do gás natural, são particularmente úteis na remoção de CO_2, o que melhora o poder calorífico e evita a formação de gelo ou hidratos em etapas criogênicas do processo, como na liquefação do gás (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016).

A viabilidade industrial de rotas utilizando membranas para o tratamento do gás natural não depende apenas do desempenho dos materiais, mas também da acessibilidade – custo, disponibilidade em escala, reprodutibilidade e processabilidade. Em plantas de processamento, a competitividade é fortemente governada pela confiabilidade de longo prazo e por isso, a indústria tende a privilegiar polímeros e insumos com cadeias de suprimento consolidadas e histórico de aplicação em módulos, como os derivados de celulose e as poliimidas, ainda que apresentem limitações quanto ao desempenho (CHU; HE, 2018). O contraste entre as membranas pesquisadas e as aplicadas na indústria foi resumido por Baker (2023) na Figura 1.

Figura 1: Desempenho de membranas típicas da indústria. Adaptado de Baker (2023).



Revisões sobre o tema reforçam que o crescimento do mercado industrial é condicionado por gargalos de estabilidade e por desafios de expansão associados ao balanço de desempenho e durabilidade, o que torna pouco atrativas soluções baseadas em materiais raros, caros ou difíceis de fabricar de forma robusta e reprodutível (ADEWOLE *et al*., 2013; HE, 2018). Nesse contexto, membranas de matriz mista, que consistem na dispersão de partículas inorgânicas (cargas) em uma matriz polimérica, unem a acessibilidade e processabilidade dos polímeros com o bom desempenho de separação de materiais inorgânicos (KAMBLE *et al*., 2021).

Além disso, o estudo do uso de matrizes poliméricas e cargas inorgânicas amplamente disponíveis, como o PDMS e a sílica, como o realizado neste trabalho, é fundamental para que a indústria acompanhe a pesquisa e viabilize a aplicação real das membranas para separação gasosa. Esse polímero, além de apresentar interessantes propriedades mecânicas e térmicas, é encontrado, por exemplo, em colas/selantes de silicone (SAINT-GOBAIN DO BRASIL PRODUTOS INDUSTRIAIS E PARA CONSTRUÇÃO LTDA, 2022; SAINT-GOBAIN DO BRASIL PRODUTOS INDUSTRIAIS E PARA CONSTRUÇÃO LTDA, 2022; FERRAGENS NEGRÃO, 2026) e, como a sílica, já é um produto industrialmente consolidado em seu processo de fabricação. Além disso, a sílica apresenta, para sua produção, matéria prima barata e abundante – como areia e quartzo – além de uma interface com o PDMS já estudada (LUZ, 2005; YUE *et al*., 2013).

Por mais que essa interface já tenha sido estudada, principalmente pelo estudo de propriedades dos materiais (YUE *et al*., 2013), o estudo transporte de gases nesse tipo de material ainda é limitado ao desempenho de permeabilidade e seletividade. Assim, esse sistema ainda carece de estudo mais completos sobre esse transporte, relacionando parâmetros de modelos, como coeficientes de sorção e de difusão com demais propriedades dos materiais. Essa análise, por exemplo, permite identificar se a permeação desses gases é governada por um mecanismo termodinâmico (sorção) ou cinético (difusão) (MONSALVE-BRAVO; BUEKENHOUDT; VERVOORT, 2018). Este trabalho, dessa forma, busca um estudo completo do transporte do CO_2 em MMMs de sílica/PDMS, relacionando-o com propriedades de materiais, como análises térmicas e microscopia e avaliando o papel desse transporte na separação CO_2/N_2.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Incorporar partículas de sílica em PDMS para a obtenção de membranas de matriz mista (MMM) para separação CO_2/N_2, avaliando o impacto do método sol-gel, da pressão de alimentação e do teor de sílica no transporte desses gases.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar MMM com diferentes cargas dispersas (sílica comercial e sol gel) com concentrações, em massa: 1%, 10% e 15% para a sílica comercial; 5%, 10%, 15% para a sol-gel.
- Realizar ensaios de permeação com cilindros dos gases puros (CO_2 e N_2), avaliando o desempenho de separação;
- Validar o método *time-lag* a partir de duas pressões de alimentação
- Caracterizar, com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análises termogravimétricas (TGA e DTGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), as membranas para analisar a dispersão e propriedades, químicas e estruturais, do material desenvolvido;
- Comparar coeficientes de difusão para o CO_2 obtidos pelo método *time-lag*;
- Relacionar os coeficientes de difusão com as caracterizações realizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GÁS NATURAL NO BRASIL

No Brasil, a indústria de gás natural nasceu juntamente com a fundação da Petrobras em 1953, sendo que a estatal tinha monopólio sobre toda a corrente de produção. Esse monopólio foi quebrado em 1997 e, ao mesmo tempo, foi criada a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo essa agência responsável pelo estímulo da competitividade e da eficiência de produção desse produto (COSTA *et al*., 2024). Apesar dos avanços da ANP para descentralizar a produção de GN da Petrobras, ela ainda é responsável pela maioria da infraestrutura de processamento desse produto no país, assim como observado na Tabela 1.

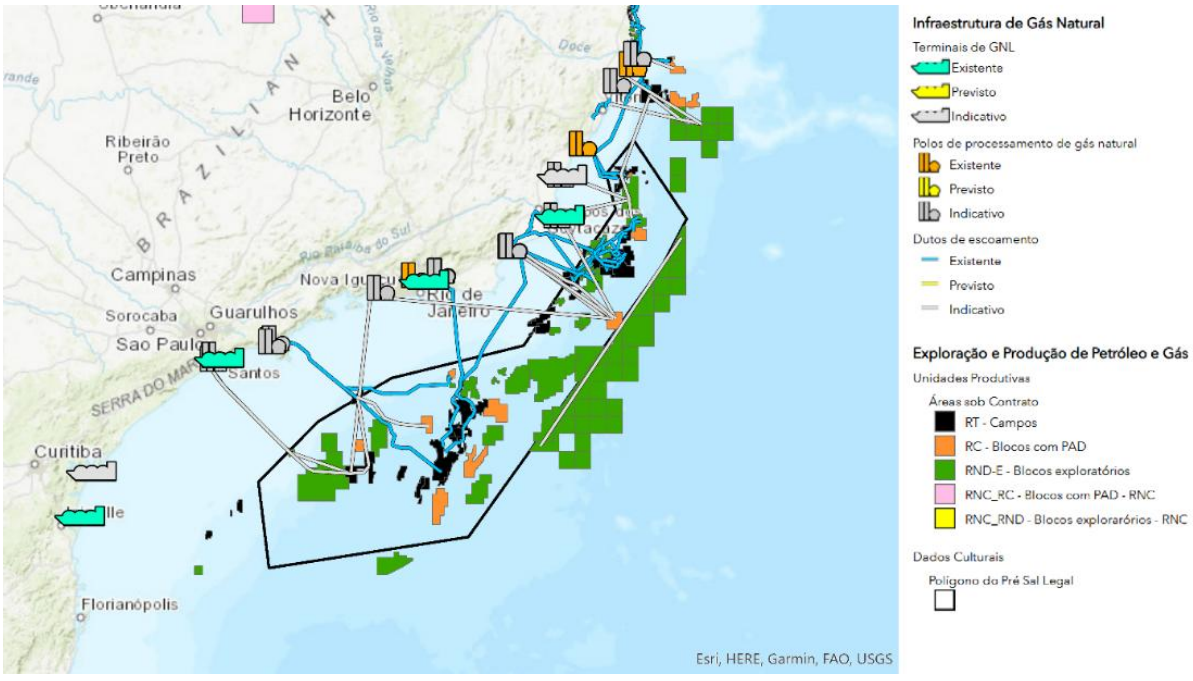
Tabela 1: Produção, em 2021, de gás natural por concessionária (COSTA *et al*., 2024).

Ranking	**Concessionária**	**Gás Natural (x 1000 m^3)**	**Percentual**
1	Petrobras	35.332.345,4	72,4 %
2	Shell Brasil	5.566.988,2	11,4 %
3	Eneva	2.165.197,3	4,4 %
4	Petrogal Brasil	1.661.172,0	3,4 %
5	Repsol Sinopec	1.112.387,5	2,3 %
6	TotalEnergies EP	640.206,9	1,3 %
7	Enauta Energia	556.014,7	1,1 %
8	Equinor Energy	359.022,5	0,7 %
9	Petronas	169.095,5	0,3 %
10	CNOOC Brasil	151.797,0	0,3 %
	Outros 52 agentes	1.109.295,0	2,3 %
	Total	48.824.327,0	100,0 %

O desafio de descentralizar essa produção, juntamente com o de aumentar a participação de empresas nas fases de transporte e armazenamento – *midstream* – e de refino e distribuição – *downstream* –, revela que o Brasil subutiliza seu potencial produtivo, apresentando consumo abaixo da capacidade de produção e forte dependência de importações em regiões não interligadas por gasodutos (ANP, 2023). Embora ainda enfrente limitações na infraestrutura de escoamento e processamento, com uma parcela significativa do gás sendo reinjetada ou queimada nas plataformas em alto-mar – *offshore* –, a produção nacional de GN deverá atingir quase 100 bilhões de m^3 por ano até 2030, em comparação com a produção de 48 bilhões de m^3 em 2021 (RODRIGUES, 2022).

A integração entre os setores de exploração de GN e geração de energia elétrica representa uma alternativa estratégica, sobretudo considerando a proximidade geográfica entre o polígono do pré-sal e os principais centros de demanda energética do país, conforme observado na Figura 2.

Figura 2: Infraestrutura presente e prevista para exploração e processamento de GN no pré-sal. Elaborado baseado em EPE (2025).



Uma das promissoras alternativas para aplicação no pré-sal de geração de energia elétrica a partir do GN é a produção *gás-para-fio*, no qual todas as etapas de geração de energia acontecem em alto-mar (Figura 3). Essa metodologia pode ser interessante para essa reserva pois as plataformas de exploração do pré-sal apresentam uma distância significativa da costa, além do GN presente nessa reserva apresentar difícil processabilidade devido aos elevados teores de CO_2 (DA SILVA *et al.*, 2023). Outras alternativas de produção do gás envolvem o transporte do gás, tratado ou não, até a costa por meio de tubulações, seguido do tratamento ou armazenamento do produto até ser transportado para o consumidor final. Em plataformas FPSO, o gás é tratado em alto-mar com o intuito de retirar esses componentes do produto final.

Figura 3: Etapas de produção de energia elétrica a partir do gás natural no método gás-para-fio – *gas-to-wire.* Adaptado de Da Silva *et al*. (2023).

No pré-sal, região de exploração mais estudada e com mais dados disponíveis, a composição varia de acordo com o reservatório, ou seja, o gás natural é heterogêneo no polígono do pré-sal: a quantidade de CO_2 varia na faixa de 20% a 50%, sendo que no reservatório Libra, um dos maiores reservatórios de GN do polígono, essa concentração é equivalente a 45% em volume (MAZZA, 2016; DAVID, 2019).

Frente aos desafios da grande distância entre as reservas e a costa, além da alta heterogeneidade do GN entre as reservas, alternativas tecnológicas para a separação do CO_2 vêm sendo avaliadas, dentre elas: absorção, membranas, destilação criogênica e adsorção. Embora esses processos ainda enfrentem empecilhos regulatórios e infraestruturais, avaliar a viabilidade econômica e tecnológica deles é fundamental para a criação de alternativas de escoamento da produção do gás no Brasil (DA SILVA *et al.*, 2023). Para isso, a pesquisa de novos materiais e condições de operação é fundamental para o aperfeiçoamento econômico e energética desses processos, além de permitirem uma menor pegada de carbono na extração de GN.

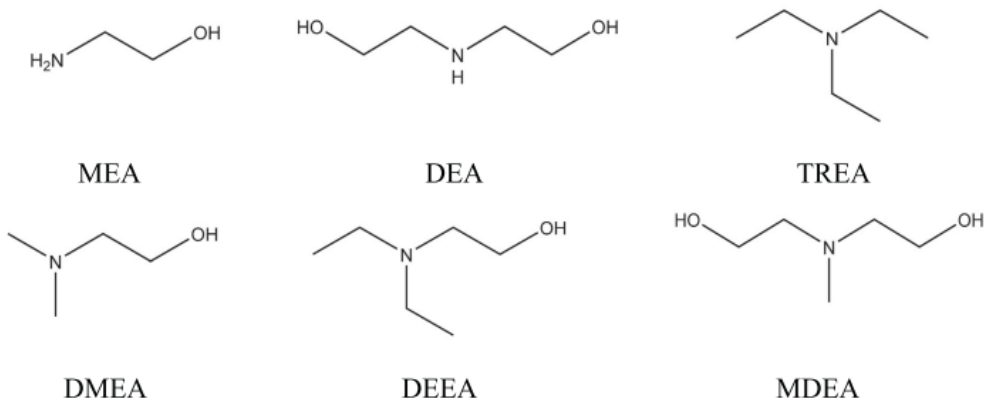
3.2. SEPARAÇÃO CO_2/CH_4

A retirada de CO_2 do GN é uma etapa crítica do tratamento realizado em plataformas FPSO e, assim, é uma das etapas mais importantes da produção do gás. Os métodos de remoção variam conforme a composição do gás bruto, a finalidade do gás tratado – por exemplo, GNL ou transporte por dutos –, e as condições operacionais, sendo que, dentre os processos mais comuns, estão: absorção com aminas, separação usando membranas, adsorção e destilação criogênica (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016).

3.2.1. Absorção com aminas

A absorção com aminas apresenta como base a reação entre o solvente (amina) e o CO_2, que resulta na formação de compostos solúveis que podem ser posteriormente regenerados na dessorção, separando o gás do solvente, que é reaproveitado na coluna de absorção. As aminas utilizadas são classificadas como aminas primárias, secundárias ou terciárias e alguns exemplos comuns são ilustrados na Figura 4.

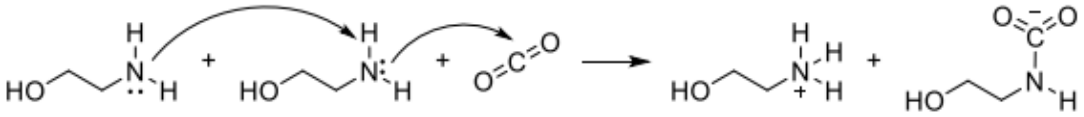
Figura 4: Exemplos de aminas utilizadas em colunas de absorção para tratamento do gás natural (CHEN *et al.*, 2023)



A reação entre as aminas e o CO_2 ocorre por dois principais mecanismos. Para aminas primárias e secundárias, como MEA e DEA, a reação global é descrita pela equação 1, sendo que há uma limitação na quantidade de CO_2 absorvido, visto que a reação consome duas aminas para cada mol desse gás. No mecanismo termomolecular (Figura 5), há o ataque nucleofílico de uma amina por outra amina, sendo essa desprotonação de uma amina a responsável por capturar a molécula de CO_2.

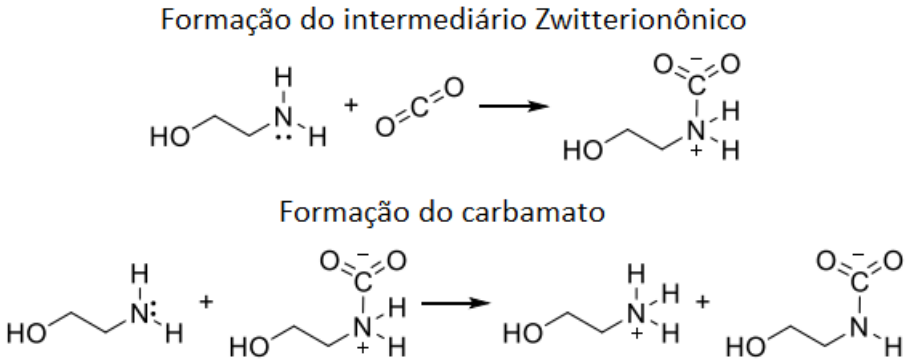
$$2RNH_2 + CO_2 \rightarrow RNH_3^+ + RNHCOO^- \quad (1)$$

Figura 5: Mecanismo termomolecular (ABOTALEB *et al*., 2022).



Já no mecanismo de *Zwitterion* (Figura 6), que é composto por duas etapas, há a formação de um intermediário oriundo da captura do CO_2 por uma amina, sendo que, posteriormente, há a desprotonação do intermediário e a formação, geralmente em meio aquoso, de uma amina protonada em outro sítio (ABOTALEB *et al.*, 2022). É importante notar que esse mecanismo é o mesmo presente em outros processos, como a adsorção e a separação usando membranas, que utilizam materiais funcionalizados com aminas (FENG *et al.*, 2023).

Figura 6: Mecanismo de *Zwitterion*. Adaptado de Abotaleb *et al*. (2022).

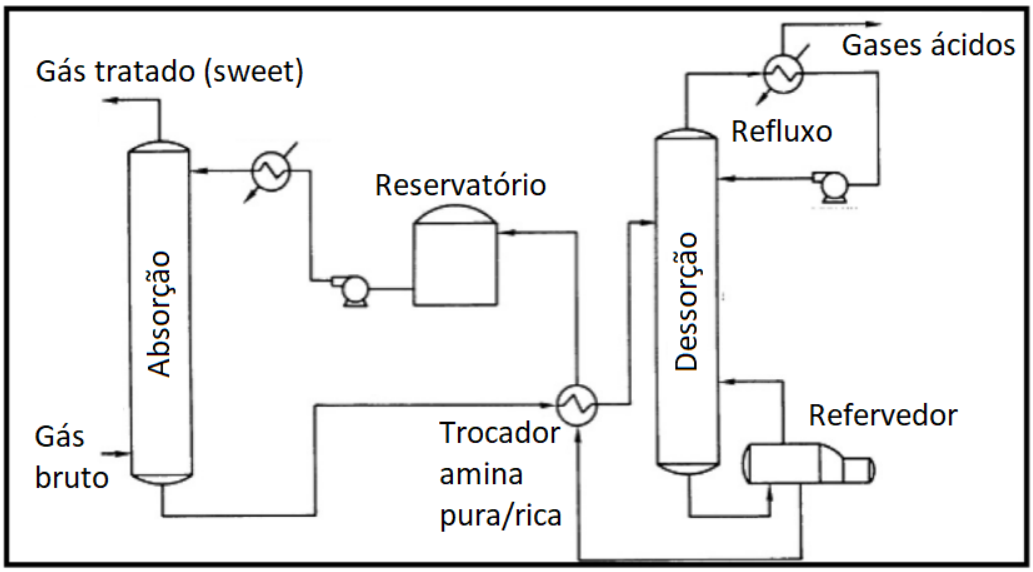


Para aminas terciárias, a reação global é descrita na equação 2. Nela, há a hidratação da amina, catalisada por uma base, em conjunto com a captura do CO_2, sendo que a proporção 1:1 de sítios de amina por molécula do gás é vantajosa em relação a aminas primárias e secundárias. Por outro lado, a formação do carbamato a partir dessas aminas é termodinamicamente mais favorável que a formação do bicarbonato a partir da amina terciária (STOWE *et al*., 2015).

$$R_3N + CO_2 + H_2O \rightarrow R_3NH^+ + RNHCOO^- \quad (2)$$

Assim como observado na Figura 7, a operação típica de absorção envolve duas colunas principais. Na coluna de absorção, o gás entra em contato com a amina a baixa temperatura e alta pressão e, na de regeneração ou dessorção, a solução rica em CO_2 é aquecida para dessorver o gás e regenerar a amina.

Figura 7: Diagrama do tratamento do gás natural usando absorção com aminas. Adaptado de Alcheikhhamdon; Hoorfar (2016).

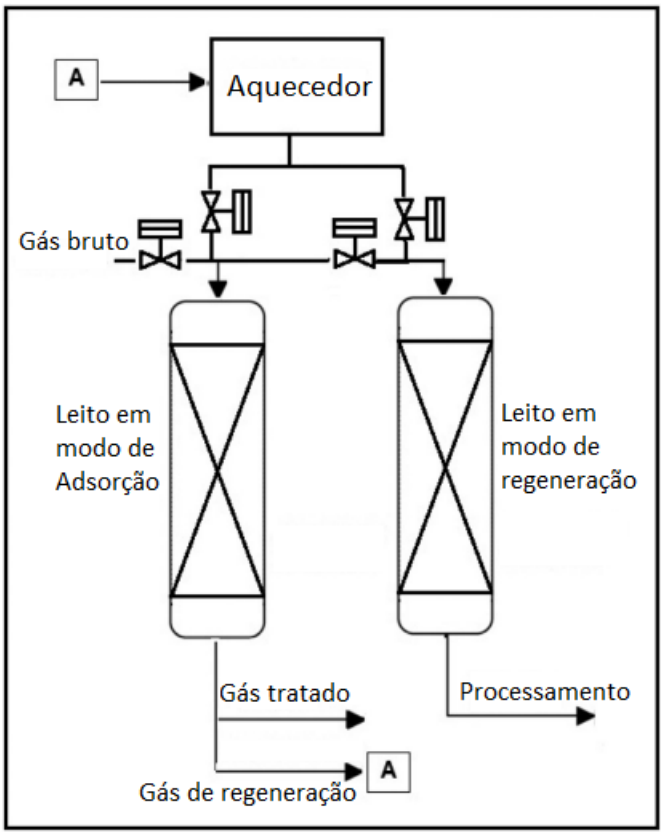


Por mais que seja um processo já bastante estudado e consolidado, a absorção ainda apresenta desafios em sua operação. Dentre eles é possível destacar: grande consumo energético na coluna de dessorção, sendo responsável por 60% a 70% do consumo total da operação; corrosão e formação de sais estáveis termicamente; baixa concentração de CO_2 por mol de amina, devido à proporção estequiométrica das aminas primárias e secundárias; formação de espumas e alto custo de manutenção; queima de H_2S e descarte de CO_2; estabilidade e degradação das aminas (ABOTALEB *et al.*, 2022). Alguns desses desafios podem ser superados com a pesquisa de novas condições de operação ou com a utilização de outros métodos de separação.

3.2.2. Adsorção

Uma das alternativas à utilização da absorção para o tratamento do GN é a adsorção. Esse processo pode ser originado a partir de uma diferença de pressão (PSA) – forma mais tradicional para separação gasosa – ou uma diferença de temperatura (TSA). A Figura 8 ilustra a operação de PSA em regime semi-permanente, ou seja, o sistema é composto por duas colunas: uma para a operação de adsorção, enquanto a outra é regenerada. Para aplicações industriais, o projeto dessas colunas depende da escolha do material adsorvente e do tamanho de partícula a ser adsorvida, da velocidade do fluido pelo leito e da curva de ruptura (MCCABE; SMITH, 1993).

Figura 8: Diagrama operacional do tratamento do gás natural usando adsorção. Adaptado de Alcheikhhamdon e Hoorfar (2016).

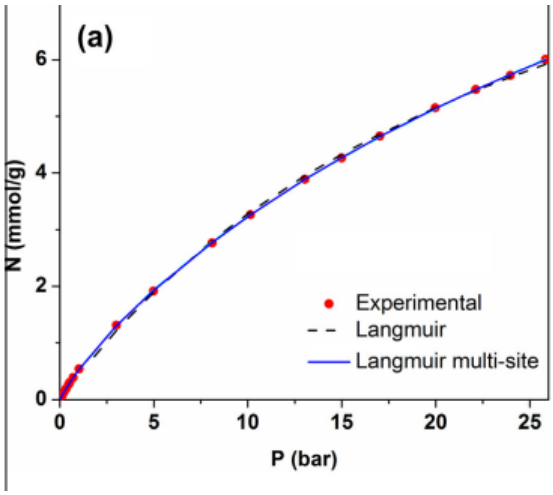


Além da determinação de parâmetros operacionais, testes termodinâmicos e cinéticos são realizados para avaliar a interação do adsorvente com o gás. Esses estudos são importantes não somente para o projeto de colunas de adsorção, mas para avaliar a interação entre o gás e o material e, assim, o ajuste de modelos termodinâmicos e cinéticos é aplicado em outros métodos de separação, como o de separação por membranas. Por exemplo, o cálculo de importantes

coeficientes usados em modelos de transporte de membranas, como coeficientes de equilíbrio, são obtidos a partir desses estudos (DUMA *et al.*, 2024)

Dentre os materiais mais estudados para a adsorção do CO_2, a sílica apresenta propriedades interessantes para esse transporte, como o tamanho de poro adequado e a elevada área superficial específica (FENG *et al.*, 2023). A partir de ajuste de modelos de isotermas presentes na Figura 9, Loganathan, Tikmani e Ghoshal (2015) observaram que a adsorção de CO_2 em sílica mesoporosa é dominada por fisissorção, controlada por interações relativamente fracas entre a molécula de CO_2 e a superfície da sílica, especialmente grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si). Como consequência, as isotermas a 298 K tendem a apresentar capacidade moderada e forte dependência de pressão, com baixa energia de adsorção quando comparada a adsorventes básicos, como zeólitas e materiais funcionalizados com amina. Ainda assim, a sílica mesoporosa é um sistema útil para estudar o efeito da área específica e densidade de poros, por exemplo (LOGANATHAN; TIKMANI; GHOSHAL, 2015).

Figura 9: Isoterma de adsorção de CO_2 em MCM-41 (sílica mesoporosa) a 30ºC e comparação com isotermas de Langmuir. Adaptado de Loganathan, Tikmani e Ghoshal (2015).



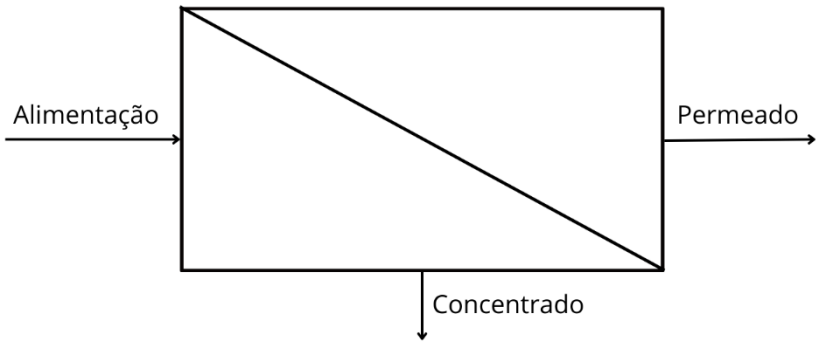
Além da sílica, outros materiais podem ser funcionalizados com o intuito de melhorar a interação em processos de adsorção. Samadoost *et al*. (2023) estudaram a aplicação de uma resina de poliestireno funcionalizada com amina, *Purolite A400*. Para essa resina, a etapa limitante também foi a difusão do CO_2 pelos poros do material, ou seja, um comportamento semelhante à sílica funcionalizada com amina.

Por mais que seja uma alternativa a alguns desafios enfrentados pelos outros métodos de separação, o PSA também apresenta alguns empecilhos em sua operação industrial no tratamento de gás natural. Dentre eles, destacam-se: dificuldade de se manipular os materiais adsorventes; seletividade relativamente baixa; degradação e atrito do adsorvente na operação cíclica; operação em regime semi-permanente; queda de pressão razoavelmente alta (SONG *et al.*, 2018).

3.2.3. Membranas

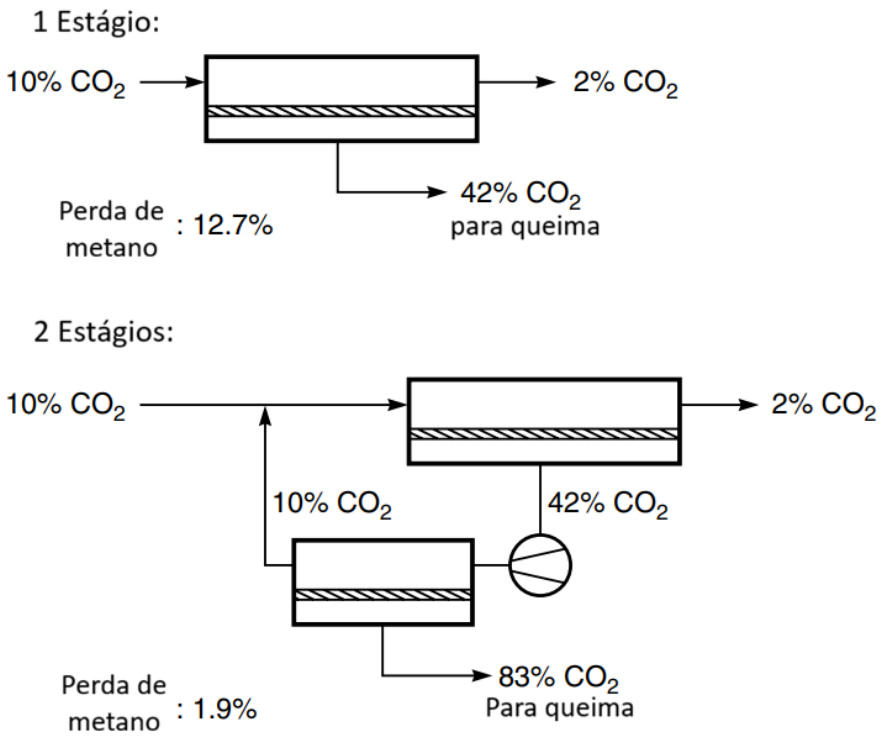
Baseado na diferença de concentração entre a alimentação e o permeado, os processos de separação usando membranas – Figura 10 – é a alternativa para tratamento do GN escolhida para este estudo. Os princípios de separação das membranas serão discutidos na seção 3.3.

Figura 10: Esquema de tratamento de gás natural usando membranas



Em termos de projeto, a retirada de CO_2 é o processo, em escala mundial, mais utilizado em larga escala na cadeia de produção do GN. O projeto de duas plantas típicas usadas nesse processo está ilustrado na Figura 11, sendo que a utilização de um estágio, recomendada para menores fluxos de gás, requer menor manutenção e apresenta uma perda de metano para o permeado na faixa de 10% a 15%, a depender do desempenho do material escolhido. A utilização de um segundo estágio demanda a recompressão do gás, o que representa um grande gasto energético, mas a perda de metano para o permeado é reduzida para abaixo de 5% (BAKER, 2023).

Figura 11: Plantas típicas usadas no tratamento de GN. Adaptado de Baker (2023).

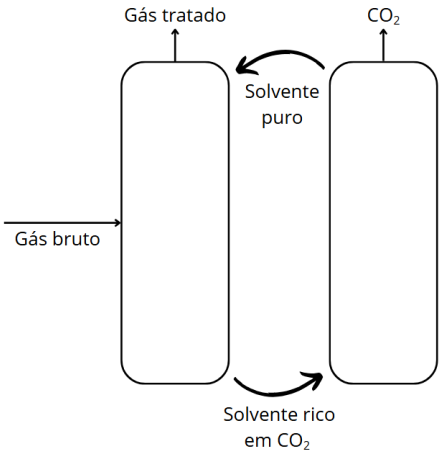
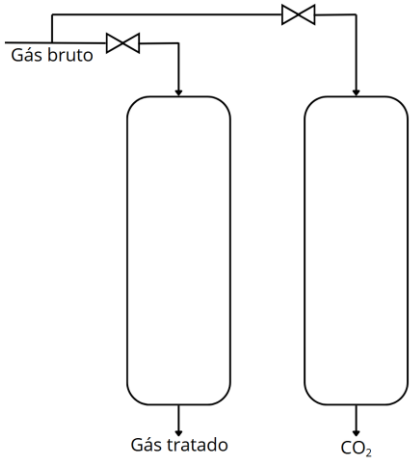
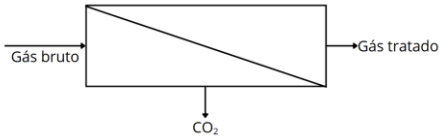


Dentre os principais desafios da utilização de membranas para realizar esse tratamento, estão o envelhecimento, a plastificação e o inchamento (BAKER, 2023). Esses desafios serão vistos com maior detalhe na seção 3.3.

3.2.4. Processos híbridos e contactores

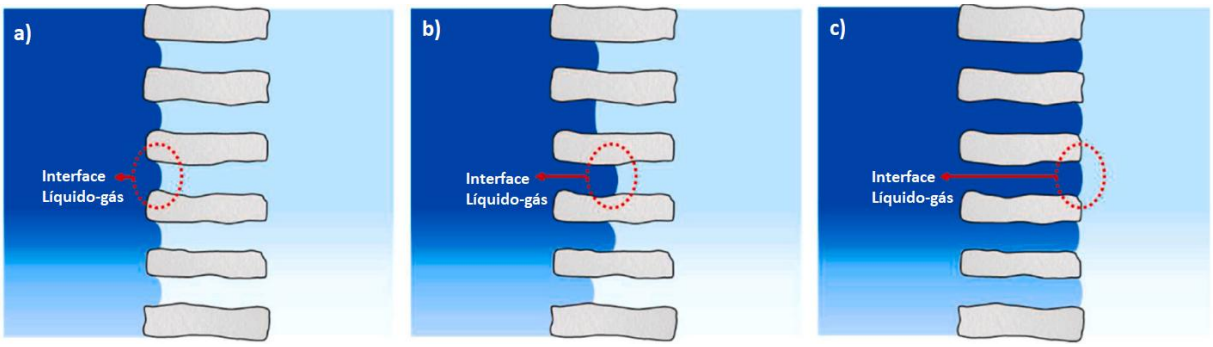
Os atuais métodos de tratamento de GN mais utilizados, juntamente com os principais desafios enfrentados por cada método, estão representados na Tabela 2, sendo que os processos de separação usando membranas serão discutidos na seção 3.3. Para superar alguns desses desafios, os processos híbridos, que consistem na integração dos processos já discutidos, ganharam destaque no estudo da separação gasosa.

Tabela 2: Processos tradicionais de separação CO_2/CH_4 e seus desafios. Elaborado com base em SONG *et al*. (2018).

Método	Esquema	Desafios
Absorção		• Grande gasto energético na etapa de regeneração; • Corrosão e formação de sais estáveis; • Pequena "carga" de CO_2 por mol de amina; • Formação de espumas e alto custo de manutenção; • Estabilidade e degradação das aminas.
Adsorção		• Dificuldade de se manipular os materiais adsorventes; • Seletividade relativamente baixa; • Degradação e atrito do adsorvente na operação cíclica; • Operação em regime semi-permanente; • Queda de pressão razoavelmente alta.
Membrana		• Envelhecimento; • Plastificação; • Inchamento.

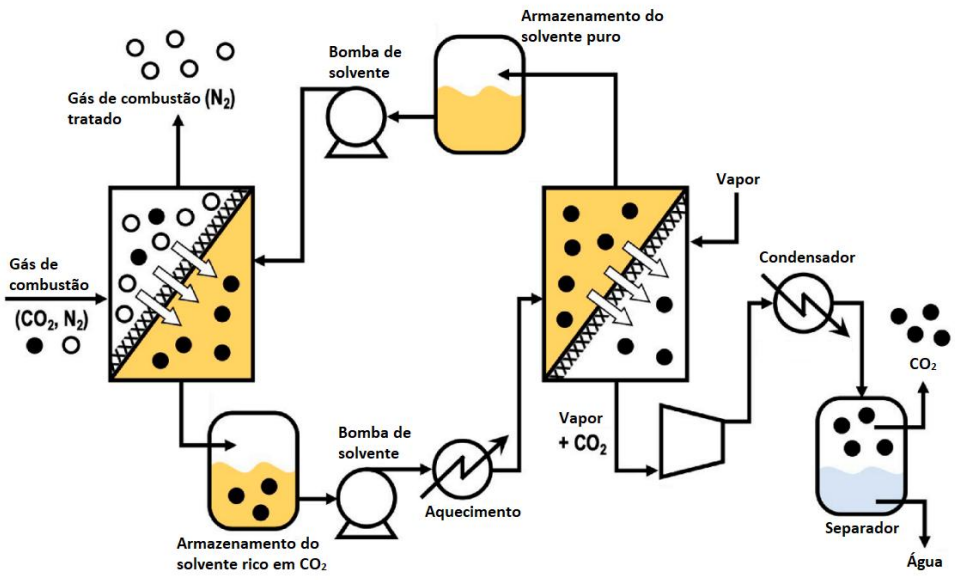
Um exemplo que combina o suporte da membrana com a solubilidade da absorção é o uso de contactores a membrana. Nesse processo, é criada uma interface gás-líquido entre o solvente e o gás de entrada nos poros da membrana, assim como observado na Figura 12, com um possível molhamento parcial – Figura 12B – ou total dos poros – Figura 12C (WANG *et al*., 2025a).

Figura 12: Interface líquido gás criada nos contactores a membrana. Adaptado de WANG *et al*. (2025a).



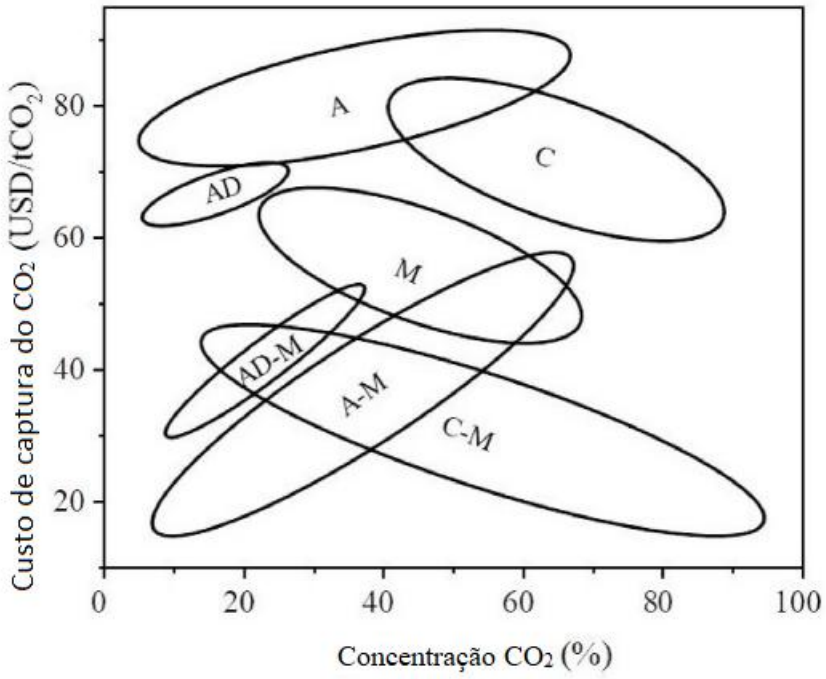
A operação de um contactor a membrana – Figura 13 – é semelhante à operação de absorção, sendo que a diferença entre esses processos se encontra na formação da interface líquido-gás. Enquanto na absorção, essa interface é criada a partir de preenchimentos que apresentam a função de aumentar a área desse contato, nos contactores, essa interface é criada através dos poros das membranas e, assim, a mudança operacional se encontra somente nas colunas de absorção e dessorção.

Figura 13: Contactor a membrana para tratamento de gases de combustão. Adaptado de Kim *et al*. (2021).



Além dos contactores, diversas outras combinações dos processos mais tradicionais são estudadas. Yu *et al*. (2023) realizou a comparação técnico-econômica, a partir de *softwares* de simulação de processos, entre diversos processos integrando a tecnologia de membranas com demais operações, como adsorção e absorção, sendo que o resumo final da análise está ilustrado na Figura 14. O gráfico demonstra como os processos híbridos reduzem os custos operacionais dos processos isolados. Para esse estudo, foi avaliada a captura de CO_2 de gases de combustão, mas ilustra como essa integração é interessante para o aumento de eficiência energética e financeira de operação de separação gasosa para outros contextos.

Figura 14: Gráfico de análise técnico-econômica dos processos híbridos para a captura de CO_2. AD = Adsorção; A = Absorção; M = Membranas; C = Destilação Criogênica. Adaptado de Yu *et al*. (2023).

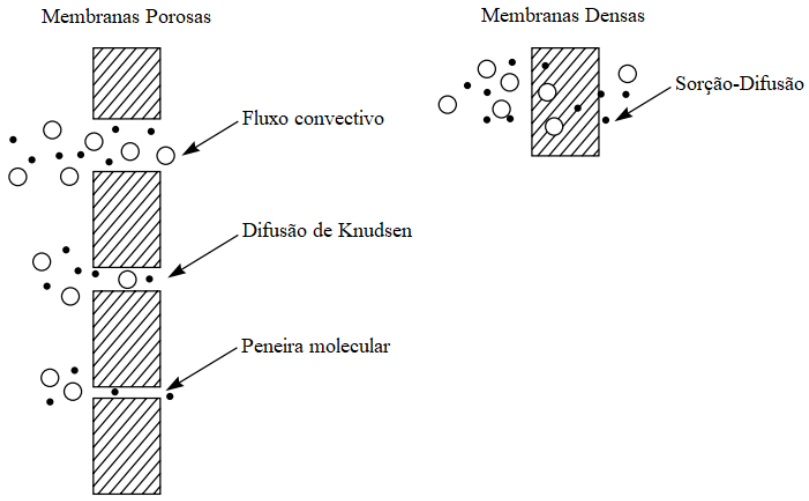


3.3. MEMBRANAS

3.3.1. Transporte de gases

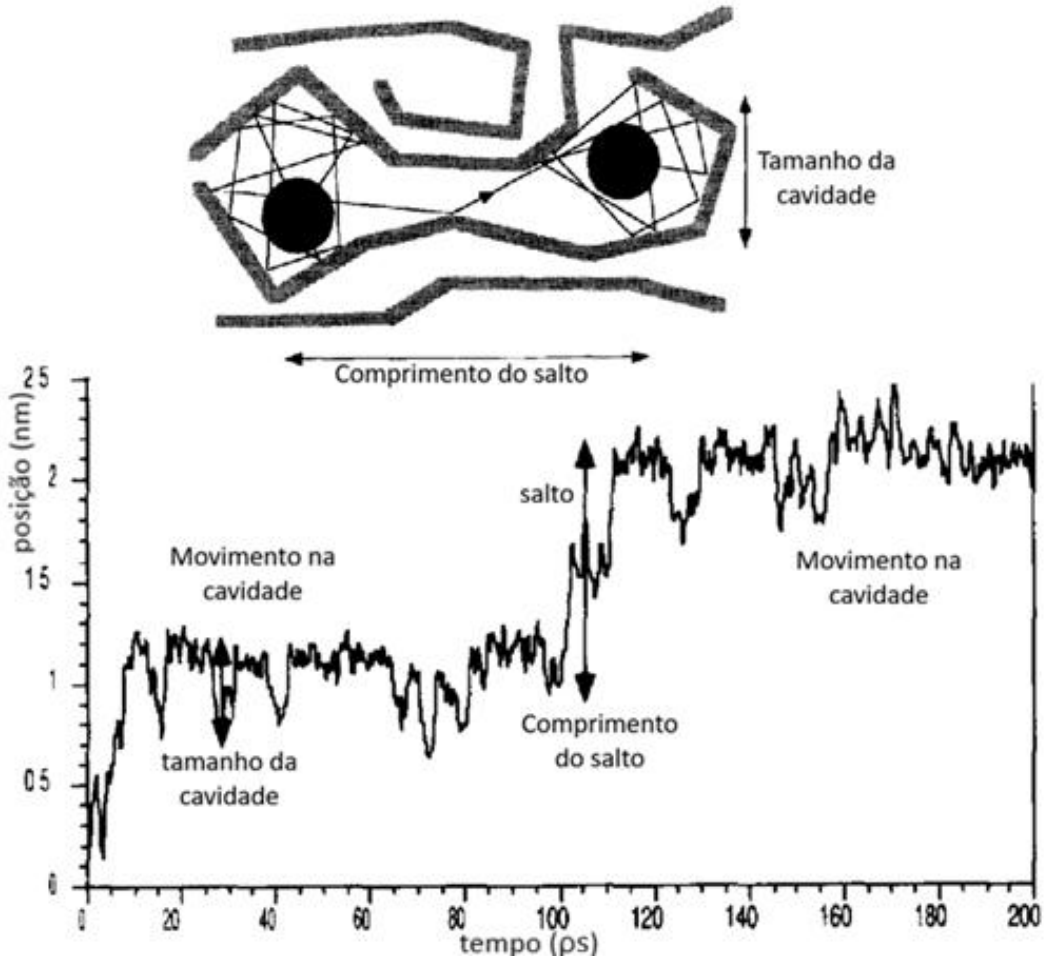
O transporte de gases em membranas apresenta relação com a estrutura desses materiais (Figura 15). Membranas com poros relativamente grandes – 0,1µm a 10µm – apresentam um fluxo convectivo de gases e, assim, não há separação das espécies presentes na alimentação. Ainda para membranas porosas, o transporte de gases pode ser governado, caso o tamanho dos poros for menor que 0,1 µm, pela difusão de Knudsen, na qual o tamanho dos poros é igual ou menor do que o caminho médio livre percorrido pelos gases. Além desses dois mecanismos de transporte, quando o tamanho dos poros está na faixa de 5 a 20 Å, há a peneira molecular, na qual os poros são pequenos o suficiente para que o gás que atravessa esse poro seja preferencialmente selecionado pelo tamanho do seu diâmetro cinético. Neste caso, o mecanismo de sorção-difusão, que consiste no transporte do gás pela parte densa da membrana polimérica, se torna significativo (BAKER, 2024).

Figura 15: Ilustração de mecanismos de permeação de gases através de membranas porosas e densas. Adaptado de Baker (2024).



No modelo de sorção-difusão, os gases permeiam por entre as cadeias poliméricas, ou seja, a permeação deixa de ser governada pela diferença de pressão entre pequenos poros e se apresenta como um processo difusivo governado pelas vibrações das cadeias poliméricas. Esse modelo pode ser simulado em computadores, assim como demonstrado na Figura 16, onde é ilustrado, também, o mecanismo de "salto", governado pelas vibrações das cadeias poliméricas das partículas gasosas dentro da estrutura do polímero (SMIT *et al*., 1992).

Figura 16: Ilustração do transporte de uma molécula de CO_2 dentro da matriz do polímero 6FDA–4PDA. Elaborado com base em Smit *et al*. (1992).



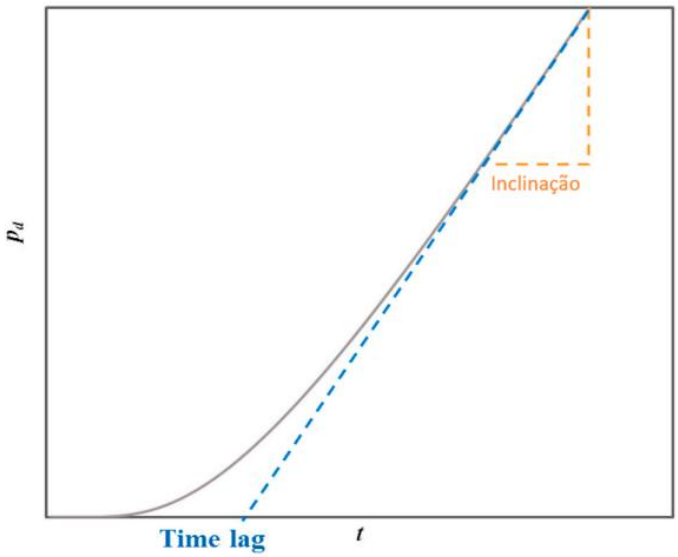
Para o mecanismo de sorção-difusão, aplicando a Lei de Fick no transporte de gases, assim como citado por Habert, Borges e Nobrega (2006), é obtida a relação entre a diferença de pressão parcial de um gás (Δp_i), espessura da membrana (l), a permeabilidade (P_i^G) e o fluxo mássico do gás pela membrana (J_i) – equação 3. Nesse modelo, a permeabilidade é o produto do coeficiente de sorção (S), que está relacionado a parâmetros de interação, ou termodinâmicos, entre o gás e o material, e o coeficiente de difusão (D), que está relacionado à mobilidade, ou à cinética, dessa espécie pelo material. Outro parâmetro importante para a análise do transporte de duas ou mais espécies é a seletividade ideal ($\alpha_{ideal_{i,j}}$), que consiste na relação das permeabilidades das espécies isoladas – equação 4.

$$J_i = \frac{P_i^G \Delta p_i}{l} \tag{3}$$

$$\alpha_{ideal_{i,j}} = \frac{P_i}{P_j} \tag{4}$$

Uma das maneiras de estimar os coeficientes de sorção e de difusão é por meio do método *time-lag*. Nesse método, uma membrana homogênea, inicialmente livre de quaisquer gases dissolvidos, é exposta a um degrau de pressão na alimentação – ou seja, uma mudança brusca de pressão e manutenção dessa pressão após a mudança – enquanto o permeado está sob forte vácuo (WU; THIBAULT; KRUCZEK, 2021). O comportamento típico do sistema nesse ensaio está ilustrado na Figura 17, sendo que o *time-lag* (θ) apresenta relação com o tempo necessário para o sistema atingir o regime permanente, ou seja, atingir a reta no gráfico.

Figura 17: Diagrama ilustrando o método *time-lag*. Adaptado de Wu, Thibault e Kruczek (2021).



O coeficiente de difusão efetivo (D_e) pode ser calculado por meio de θ e da espessura da membrana (L) por meio da equação 5. A permeabilidade (equação 6) também pode ser calculada, considerando a idealidade dos gases, nesse método a partir da inclinação no estado estacionário e outras variáveis de operação, como o volume do módulo, a área da membrana e temperatura. Dessa forma, dividindo a permeabilidade pelo coeficiente de difusão, é possível calcular, também, o coeficiente de sorção. Por sua simplicidade experimental, esse método é amplamente utilizado para estimar os parâmetros de transporte de gases (WU; THIBAULT; KRUCZEK, 2021).

$$\theta = \frac{L^2}{6D_e} \tag{5}$$

$$P = \left[\frac{dP_2}{dt}\right]\left[\frac{V_S}{A.P_1}\right]\left[\frac{T_{CNTP}}{T_A}\right]\left[\frac{1}{P_{CNTP}}\right]L \tag{6}$$

Onde:

- P_1é a pressão da alimentação em bar;
- P_2 é a pressão do permeado em bar;
- t é o tempo em segundos;
- V_S é o volume do sistema em cm^3;
- A é a área permeada em cm^2;
- T_A é a temperatura ambiente em Kelvin;
- T_{CNTP} é a temperatura padrão nas CNTP em Kelvin (273,15K);
- P_{CNTP} é a pressão padrão em cmHg (76,00021 cmHg);
- L é a espessura da membrana, em cm.

Cao, Thibault e Kruczek (2021) estimaram, por diferentes rotas no método *time-lag*, coeficientes de difusão do N_2 para o PDMS. Como os valores foram similares (Tabela 3), a confiabilidade do valor de D para esse gás nesse material é razoável.

Tabela 3: Medição de parâmetros de transporte do N_2 em PDMS usando quatro rotas de cálculo no método *time-lag*. Adaptado de Cao, Thibault e Kruczek (2021).

Permeabilidade (Barrer)	**D . 10^6 (cm^2/s)**	**S . 10^5 ($mol/m^3.Pa$)**
207	12,6	5,40
221	12,5	5,83
221	12,8	5,70
214	11,4	5,38

Em membranas poliméricas densas operando sob o regime de sorção–difusão, CH_4 e N_2 frequentemente exibem comportamentos de transporte semelhantes porque ambos são gases de baixa polaridade e apresentam tamanhos comparáveis: em termos de diâmetro cinético, valores amplamente utilizados são 3,64 Å para o N_2 e 3,8 Å para o CH_4, enquanto o CO_2 é menor – 3,3 Å (EDENS *et al*., 2023). Assim, diferenças na difusão entre CH_4 e N_2 tendem a ser moderadas e a ausência de interações específicas fortes com o PDMS, polímero escolhido para as membranas deste trabalho, faz com que a sorção também não diferencie drasticamente os dois gases, levando a permeabilidades muitas vezes com a mesma ordem de grandeza (BAKER, 2023). Para ilustrar esse comportamento, a Tabela 4 apresenta valores de mesma ordem de grandeza para permeabilidade e coeficientes de sorção e de difusão para CH_4 e N_2, que se distanciam, principalmente dos valores de sorção, dos obtidos para o CO_2.

Tabela 4: Permeabilidade e coeficientes de sorção e de difusão para diferentes gases em PDMS. Elaborado com base em Zhang e Cloud (2006).

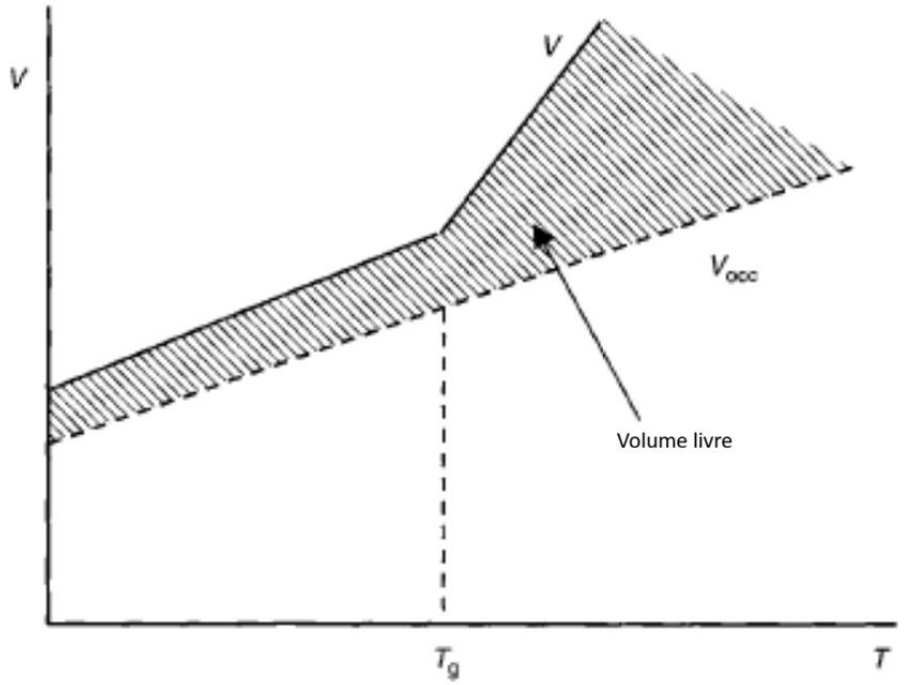
Gás	**Permeabilidade . 10^9 (cm^3 *cm/(s*cm^2 *cmHg))**	**D . 10^6 (cm^2 /s)**	**S (cm^3 (CNTP)/cm^3 *bar))**
CO_2	323	11	2,17
CH_4	95	13	0,56
N_2	28	15	0,15

Devido a essa semelhança do N_2 com o CH_4, este trabalho apresenta estudos de permeação com N_2 para a comparação de diferentes membranas e a análise da influência dos parâmetros de obtenção delas. Esses estudos comparativos podem ser aproveitados para o estudo da separação CO_2/CH_4: por mais que as permeabilidades dos dois gases não apresentem o mesmo valor, melhores membranas densas usadas na separação CO_2/N_2 tendem a ser as melhores para a separação CO_2/CH_4. Assim, os valores de referência dos próximos tópicos serão preferencialmente dados para separação CO_2/N_2.

3.3.2. Membranas poliméricas

Pioneiras no mercado de membranas para separação gasosa, as membranas poliméricas apresentam grande acessibilidade, alta processabilidade e interessantes propriedades mecânicas para a fabricação de membranas. O transporte de espécies gasosas nesses materiais geralmente é bem descrito pelo modelo da sorção-difusão, discutido na seção 3.2.1, sendo que a permeabilidade pode ser relacionada com a fração de volume livre (FFV) (Equação 7). Na teoria do volume livre, as cadeias apresentam mobilidade desprezível em temperaturas abaixo da Tg (temperatura de transição vítrea) e, com isso, a difusão dos gases nessa faixa de temperatura pode ser bem descrita. Esse efeito pode ser visualizado na Figura 18, que representa um gráfico de volume pela temperatura, sendo V o volume total do material e V_{OCC} o volume ocupado, de fato, pelos átomos. Nesse caso, o volume livre seria representado por V - V_{OCC}, ou seja, a área hachurada. Na equação 7, A é o produto de D_0, uma constante que depende do volume molecular do gás e da temperatura do sistema, por S; B é uma constante associado ao diâmetro cinético da molécula.

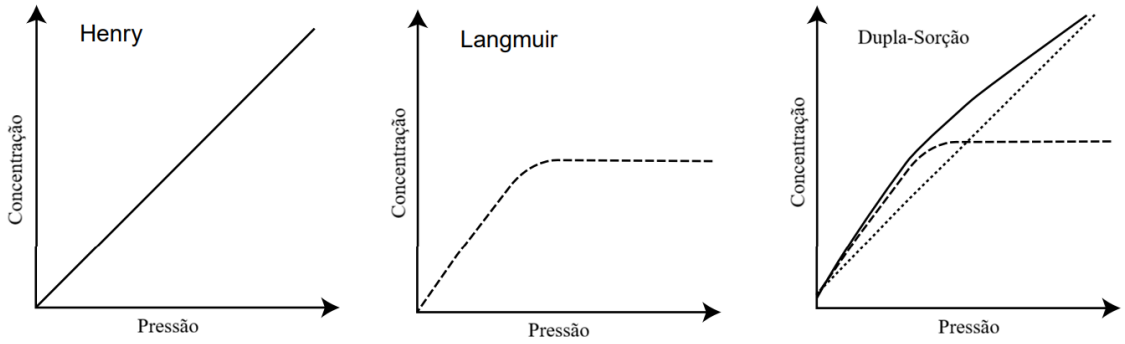
Figura 18: Volume total e volume ocupado pelos átomos do polímero. Adaptado de Sperling (2015).



$$P_i = Aexp(-\frac{B}{FFV}) \quad (7)$$

Para polímeros elastoméricos, os vazios são bem descritos pela Lei de Henry devido à maior mobilidade das cadeias, enquanto o modelo de dupla sorção geralmente descreve bem a difusão de gases em polímeros vítreos. Nesse modelo, os vazios são divididos em dois domínios: um de Henry, no qual as cadeias apresentam uma mobilidade significativa, e outro de Langmuir, no qual as cadeias estão congeladas. Dessa forma, assim como ilustrado na Figura 19, o modelo representa uma combinação desses dois domínios para descrever os vazios do polímero (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 19: Isotermas de Henry e Langmuir e a relação com o modelo de dupla-sorção. Adaptado de Klopffer e Flaconneche (2001).



Além da fração de volume livre, diversas outras propriedades do polímero impactam no desempenho da membrana na separação gasosa. Nesse sentido, Torres *et al*. (2023) investigaram essas propriedades e relacionaram importantes parâmetros do estudo de polímeros, como a Tg e as interações entre os grupos laterais. Na análise, a Tg apresenta uma relação linear com o percentual de volume livre, sendo que há o aumento desse percentual com o aumento da Tg; fortes interações entre os grupos laterais reduzem essa mobilidade das cadeias, o que também aumenta o percentual de volume livre.

A Tabela 5 traz o desempenho de uma série de membranas poliméricas para a separação CO_2/N_2, com destaque para o polidimetilsiloxano (PDMS) – membrana elastomérica – que foi o material escolhido para a fabricação das membranas deste trabalho. O guia para as siglas utilizadas nas Tabelas 5 e 6 está na Tabela 7. Em trabalhos mais recentes – Tabela 6 – é possível observar o destaque do desempenho dos polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs) na separação gasosa, bastante superior aos demais polímeros (WANG *et al*., 2025b). Além disso, é possível observar, na tabela, um dos principais desafios das membranas poliméricas: quando há o aumento da permeabilidade, há uma perda de seletividade e vice-versa. Esse balanço é bem visualizado pela curva superior de Robeson (Figura 20), que representa o limite de desempenho das membranas poliméricas até o período estudado.

Tabela 5: Desempenho de membranas de diferentes polímeros clássicos para a separação CO_2/N_2. Adaptado de Powell e Qiao (2006).

Polímero	**Temperatura (°C)**	$\boldsymbol{P_{CO_2}}$ **(Barrer)**	$\boldsymbol{\frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}}}$
PDMS	25	3800	7,00
Poly(trimethyl-prop-1-ynyl-silane)	25	19000,00	10,60
Poly(3,3-dimethyl-but-1-yne)	25	560,00	13,00
Poly(1-(dimethyl-trimethylsilanylmethyl-silanyl)-propyne)	25	310,00	14,80
6FPT–6FBPA	35	25,29	11,60
6FPT–BPA	35	18,53	13,50
6FPPy–6FBPA	35	29,46	12,32
BPA/IA	35	5,40	22,50
BPA/tBIA	35	24,20	20,20
HFBPA/IA	35	19,10	17,20
PC	35	6,50	19,70
PC	35	6,00	21,00
PC	35	6,80	21,00
PEO	25	8,10	140,00
PEO	35	13,00	55,00
PEO	35	15,00	63,00
PMDA–BAPHF	35	11,80	17,80
PMDA–3BAPHF	35	6,12	21,10
PMDA–4,4′-ODA	35	1,14	23,30
6FDA–pPDA	35	15,30	19,12
6FDA–pDiMPDA	35	42,70	16,00
6FDA–durene	35	440,00	12,40
PPS	35	1,60	34,80
PDMPO	35	65,50	18,70
PDPPO	35	39,90	26,60
6FDA–TAB	35	54,00	20,80
6FDA–TADPO	35	27,60	23,00

BBL	35	0,12	46,30
PSF	35	5,60	22,40
PSF	35	4,90	24,50
TMPSF	35	21,00	19,80
HQDPA–PDA	30	0,60	37,40
HQDPA–PDA	100	1,70	15,30
HQDPA–DBA	30	0,68	45,50
Matrimid 5218	35	6,50	25,60

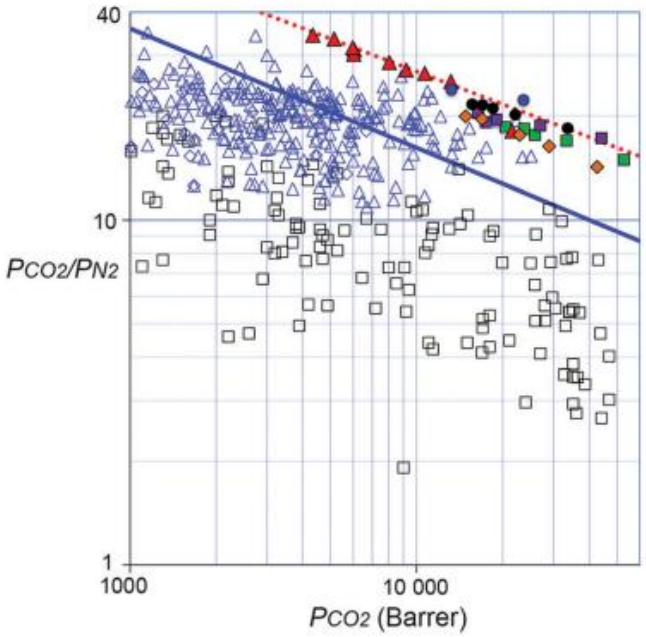
Tabela 6: Desempenho de membranas de PIMs para a separação CO_2/N_2. Adaptado de Wang *et al*. (2025b).

Polímero	$\boldsymbol{P_{CO_2}}$**(Barrer)**	$\frac{\boldsymbol{P_{CO_2}}}{\boldsymbol{P_{N_2}}}$
MTZ100-PIM	1674,0	39,9
Tioamida-PIM	1120,0	30,3
AO-PIM-1	1153,0	34,9
TZ-PIM	3000,0	30,0
AOPIM-1	1536,7	36,5
PIM-CA-10%	2738,0	34,2
BTrip	6060,0	31,1
BTripd	6040,0	30,2
SFX-PIM-33	1848,0	30,8
C-CoPIM-TB-1	4937,0	31,4
C-CoPIM-TB-2	4019,0	36,5
PIM-EA(H_2)-TB	7305,0	31,2
PIM-300 − 1.0d	3083,0	30,5
PIM-CD-0.5%	4694,5	30,5
TOX-PIM-1	1100,0	36,6
PIM-1 UV, térmico	1147,0	30,0

Tabela 7: Guia para as siglas utilizadas nas Tabelas 5 e 6.

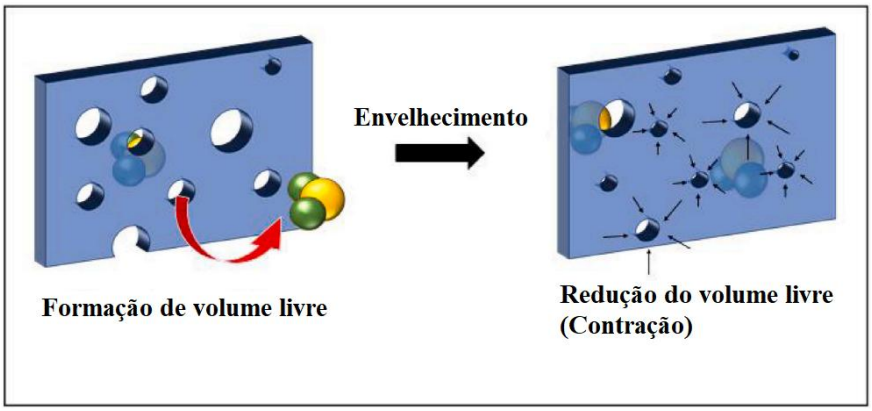
Classe	Sigla	Nome
Polímeros Clássicos	PDMS	polidimetilsiloxano
	PC	policarbonato
	PEO	poli(óxido de etileno)
	PPS	poli(sulfeto de fenileno)
	PSF	polissulfona
	TMPSF	polissulfona trimetilada
	BBL	poly(benzimidazobenzophenanthroline)
Poliimidas/Copoliimidas	Matrimid 5218	poliimida aromática
	PMDA	pirromelítico dianidrido
	6FDA	4,4'-(hexafluoroisopropilideno) diftálico dianidrido
	ODA (4,4′-ODA)	4,4′-oxidianilina
	pPDA	p-fenilenodiamina
	TAB	triaminobenzeno
	BAPHF	diamina bisfenólica fluorada
PIM	PIM	Polímero de Microporosidade Intrínseca

Figura 20: Dispersão de Robeson para um sistema CO_2/N_2. Os símbolos ocos (triângulos e quadrados) são relativos a 2008 e os demais são anteriores a 2015. A linha em azul representa o limite estabelecido em 2008 e a linha pontilhada em vermelho representa a proposta de limite de 2015 (COMESAÑA-GÁNDARA *et al*., 2019).



Um dos desafios enfrentados pelas membranas poliméricas, principalmente pelas vítreas com pequena espessura (menor ou igual a 0,5 µm), é o envelhecimento (Figura 21). Esse fenômeno ocorre quando há o deslocamento das cadeias poliméricas, ao longo do tempo, para o estado de equilíbrio, ocupando os volumes livres e, consequentemente, alterando o desempenho da membrana – geralmente há o aumento da seletividade e a diminuição da permeabilidade. Algumas estratégias anti-envelhecimento alteram a estrutura do polímero, como a funcionalização dos grupos laterais, que buscam reduzir significativamente a mobilidade segmental das cadeias (BORAH *et al.*, 2025).

Figura 21: Ilustração de envelhecimento de membranas poliméricas. Adaptado de Borah *et al*. (2025).

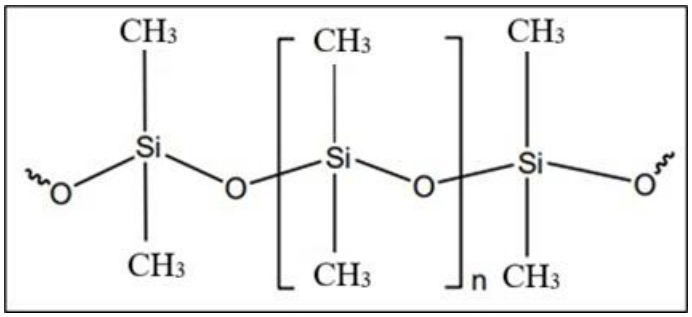


Já para membranas elastoméricas, a plastificação representa um grande empecilho na aplicação para a separação gasosa, principalmente para pequenas espessuras. Ela consiste na atuação das espécies transportadas, principalmente o CO_2 a altas pressões, como agentes plastificantes, ou seja, essas espécies preenchem o volume excluso das cadeias e causam inchamento do material. Dessa forma, as cadeias apresentam maior mobilidade segmental e/ou maior volume livre e os gases difundem mais facilmente pelo material, o que aumenta a permeabilidade e diminui a seletividade. Uma alternativa para evitar esse fenômeno é a dispersão de materiais particulados, como a sílica, que apresentam boa interação com o polímero, dando origem às membranas de matriz mista (MMM) (BORAH *et al.*, 2025).

3.3.2.1. PDMS

Devido a sua acessibilidade e às suas excelentes propriedades mecânicas e boa processabilidade, o polidimetilsiloxano (PDMS) (Figura 22) apresenta diferentes funcionalidades e aplicações na fabricação de membranas para separação gasosa. Em primeiro lugar, ele é utilizado para a fabricação de membranas ultrapermeáveis, apresentando permeabilidade de até 3800 Barrer para o CO_2. Com o balanço de permeabilidade/seletividade, a plastificação e o inchamento no transporte do CO_2, essa função geralmente é acompanhada de alguma outra estratégia para viabilizar a operação, como a dispersão de nanopartículas ou a operação em duas etapas com outra membrana mais seletiva (HAZARIKA; INGOLE, 2024).

Figura 22: Polidimetilsiloxano (PDMS). Adaptado de Souza Neto (2012).

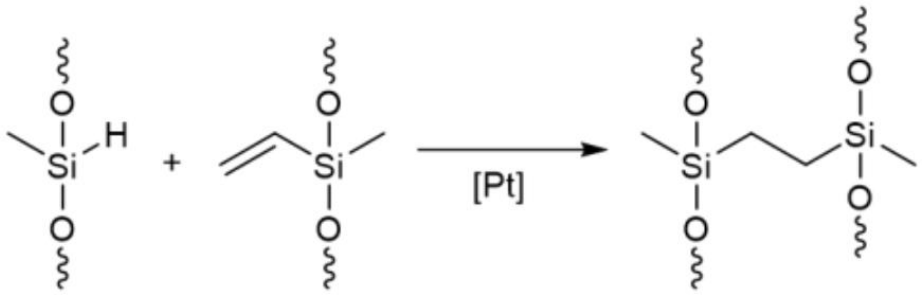


Uma função de destaque para o PDMS se encontra na fabricação de membranas de múltiplas camadas. Como uma camada seletiva, o desempenho desse polímero está ligado às estratégias para superar o desempenho da curva superior de Robeson, assim como na fabricação de membranas ultrapermeáveis. Além dessa camada, o PDMS pode ser usado como uma camada entre a camada seletiva e o suporte utilizado na fabricação, o que permite a fabricação de camadas seletivas ultrafinas e com ausência de defeitos. Por fim, esse polímero pode ser

usado como uma camada protetiva para membranas, reparando os defeitos de fabricação de diversos materiais (WANG, ZHENGGANG *et al.*, 2025c; TAHERIZADEH *et al*., 2024).

Na temperatura ambiente, o PDMS apresenta grande mobilidade segmental e escoa facilmente. Assim, para a aplicação na separação gasosa, é necessário realizar a cura ou a reticulação desse elastômero, fixando as cadeias e transferindo o material para o estado elastomérico. Essa reticulação, geralmente catalisada, é realizada por meio de agentes contendo sílica e com componentes terminados em vinila, assim como ilustrado na reação do PDMS com o agente de cura do Kit *Sylgard* 184 na Figura 23.

Figura 23: Reticulação do PDMS a partir de cadeias de siloxanos terminados com grupos vinil (BROUNSTEIN, 2021).



Dentre outras, a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são duas das caracterizações mais frequentes para membranas de PDMS. Assim como observado na Figura 24, uma característica do perfil de TGA para esse polímero é uma grande perda de massa na faixa de 400ºC a 500ºC associada à despolimerização do material. Esse fenômeno, ilustrado na Figura 25, é composto pela formação de siloxanos oligoméricos cíclicos, geralmente voláteis (LEWICKI; LIGGAT; PATEL, 2009). Esse perfil é esperado para as membranas produzidas neste trabalho.

Figura 24: Perfil de TGA para o PDMS. Adaptado de Lewicki, Liggat e Patel(2009)

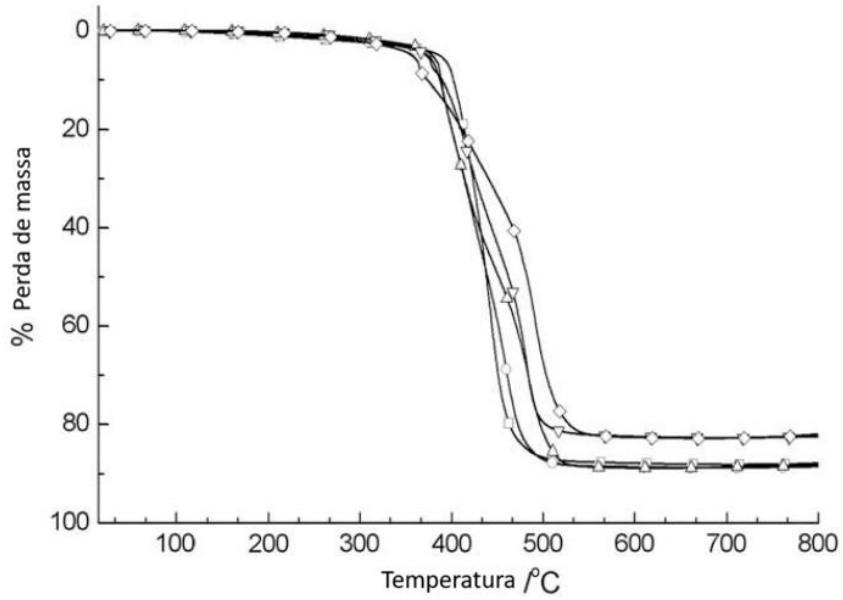
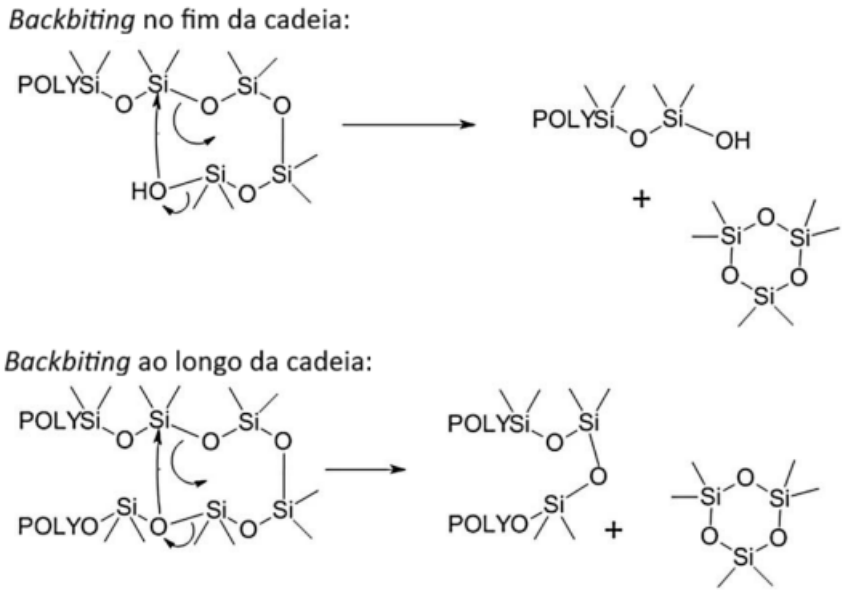


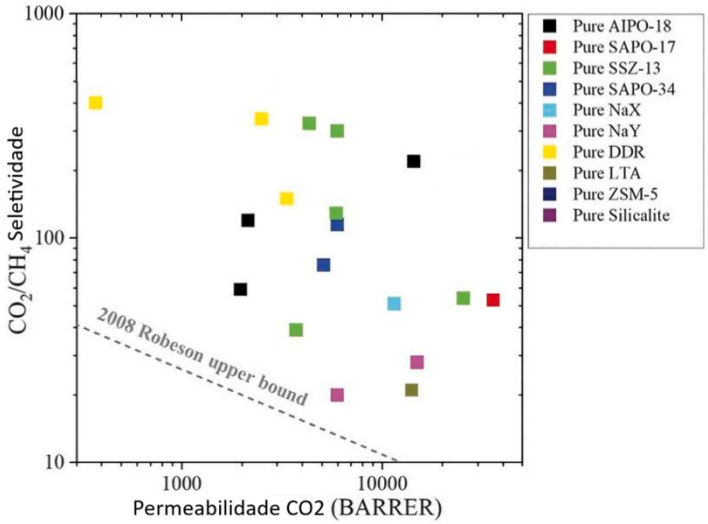
Figura 25: Mecanismos de despolimerização do PDMS. Adaptado de Lewicki, Liggat e Patel (2009).



3.3.3. Membranas inorgânicas

Outra classe de materiais amplamente utilizado para membranas de separação gasosa é a das inorgânicas. De forma geral, sílicas/organosílicas, zeólitas, redes metalorgânicas (MOFs) e cerâmicas apresentam um desempenho de separação superior aos limites de Robeson presente nas membranas poliméricas. Tan *et al*. (2022), por exemplo, estudaram a aplicação de diversas membranas de zeólita para a separação CO_2/CH_4 e obtiveram resultados superiores ao limite superior de Robeson para todas as membranas estudadas, conforme observado na Figura 26.

Figura 26: Desempenho de membranas de zeólita na separação CO_2/CH_4. Adaptado de Tan *et al.* (2022)



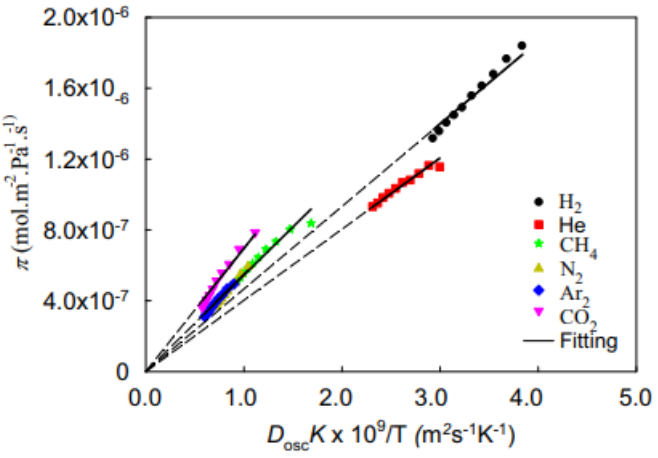
Além do desempenho na separação gasosa, membranas inorgânicas tendem a oferecer maior estabilidade térmica e química e maior tolerância a condições severas (temperatura, pressão e contaminantes), o que pode ampliar a janela operacional e reduzir problemas típicos de polímeros, como a plastificação e o envelhecimento (ROOZITALAB; KARGARI; SOLEIMANI, 2025). Por outro lado, do ponto de vista de custos de produção (CAPEX), as membranas inorgânicas geralmente exigem suportes cerâmicos/metalizados, deposição de camadas seletivas ultrafinas com controle rigoroso de defeitos e etapas de processamento mais complexas – sol-gel, tratamentos térmicos, sínteses em autoclave –, o que eleva o custo por área de membrana e dificulta a fabricação reprodutível em grande escala. Nesse sentido, revisões sobre zeólitas e MOFs destacam explicitamente que o escalonamento permanece um gargalo, em parte por depender de rotas descontínuas e sensíveis a defeitos (RANGNEKAR *et al*., 2015; KANG; LEE, 2023; SILVA *et al*., 2023).

3.3.3.1. Sílica

Em membranas para separação gasosa, a sílica é um material que apresenta uma grande variedade de aplicações. Membranas de sílica amorfa são utilizadas principalmente em separações de pequenas moléculas em altas temperaturas, com destaque para purificação de H_2 em unidades de reforma a vapor (KIM *et al.*, 2026). O estudo do transporte de gases em membranas de sílica é interessante pois revela, também, o mecanismo de transporte nas partículas dispersas em membranas de matriz mista.

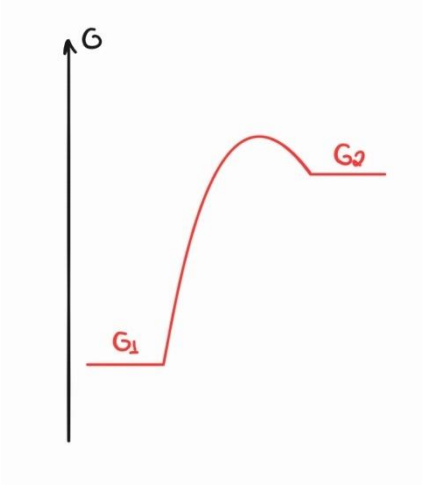
Nesse contexto, ao aplicar modelos de transporte de CO_2 em membranas de sílica, Gao, da Costa e Bhatia (2013; 2014) concluíram que o mecanismo de transporte dos gases nesses materiais depende do diâmetro médio do poro. Como se trata de um transporte em poros com a presença de adsorção, foi utilizado como base o modelo de oscilador, *Oscillator Model,* que adapta o modelo de Knudsen para uma densidade de poros não uniforme e potenciais Lennard-Jones de interação do material com o gás. Assim como observado no gráfico de permeância (π) pela $D_{osc}K/T$ (Figura 27), sendo D_{osc} a difusividade e K a constante de equilíbrio calculadas pelo modelo e T a temperatura, esse modelo apresentou bom ajuste para membranas de sílica mesoporosa – diâmetro de poro próximo de 3,7 nm (GAO; DA COSTA; BHATIA, 2013).

Figura 27: Ajuste de valores de permeância pelos parâmetros calculados no modelo de oscilador $D_{osc}K/T$. Adaptado de Gao; da Costa; Bhatia (2013).



Já para sílicas microporosas – diâmetro de poro próximo de 1,5 nm, o modelo de oscilador não é suficiente. Com a diminuição desse tamanho, a barreira energética para a entrada no poro é mais impactante e, assim, essa resistência adicional foi adicionada no modelo por meio da Teoria do Estado de Transição (TST). Essa teoria apresenta dois estados com potenciais diferentes separados por uma barreira energética (Figura 28) que, no caso, representa a energia necessária para a molécula entrar no poro da sílica (GAO; DA COSTA; BHATIA, 2014).

Figura 28: Exemplo de diagrama de potencial presente na TST.



Desse modo, o modelo final que ajustou bem o transporte de CO_2 na sílica microporosa apresenta tanto barreiras energéticas ao entrar no poro quanto resistências de peneiramento molecular, o que explica a maior seletividade e menor permeância dessa sílica quando comparada à mesoporosa (GAO; DA COSTA; BHATIA, 2014). Como o PDMS é um polímero que também apresenta alta permeabilidade, a escolha de dispersar sílica mesoporosa, quando comparada com demais sílicas, assim, é natural. A Tabela 8 resume o modelo e o mecanismo de transporte associados à sílica mesoporosa e à microporosa.

Tabela 8: Comparação do transporte de gases em membranas de sílica mesoporosa e microporosa.

	Mesoporosa	**Microporosa**
Diâmetro médio de poro	3,7 nm	1,5 nm
Modelo de Transporte	Oscilador	TST + Oscilador
Mecanismo de Transporte	• Difusão por diferenças na massa molar; • Adsorção moderada.	• Difusão configuracional; • Barreiras energéticas; • Adsorção forte.
Referência	(GAO; DA COSTA; BHATIA, 2013)	(GAO; DA COSTA; BHATIA, 2014)

A Tabela 9 traz o desempenho de algumas membranas de sílica usadas para separação CO_2/N_2. É interessante destacar que, como a sílica apresenta diversas possíveis estruturas diferentes devido à mudança de condições de síntese (KIM *et al*., 2026), é possível obter sílicas mais permeáveis ou mais seletivas, o que explica os diferentes desempenhos dos materiais analisados nessa tabela.

Tabela 9: Desempenhos de membranas de sílica para separação CO_2/N_2.

Tipo de Sílica	**Material**	**Permeância (GPU)**	**Seletividade**	**Referência**
Funcionalizada	Sílica-acetato (40% molar)	1530	16	Karimi *et al.* (2016)
Funcionalizada	Sílica-acetato (60% molar)	6190	7,5	Karimi *et al.* (2016)
Organosílica	1,2-bis(triethoxisilil)etano (BTESE) funcionalizado com APTES	2550 - 3230	31 - 42	Kamio *et al*. (2023)
Organosílica	1,2- bis(triethoxisilil)etano (BTESE)	188	38	Li *et al*. (2021)

A sílica também pode ser usada em conjunto com demais materiais, buscando melhoria de desempenho de separação ou das propriedades térmicas e mecânicas de polímeros. Essas melhorias serão discutidas no tópico 3.2.3.4. sobre membranas de matriz mista.

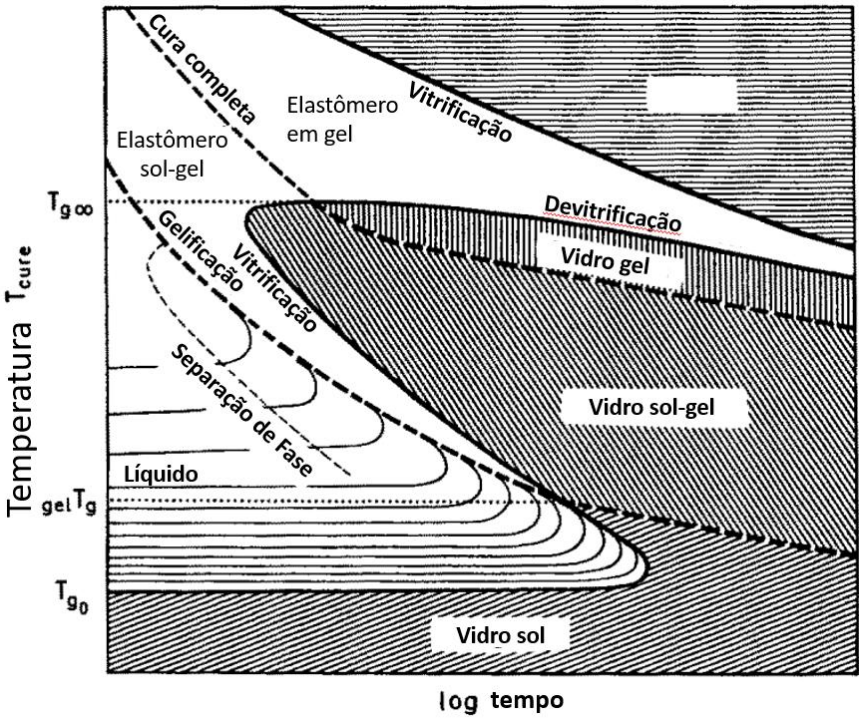
Devido à facilidade de controle de propriedades físico-químicas por meio da variação de suas condições, a síntese sol-gel é geralmente utilizada para obter uma sílica com alta área superficial específica (PIERRE, 2020). A forma mais comum de realizar essa síntese é por meio da utilização do tetraetoxissilano (TEOS) como precursor e o etanol como solvente, sendo que a reação pode ser dividida em duas etapas: hidrólise do TEOS (Equação 8) e condensação do composto intermediário obtido na hidrólise (Equação 9). A catálise dessa síntese com ácidos ou bases impacta nas velocidades das etapas e, consequentemente, nas propriedades finais da sílica (SINGH *et al*., 2014).

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightleftarrows Si(OR)_3OH + ROH \quad (8)$$

$$2Si(OR)_3OH \rightleftarrows [(OR)_3Si - O - Si(OR)_3] + H_2O \quad (9)$$

Com a construção das cadeias de sílica, há o aumento da massa molar dessas cadeias e, consequentemente, o aumento da temperatura de transição vítrea (Tg). Caso a temperatura da reação se iguale a essa temperatura, há a vitrificação e a reação se torna lenta, sendo que uma forma de minimizar esse efeito é a adição de solventes, como o etanol. O diagrama presente na Figura 29 ilustra o processo ao longo do tempo, sendo que o aumento de temperatura, além de acelerar as reações, é importante para a formação de vidros sol-gel ao invés de vidros sol e para a redução do tempo da solução na forma de vidro (ARONHIME; GILLHAM, 2005).

Figura 29: Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) de cura de polímero em uma síntese sol-gel. Adaptado de Aronhime e Gillham (2005).



3.3.4. Membranas de matriz mista (MMM)

Assim como discutido nos tópicos anteriores, a dispersão de partículas em uma matriz polimérica, formando as MMMs, contorna diversos obstáculos obtidos na operação tanto de membranas poliméricas quanto de inorgânicas. A Tabela 10 ilustra algumas propriedades que se beneficiam da formação das MMMs.

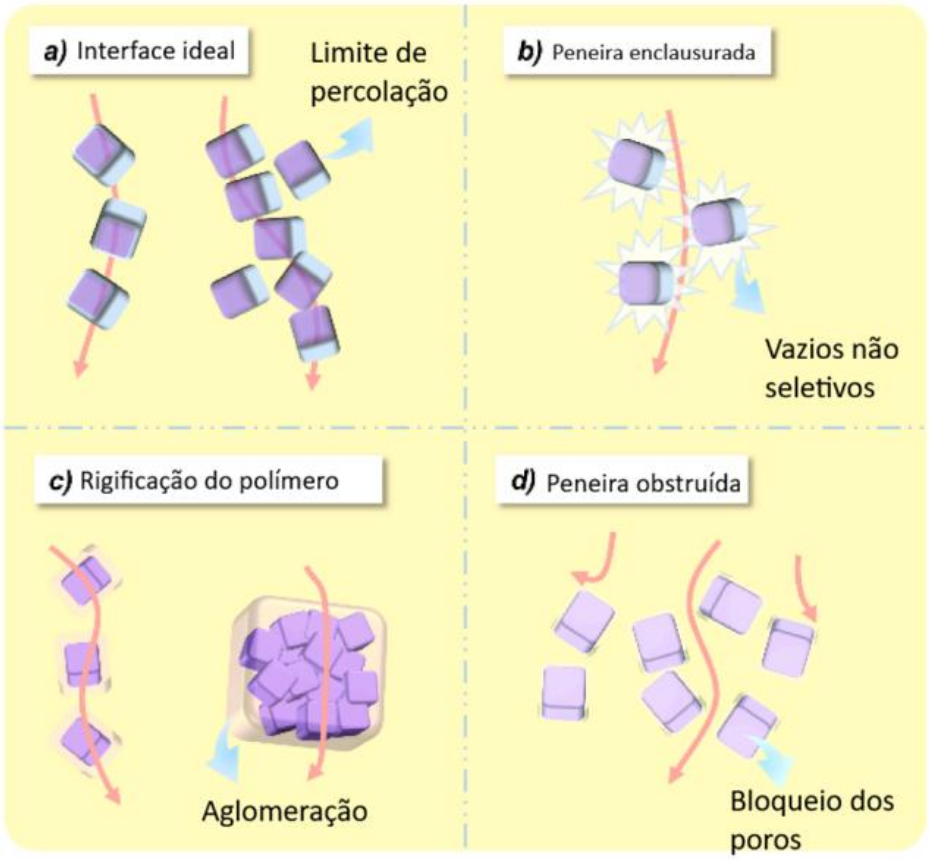
Tabela 10: Comparação de propriedades de membranas poliméricas, inorgânicas e de matriz mista. Adaptado de Kamble *et al*. (2021).

Propriedades	Membranas poliméricas	Membranas Inorgânicas	Membranas de matriz mista
Custo de fabricação	Baixo	Alta	Moderada
Estabilidade termoquímica	Moderada	Alta	Moderada
Processabilidade e facilidade de síntese	Fácil	Difícil	Fácil
Plastificação	Suscetível	Não suscetível	Suscetível
Dureza superficial	Baixa	Alta	Moderada
Resistência a Incrustação	Baixa	Moderada	Moderada
Limpeza após Incrustação	Difícil	Fácil	Fácil
Expansão	Ocorre frequentemente	Não ocorre	Não ocorre
Resistência à pressão	Moderado	Alta	Alta
Resistência mecânica	Bom	Ruim	Excelente
Desempenho em separação de gases	Abaixo da linha superior de Robeson	Acima da linha superior de Robeson	Acima da linha superior de Robeson

Como há a dispersão de um material em outro, a interface formada é fundamental para a compreensão não somente do transporte dos gases, mas das propriedades concedidas a partir dessa interface: durante a síntese das MMMs, a compatibilidade entre o polímero e o enchimento é frequentemente limitada, resultando na formação de defeitos interfaciais, como regiões enrijecidas ou vazios não seletivos (Figura 30). Tais regiões afetam o transporte de gases ao criar caminhos preferenciais ou bloqueios locais, impactando negativamente o desempenho esperado. A presença de regiões enrijecidas tende a reduzir a permeabilidade ao dificultar a mobilidade das cadeias poliméricas próximas ao enchimento. Por outro lado, os vazios não

seletivos aumentam a permeabilidade, mas comprometem a seletividade ao permitir o fluxo indiscriminado de gases (GHASEMI *et al.*, 2025).

Figura 30: Diferentes morfologias da interface formada em MMMs. Adaptado de Zhao *et al*. (2025).

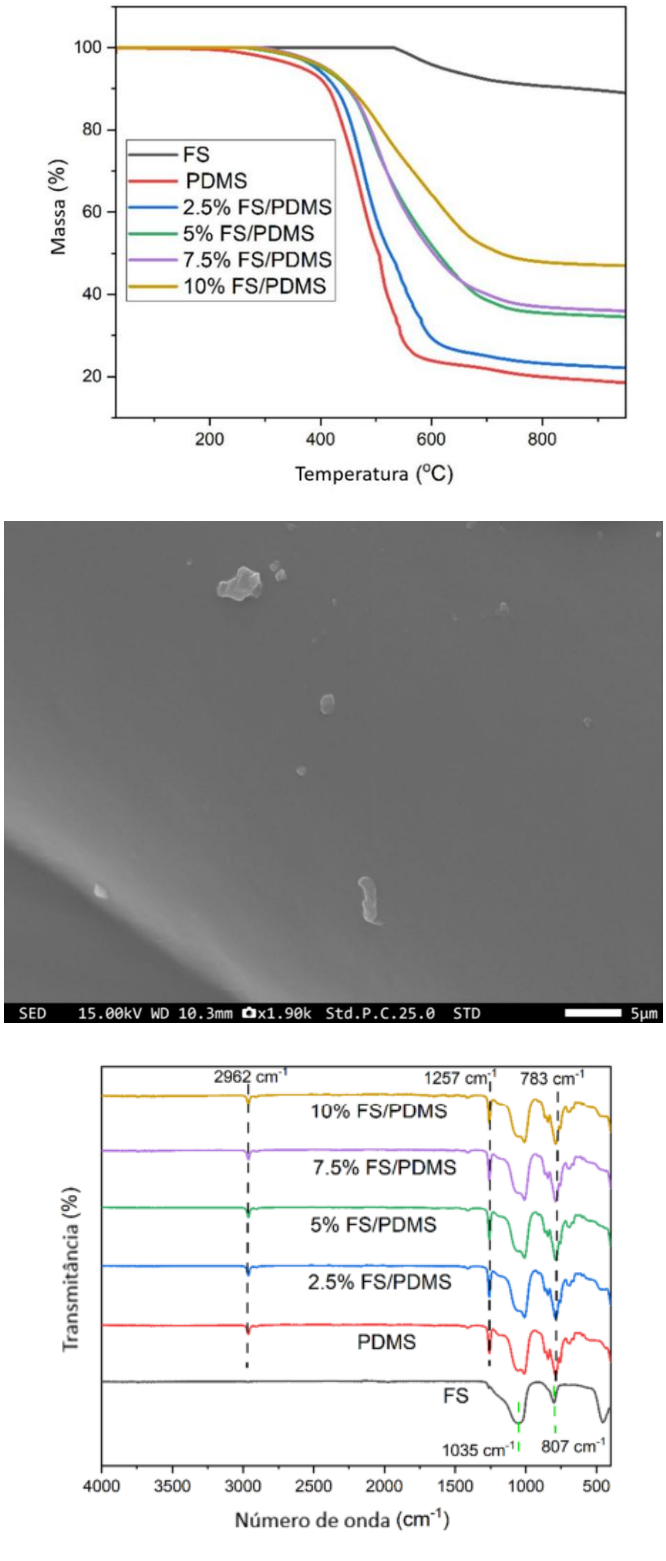


Nesse sentido, parâmetros como a espessura da região interfacial e o volume ocupado por essa região influenciam significativamente o desempenho das MMMs. Ghasemi *et al*. (2025) observaram, por meio de simulações de transporte gasoso através dessas membranas, que maiores frações de defeito podem tanto aumentar quanto reduzir a seletividade, dependendo da natureza (enrijecida ou porosa) da interface. As simulações também indicam que a conectividade entre regiões de defeito, modulada pela forma e arranjo dos enchimentos, é um fator determinante na eficiência de separação dos gases, particularmente na separação de CO_2/N_2.

Algumas caracterizações comuns em membranas de matriz mista são: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Chowdhury *et al*. (2025), assim como observado na Figura 31, utilizaram essas técnicas para caracterizar membranas de PDMS com dispersão de sílica pirogênica (FS), que consiste

em aglomerados fundidos de partículas de sílica. Essas caracterizações revelaram melhoras nas propriedades térmicas das membranas de matriz mista quando comparadas ao polímero, além de avaliarem a dispersão da carga ao longo da matriz polimérica (CHOWDHURY *et al*., 2025).

Figura 31: TGA, MEV e FTIR, respectivamente, de membrana de PDMS com dispersão de sílica pirogênica (FS). Elaborado com base em Chowdhury *et al*. (2025).



A SF tratada com PDMS não apresenta a banda larga de estiramento -OH típica de sílica pura – 3200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}. Para o autor, essa ausência de hidroxilas confirma que as superficiais foram consumidas no tratamento, reduzindo a hidrofobicidade e, principalmente, diminuindo a tendência de aglomeração devido à menor interação SiO_2–SiO_2. Além disso, após incorporar a sílica tratada no PDMS, o espectro FTIR das MMMs fica semelhante com o do polímero puro, sem mudanças relevantes. A explicação dada é que o PDMS e a sílica têm assinaturas químicas muito semelhantes (PDMS), então os sinais se sobrepõem e não aparecem novas bandas marcantes atribuíveis à carga (CHOWDHURY *et al*., 2025).

Para as imagens obtidas por MEV, tanto a superfície quanto a seção transversal são descritas como uniformes e sem defeitos visíveis, indicando dispersão homogênea da SF na matriz. Os autores interpretam isso como evidência de que o tratamento com PDMS reduziu interações sílica-sílica e aumentou interações polímero-sílica, favorecendo compatibilidade e evitando vazios interfaciais (CHOWDHURY *et al*., 2025).

A dispersão de sílica mesoporosa, tanto em termos de desempenho de separação quanto em propriedades mecânicas, em PDMS também foi estudada por Yoshihara *et al.* (2025). O trabalho comparou o efeito da adição de sílica com baixa porosidade – sílica Stöber (SP) – com a adição de sílica mesoporosa (MP) com poros ordenados e área superficial específica consideravelmente maior que a sílica SP. Em termos mecânicos, a adição de 8 vol% de SP mantém a tensão máxima, mas reduz fortemente a deformação na ruptura (142% para 26%), ao passo que 8 vol% de MP aumenta a resistência (0,64 para 0,93 MPa) preservando boa flexibilidade (142% para 101%). No transporte de gases (Tabela 11), sílicas SP tendem a atuar como barreira ao transporte dos gases, enquanto sílicas MP elevam a permeação via mesoporos – diâmetro de poro próximo de 2,2 nm –, que apresenta os mecanismos de transporte discutidos na seção 3.3.3.1 (YOSHIHARA *et al*., 2025). Como este trabalho também envolve a dispersão de sílica mesoporosa em PDMS, esses valores e esses mecanismos se apresentam como referências para comparação de desempenho na separação gasosa.

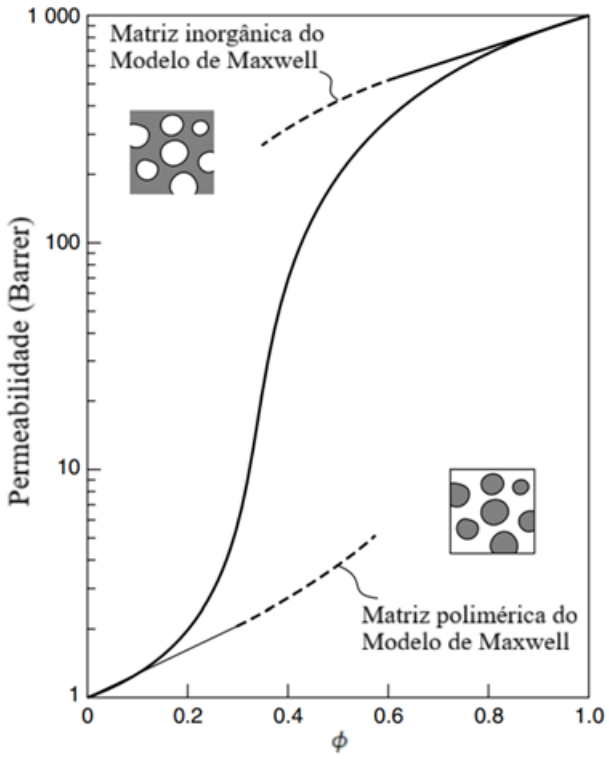
Tabela 11: Efeito da incorporação de sílica Stöber (SP) e sílica mesoporosa (MP) em membranas de PDMS. Elaborado com base em Yoshihara *et al.* (2025).

Membrana	**Espessura (mm)**	**P_{CO2} (Barrer)**	**Seletividade**
PDMS	1,23	3813	10,7
SP/PDMS	0,445	2537	10,4
MP/PDMS	0,458	3664	10,3

Para analisar o desempenho de MMMs, é comum a utilização de modelos de dispersão. O modelo de Maxwell (Equação 10 e Figura 32) é, historicamente, um dos pontos de partida mais usados para estimar propriedades efetivas desse tipo de membrana em baixa fração volumétrica e sem interação entre partículas. Nesse modelo, cada inclusão perturba a matriz como se estivesse isolada, e a resposta global resulta da superposição dessas perturbações. Essa hipótese é mais aplicável quando a influência de uma partícula não sobrepõe à de outras, ou seja, para matrizes com fração volumétrica (ϕ) menor ou igual a 20%, e quando a morfologia é ideal, ou seja, sem defeitos interfaciais. Por isso, esse modelo costuma ser interpretado como um limite superior de idealidade morfológica: se os dados experimentais se afastam muito, frequentemente não é falha do ajuste, mas evidência de fenômenos interfaciais e/ou microestruturais não contemplados pelo modelo (RYBAK; RYBAK; SYSEL, 2018).

$$P_{MMM} = P_c \left[\frac{P_f + 2P_c - 2\phi\left(P_c - P_f\right)}{P_f + 2P_c + \phi\left(P_c - P_f\right)} \right] \tag{10}$$

Figura 32: Modelo de Maxwell. Adaptado de Baker (2023).



Na forma aplicada a MMMs para permeabilidade, Maxwell clássico fornece uma expressão explícita para a permeabilidade efetiva P_{MMM} em função da permeabilidade da matriz polimérica P_c, da fase dispersa P_f e de ϕ. A estrutura da equação 10 reflete um balanço entre o transporte quando a fase dispersa é mais permeável que a matriz e o bloqueio quando a fase dispersa é menos permeável (RYBAK; RYBAK; SYSEL, 2018). Em dispersões de sílica em PDMS, a sílica é frequentemente tratada como relativamente menos permeável que o PDMS e, assim, o modelo tenderia a prever redução de permeabilidade com o aumento de ϕ. Entretanto, trabalhos clássicos com sílica modificada em PDMS observaram um aumento de permeabilidade, interpretando o resultado como efeito interfacial — exatamente o tipo de desvio que o Maxwell clássico não captura (NISOLA *et al*., 2011).

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a revisão do estado-da-arte no tratamento de GN a partir de MMMs, é notável que a competição dessa tecnologia com outras, como absorção e adsorção, se acirrou recentemente com o desenvolvimento de rotas mais acessíveis dos materiais estudados. São processos já aplicáveis e aplicados hoje na indústria do gás natural do Brasil, composta majoritariamente pela Petrobras.

Apesar dos benefícios trazidos pelas MMMs ao tratamento de GN, alguns desafios ainda devem ser enfrentados na fabricação desses materiais e na operação dessas membranas, sendo que um deles é a acessibilidade das rotas de fabricação. Visando isso, este trabalho buscou a construção de uma rota acessível e aplicável industrialmente, de MMMs para a separação CO_2/N_2, com a dispersão de sílica em PDMS, polímero e carga com adequadas processabilidades e acessibilidades.

Dentro do grupo de pesquisa do DTEM (Desenvolvimento e Tecnologia em Membranas), esse trabalho representa o primeiro estágio de uma aplicação real de um módulo de membrana utilizado para o tratamento de gás natural e biogás. Desse modo, ele serve como uma base para as próximas etapas a serem desenvolvidas, como a produção de membranas de fibra oca e a validação de modelagens de transporte gasoso nas membranas desenvolvidas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

O PDMS utilizado neste trabalho foi produzido a partir do *SYLGARD 184 Elastomer Kit*, da *Dow Chemical Corporation*. O produto é composto pelo elastômero e um agente reticulante, responsável por criar ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero. De acordo com o fornecedor, esse agente é composto por siloxanos e silicones; dimetilsiloxano; dimetilvinil terminado com grupos siloxano; sílica dimetilvinilada e trimetilada (DOW, 2024).

A sílica comercial (SC) utilizada para produzir algumas membranas é a da *Sigma Aldrich*, sendo que as principais informações estão presentes na Tabela 12.

Tabela 12: Informações sobre a sílica comercial utilizada para produzir algumas MMM. Elaborado com base em Sigma-Aldrich (2023).

Nome do produto	Sílica, nanopowder (spherical, porous), 5-20 nm particle size (TEM), 99.5% trace metals basis
Número do produto	637246
Número do lote	MKCV4617
Tipo	Nanopó (esférica, porosa)
Área Superficial Específica	590-690 m^2/g
Tamanho de partícula	5-20 nm
Massa molar	60,08 g/mol

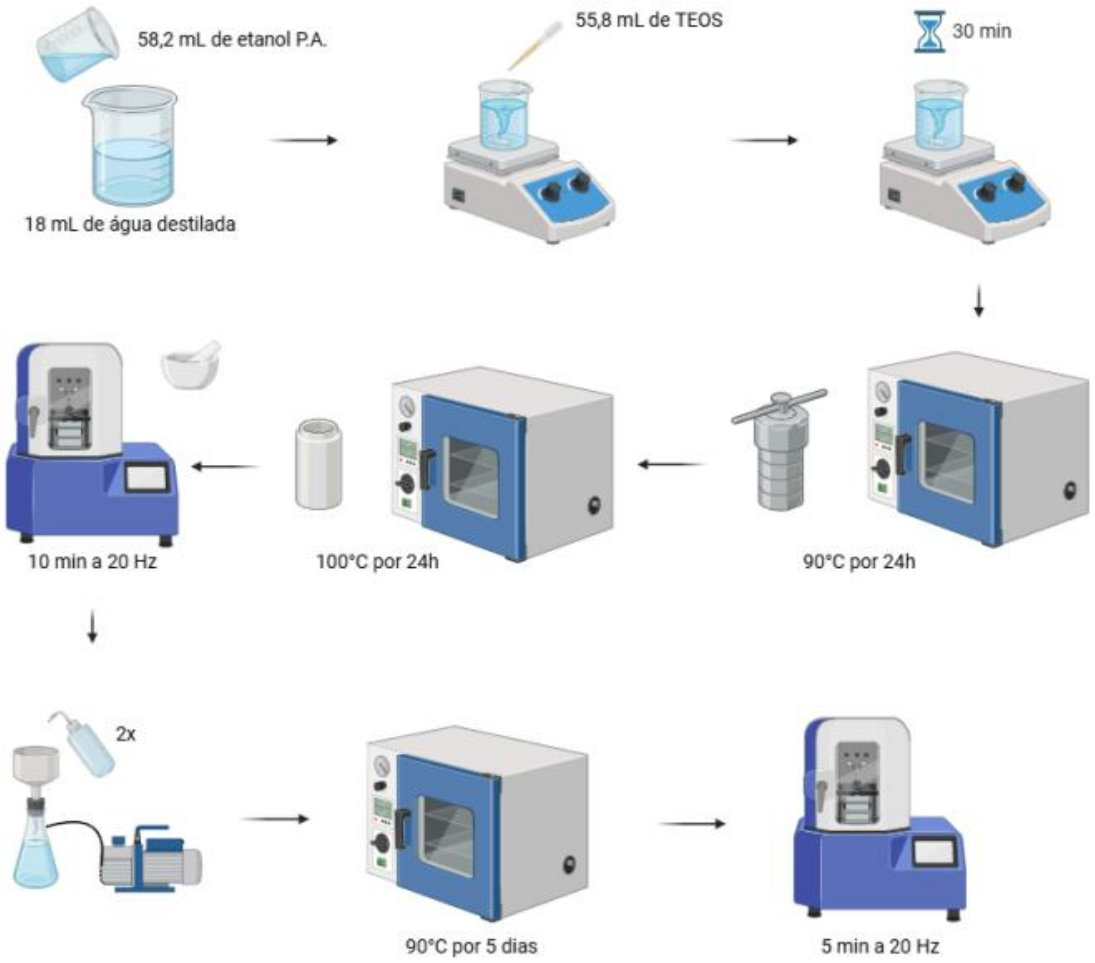
Para a produção da sílica sol-gel, o TEOS utilizado foi da *Sigma-Aldrich*, o etanol usado foi o Álcool Etílico Absoluto 99,5% PA ACS, da Dinâmica Química Contemporânea LTDA e a água foi obtida a partir de um deionizador do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparo da sílica

A sílica denominada neste trabalho como LI05 foi sintetizada pelo método sol-gel seguindo a metodologia descrita por Mota *et al*. (2019). Primeiramente, foram adicionados, sob agitação, em um béquer, 55,8 mL de TEOS, 18 mL de água destilada e 58,2 mL de etanol P.A. A solução foi agitada por 30 minutos e incubada, em autoclave, a 90 °C por 24 h e, depois, a autoclave foi aberta e a solução permaneceu a 100 ºC por mais 24h com o intuito de retirar o solvente e formar o vidro sol-gel. Após ser cominuída no mesmo moinho, a 20 Hz por 10 minutos, a sílica foi lavada com álcool para retirar os reagentes e a sílica foi transferida para a estufa a 90ºC por 5 dias com o intuito de retirar o etanol. Por fim, a sílica foi moída novamente a 20 Hz por 5 minutos. A Figura 33 ilustra o processo de síntese utilizado para as sílicas LI05.

Figura 33: Método sol-gel utilizado para sintetizar as sílicas LI05.



Antes de preparar as membranas, foi necessário secar as sílicas armazenadas e ativar os poros. Para isso, ao incorporar nas MMM, elas foram previamente secas por 12 horas em uma estufa de convecção forçada a 80°C. Após a secagem, as cargas foram moídas e caracterizadas com difração a *laser* para avaliar o tamanho de partícula. Por fim, voltaram à estufa a 150°C por 2 horas e incorporadas no polímero.

4.2.2. Preparo das membranas

As MMMs foram produzidas em 3 teores diferentes, em massa, de sílica para cada tipo: 1%, 10% e 15% para a SC e 5%, 10% e 15% para a LI05. A escolha da concentração de 5% para a LI05 se justificou pelo desempenho muito semelhante ao PDMS da MMM de SC a 1%, o que desencorajou a escolha dessa concentração para a LI05, trocando por 5%. Um resumo das membranas produzidas está listado na Tabela 13.

Tabela 13: Membranas produzidas neste trabalho.

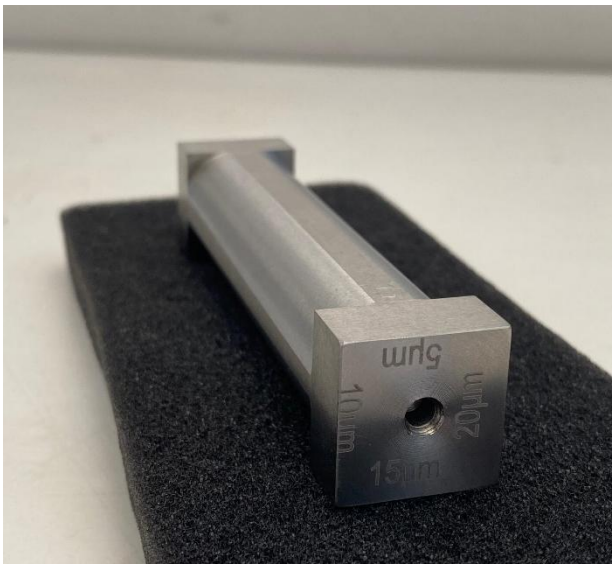
Polímero	Carga	Teor de Sílica
PDMS	-	-
PDMS	SC	1%
PDMS	SC	10%
PDMS	SC	15%
PDMS	LI05	5%
PDMS	LI05	10%
PDMS	LI05	15%

Para preparar as membranas planas de PDMS, foi utilizado um molde de teflon com 8 cavidades de 2 cm de diâmetro, sendo que a profundidade dessas cavidades é de, aproximadamente, 1 mm. Com base em testes prévios, a massa de 5g de elastômero é adequada para a utilização do molde e obtenção de membranas com a espessura desejada.

Inicialmente, em um béquer de plástico, a carga foi dispersa em 5 g do polímero e a mistura foi agitada manualmente, utilizando um bastão de plástico, por 10 minutos. Em seguida, 0,5 g do reticulante do Kit foi despejado na mistura e uma nova agitação manual foi realizada por 10 minutos sendo que, após a agitação, a mistura descansou por mais 10 minutos com a intenção de eliminar bolhas. Após o repouso, a mistura foi transferida para o molde – e o excesso retirado por uma faca de espalhamento (Figura 34) – para produzir uma batelada de 8 membranas de 2 cm de diâmetro e, por fim, o molde foi transferido para uma estufa de

convecção forçada aquecida a 80°C por uma hora e 30 minutos, sendo esse tempo de reticulação baseado em testes prévios. Após a reticulação, a membrana foi resfriada até a temperatura ambiente e armazenada em um dessecador.

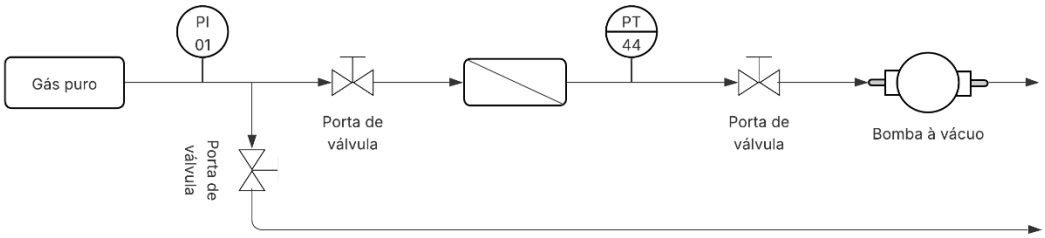
Figura 34: Faca de espalhamento usada para retirar o excesso do molde, além de controlar a espessura.



4.2.3. *Time-lag*

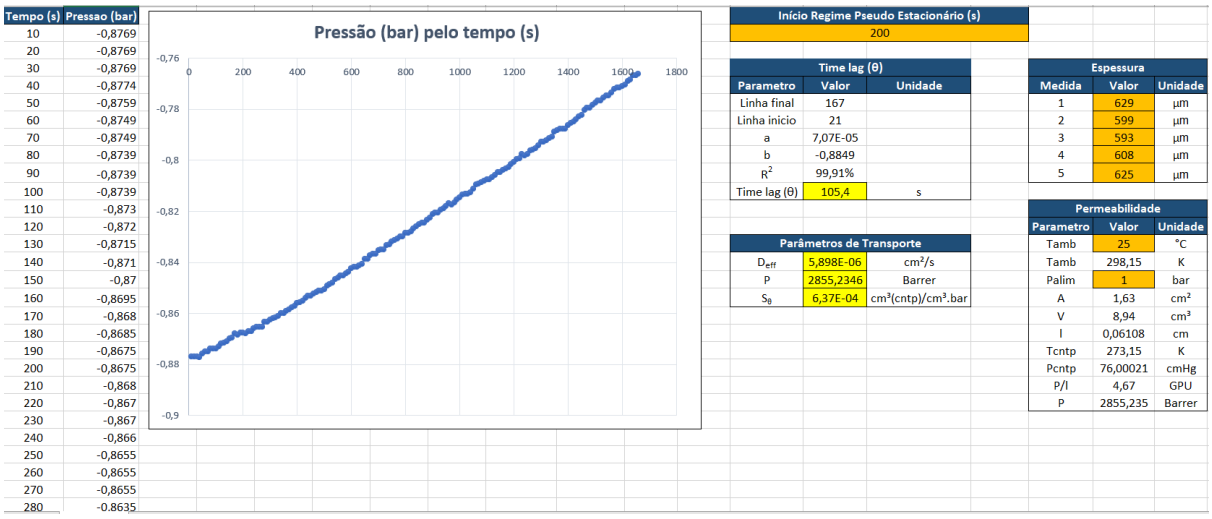
Os ensaios de *Time-lag* foram realizados em triplicata no sistema desenvolvido por Paraense (2017), detalhado na Figura 35. Inicialmente, a linha após a membrana (permeado) é submetida a vácuo com o uso de bomba de vácuo por 30 minutos, com o intuito de retirar os gases da estrutura do material. Depois, foi realizada purga na linha de alimentação por 1 minuto com o intuito de eliminar o ar e, após a purga, a pressão de alimentação foi ajustada para a pressão desejada. Em seguida, a válvula do permeado (ainda sob vácuo) foi fechada. A coleta dos dados de pressão no permeado foi iniciada e, após 30 segundos, a válvula de alimentação foi aberta, sendo que o ensaio foi encerrado após uma hora. Esses tempos foram estipulados em ensaios prévios de forma que representam quantidade suficiente de dados para que o estado pseudo-estacionário seja atingido, possibilitando o cálculo do *Time-lag*, do coeficiente de difusão efetiva e da permeabilidade. Os dados de pressão do transdutor foram registrados com o auxílio do software Log Chart II.

Figura 35: Esquema do sistema de permeação de gases.



Os dados obtidos foram tratados no *Microsoft Excel*, assim como exemplificado na Figura 36. Conforme discutido no tópico 3.2.3.1., o método *time-lag* permite o cálculo da permeabilidade e dos coeficientes de sorção e de difusão no mesmo ensaio de permeação. Os valores de pressão no permeado foram coletados a cada 10 segundos até atingir de 150 a 200 aquisições e, assim, a permeabilidade foi calculada pela Equação 6, D sendo calculado pela equação 5 e S é calculado pela razão P/D.

Figura 36: Painel de controle do sistema de permeação feito no *Excel*.



Tempo (s)	Pressao (bar)
10	-0,8769
20	-0,8769
30	-0,8769
40	-0,8774
50	-0,8759
60	-0,8749
70	-0,8749
80	-0,8739
90	-0,8739
100	-0,8739
110	-0,873
120	-0,872
130	-0,8715
140	-0,871
150	-0,87
160	-0,8695
170	-0,868
180	-0,8685
190	-0,8675
200	-0,8675
210	-0,868
220	-0,867
230	-0,867
240	-0,866
250	-0,8655
260	-0,8655
270	-0,8655
280	-0,8635

Início Regime Pseudo Estacionário (s)
200

Time lag (θ)		
Parametro	Valor	Unidade
Linha final	167	
Linha inicio	21	
a	7,07E-05	
b	-0,8849	
R^2	99,91%	
Time lag (θ)	105,4	s

Parâmetros de Transporte		
D_{eff}	5,898E-06	cm^2/s
P	2855,2346	Barrer
S_θ	6,37E-04	$cm^3(cntp)/cm^3.bar$

Espessura		
Medida	Valor	Unidade
1	629	µm
2	599	µm
3	593	µm
4	608	µm
5	625	µm

Permeabilidade		
Parametro	Valor	Unidade
Tamb	25	°C
Tamb	298,15	K
Palim	1	bar
A	1,63	cm^2
V	8,94	cm^3
l	0,06108	cm
Tcntp	273,15	K
Pcntp	76,00021	cmHg
P/l	4,67	GPU
P	2855,235	Barrer

A temperatura ambiente foi medida usando um termômetro ao lado do sistema de permeação e calibração do sistema, com valores previamente estabelecidos de V_S, por exemplo, foi realizada de acordo com Paraense (2017).

O cálculo do *time-lag* foi realizado somente para o CO_2, visto que, com a baixa permeabilidade do N_2, a variabilidade do sistema estava na mesma ordem de grandeza das variações causadas pelo transporte em si. Assim, os erros expressivos nos cálculos dos parâmetros de transporte tornaram o teste inviável para esse gás. A variação de pressão (1 e 2 Bar) em uma mesma membrana foi realizada para a membrana de LI05 a 10% para validar o método *time-lag* e a permeabilidade calculada pelo método descrito.

4.2.4. Caracterização das membranas

Após produzidas e armazenadas, as membranas foram caracterizadas por meio de técnicas de TGA/DSC de forma simultânea, FTIR e MEV. Para os ensaios simultâneos de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, foi utilizado o equipamento STA 6000, da *PerkinElmer*, com as seguintes condições de operação: razão de aquecimento de 20 °C.min^{-1}, iniciando à temperatura ambiente até a temperatura de 800°C, utilizando nitrogênio proveniente de cilindro com pureza de 99,0% como gás de arraste e com vazão de 20 mL.min^{-1}; porta amostra de alumina e com uma massa em torno de 5,0 mg. Para a técnica de FTIR, foi utilizado o equipamento do modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher SCIENTIFIC, no modo ATR, com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} (cristal de germânio), dentro da faixa de 4000 a 400 cm^{-1}. As micrografias de MEV para análise da morfologia das membranas foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI – Quanta 200, disponível no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2.5. Modelo de Dispersão

Para analisar os resultados experimentais, foi aplicado o modelo de Maxwell (equação 10), discutido na seção 3.2.3.4., sendo que, para aplicar esse modelo, foi necessário utilizar a densidade das sílicas e do polímero. A Tabela 14 apresenta os valores assumidos para calcular os parâmetros do modelo.

Tabela 14: Valores dos parâmetros necessários para o modelo de Maxwell.

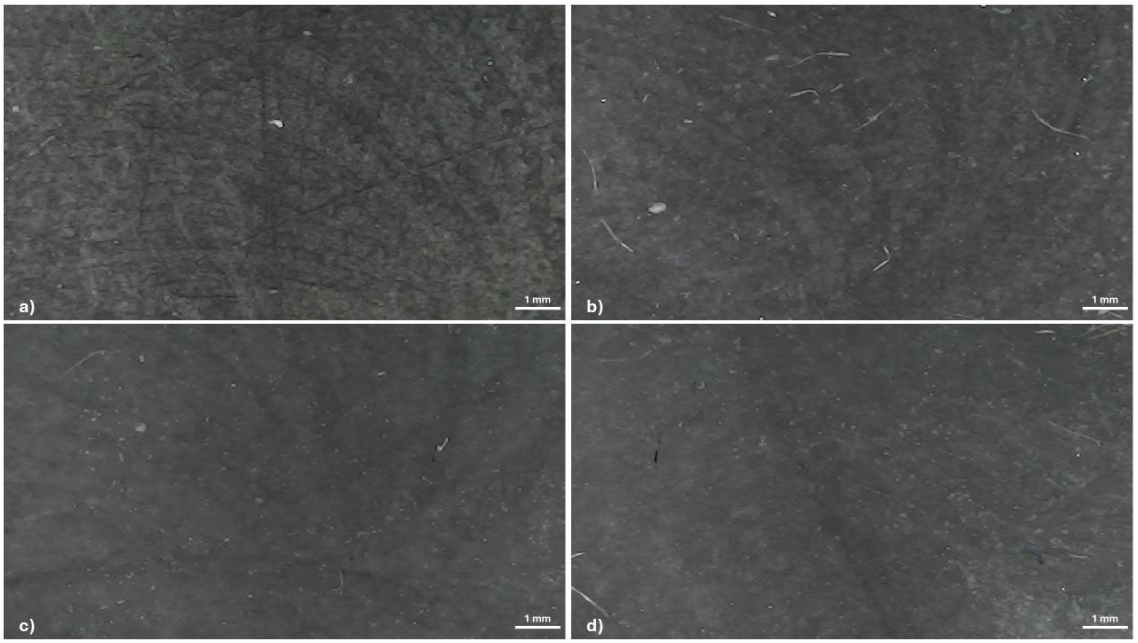
Parâmetro	Símbolo	Valor	Referência
Densidade do PDMS	ρ_m	1,03 g/cm^3	Dow (2024)
Densidade da SC	ρ_{SC}	2,2 g/cm^3	Sigma-Aldrich (2023)
Densidade da LI05	ρ_{LI05}	1,7 g/cm^3	Brock (2007)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de produção das MMMs, foi observada alta viscosidade do PDMS, o que pode limitar a dispersão da carga. Geralmente, é utilizado solvente – THF, por exemplo – para realizar essa dispersão (KIM *et al*., 2009), mas, como o intuito é aplicar um processo reprodutível, acessível e com menor impacto ambiental, solventes não foram utilizados. Durante o processo, entretanto, não foram observados aglomerados visíveis a olho nu.

As imagens de microscopia óptica estão dispostas na Figura 37. A princípio, não foram observados aglomerados de sílica, indicados por um brilho branco característico, sendo que partículas maiores podem representar poeira ou alguma sujidade. Dessa forma, essas imagens indicam que o MEV pode avaliar a sílica na matriz em uma escala micrométrica, visto que as micrografias digitais estão em escala milimétrica.

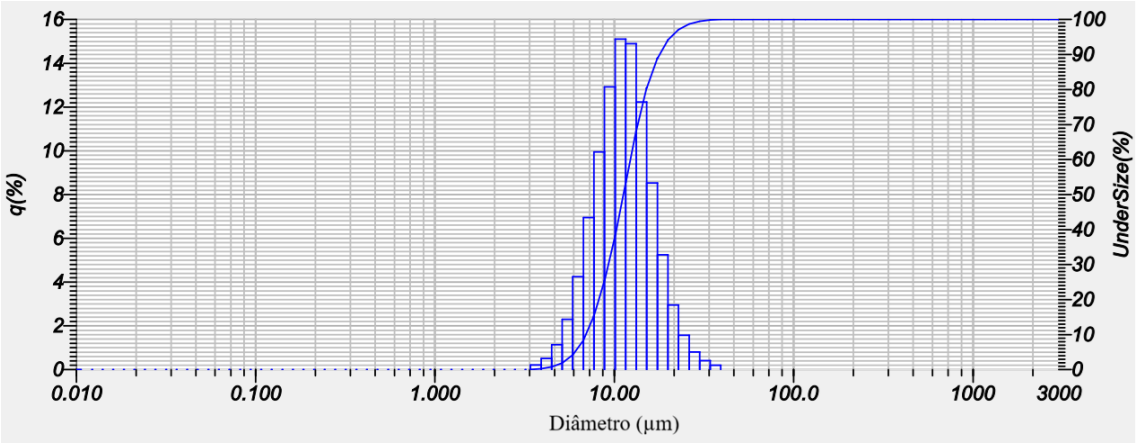
Figura 37: Micrografias digitais das superfícies das membranas de (a) PDMS, (b) LI05 (5%), (c) LI05 (10%) e LI05 (15%).



5.1. DIFRAÇÃO A LASER

A Figura 38 apresenta a distribuição de tamanho de partícula da LI05 obtida a partir da difração a laser, sendo que o diâmetro obtido foi de 12 ± 4 µm. Como a análise foi realizada sem ultrassom de forma prévia ou simultânea, esse tamanho pode ser relativo aos aglomerados de sílica. A utilização de etanol como solvente para a análise pode driblar essa aglomeração, mas, como o equipamento utilizado não suportava esse solvente, foi utilizada água, o que pode explicar, também, eventuais aglomerados. Apesar disso, o diâmetro de partícula obtido está coerente com a faixa observada na literatura – 1 a 14 µm, aproximadamente (ANTOVSKA; CVETKOVSKA; GORAČINOVA, 2006).

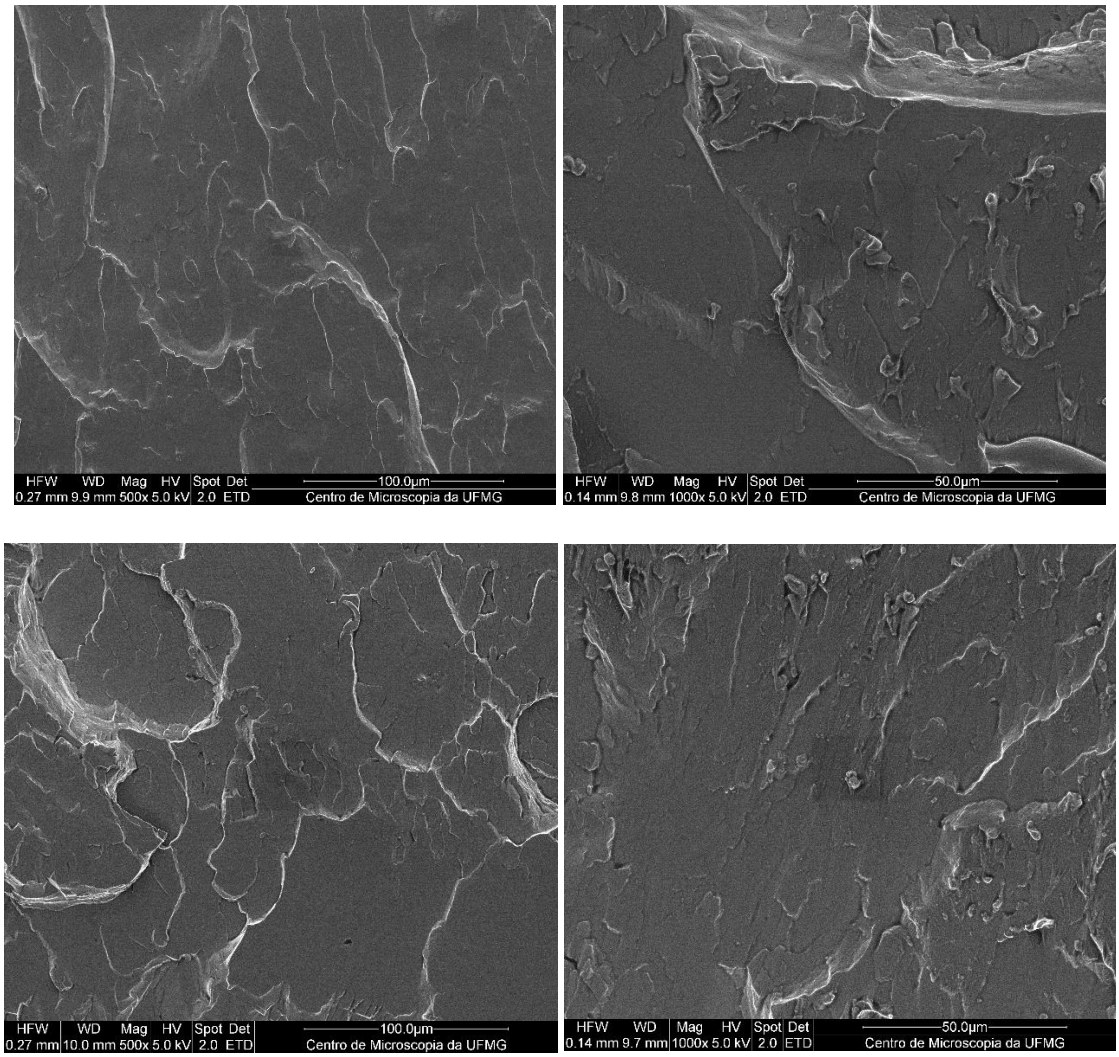
Figura 38: Resultados da Difração a Laser.



5.2. MEV

Em uma baixa ampliação, a Figura 39 revela uma característica do PDMS ao realizar o corte transversal para coletar as imagens: a baixa Tg. Para realizar esse corte, a amostra foi resfriada para temperaturas abaixo dessa temperatura (-120 ºC), mas, mesmo a essa temperatura, o corte realizado alterou a morfologia do material, proavelmente devido à dificuldade de manter o material no estado vítreo, assim como observado pelas lamelas nas imagens que podem prejudicar a visualização de imagens com maior ampliação. Além disso, foi possível observar, nas imagens, a superfície macia característica do PDMS, com vales e morros, assim como observado no trabalho de Chowdhury *et al*. (2025).

Figura 39: Micrografias das secções transversais das MMM.



Na Figura 40, fica claro o impacto da morfologia e desses defeitos de preparo na análise da dispersão em imagens produzida por micrografias e, ainda assim, não foram observados, para a sílica, aglomerados grosseiros típicos de má dispersão em escala micrométrica. Assim como observado na Figura 41 com as micrografias em escala nanométrica, a sílica apresenta um brilho esbranquiçado, o que não ocorre nos aparentes aglomerados da Figura 40, que podem ser melhor identificados como defeitos na matriz polimérica obtidos durante o corte no preparo da amostra. Como o objetivo das imagens foi observar a interface e o tamanho das partículas nas MMM e as ranhuras não possibilitaram a visualização da dispersão da carga, houve somente a Figura 40 nessa escala.

Figura 40: Micrografia ilustrando a dispersão de sílica na MMM de SC a 15%.

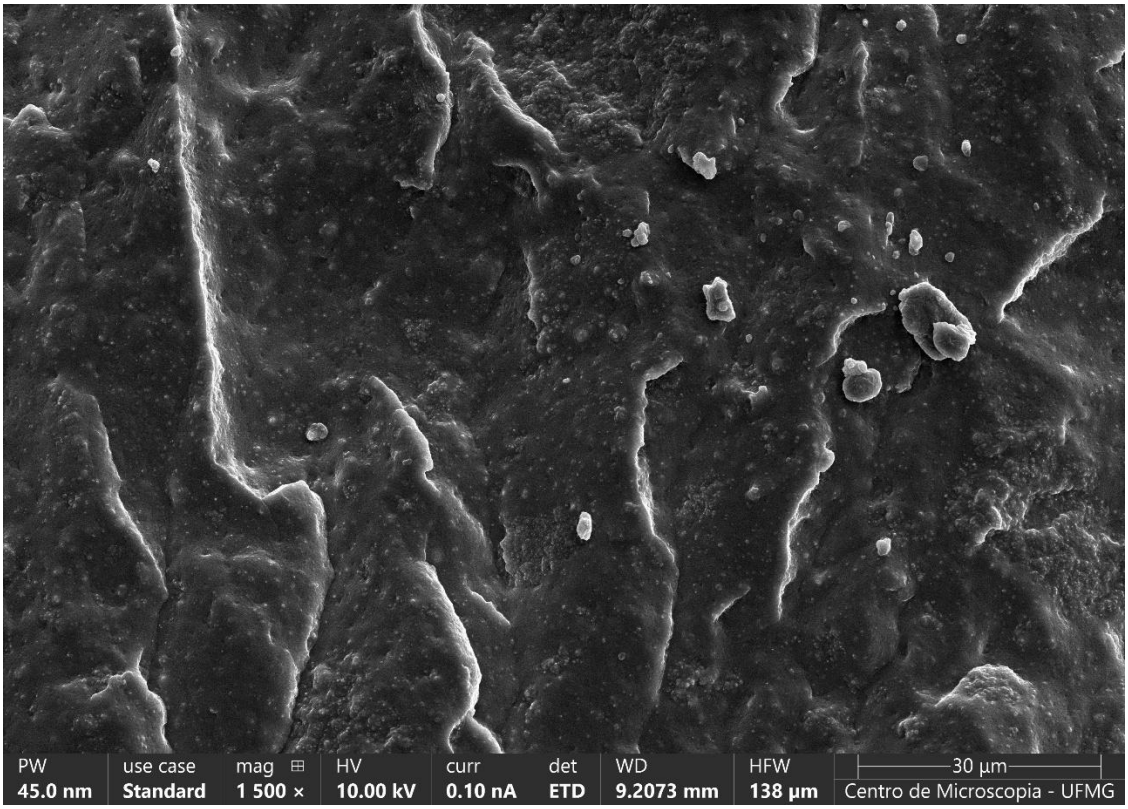
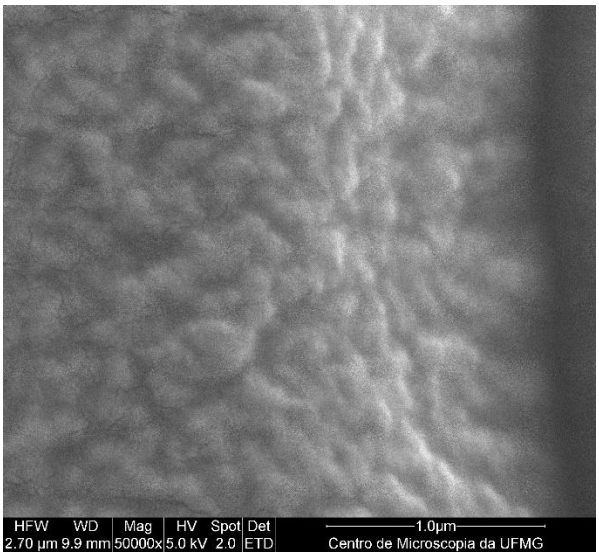
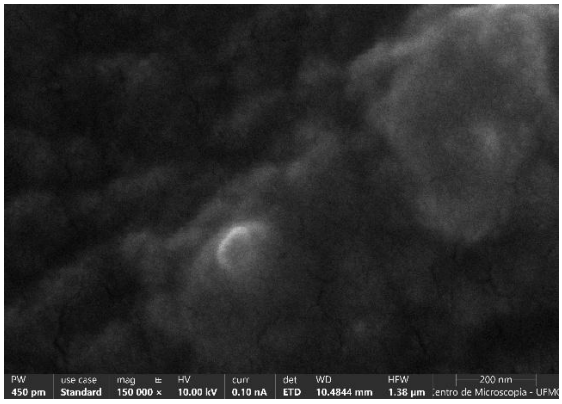


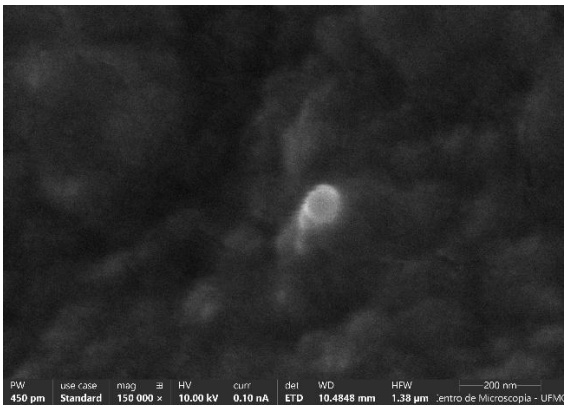
Figura 41: Micrografias em maior ampliação das partículas de sílica dispersas nas MMMs de SC (a, b, c) e LI05 (d, e, f).

a) SC (1%)

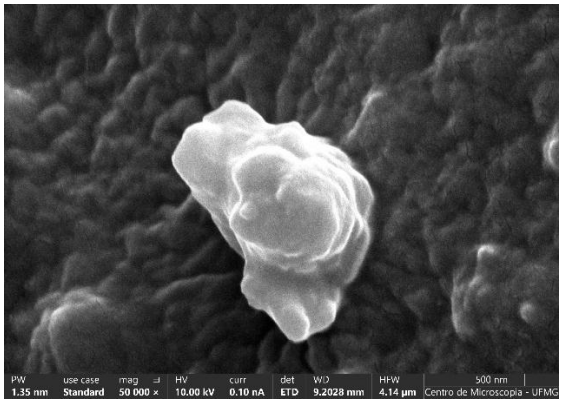


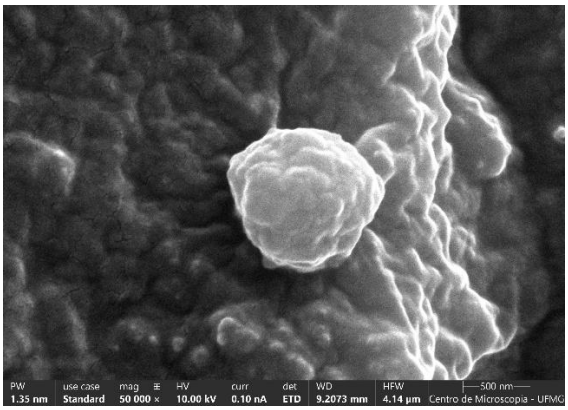
b) SC (10%)



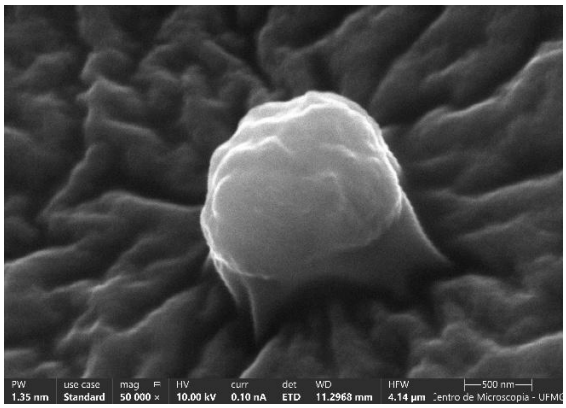


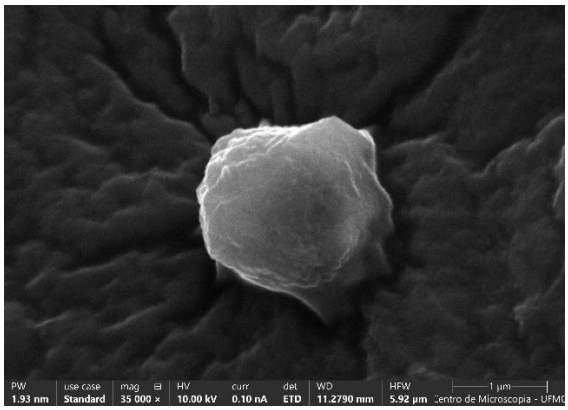
c) SC (15%)



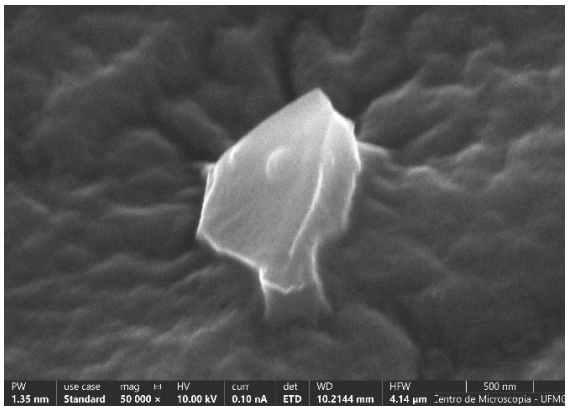


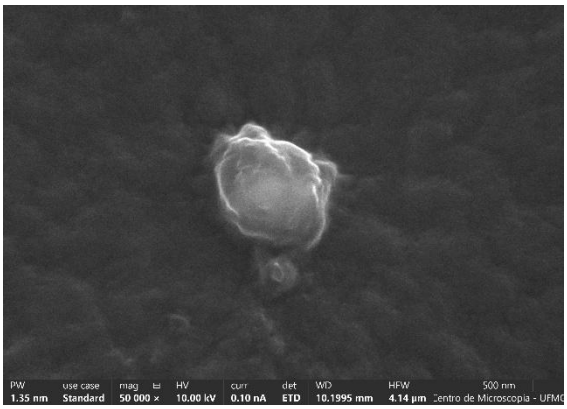
d) LI05 (5%)

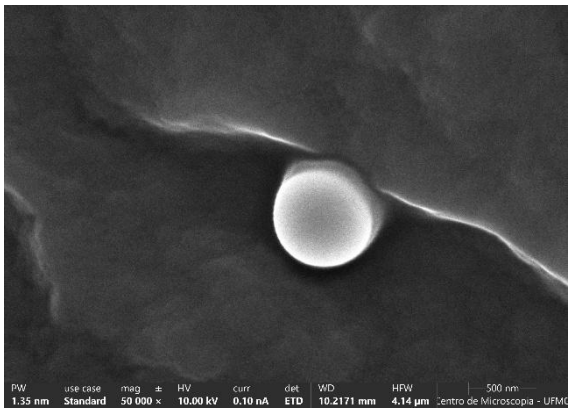




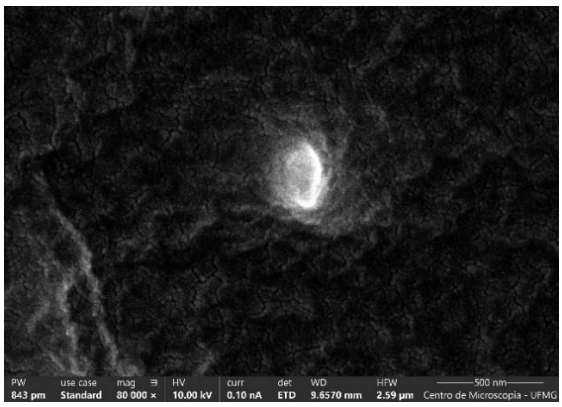
e) LI05 (10%)

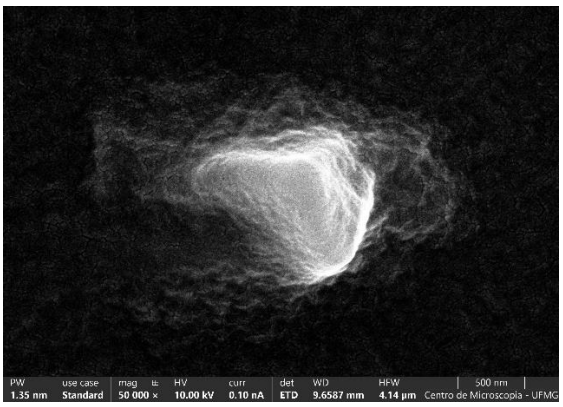






f) LI05 (15%)





É importante destacar que o recobrimento de ouro utilizado para as imagens da membrana de 1% de SC foi bastante superior (15 nm) em comparação às demais (5 nm) e, assim, não foi possível observar a sílica para essa concentração. Além disso, mesmo com a superfície macia do PDMS, em imagens com maior ampliação foi possível

observar certa rugosidade do polímero. Ao realizar a análise, essas marcas no polímero foram se intesificando com o tempo, o que indica para uma possível alteração da morfologia do PDMS devido à alta intensidade de emissão de energia para essas resoluções em uma área pequena.

Em relação ao tamanho de partícula, as imagens de MEV – Tabela 15 – apresentaram divergência em relação ao observado na difração a laser. Isso pode indicar que houve aglomeração nesta análise, o que não ficou aparente naquela.

Tabela 15: Distribuição dos tamanhos de partícula da sílica observada nas imagens de MEV.

SC		**LI05**	
Teor de Sílica	**Diâmetro (µm)**	**Teor de Sílica**	**Diâmetro (µm)**
1%	ND*	**5%**	1,3 ± 0,1
10%	0,06 ± 0,01	**10%**	3,4 ± 0,3
15%	1,6 ± 0,3	**15%**	0,7 ± 0,1
Geral	0,8 ± 0,7	**Geral**	2 ± 1

*Não determinado

5.3. TGA e DSC

As Figuras 42 e 43 apresentam os resultados das análises termogravimétricas para as membranas de SC e de LI05, respectivamente. Assim como discutido na seção 3.2.3.2.1, a degradação de massa das espécies geralmente ocorre na faixa de 400 ºC a 500 ºC devido à despolimerização do PDMS, que forma siloxanos oligoméricos cíclicos, geralmente voláteis. Já para as membranas observadas, os perfis de DTGA revelam que a temperatura de máxima perda de massa ocorreu em uma faixa um pouco acima a 500 ºC, o que pode ser explicado pela reticulação do polímero, que eleva a temperatura dessa despolimerização.

Figura 42: TGA e DTGA do PDMS, da SC e das MMM com SC.

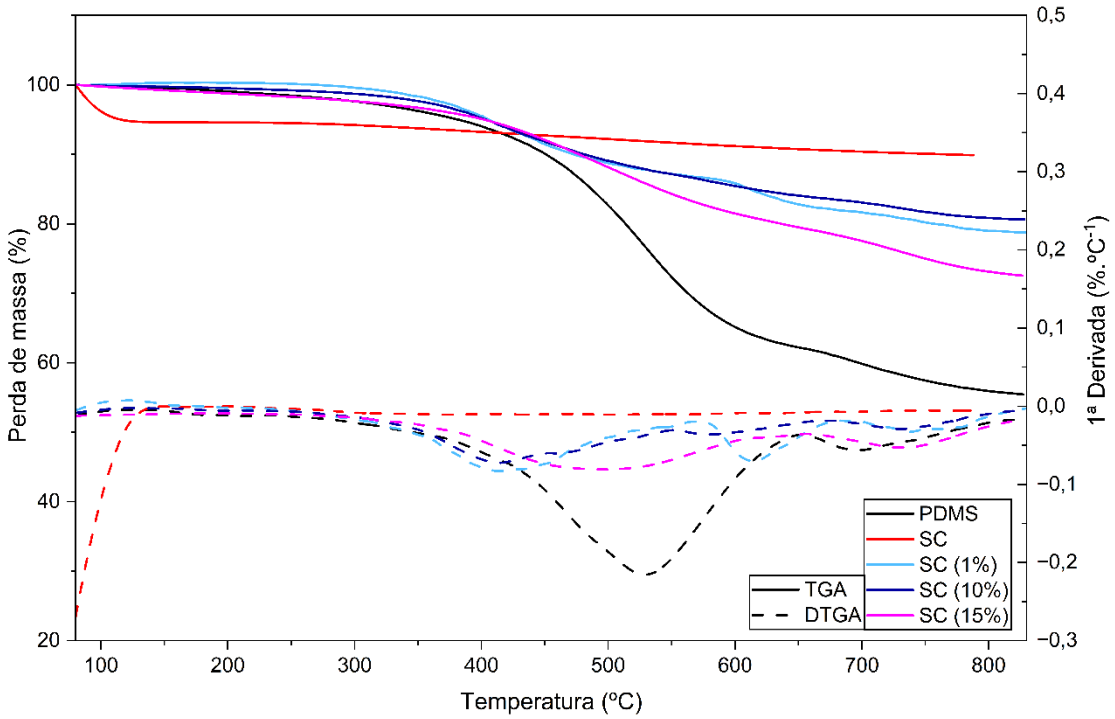
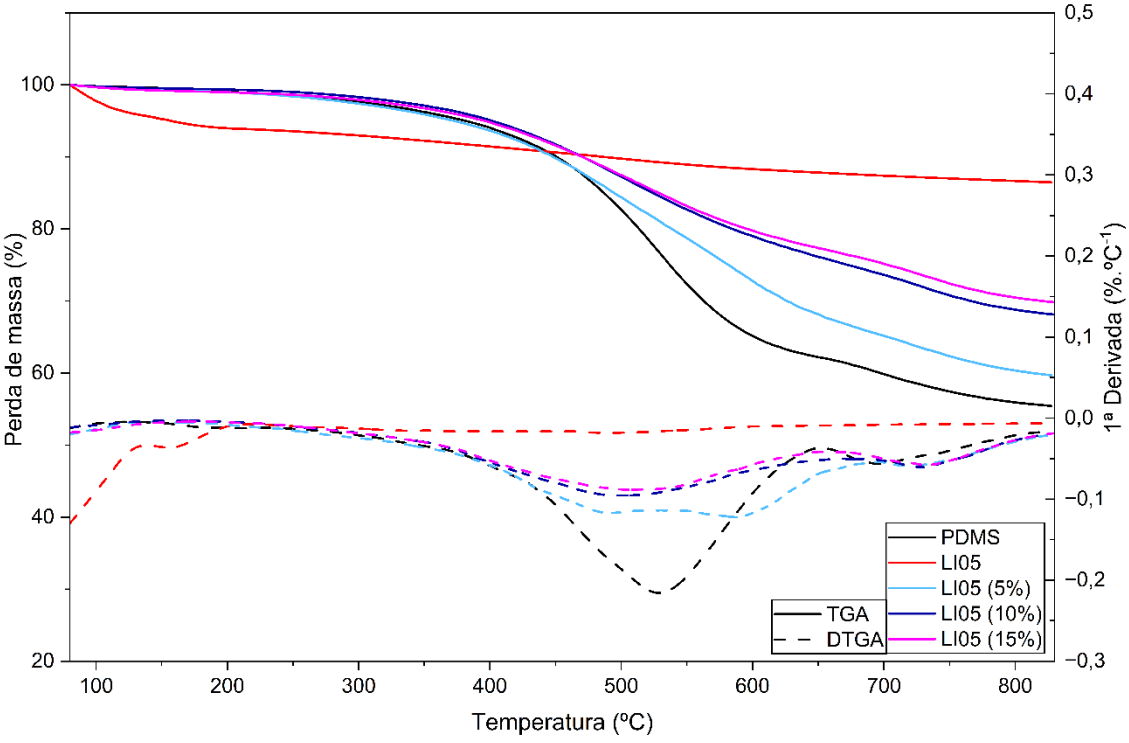


Figura 43: TGA e DTGA do PDMS, da LI05 e das MMM com LI05.



Analisando as cargas inorgânicas isoladas ao final da TGA, há maior perda de massa para a LI05 (14% de perda) do que para a SC (10% de perda), o que pode indicar uma maior presença de silanóis ou umidade residual, que se degradam na faixa de 300ºC a 400ºC e a temperaturas menores, respectivamente. Já para o PDMS, os perfis das amostras confirmam, em primeiro lugar, o comportamento térmico típico de redes de PDMS, nas quais a principal perda de massa ocorre em uma faixa de 450ºC a 550ºC, associada à degradação das cadeias poliméricas, assim como discutido no tópico 3.2.3.2.1. (LEWICKI; LIGGAT; PATEL, 2009). Essa perda, entretanto, é menor que a obtida por Lewicki, Liggat e Patel (2009), possivelmente devido à reticulação das cadeias.

Para as MMMs, o aumento da massa residual com o teor de sílica é um argumento de que houve incorporação efetiva da sílica na matriz polimérica, além de permitir discutir diferenças entre SC e LI05 sobre o quanto a carga altera o comportamento global de degradação do PDMS. Lewicki, Liggat e Patel (2009) avaliaram, também, perfis de TGA com compósitos de PDMS com partículas inorgânicas e concluíram que a mudança na estabilidade térmica pode ser atribuída a barreiras à difusão dos siloxanos voláteis ou a alterações causadas pela interface do polímero com a partícula. Além disso, não houve o surgimento de novas etapas de degradação, apenas a atenuação da existente no PDMS, o que também está em concordância com a preservação da estrutura do polímero com a adição da sílica e, por consequência, com a importância da interface e da morfologia no desempenho da membrana.

Com a exceção da MMM com 15% de SC, o aumento do teor de sílica representou um aumento da temperatura de despolimerização, que pode ser identificada por meio de uma aproximação da curva com a curva da sílica. Essa exceção pode ser explicada, primeiramente, por uma intensificação dos vazios interfaciais, que permitem a saída dos voláteis com maior facilidade e, assim, aumentam a perda de massa. Além disso, o maior teor de sílica pode criar aglomerados, que podem prejudicar a reticulação do polímero, o que também pode aumentar a perda de massa.

As Figuras 44 e 45 apresentam os perfis de DSC para as MMM de SC e LI05, respectivamente. Para o PDMS, geralmente essa análise é realizada para eventos clássicos de transição térmica, como a transição térmica (Tg) e pontos de fusão, que acontecem em temperaturas negativas para o PDMS, mas os perfis apresentados podem ajudar na interpretação dos resultados do TGA. Em primeira análise, a mudança da linha de base

com uma tendência endotérmica está de acordo com a despolimerização observada nos perfis de TGA, visto que esse fenômeno promove a reorganização das cadeias a partir de quebra de ligações (CAMINO; LOMAKIN; LAZZARI, 2001).

Figura 44: Perfil de DSC para o PDMS, a SC e as MMMs com SC.

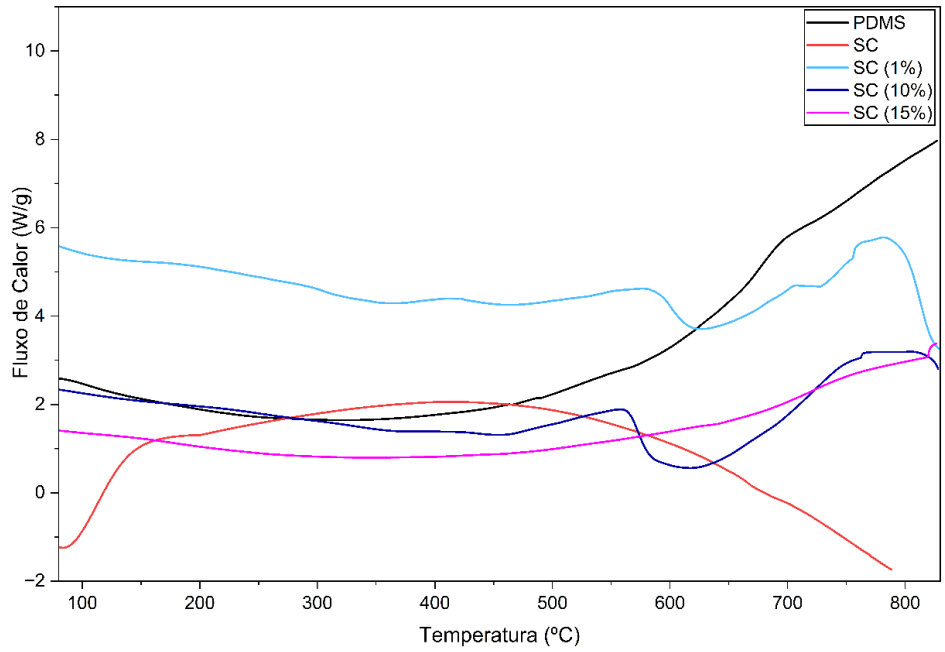
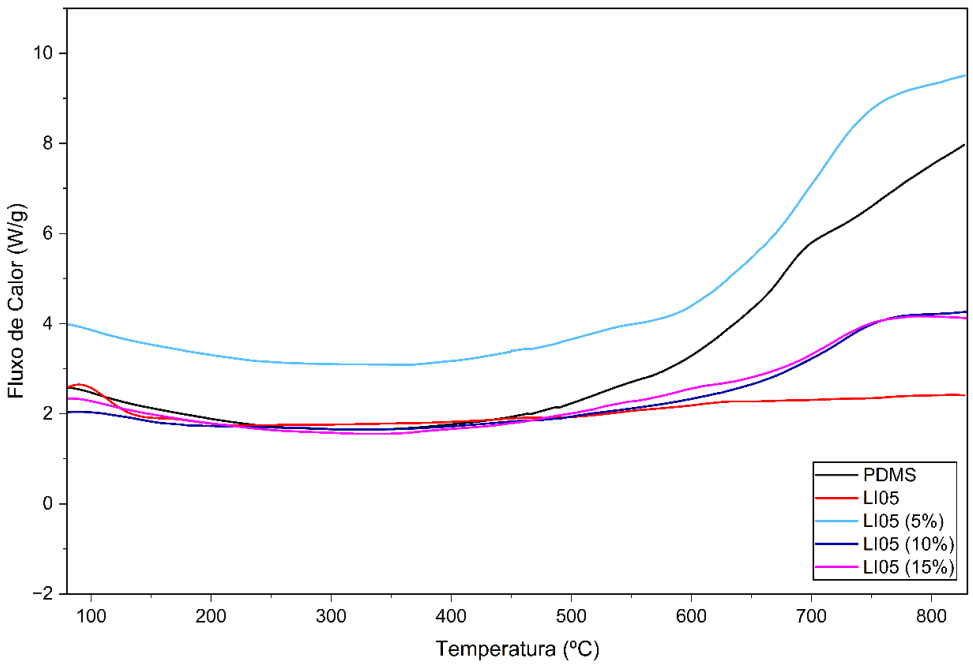


Figura 45: Perfil de DSC para o PDMS, a LI05 e as MMMs com LI05.



A adição de sílica está em concordância com as observações realizadas nos perfis de TGA: há uma estabilidade relativa de todas as membranas até a faixa de temperatura de quebra das cadeias poliméricas (acima de 550 ºC), sendo que, nessa faixa, a adição de sílica promoveu, para grande parte das membranas uma redução do fluxo de calor, o que indica que essa adição promoveu a alteração do caminho térmico do polímero. Para teores menores de sílica (1% de SC e 5% de LI05), o comportamento das curvas se diferenciou dos demais teores, com o aumento do valor absoluto do fluxo de calor na faixa de estabilidade, que pode explicado por flutuações do equipamento de medida. Por fim, seja por bloqueio à difusão dos voláteis ou pelo aumento da energia necessária para quebrar as cadeias poliméricas, é possível observar o aumento da faixa de estabilidade da membrana com a adição de sílica, resultado também observado em outros estudos de MMMs de PDMS (CHOWDHURY *et al*., 2025).

Os perfis de DSC também revelaram diferentes comportamentos dos tipos de sílica no PDMS. Para 1% e 10% de SC, houve uma clara perturbação na faixa de 580 ºC a 630 ºC, o que indica a presença de processos adicionais em conjunto com a despolimerização, como o rearranjo de cadeias do PDMS ou reorganização da própria sílica no material. Isso pode ser um sinal de pior dispersão desse tipo de sílica em comparação com a LI05, que não apresentou esse comportamento nos perfis das MMMs.

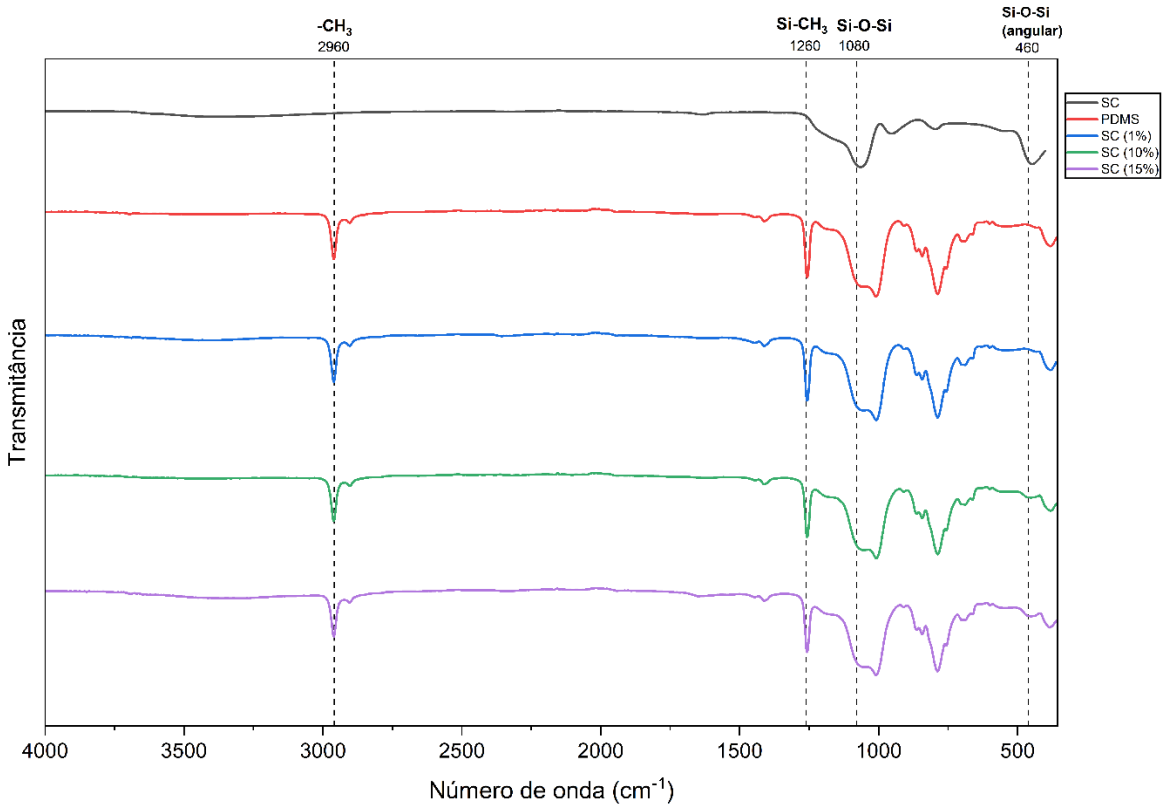
5.4. FTIR

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR para a SC, para o PDMS e para as MMMs com esse tipo de sílica. Para o espectro da SC, o espectro apresenta as típicas bandas em 1080 cm^{-1} (estiramento assimétrico Si-O-Si), 800 cm^{-1} (estiramento simétrico Si-O-Si) e 460 cm^{-1} (deformação angular Si-O-Si). Ou seja, o espectro revelou que a rede da sílica amorfa foi formada e a ausência de picos na região de 3200-3600 cm^{-1} (silanóis e água adsorvida), na região de 1630 cm^{-1} (água adsorvida) e na região de 950-970 cm^{-1} está consistente com a secagem realizada previamente à realização da espectroscopia.

Já para as MMMs, a manutenção de bandas características associadas ao grupo metila (2960 cm^{-1}) e à cadeia siloxânica (1080 cm^{-1}), sem o surgimento de novas bandas que indiquem a formação de novas funções químicas diferentes na matriz polimérica, sugere que houve manutenção da assinatura vibracional do PDMS. Além disso, a região típica de Si-O-Si (1080 cm^{-1}) apresenta alargamento e/ou intensificação relativa com o

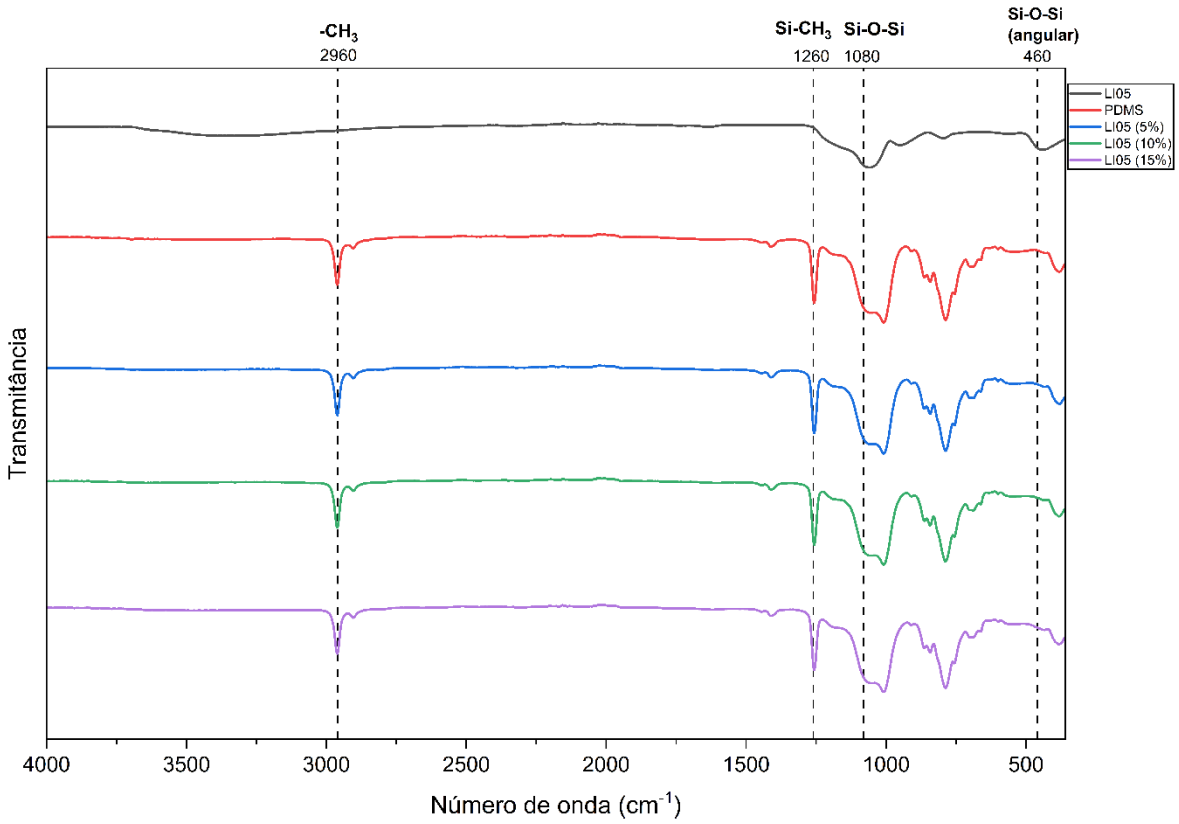
aumento do teor de sílica, coerente com a sobreposição das contribuições do siloxano do PDMS e da rede de silicatos da carga inorgânica. Assim como observado nas análises de TGA/DSC, esses resultados apontam que a introdução da sílica ocorre predominantemente como fase dispersa no PDMS, mantendo a estrutura química do polímero e sugerem que eventuais efeitos no desempenho de separação CO_2/N_2 decorrem principalmente de modificações microestruturais e interfaciais – como rigidez local, tortuosidade e vazios não seletivos – mais do que de alterações químicas detectáveis por FTIR.

Figura 46: Espectro de FTIR para SC, para o PDMS e para as MMM com SC.



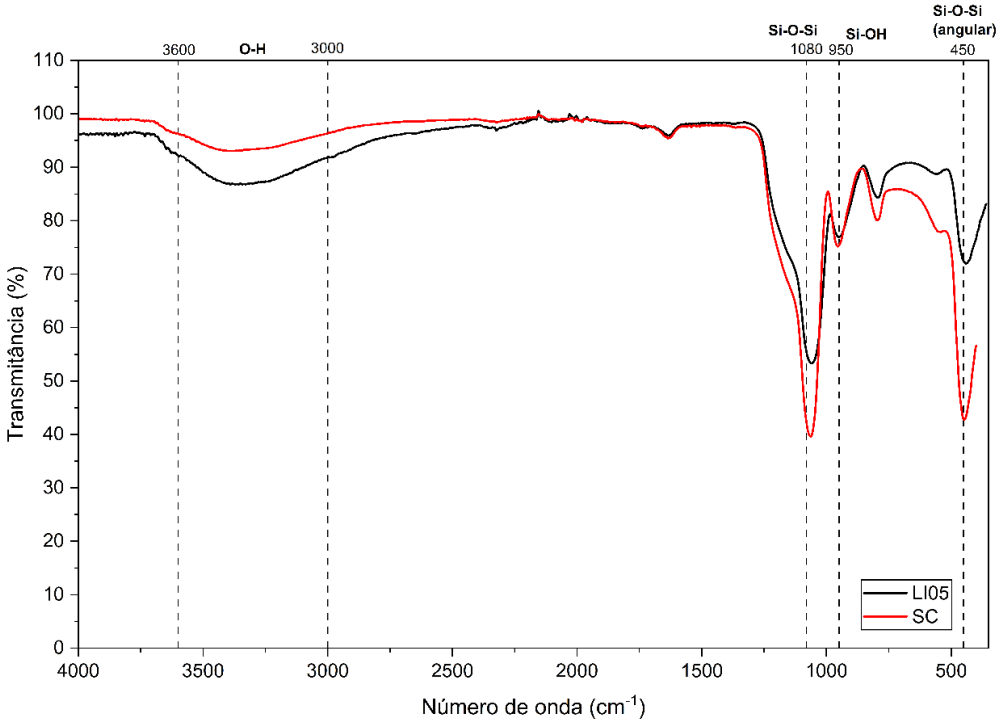
Para a LI05, a Figura 47 apresenta os espectros da sílica e das MMMs. De forma similar à SC, houve preservação das bandas típicas do PDMS sem a formação de novas bandas associadas ao polímero, o que indica a predominância de interações interfaciais em relação à alteração da estrutura química da sílica e do PDMS.

Figura 47: Espectro de FTIR para LI05, PDMS e as MMM com LI05.



Para comparar as duas sílicas, a Figura 48 traz uma perspectiva sobre a intensidade das bandas dos perfis. Em primeiro lugar, é interessante notar a maior banda da LI05 na faixa de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1}, banda característica de vibrações O-H presentes em água e em silanóis. Por mais que a banda de 950 cm^{-1} (Si-OH) da SC apresente maior intensidade para a SC, essa banda é fortemente influenciada por uma cadeia siloxânica mais empacotada e condensada, haja vista a maior intensidade para as bandas de Si-O-Si – 1080 cm^{-1} e 450 cm^{-1} (INNOCENZI, 2003). Dessa forma, considerando que as sílicas foram pré-tratadas da mesma forma, como a banda de O-H da LI05 é maior e a banda de 950 cm^{-1} é inconclusiva, os perfis podem indicar, assim como as análises de TGA/DSC, que a sílica sol-gel possivelmente apresenta maior hidrofilicidade que a SC, ou que essa sílica apresentou mais água em sua estrutura durante a análise.

Figura 48: Comparação entre LI05 e SC.



5.5. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO E *TIME-LAG*

Em nível individual, a Tabela 16 e a Figura 49 apresentam o desempenho das membranas produzidas neste trabalho. Em primeiro lugar, o ensaio para 10% m/m de LI05 realizado a 1 bar e 2 bar de alimentação apresentou baixa variação de permeabilidade e seletividade. Essa abordagem é coerente com a literatura que discute dependência com pressão e medições sob pressões crescentes como forma de distinguir efeitos intrínsecos do material – como variações de D e S com a pressão em materiais de forte sorção – de variações experimentais, reforçando a validade do uso do *time-lag* para obter parâmetros de transporte a partir do mesmo conjunto de dados (MONTELEONE *et al.*, 2018).

Para as MMMs de SC, a incorporação da sílica resultou em um aumento da permeabilidade e da seletividade até o teor de 10% m/m, sendo que a membrana com esse teor para essa sílica apresentou o melhor desempenho de todas as estudadas neste trabalho – 2974 Barrer para o CO_2 (ganho de 43% em relação ao PDMS) e 11 de seletividade para CO_2/N_2 (ganho de 70% em relação ao PDMS) –, mas, para o teor de 15% de SC, a membrana apresenta uma queda tanto na permeabilidade quanto na seletividade, o que

pode indicar uma restrição na mobilidade das cadeias poliméricas e/ou aglomeração da sílica – caso c da Figura 30 da seção 3.3.4 (Zhao *et al*., 2025).

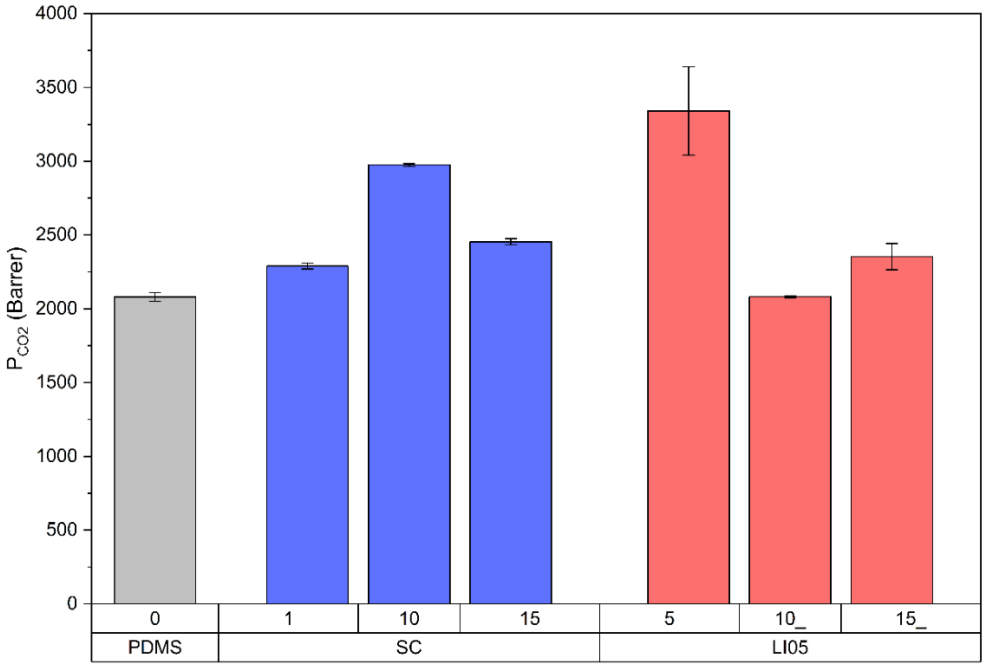
Já para as MMMs de LI05, a incorporação de 5%, em massa, de sílica representou um ganho expressivo de permeabilidade para o CO_2 (61% em relação ao PDMS) e um leve aumento de seletividade (13% em relação ao PDMS). Já para as concentrações de 10% e 15%, por mais que tenham apresentado um aumento de permeabilidade (1% e 13%, respectivamente), houve uma redução de seletividade em relação ao PDMS (-18% e -16%, respectivamente). Assim, essas membranas apresentaram redução de seletividade devido ao aumento de permeabilidade do N_2, o que não ocorreu nas demais MMMs. Por fim, a Figura 50 traz a dispersão de Robeson das membranas produzidas neste estudo.

Uma observação interessante sobre a permeação nas membranas de LI05 diz respeito à ordem de permeação: primeiramente, foram realizados os ensaios de CO_2 para depois os de N_2, o que não aconteceu para a maioria das MMMs de SC. Como os ensaios para os dois gases puros foram realizados na mesma membrana, uma hipótese que pode explicar a redução de seletividade dessas membranas em relação às demais é o inchamento do PDMS. Nesse fenômeno, o gás ocupa o volume excluso das cadeias poliméricas, aumentando, assim, a mobilidade segmental e a permeabilidade para outros gases, como o N_2 e causando o aumento de volume do material. Por mais que esse fenômeno não seja comum para elastômeros em baixas pressões, o CO_2 pode ter alterado a estrutura da membrana antes da difusão do nitrogênio.

Tabela 16: Desempenho das membranas produzidas neste trabalho.

Carga	Teor de Sílica (%m/m)	Pressão (bar)	Espessura (µm)	T média (ºC)	P_{CO2} (Barrer)	P_{N2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$
	0	2	(70 ± 3) x 10	22	(208 ± 3) x 10	(32 ± 2) x 10	6,6 ± 0,4
SC	1	2	(73 ± 5) x 10	25	(229 ± 2) x 10	299 ± 8	7,7 ± 0,2
SC	10	2	(61 ± 4) x 10	27	(297 ± 1) x 10	(26 ± 1) x 10	11,4 ± 0,4
SC	15	2	(80 ± 4) x 10	26	(245 ± 2) x 10	(24 ± 1) x 10	10,2 ± 0,4
LI05	5	1	(81 ± 3) x 10	30	(33 ± 3) x 100	(40 ± 2) x 10	8,2 ± 0,9
LI05	10	1	(70 ± 3) x 10	32	(200 ± 1) x 10	(32 ± 5) x 10	6 ± 1
LI05	10	2	(58 ± 3) x 10	32	2242 ± 7	(37 ± 4) x 10	6,1 ± 0,7
LI05	15	1	(65 ± 3) x 10	30	(235 ± 9) x 10	(42 ± 3) x 10	5,6 ± 0,5

Figura 49: Desempenho das membranas produzidas neste trabalho. As condições dos ensaios de permeação estão descritos na Tabela 16, sendo que, para o resultado de 10% de LI05, foi realizada uma média entre as duas pressões de alimentação (1 e 2 Bar) e o erro foi calculado por meio da propagação de incertezas.



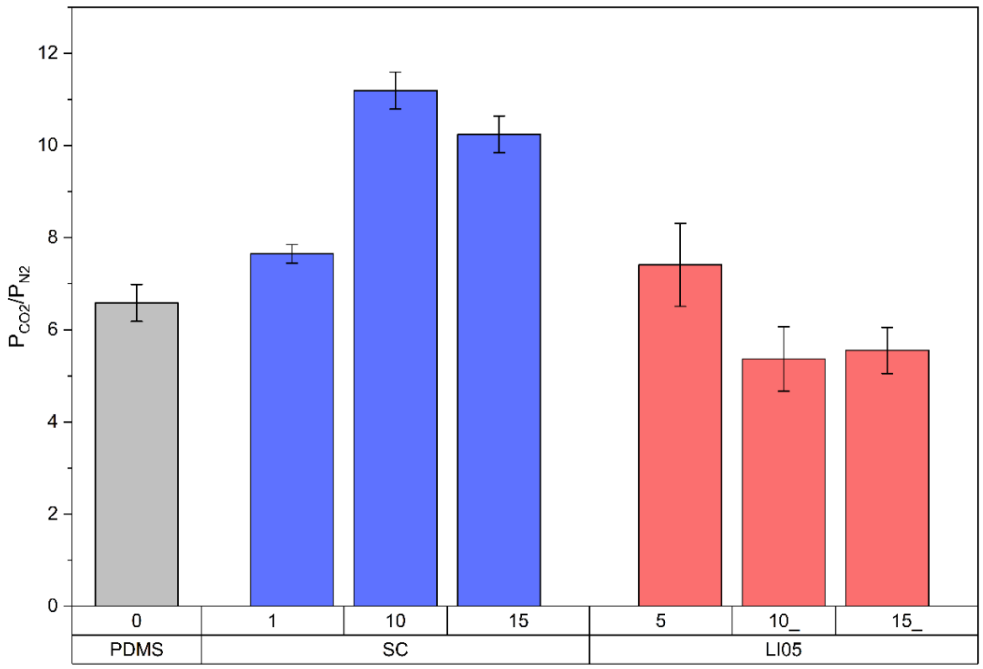
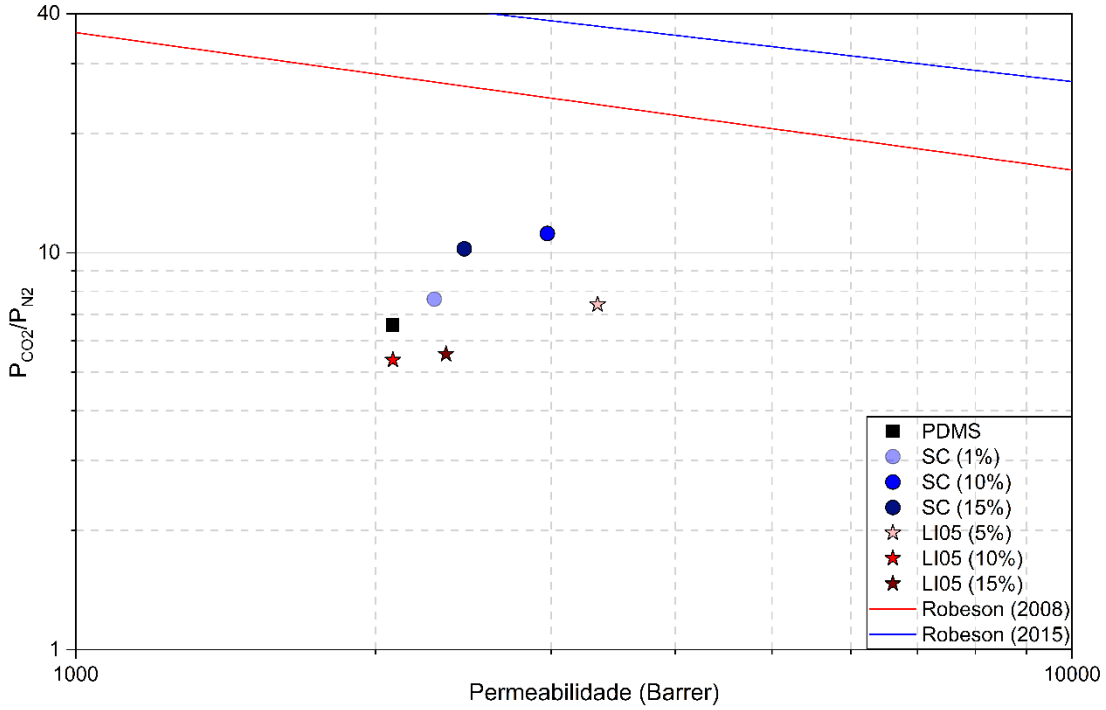
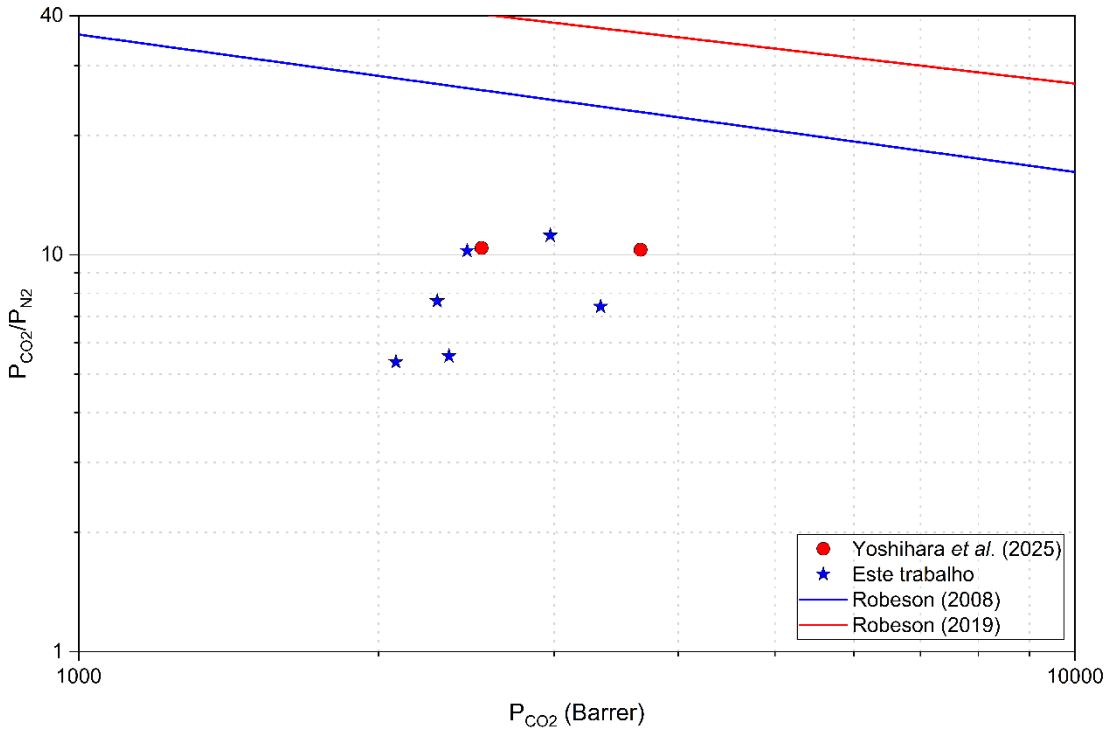


Figura 50: Dispersão de Robeson das membranas produzidas neste trabalho.



Em comparação com o trabalho de Yoshihara *et al*. (2025), as membranas deste trabalho apresentaram um desempenho semelhante e uma distância similar em relação aos limites superiores de Robeson, assim como observado na Figura 51. Isso valida os valores apresentados pelas MMMs deste trabalho de permeabilidade e seletividade para a separação CO_2/N_2. Como apresentam o PDMS como matriz polimérica, as membranas apresentam alta permeabilidade (2000 a 3200 Barrer) mas seletividade moderada (7 a 12).

Figura 51: Comparação do desempenho das MMM deste trabalho com as produzidas por Yoshihara *et al.* (2025).

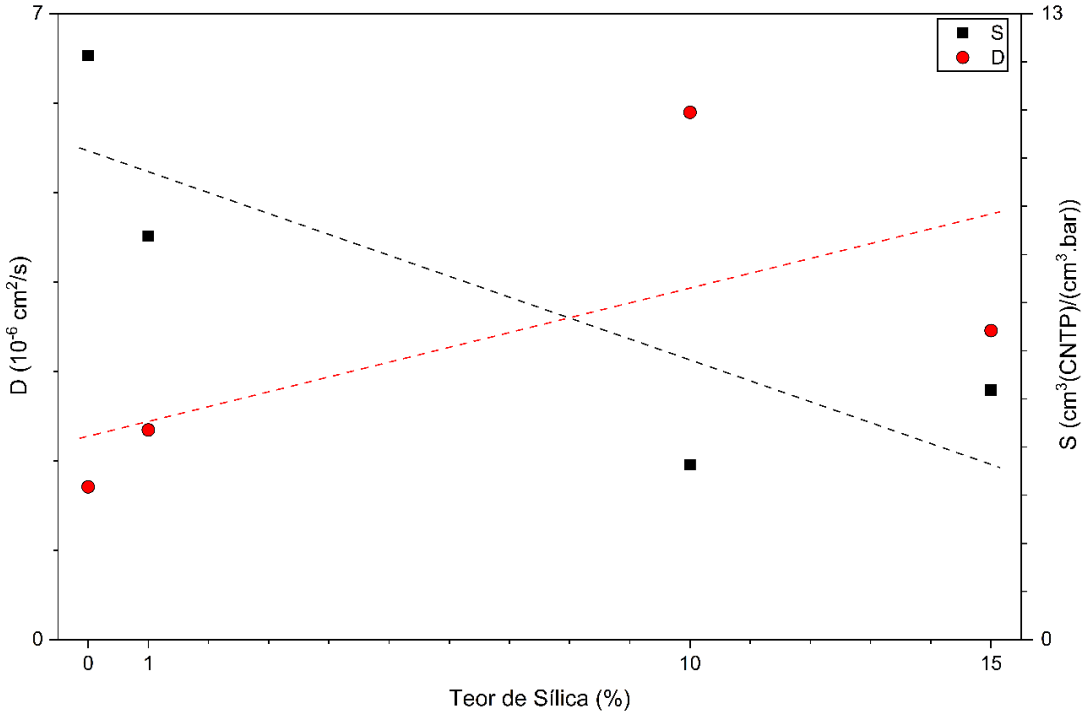


A Figura 52 apresenta os parâmetros de transporte resultados dos ensaios *time-lag* para o CO_2 para as MMM de SC e de LI05, juntamente com a linha de tendência para os resultados com o aumento do teor de sílica. Em primeiro lugar, os resultados estão de acordo com os apresentados por Zhang e Cloud (2006), que obtiveram coeficientes de difusão na ordem de 10^{-6} cm^2/s. Além disso, um padrão é observado para as duas sílicas: ainda que tenham havido leves variações – principalmente para D e S com 10% de SC –, houve, de forma geral, uma tendência de queda do coeficiente de sorção e aumento do coeficiente de difusão com o aumento do teor de sílica nas membranas. A queda de S pode ser explicada pela diminuição da fração volumétrica de PDMS, fase na qual o CO_2 é mais solúvel que a sílica, e por um bloqueio ao acesso aos silanóis da sílica realizado pela matriz polimérica – rigidificação das cadeias, por exemplo: com menos silanóis disponíveis, a sorção do gás na superfície da sílica é prejudicada (SETIAWAN; CHIANG, 2019).

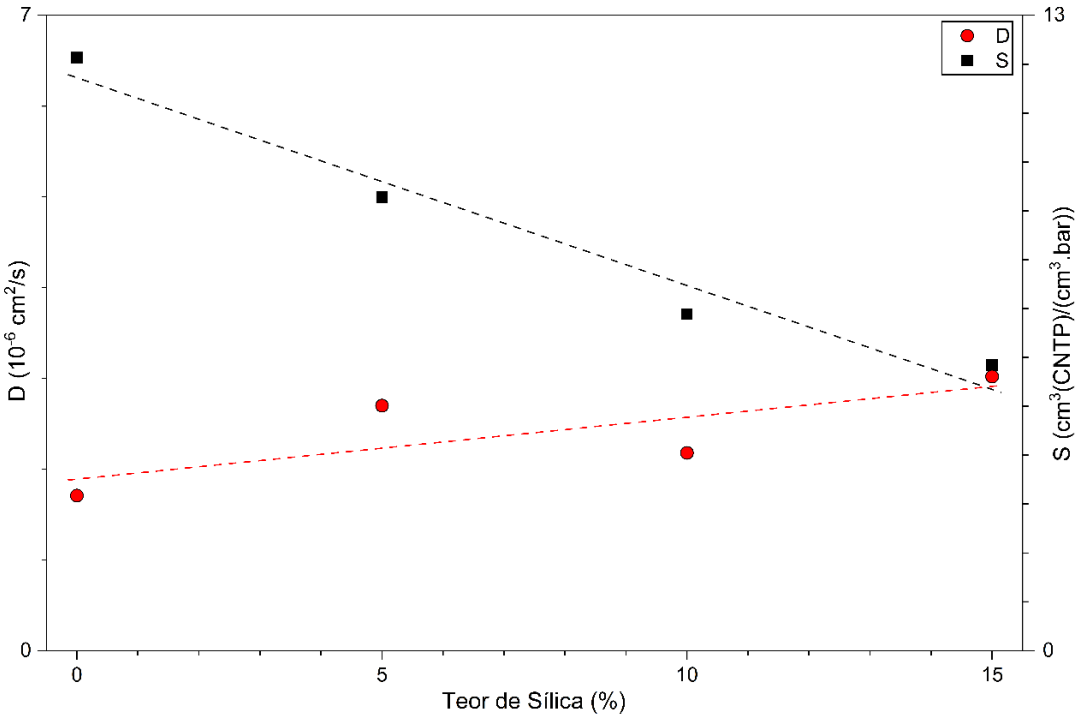
O aumento do coeficiente de difusão pode ser explicado pela formação da interface entre o polímero e a sílica, mais especificamente a criação de vazios que permitem a difusão do gás. Esses vazios estão de acordo com as análises de TGA/DSC e de FTIR, que indicaram a presença de silanóis na superfície das sílicas analisadas, o que proporcionou um caráter hidrofílico para essas partículas, criando vazios na dispersão em PDMS, polímero predominantemente hidrofóbico (KIM *et al*., 2009). As demais análises também permitiram explicar a menor seletividade da LI05 por meio dessa interface: caso essa sílica tenha apresentado maior hidrofilicidade, os vazios criados, mais presentes, seriam menos seletivos, o que aumentaria a permeabilidade para os dois gases e reduzindo, assim, a seletividade. Assim como discutido no tópico 3.3.3., a criação de vazios não seletivos em matrizes de PDMS e sílica é identificada na literatura como um dos principais desafios no desempenho dessas membranas (CHOWDHURY *et al*., 2025). Por fim, os menores valores do coeficiente de sorção para as MMMs de SC em relação às MMMs de LI05 também estão de acordo com os demais resultados observados: como há menos grupos silanóis disponíveis na superfície da SC, que ajudam na solubilidade do CO_2, a sorção desse gás é prejudicada.

Figura 52: Parâmetros de transporte das MMM de sílica. O primeiro gráfico (a) diz respeito à sílica comercial (SC) e o segundo (b) diz respeito à sílica sol-gel (LI05). Os pontos indicam medidas experimentais e a linha tracejada é a linha de tendência para cada D e S.

a) SC

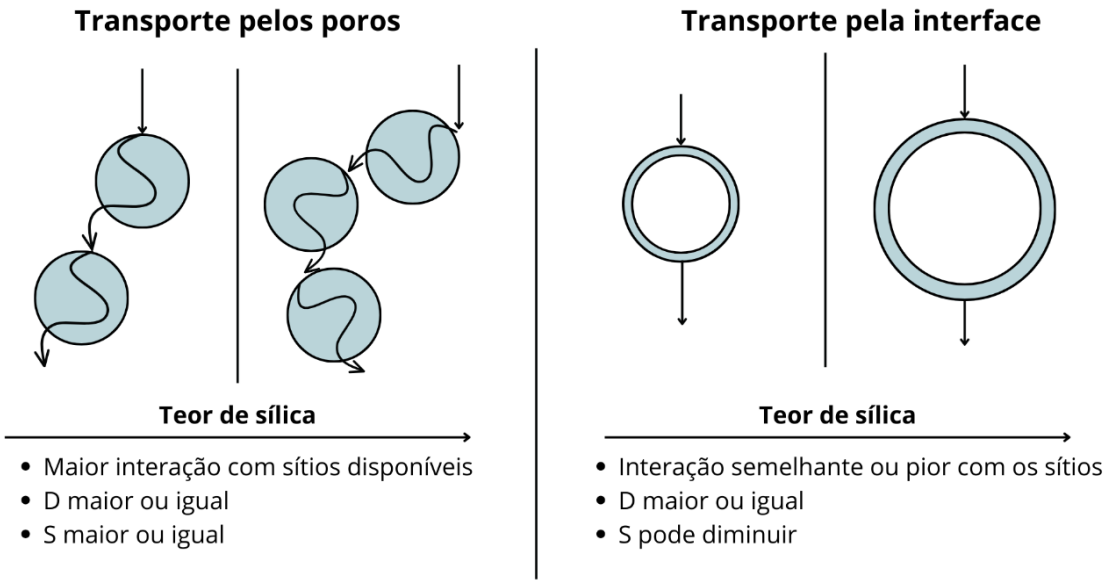


b) LI05



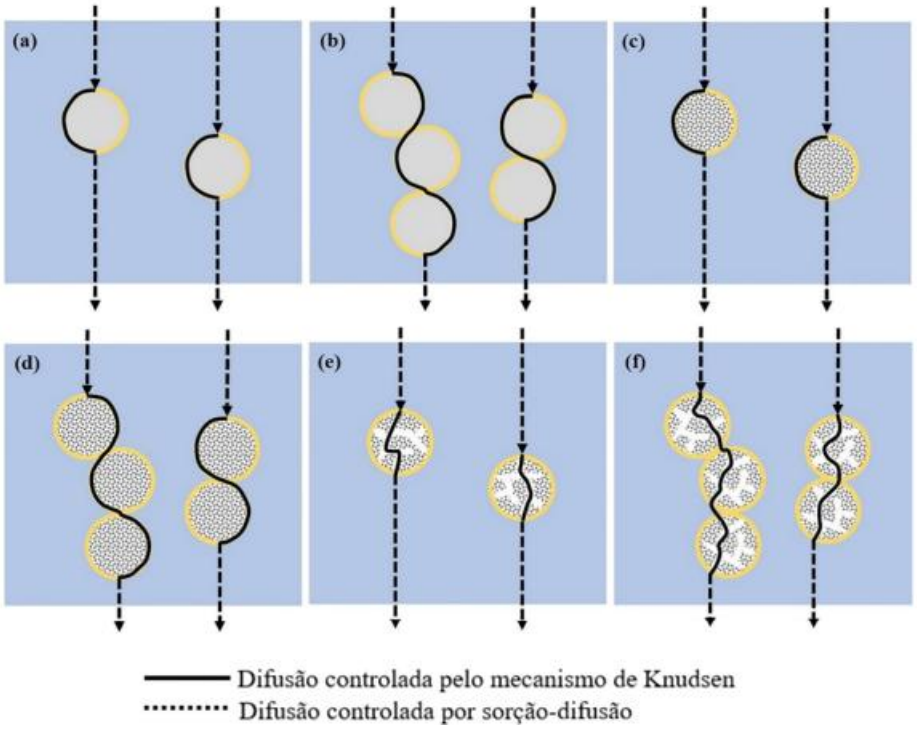
Outra hipótese que explica o aumento do coeficiente de difusão do CO_2 é a passagem do gás pelos poros da sílica. Essa possibilidade, entretanto, esbarra na diminuição do coeficiente de sorção: com a introdução de uma sílica mesoporosa, no caso da SC, além do volume da superfície, o volume interno dos poros também está disponível para a adsorção do CO_2 e, assim, caso o gás estiver sendo transportado pelos poros, o aumento no teor de sílica significaria um número maior de sítios disponíveis para a adsorção do CO_2 e, consequentemente, em teoria, um maior coeficiente de sorção. Caso o acesso aos poros esteja prejudicado por uma rigidificação das cadeias, por exemplo, é possível que S permaneça inalterado, mas não aumente. Esse aumento com a adição de partículas mesoporosas foi apresentado pela revisão de Noorani *et al*. (2025), que realizam a adição de partículas de MOFs mesoporosas em MMMs. Esse fator torna essa hipótese improvável, mas, como o coeficiente de sorção é uma medida indireta do método *time-lag* – divisão da permeabilidade pelo coeficiente de sorção obtido –, ou seja, apresenta um erro acumulado das etapas pela dispersão de incertezas, um ensaio de sorção com as membranas é necessário para confirmar os valores apresentados. A comparação entre as duas hipóteses foi apresentada na Figura 53.

Figura 53: Comparação entre as duas hipóteses discutidas para o aumento do coeficiente de difusão. Para o transporte da interface, foi considerado um aumento do vazio interfacial decorrente do aumento do teor de sílica, sendo que esse aumento pode ser causado por diferentes fatores, como a aglomeração das partículas.



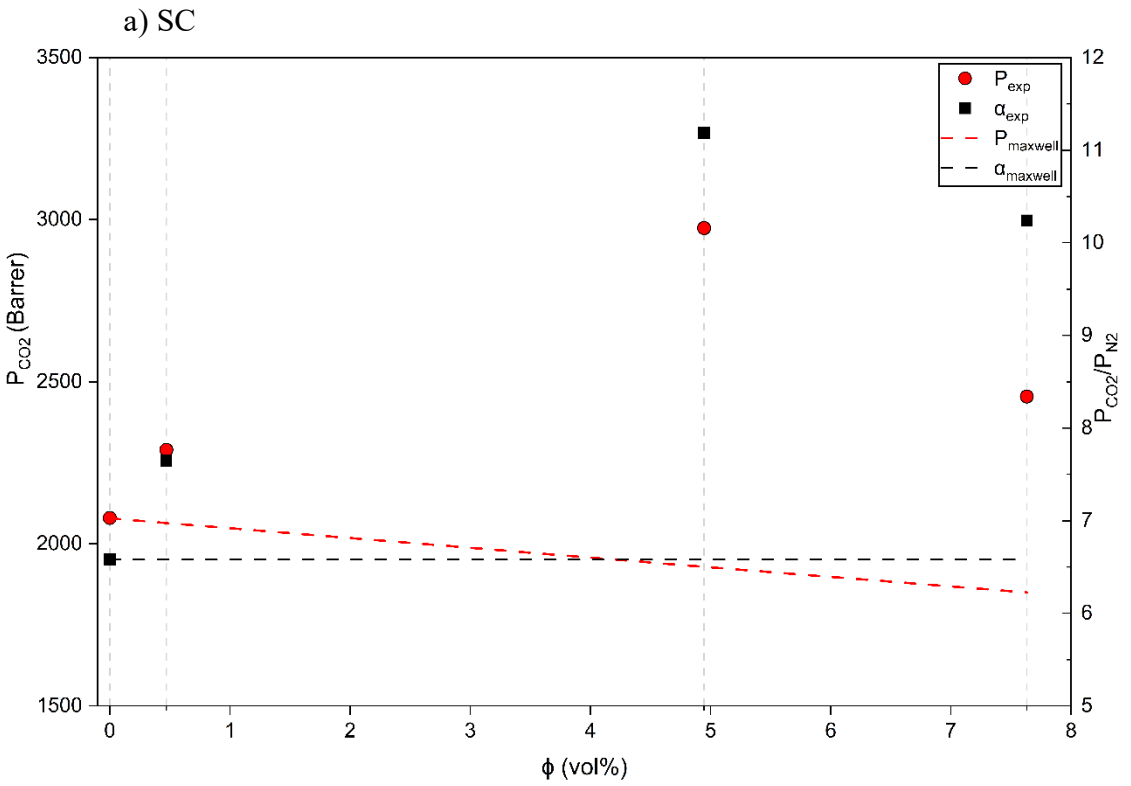
É importante destacar, também, que o aumento na intensidade dos vazios decorrente do aumento do teor de sílica não significa, necessariamente, um aumento do coeficiente de difusão, especialmente para o CO_2, que apresenta pequeno diâmetro cinético. Nesse sentido, em um artigo de revisão sobre MMM com dispersão de sílica, Setiawan e Chiang (2019) destacaram a mudança do mecanismo de transporte do CO_2 ao dispersar sílica em matrizes poliméricas: o modelo de Knudsen modificado, discutido no tópico 3.2.3.3.1. geralmente substitui o modelo de sorção-difusão de membranas densas. No estudo, a difusão de Knudsen modela o transporte do gás tanto pela interface quanto pelos poros da sílica, assim como ilustrado na Figura 54. Os autores comentam que poros com canais mais abertos podem ser bloqueados para impedir a difusão de moléculas maiores sem afetar significativamente a permeabilidade de moléculas menores — isto é, quando o vazio já é grande o bastante para o CO_2, mudanças adicionais na microestrutura tendem a afetar mais os gases com o diâmetro cinético maior do que o dele (SETIAWAN; CHIANG, 2019). Dessa forma, o aumento do vazio interfacial não necessariamente se traduz em um maior coeficiente de difusão para o CO_2, sendo que, para caracterizar a fração de volume livre do material, uma estratégia interessante é a espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS).

Figura 54: Caminho de difusão de MMMs com (a, b) sílica não porosa (c, d) sílica microporosa e (e, f) sílica mesoporosa. Adaptado de Setiawan e Chiang (2019).

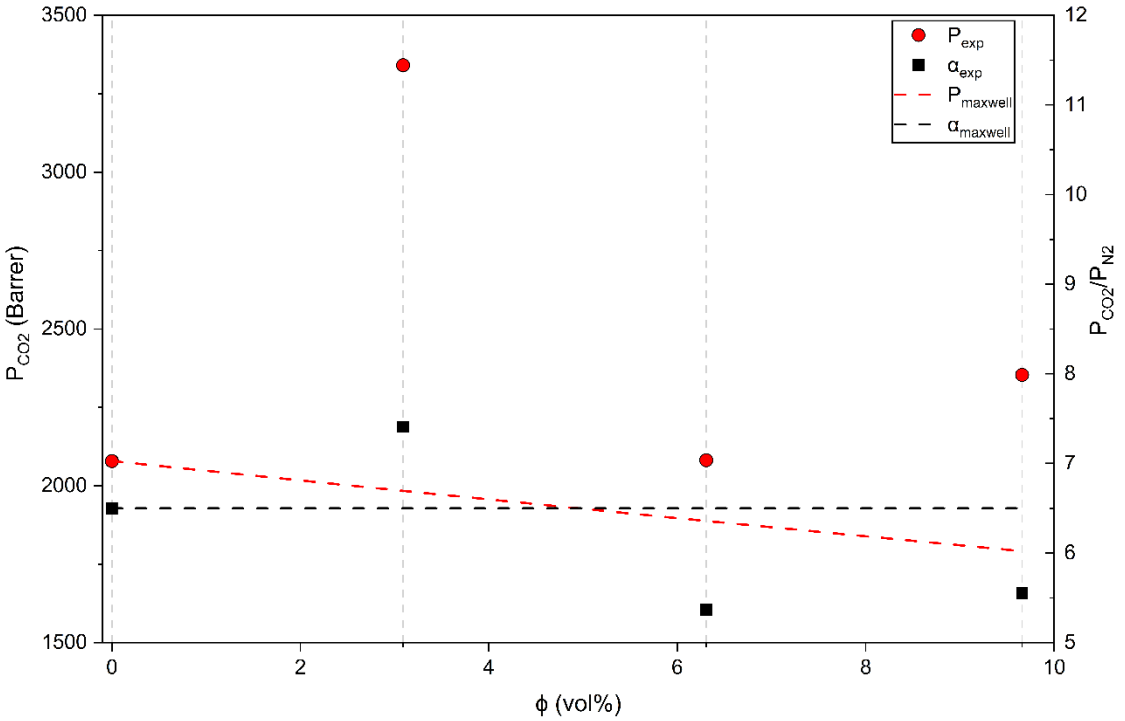


A comparação dos resultados experimentais com o modelo de Maxwell (Figura 55) também é útil para identificar esse desvio da dispersão ideal. Para o modelo, considerando uma permeabilidade do PDMS bastante superior à da sílica, a seletividade, controlada, assim, pelo polímero, se mantém e a permeabilidade é reduzida devido à diminuição da área disponível para permeação. Experimentalmente, a permeabilidade aumentou juntamente com a seletividade (para todas as de SC e para 5% de LI05), ou seja, há indícios de formação de uma terceira fase, bastante permeável para o CO_2, mas não tanto para o N_2. Considerando que a SC apresenta formato esférico (SIGMA-ALDRICH, 2023), que é o formato de partícula assumido no modelo de Maxwell e, portanto, não explica os maiores desvios para essa sílica em relação ao modelo, a formação de vazios interfaciais, seletivos ou não, se conecta com todos os demais comportamentos do material e explica, também, esses desvios em relação ao modelo.

Figura 55: Comparação do desempenho experimental das MMMs de SC (a) e LI05 (b) com o modelo de Maxwell.



b) LI05


3500
3000
2500
2000
1500
P_{CO2} (Barrer)
12
11
10
9
8
7
6
5
P_{CO2}/P_{N2}
0
2
4
6
8
10
ϕ (vol%)
P_{exp}
α_{exp}
$P_{maxwell}$
$\alpha_{maxwell}$

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos reforçam a relevância de se investigar MMMs com materiais industrialmente consolidados. Em escala industrial, a adoção de membranas depende não só de desempenho, mas de confiabilidade de longo prazo, de reprodutibilidade e de cadeia de suprimentos – fatores que fazem a indústria privilegiar materiais já estudados mesmo quando apresentam limitações, pois isso impacta diretamente área instalada, vida útil e custo global do processo. Afinal, a dispersão das cargas em matrizes poliméricas apresenta como um dos principais benefícios a aplicabilidade e a acessibilidade de materiais poliméricos, em especial do PDMS. Para atingir essa aplicabilidade, evitar a utilização de solvente torna a produção da membrana ambientalmente amigável e se torna um gasto a menos no descarte de subprodutos, visto que esse solvente deve ser tratado ou recapturado em larga escala.

As caracterizações por MEV, TGA/DSC e FTIR demonstraram que a incorporação das partículas ocorreu sem evidências de alterações químicas relevantes na matriz do PDMS. As micrografias indicaram ausência de aglomerados grosseiros em escala micrométrica, apesar de apresentarem limitações inerentes ao preparo de corte transversal em PDMS. As análises térmicas corroboraram a presença da fase inorgânica por aumento de massa residual, sem criação de novas etapas de degradação do polímero, enquanto os espectros de FTIR indicaram a preservação das bandas características do PDMS e a contribuição de bandas associadas à rede silicatada. Em conjunto, esses resultados sustentam que a interface pode ser um elemento central na interpretação do desempenho das MMMs no transporte dos gases.

As MMMs apresentaram um desempenho interessante em comparação com o PDMS: as membranas com adição de SC ganharam tanto em permeabilidade quanto em seletividade, enquanto a adição LI05 promoveu um ganho de permeabilidade em sacrifício da seletividade, com exceção para a concentração de 5% em massa. A membrana com 10%, em massa, de SC apresentou o melhor desempenho dentre as produzidas neste trabalho, com um ganho, em relação ao PDMS, de 43% de permeabilidade e quase 70% de seletividade; a melhor membrana de LI05 foi a de 5%, apresentando um ganho de quase 60% de permeabilidade e 25% de seletividade. Assim,

as membranas com maiores teores de sílica (15%) não apresentaram os melhores resultados, o que pode indicar a existência de um ponto ótimo de teor de sílica para o PDMS na faixa estudada.

A partir do estudo dos parâmetros de transporte do CO_2 pelo método *time-lag*, uma interessante tendência foi observada: com o aumento do teor de sílica, houve, para as duas sílicas, o aumento do coeficiente de difusão e a queda do coeficiente de sorção. Isso pode indicar um transporte relevante desse gás pelos vazios interfaciais, visto que a queda no coeficiente de sorção torna improvável o transporte pelos poros como mecanismo principal de transporte, embora ainda seja necessários medições diretas desse coeficiente para confirmar os valores obtidos. A comparação do desempenho das membranas com o modelo de Maxwell indica que houve um desvio do comportamento ideal da interface, o que concorda com a hipótese de transporte discutida acima. Assim, para melhorar o transporte desse gás, é possível trabalhar na superfície do material e na interação com o polímero, com o uso de funcionalizações, por exemplo.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para caracterizar a interface e explorar melhor a possibilidade de transporte pelos vazios interfaciais, a caracterização desses materiais com a espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS) é uma alternativa de estudo. Além disso, a realização de *time-lag* para o N_2 é uma interessante alternativa para avaliar se os vazios presentes no material são seletivos ou não. Para confirmar a estimativa dos coeficientes de sorção, é recomendado a realização de um ensaio de sorção com os gases avaliados. Uma última sugestão envolve a realização dos ensaios de permeação e de *time-lag* com CH_4, visando a confirmação de proximidade de resultados entre esse gás e o N_2.

7. REFERÊNCIAS

ABOTALEB, A.; GLADICH, I.; ALKHATEEB, A.; MARDINI, N.; BICER, Y.; SINOPOLI, A. **Chemical and physical systems for sour gas removal: An overview from reaction mechanisms to industrial implications**. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Elsevier B.V. , 1 out. 2022

ADEWOLE, J. K.; AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; LEO, C. P. **Current challenges in membrane separation of CO_2 from natural gas: A review**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 17, p. 46–65, 2013.

ALCHEIKHHAMDON, Y.; HOORFAR, M. **Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies**. Journal of Natural Gas Science and Engineering. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 ago. 2016

ANTOVSKA, P.; CVETKOVSKA, M.; GORAČINOVA, K. **Preparation and characterization of sol-gel processed spray dried silica xerogel microparticles as carriers of heparin sodium**. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, v. 25, n. 2, p. 121-126, 2006.

ARONHIME, M. T.; GILLHAM, J. K. **Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems**. In: Epoxy resins and composites III. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 83-113.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, 2023.

BORAH, D.; HAZARIKA, G.; GOGOI, A.; GOSWAMI, S.; SAWAKE, S. V.; YADAV, D.; KARKI, S.; GOHAIN, M. B.; SAHU, L. R.; INGOLE, P. G. **Polymeric membranes for sustainable gas separation: A comprehensive review with challenges, innovations and future perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.]: Elsevier Ltd. 1 set. 2025

BROCK, S. L. **Sol-Gel Methods for Assembly of Nanoparticles: NOT Just for Oxides**. Trieste: The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP), 2007. 62 p. (SMR 1825-2).

BROUNSTEIN, Z. **Explorations and Developments in Multifunctionality, 3D Printing, and Accelerated Aging for Thermoplastics and Thermosets**. 2021. Tese de Doutorado. The University of New Mexico.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. **Polydimethylsiloxane thermal degradation**. Part 1. Kinetic aspects. Polymer, v. 42, n. 6, p. 2395–2402, 2001.

CAO, Z.; THIBAULT, J.; KRUCZEK, B.. **Direct determination of permeability, diffusivity and solubility of gases in membrane based on simultaneous monitoring of pressure rise and decay in a single *time-lag* experiment**. Journal of Membrane Science, v. 720, p. 123741, 2025.

CHEN, M.; LUO, Q.; LIN, H.; SUN, Q.; GAO, H.; LIU, S.; LI, Y.; LIANG, Z. **A study on reaction mechanism and kinetics of CO_2 and MEA/DEA-tertiary amines in non-aqueous and water-lean solutions**. Chemical Engineering Science, v. 269, 5 abr. 2023.

CHOWDHURY, M. J.; LOU, J.; KUILA, D.; MUKHERJEE, D. **Polydimethylsiloxane based mixed matrix membranes with pretreated fumed silica for efficient CO_2 separation**. Scientific Reports, v. 15, n. 1, p. 36401, 2025.

CHU, Y.; HE, X. **Process simulation and cost evaluation of carbon membranes for CO_2 removal from high-pressure natural gas**. Membranes (Basel), v. 8, n. 4, art. 118, 2018.

COMESAÑA-GÁNDARA, B.; CHEN, J.; BEZZU, C. G.; CARTA, M.; ROSE, I.; FERRARI, M.-C.; ESPOSITO, E.; FUOCO, A.; JANSEN, J. C.; MCKEOWN, N. B. **Redefining the Robeson upper bounds for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity**. Energy & Environmental Science, v. 12, n. 9, p. 2733-2740, 2019.

COSTA, H. K. M.; SACCO, R.; LIMA, C. E. L.; BOTÃO, R.; GALVÃO, C.; PASSOS, G. P.; BRITO, T.; CIOLA, G.; SANTOS, M. E. M.; SINGH, J. N.; SANTOS, E. M. **Brazilian natural gas market dynamics: A data panel analysis of the Brazilian market compared with Argentina, Colombia, Mexico, and India using Porter's five forces framework**. Heliyon, v. 10, n. 21, 15 nov. 2024.

DA SILVA, V. O.; RELVA, S. G.; MONDRAGON, M.; MENDES, A. B.; NISHIMOTO, K.; PEYERL, D. **Building Options for the Brazilian Pre-salt: A technical-economic and infrastructure analysis of offshore integration between energy generation and natural gas exploration**. Resources Policy, v. 81, 1 mar. 2023.

DOLLASE, T.; SPIESS, H. W.; GOTTLIEB, M.; YERUSHALMI-ROZEN, R. **Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks**. Europhysics Letters, v. 60, n. 3, p. 390–396, 2002.

DOW. **SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer: Technical Data Sheet**. [S. l.]: Dow, 2024. 5 p. Form No. 11-3184-01-0224 S2D.

DUMA, Z.; MAKGWANE, P. R.; MASUKUME, M.; SWARTBOOI, A.; RAMBAU, K.; MEHLO, T.; MAVHUNGU, T. **A comprehensive review of metal-organic frameworks sorbents and their mixed-matrix membranes composites for biogas cleaning and CO_2/CH_4 separation**. Materials Today Sustainability. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1 set. 2024

EDENS, S. J.; MCGRATH, M. J.; GUO, S.; DU, Z.; ZHOU, H.; ZHONG, L.; SHI, Zuhao; WAN, J.; BENNETT, T. D.; QIAO, A.; TAO, H.; LI, N.; COWAN, M. G. **An upper bound visualization of design trade-offs in adsorbent materials for gas separations: CO_2, N_2, CH_4, H_2, O2, Xe, Kr, and Ar adsorbents**. Advanced Science, v. 10, e2206437, 2023.

ELLAF, A.; TAQVI, S. A. A.; ZAEEM, D.; SIDDIQUI, F. U. H.; KAZMI, B.; IDRIS, A.; ALSHARGI, R. A.; MUSHAB, M. S. **Energy, exergy, economic, environment, exergo-environment based assessment of amine-based hybrid solvents for natural gas sweetening**. Chemosphere, v. 313, 1 fev. 2023.

FAVRE, E. **The future of membrane gas separations**. Journal of Membrane Science, p. 124995, 2025.

FENG, J.; FAN, L.; ZHANG, M.; GUO, M. **An efficient amine-modified silica aerogel sorbent for CO_2 capture enhancement: Facile synthesis, adsorption mechanism and kinetics**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 656, 5 jan. 2023.

FERRAGENS NEGRÃO. **Adesivo de Silicone Acético Alta Temperatura 260 g – WORKER: ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ).** Curitiba, 2019.

GAO, X.; DA COSTA, J. C. D.; BHATIA, S. K. **Adsorption and transport of gases in a supported microporous silica membrane. Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 46-61, 2014.

GAO, X.; DA COSTA, J. C. D.; BHATIA, S. K. **The transport of gases in a supported mesoporous silica membrane. Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 90-104, 2013.

GHASEMI, M.; SARKISOV, L.; BUDD, P.; BABAEI, M. **Advanced insights into the role of interfacial defect morphology in mixed matrix membrane gas transport**. Journal of Membrane Science, v. 723, 1 abr. 2025.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAZARIKA, G.; INGOLE, P. G. **Polymer-based hollow fiber membranes: A modern trend in gas separation technologies.** Materials Today Chemistry. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 jun. 2024

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, art. 34, 2018.

INNOCENZI, P. **Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview**. Journal of non-crystalline solids, v. 316, n. 2-3, p. 309-319, 2003.

KAMIO, E.; YOSHIOKA, T.; MATSUYAMA, H. **Recent advances in carbon dioxide separation membranes: a review**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 56, n. 1, p. 2222000, 2023.

KANG, D.; LEE, J. S. **Challenges in developing MOF-based membranes for gas separation**. Langmuir, v. 39, n. 8, p. 2871-2880, 2023.

KARIMI, S.; KORELSKIY, D.; MORTAZAVI, Y.; KHODDADI, A. A.; SARDARI, K.; ESMAEILI, M.; ANTZUTKIN, O. N.; SHAH, F. U.; HEDLUND, J. **High flux acetate functionalized silica membranes based on in-situ co-condensation for CO_2/N_2 separation**. Journal of Membrane Science, v. 520, p. 574-582, 2016.

KIM, H.; KIM, H. G.; KIM, S.; KIM, S. S. **PDMS–silica composite membranes with silane coupling for propylene separation**. Journal of Membrane Science, v. 344, p. 211–218, 2009.

KIM, H. J.; MOHAMED, M. G.; YU, H. J.; BAEK, S. H.; HOSSAIN, I.; KUO, S. W.; LEE, J. S. **Silica-based gas separation membranes: Structure–performance relationships across the Si–O continuum from polysilsesquioxanes to amorphous SiO_2**. Journal of Membrane Science, v. 740, 1 fev. 2026.

KIM, S.; SCHOLES, C. A.; HEATH, D. E.; KENTISH, S. E. **Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review. Chemical Engineering Journal**. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 maio 2021.

KLOPFFER, M. H.; FLACONNECHE, B. **Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 223-244, 2001.

LEWICKI, J. P.; LIGGAT, J. J.; PATEL, M. **The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites**. Polymer Degradation and Stability, v. 94, n. 9, p. 1548-1557, 2009.

LI, J. Y.; WANG, D. K.; TSENG, H. H.; WEY, M. Y. **Solvent effects on diffusion channel construction of organosilica membrane with excellent CO_2 separation properties**. Journal of Membrane Science, 2021.

LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; GHOSHAL, A. K. **Pore-expanded MCM-41 for CO_2 adsorption: Experimental and isotherm modeling studies**. Chemical Engineering Journal, v. 280, 2015.

LUZ, A. B. **Areia industrial**. Mineralis/CETEM, 2005. Disponível em: (fonte CETEM). Acesso em: 12 jan. 2026.

MARKETSANDMARKETS. **Gas separation membrane market by material type, module, application, and region – global forecast to 2030**. [S.l.], out. 2025.

MONSALVE-BRAVO, G. M.; BUEKENHOUDT, A.; VERVOORT, I. **Modeling permeation through mixed-matrix membranes: a review**. Processes, v. 6, n. 9, 172, 2018.

MONTELEONE, M.; ESPOSITO, E.; FUOCO, A.; LANČ, M.; PILNÁČEK, K.; FRIESS, K.; BEZZU, C. G.; CARTA, M.; McKEOWN, N. B.; JANSEN, J. C. **A Novel Time Lag Method for the Analysis of Mixed Gas Diffusion in Polymeric Membranes by On-Line Mass Spectrometry: Pressure Dependence of Transport Parameters. Membranes**, v. 8, n. 3, art. 73, 2018.

NISOLA, G. M.; BELTRAN, A. B.; SIM, D. M.; LEE, D.; JUNG, B.; CHUNG, W. J. **Dimethyl silane-modified silica in polydimethylsiloxane as gas permeation mixed matrix membrane**. Journal of Polymer Research, v. 18, p. 2415–2424, 2011.

NOORANI, N.; MEHRDAD, A.; FATEHI-MOLLAYOUSEF, A.; NIAEI, A. **The advancements in mixed matrix membranes containing MOFs and ionic liquids for CO_2/N_2 separation.** Scientific Reports, London, v. 15, art. 26271, 2025.

PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. Springer Nature, 2020.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. **Polymeric CO_2/N_2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases.** Journal of Membrane Science, v. 279, n. 1-2, p. 1-49, 2006.

RANGNEKAR, N.; MITTAL, N.; ELYASSI, B.; CARO, J.; TSAPATSIS, M. **Zeolite membranes–a review and comparison with MOFs**. Chemical Society Reviews, v. 44, n. 20, p. 7128-7154, 2015.

RODRIGUES, A. C.C. **Decreasing natural gas flaring in Brazilian oil and gas industry**. Resources Policy, v. 77, 1 ago. 2022.

RONG, R.; SUN, Y.; JI, T.; LIU, Y. **Fabrication of highly CO_2/N_2 selective polycrystalline UiO-66 membrane with two-dimensional transition metal dichalcogenides as zirconium source via tertiary solvothermal growth.** Journal of Membrane Science, v. 610, art. 118275, 2020.

ROOZITALAB, A.; KARGARI, A.; SOLEIMANI, M. **Exploring the Performance of Membrane Separation under Harsh Operating Conditions: A Green Approach to Membrane Processes**. Environmental Technology & Innovation, p. 104557, 2025.

RYBAK, A.; RYBAK, A.; SYSEL, P. **Modeling of gas permeation through mixed-matrix membranes using novel computer application MOT**. Applied Sciences, v. 8, n. 7, art. 1166, 2018.

SAINT-GOBAIN DO BRASIL PRODUTOS INDUSTRIAIS E PARA CONSTRUÇÃO LTDA. **Silicone acético Maxx (EA-1111J): ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ)**. Embu das Artes, 2022.

SAINT-GOBAIN DO BRASIL PRODUTOS INDUSTRIAIS E PARA CONSTRUÇÃO LTDA. **Silicone Neutro Branco (EA-2311A): ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ)**. Embu das Artes, 2022.

SAMADDOOST, L.; SOLTANI, M.; FATEHIFAR, E.; ABBASI ASL, E. **Design of amine-functionalized resin via a facial method with efficient CO_2 capture from air. Process Safety and Environmental Protection**, v. 171, p. 18–27, 1 mar. 2023.

SETIAWAN, W. K.; CHIANG, K. Y. **Silica applied as mixed matrix membrane inorganic filler for gas separation: a review.** Sustainable Environment Research, 2019.

SIGMA-ALDRICH. **Certificate of Analysis: Product Number 637246; Batch Number MKCV4617; Version Number 1; Quality Release Date: 15 Dec. 2023**. Saint Louis, MO: Sigma-Aldrich, 2023.

SILVA, A. M. A.; FARIA, A. C. B.; RIBEIRO, C. L.; ATHAYDE, D. D.; SILVA, E. P.; SANTOS, G. M.; LIMA, L. F. S.; SOUZA, R. N.; SILVA, S. L. P.; MOHALLEM, N. D. S. **Review of zeolite membranes for natural gas processing and treatment: State of the art and future perspectives**. Gas Science and Engineering, v. 117, p. 205056, 2023.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. **Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications**. Advances in colloid and interface science, v. 214, p. 17-37, 2014.

SMIT, E.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C. A.; KARRENBELD, H.; VAN EERDEN, J.; FEIL, D. **Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation**. Journal of membrane science, v. 73, n. 2-3, p. 247-257, 1992.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N.; DENG, S.; ZHAO, J.; LI, Y.; SONG, Y.; LI, H. **Alternative pathways for efficient CO_2 capture by hybrid processes – A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.]: Elsevier Ltd. 2018.

SPERLING, Leslie H. **Introduction to physical polymer science**. John Wiley & Sons, 2015.

TAHERIZADEH, A.; SIMON, A.; RICHTER, H.; STELTER, M.; VOIGT, I. **Development and investigation of a multilayer PDMS/zeolite composite membrane for CO_2 separation applications**. Separation and Purification Technology, v. 346, p. 127344, 2024.

TAN, X.; ROBIJNS, S.; THÜR, R.; KE, Q.; DE WITTE, N.; LAMAIRE, A.; LI, Y.; ASLAM, I.; VAN HAVERE, D.; DONCKELS, T.; VAN ASSCHE, T.; VAN SPEYBROECK, V.; DUSSELIER, M.; VANKELECOM, I. **Truly combining the advantages of polymeric and zeolite membranes for gas separations**. Science, v. 378, n. 6625, p. 1189-1194, 2022.

WANG, H.; ZHANG, T.; AN, R.; SUN, L.; WENG, X.; CHANG, Z. **Advancements in gas-liquid separation based on membrane contactors: Critical factors enhancing separation efficiency.** Process Safety and Environmental Protection. [S.l.]: Institution of Chemical Engineers. , 1 ago. 2025a

WANG, Y.; WANG, J.; SUN, L.; MA, X. **Progress in polymers of intrinsic microporosity for post-combustion carbon capture.** Separation and Purification Technology, p. 132003, 2025b.

WANG, Z.; HANG, Y.; LI, J.; WANG, S.; LIU, G.; ZHU, H.; NAN, J.; LIU, G.; JIN, W. **Recent progress in polydimethylsiloxane for gas separation membranes.** Separation and Purification Technology, v. 376, p. 134063, dez. 2025c.

WU, H.; THIBAULT, J.; KRUCZEK, B.. **The validity of the *time-lag* method for the characterization of mixed-matrix membranes**. Journal of Membrane Science, v. 618, p. 118715, 2021.

YIN, H.; WANG, J.; XIE, Z.; YANG, J.; BAI, J.; LU, J.; ZHANG, Y.; YIN, D.; LIN, J. Y. S. **A highly permeable and selective amino-functionalized MOF CAU-1 membrane for CO_2-N_2 separation**. Chemical Communications, v. 50, p. 3699-3701, 2014.

YOSHIHARA, T.; SUGA, K.; NAMIGATA, H.; WATANABE, K.; WELLING, T. A. J.; HAYASHI, K.; GENZON, L. C.; MAYUMI, K.; NAGAO, D. **Effects of Mesoporous Silica Particle Loading on the Properties of PDMS-Based Mixed Matrix Membrane**. Chemical Engineering Journal Advances, p. 100803, 2025.

YU, M.-C.; BAI, L.-J.; MOIOLI, S.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; PLISKO, T. V.; BILDYUKEVICH, A. V.; FENG, Y.-N.; LIU, H. **Hybrid CO_2 capture processes consisting of membranes: A technical and techno-economic review.** Advanced Membranes. [S.l.]: KeAi Communications Co. 1 jan. 2023

ZHANG, H.; CLOUD, A.. **The permeability characteristics of silicone rubber**. Global Advances in Materials and Process Engineering, p. 72-75, 2006.

ZHAO, Q.; LIAN, S.; LI, R.; YU, Z.; LIU, Q.; ZANG, G. L.; SONG, C. **Architecting MOFs-based mixed matrix membrane for efficient CO_2 separation: Ameliorating strategies toward non-ideal interface**. Chemical Engineering Journal, v. 443, p. 136290, 2022.