

MEMBRANAS HIDROFÓBICAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ EM ESPAÇOS
CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO

Vinicius de Freitas Caetano

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Frederico de Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro
Julho de 2023

MEMBRANAS HIDROFÓBICAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ EM ESPAÇOS
CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO

Vinicius de Freitas Caetano

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Aprovada por: Prof. Alberto Claudio Habert

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger

Prof^a. Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Prof. Rafael Aislan Amaral

Prof. Tiago Albertini Balbino

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2023

Caetano, Vinicius de Freitas

Membranas hidrofóbicas para a remoção de CO₂ em espaços confinados utilizando contactores gás-líquido / Vinicius de Freitas Caetano. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XVI, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 91-96.

1. Remoção de CO₂. 2. Contactor com Membranas. 3. Recobrimento por *spray*. 4. Nanopartículas de sílica. 5. PDMS. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

“Mantenha a mente aberta à mudança o tempo todo. Dê boas-vindas a ela. Corteje-a.”

Dale Carnegie

Agradecimentos

Um ciclo se conclui e o orgulho de ter chegado até aqui é enorme. Reflexões transbordam a alma e uma sensação de missão cumprida se manifesta. Depois de outras tentativas de realizar um mestrado, chegou o momento propício. Conforme as escrituras sagradas, tudo tem o seu tempo determinado, e há uma ocasião para cada propósito sob o céu. O processo como um todo nos fortalece e nos encoraja a enfrentar desafios cada vez maiores. Mesmo que a gente nunca saiba o bastante, estar sempre evoluindo é fundamental pois a vida é uma jornada contínua de aprendizado.

Agradeço a Deus pela dádiva da vida, pela saúde, discernimento, paciência e maturidade para encarar todos os obstáculos exigidos durante este trabalho.

Aos meus orientadores, Professores Alberto Claudio Habert e Frederico de Araujo Kronemberger, pelo apoio, disponibilidade, conselhos e conhecimentos transmitidos e, sobretudo, pela maneira serena e ponderada como conduziram toda a pesquisa, sempre me fazendo vislumbrar uma luz no fim do túnel. Obrigado pelo equilíbrio na maneira como dividiram a orientação.

A todos os professores que passaram durante meu período de ensino, sou imensamente grato.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, por toda a infraestrutura e por ser palco de formação acadêmica, pesquisa e extensão.

Aos membros do CEGN e PAM, pelo aprendizado e pelas conversas descontraídas, um ambiente com grandes indivíduos torna sempre o trabalho mais empolgante. Desejo sucesso a todos vocês: Renan, Amanda, Filipe, Andressa, Carol, Matheus, Bruno, Breno, Schiliene, Bob, Nico e Luz.

Aos funcionários do CEGN, Fátima, Castro, Sr. Abreu e companhia, por cuidarem do edifício e compartilharem histórias enriquecedoras de vida.

Aos professores, amigos e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia (PENT) por proporcionarem toda a estrutura e contribuírem para o crescimento do programa.

À Marinha do Brasil e ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), expresso minha profunda gratidão pela excepcional oportunidade de realizar um mestrado. Sinto-me verdadeiramente honrado em prosseguir com o compromisso de contribuir para o

avanço tecnológico e científico nacional. É com imensa satisfação que afirmo fazer parte desse seleto grupo empenhado em promover a independência tecnológica do Brasil, impulsionar o desenvolvimento da Base Industrial de Defesa e fortalecer o Poder Naval.

À CC (EN) Priscila Simões Teixeira Amaral por permitir o desenvolvimento de um trabalho de qualidade e por todo o apoio ao longo desta pesquisa.

Ao Grupo de Tecnologia de Materiais do IPqM pelo ambiente agradável e pelas pausas para cafés durante os experimentos, assim como pelos momentos finais de escrita. Agradeço a todos pela empatia. Sinto-me extremamente orgulhoso por fazer parte dessa equipe.

Agora, um agradecimento especial àqueles que não estão inseridos no contexto técnico-científico, mas que contribuem diretamente para o meu dia a dia.

Aos meus pais, Airton e Inêz, pelo amor, carinho e dedicação durante a minha criação. Agradeço o exemplo e os ensinamentos em ser uma pessoa mais humilde, persistente e valorizar o trabalho. Aos meus irmãos, Rafael e Natália, pela amizade e cumplicidade, e por todos os momentos compartilhados.

À minha esposa e doutora, Thaís, pelo amor, carinho e dedicação ao longo de mais de dez anos juntos. Nos conhecemos em Viçosa, na Universidade Federal de Viçosa, e agora estamos juntos na UFRJ. Agradeço por ser um exemplo para mim, por ter evoluído e se tornado uma mulher incrível. Obrigado por ter me ajudado na escrita e nos experimentos, e por sempre me incentivar nos momentos mais difíceis. Agradeço também pela comida deliciosa, pelos cafés e lanchinhos. Também pelas viagens juntos, por ser a melhor companhia de treino. Que a gente continue crescendo e construindo uma história sensacional juntos.

Aos meus avôs Levy Caetano e Sebastião Crispim, *in memoriam*. Recordo com carinho os momentos em família e espero honrá-los ao longo da minha trajetória. À minha avó, Efigênia, que nos deixou recentemente. Agradeço pelos almoços de domingo, pelas conversas divertidas, pelos deliciosos bolos, biscoitos de polvilho e bolinhos de chuva, e por ter proporcionado a melhor infância possível, junto com todos os primos na roça. Espero que todos tenham orgulho de mim, saudades...

À minha avó Izaulina, atualmente com 96 anos, por se preocupar com todos os membros da família, pelas conversas agradáveis, pelo exemplo de força, pela saúde e memória exemplares, pela vitalidade física e pelo melhor doce de leite da cidade. Que Deus continue abençoando-a com muita saúde.

À família que ganhei, Cotinha, Paulo, Suely, Letícia e Rodrigo, quero expressar minha gratidão pelo apoio, incentivo constante e carinho sempre presente quando estamos juntos em Minas. Agradeço também pelas orações e mensagens que recebo, que trazem conforto e fortalecimento.

Ao Antônio Jr., *in memoriam*, nunca vou me esquecer da maneira que me recebeu no Rio de Janeiro. Agradeço imensamente pelo entusiasmo nos estudos, pela alegria, pela maneira acolhedora e carinhosa com as pessoas.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc)

MEMBRANAS HIDROFÓBICAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ EM ESPAÇOS CONFINADOS UTILIZANDO CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO

Vinicius de Freitas Caetano

Julho/2023

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Esta dissertação desenvolveu membranas compostas microporosas hidrofóbicas, destinadas à remoção de CO₂, utilizando contactores gás-líquido, em espaços confinados. Para ampliar a hidrofobicidade da superfície da membrana, aplicou-se a técnica de recobrimento por *spray*, utilizando nanopartículas de sílica (NPSi) e polidimetilsiloxano (PDMS). As NPSi formaram uma fina camada com o PDMS, criando estruturas hierárquicas *micro-nano* que aumentaram a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, sua hidrofobicidade. As membranas foram avaliadas quanto a morfologia, hidrofobicidade, permeabilidade e quanto ao fluxo de remoção de CO₂ na absorção gás-líquido utilizando uma solução de NaOH 0,01M como líquido absorvedor. Estabeleceram-se correlações entre a dispersão de NPSi-PDMS e a quantidade de recobrimentos, verificando-se um aumento da hidrofobicidade, redução da permeabilidade e incremento na pressão de ruptura. Após o recobrimento, a membrana comercial apresentou melhorias no ângulo de contato, de 130,6° para 149,5°, e na pressão de ruptura, de 3 para 4 bar, apresentando redução no fluxo permeado de CO₂ de $2,51 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $1,05 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O suporte de PVDF sintetizado, inicialmente com superfície hidrofílica (64,4°), demonstrou um aumento para 149° após o recobrimento, além de elevar a pressão de ruptura de 1 para 5 bar, permitindo um desempenho de remoção de CO₂ de $1,57 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Considerando os incrementos no ângulo de contato e na pressão de ruptura, bem como a observação de que a tecnologia de contactores de membrana sofre uma redução na eficiência de remoção de CO₂ com o passar do tempo, devido ao molhamento dos poros, as membranas desenvolvidas neste estudo demonstram ser promissoras para aplicações de longa duração e para a remoção de CO₂ em ambientes confinados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HYDROPHOBIC MEMBRANES FOR CO₂ REMOVAL IN CONFINED SPACES USING GAS-LIQUID CONTACTORS

Vinicius de Freitas Caetano

July/2023

Advisors: Alberto Claudio Habert
Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Nanotechnology Engineering

This dissertation developed hydrophobic microporous composite membranes, intended for CO₂ removal using gas-liquid contactors in confined spaces. To enhance the membrane surface hydrophobicity, the spray coating technique was employed, utilizing silica nanoparticles (SiNP) and polydimethylsiloxane (PDMS). SiNP formed a thin layer with PDMS, creating micro-nano hierarchical structures that increased the surface roughness and consequently its hydrophobicity. The membranes were evaluated for morphology, hydrophobicity, permeability, and CO₂ removal flux in gas-liquid absorption using a 0.01M NaOH solution as the absorbing liquid. Correlations were established between the SiNP-PDMS dispersion and the number of coatings, resulting in increased hydrophobicity, enhanced liquid entry pressure (LEP) and reduced permeability. After coating, the commercial membrane exhibited improvements in contact angle, from 130.6° to 149.5°, and LEP, from 3 to 4 bar, with a decrease in permeated CO₂ flux from $2.51 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ to $1.05 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The initially hydrophilic PVDF support, with a surface angle of 64.4°, showed an increase to 149° after coating, along with a rise in LEP from 1 to 5 bar, enabling a CO₂ removal performance of $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Considering the increases in contact angle and LEP, as well as the observation that membrane contactor technology experiences reduced CO₂ removal efficiency over time due to pore wetting, the membranes developed in this study demonstrate promise for long-term applications and CO₂ removal in confined environments.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Capítulo 1 - Introdução e Objetivos.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 Remoção do dióxido de carbono em espaços confinados	5
2.2 Extração gás-líquido - absorção	8
2.3 Permeação gasosa (PG) por membranas.....	10
2.4 Contactores com membranas (CM).....	13
2.4.1 Variáveis do processo	17
2.5 Molhamento dos poros	20
2.5.1 Transferência de massa.....	22
2.5.2 Pressão de ruptura e condições de operação.....	26
2.5.3 Ângulo de contato	28
2.6 Membrana composta.....	33
2.6.1 Sílica e PDMS.....	35
2.7 Material da membrana	37
2.8 Estado da arte	38
Capítulo 3 - Metodologia.....	48
3.1 Materiais empregados	48
3.2 Preparo da membrana de PVDF	49
3.3 Preparo da solução de PDMS	50
3.4 Preparo de membranas compostas de PVDF/PDMS-NPSi.....	50
3.5 Caracterizações das nanopartículas e das membranas preparadas	53
3.5.1 Equipamento de espalhamento de luz - DLS	53
3.5.2 Morfologia por microscopia eletrônica.....	54
3.5.2.1 Distribuição de tamanho de poros	54
3.5.3 Ângulo de contato	57

3.5.4	Pressão de ruptura	57
3.5.5	Permeação de gases	58
3.5.6	Desempenho da membrana como contactor	59
Capítulo 4 - Resultados e Discussão		61
4.1	Perfil de distribuição de tamanho e estabilidade das NPSi	61
4.2	Efeitos dos tratamentos efetuados na hidrofobicidade via medida do ângulo de contato	65
4.3	Efeitos dos recobrimentos efetuados na morfologia - MEV	70
4.3.1	Suportes de PVDF - membranas não recobertas.....	71
4.3.2	Membranas recobertas.....	76
4.4	Efeitos dos recobrimentos efetuados na permeação gasosa.....	81
4.5	Efeitos dos recobrimentos efetuados na pressão de ruptura e no desempenho como contactor na remoção de CO ₂	83
Capítulo 5 - Conclusões.....		89
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	90
Referências Bibliográficas		91

Lista de Figuras

Figura 1 – Extrator gás-líquido utilizando membrana.....	2
Figura 2 – Esquema simplificado do processo de absorção utilizado para a extração de CO ₂ (Adaptado de KIM <i>et al.</i> , 2021).....	8
Figura 3 – Sistema carbonato, fração de CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ versus pH (Adaptado de FLEISCHER, 1996).	9
Figura 4 – Morfologia da seção transversal de membranas sintéticas (Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006).....	11
Figura 5 – Representação do mecanismo de transporte em membranas de PG (Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006).	12
Figura 6 – Esquema de funcionamento do contactor com membranas no processo de absorção do CO ₂ (Adaptado de KIM <i>et al.</i> , 2021).	14
Figura 7 – Módulo de fibra oca com escoamento das correntes longitudinais e contracorrente. O gás escoo pelo interior das fibras ocas e o líquido somente pelo lado externo das mesmas, ou seja, no lado do casco (Adaptado de MENDES, 2017 e KIM <i>et al.</i> , 2021).....	15
Figura 8 – Vantagens e desvantagens dos contactores gás-líquido em comparação aos métodos convencionais (Adaptado de ZHAO <i>et al.</i> , 2016).....	16
Figura 9 – Esquema para o balanço de massa de CO ₂ em um contactor com membranas. Sistema de membrana com área A; n_i é a vazão molar do componente i, Y_i é a fração molar do componente i. Os subscritos, <i>e</i> : entrada do módulo, <i>s</i> : saída do módulo, <i>líq</i> : líquido e <i>abs</i> : absorvido. A vazão molar por unidade de área da membrana absorvida é descrita pelo fluxo J_{CO_2} da equação (2).	18
Figura 10 – Interface gás-líquido representada nos estados de operação dos contactores. A : molhado. B : não molhado (Adaptado de MENDES (2017)).....	20
Figura 11 – Diagrama das regiões de transferência de massa em fibras ocas tipicamente utilizadas em contactores com membranas. A : Esquema básico de difusão dos componentes na membrana. Perfis de concentração de CO ₂ em um lado da membrana: B	

- resistências no modo não molhado e C – resistências no modo parcialmente molhado (Adaptado de IBRAHIM <i>et al.</i> , 2018).....	25
Figura 12 – Condições operacionais relacionadas às pressões do líquido, do gás e a de ruptura da membrana. A: Borbulhamento. B: Condição Ideal. C: Membrana com poros no estado molhado.....	27
Figura 13 – A: Forças intermoleculares entre as moléculas de água da gota, entre as moléculas na região sólida e na área de contato da interface sólido-líquido. B: Forma da gota em diferentes ângulos de contato (Adaptado de IBRAHIM <i>et al.</i> 2018).	30
Figura 14 – Desenho esquemático ilustrando o modelo de Cassie-Baxter. A: Interface composta com rugosidade com superfícies hierárquicas. B: Ilustração em detalhe da superfície composta mostrando os parâmetros geométricos característicos usados na relação de Cassie-Baxter (Adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2020; CHOI <i>et al.</i> , 2009; e SU <i>et al.</i> , 2010).....	32
Figura 15 – Representação esquemática da seção transversal de uma membrana composta. Em destaque, são mostrados dois desenhos comparando um modelo teórico com a <i>realidade</i> observada. À direita, um exemplo de fotomicrografia que evidencia a morfologia anisotrópica composta da membrana (Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006).	34
Figura 16 – Modificação hidrofóbica da sílica com PDMS - $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{CH}_3$: interação entre o grupo silanol (-OH) da sílica e o grupo metila do PDMS (Adaptado de ROSLI <i>et al.</i> , 2020).	36
Figura 17 – Fluxo de absorção de CO_2 relativo de membranas de PVDF modificadas em função do tempo de operação. PVDF-4% SiO_2 -80 (CHEN <i>et al.</i> , 2020b), PVDF-HDTMS-1.5 (PANG <i>et al.</i> , 2020), PVDF-MWCNT5 (TALAVARI <i>et al.</i> , 2020), PVDF-MMT5 (REZAEI <i>et al.</i> , 2014), PVDF-f TiO_2 -2 (antes e após a modificação) (LIN <i>et al.</i> , 2018) e PVDF-f TiO_2 - SiO_2 -1 (antes e após a modificação) (XU <i>et al.</i> , 2018) (Adaptado de KIM <i>et al.</i> (2021).	39
Figura 18 – Espalhamento da solução polimérica sobre a placa de vidro (a) e imersão e precipitação no banho de não solvente (b).	49
Figura 19 – Esquema de recobrimento das membranas a partir da técnica com borrifamento (<i>spray</i>).....	51

Figura 20 - Metodologia para realização da distribuição de tamanho de poros.....	54
Figura 21 – Segmentação de imagem da superfície via <i>ImageJ</i> . A : Fotomicrografia original de MEV. B : Imagem Processada.	56
Figura 22 – Esquema simplificado para medir a pressão de ruptura.....	57
Figura 23 – Esquema experimental para o teste de permeação de ar comprimido em uma membrana plana.....	58
Figura 24 – Teste de desempenho de uma célula com membrana plana em solução de NaOH 0,01M.	59
Figura 25 – Perfis de distribuição de tamanho de partículas de sílica 1% (m/V). A : 24h de agitação magnética. B : ultrassom além de agitação magnética. C : amostra de B 48h após o ultrassom. D : curvas A e B sobrepostas.....	62
Figura 26 – Esquema simplificado do modelo de recobrimento do suporte poroso no processo de extração gás-líquido. A : recobrimento superficial na região dos poros sem necessariamente tampar os poros e formar uma nova camada. B : recobrimento formando uma nova camada sobre a membrana.	71
Figura 27 – Fotomicrografias representativas da membrana comercial de PVDF com morfologia isotrópica microporosa. A : Superfície superior*. Imagem com aumento de 5000 x. B : Superfície inferior*. Imagem com aumento de 5000 x. C : Distribuição de tamanho de poros das superfícies. A membrana apresentou diâmetro médio de 304 ± 262 nm com poros variando entre 60 e 1220 nm numa contagem total de 2664 poros. D : Detalhe da seção transversal da membrana isotrópica com 125 μ m de espessura.....	73
Figura 28 – Fotomicrografias representativas da membrana sintetizada de PVDF com morfologia anisotrópica microporosa. A.1 : Superfície superior com poros distribuídos de forma heterogênea na superfície. Imagem com aumento de 15000 x. A.2 : A membrana apresentou diâmetro médio de 88 ± 66 nm com poros variando entre 20 e 536 nm numa contagem total de 1281 poros. B.1 : Superfície inferior; Imagem com aumento de 10000 x. B.2 : Distribuição de tamanho de poros da superfície inferior. A membrana apresentou diâmetro médio de 282 ± 158 nm com poros variando entre 75 e 787 nm numa contagem total de 311 poros. C : Seção transversal com espessura de 190 μ m. Imagem com aumento de 1000 x.	75

Figura 29 – Superfícies superiores da membrana comercial recoberta: PVDF®_1-2-3R_30%-NPSi. A: PVDF®_1R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. B: PVDF®_2R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. C: PVDF®_3R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. D: Distribuição de Tamanho de poros da Superfície da membrana PVDF®_3R_30%-NPSi. O tamanho médio de poros na superfície foi de $0,250 \pm 0,185 \mu\text{m}$ de diâmetro, com poros variando entre $0,061 \mu\text{m}$ e $1,250 \mu\text{m}$ numa contagem total de 1783 poros.....	77
Figura 30 – Detalhe da Seção transversal da membrana recoberta PVDF®_3R_30%-NPSi. A: Imagem com aumento de 1000 x; B: Superfície recoberta em foco - Imagem com aumento de 5000 x.....	78
Figura 31 – Fotomicrografias representativas da Membrana Sintetizada recobertas (PVDF_(1-ou-2-ou-3)R_30%-NPSi). Abreviação <i>Sup.</i> refere-se à superfície. (Continua na próxima página).	79
Figura 32 – Detalhe da seção transversal da membrana PVDF_3R_30%-NPSi. A: Superfície superior, imagem com aumento de 1000 x; B: Superfície superior em foco, imagem com aumento de 5000 x.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Estudos desenvolvidos no laboratório PAM-UFRJ para a remoção de CO ₂ ..	3
Tabela 2 – Resumo de principais efeitos sofridos pelo ser humano devido a contaminação com o CO ₂	6
Tabela 3 – Concentração de CO ₂ limite em espaços confinados	6
Tabela 4 – Avaliação do efeito das variáveis de entrada do processo, Q _{líq} , T _{líq} , P _g , Q _g , [NaCl] nas variáveis de saída, J _{CO2} e %R _{CO2}	19
Tabela 5 – Estado da arte da fabricação de membranas para a remoção de CO ₂ via contactores gás-líquido - membranas de matriz polimérica de PVDF modificadas.	40
Tabela 6 – Composições de NPSi testadas no recobrimento da membrana.....	52
Tabela 7 – Diâmetros hidrodinâmicos (nm) de NPSi obtidos via DLS. A : agitação magnética. B : agitação magnética acrescida de ultrassom. C : 48 h após o ultrassom e agitação do item anterior.	63
Tabela 8 – Ângulo de Contato do filme de PDMS e do suporte de PVDF sintetizado para amostras em condições distintas de recobrimento ou tratamento térmico	65
Tabela 9 – Ângulo de contato da membrana composta sintetizada de PVDF após várias condições de recobrimentos de PDMS+NPSi	67
Tabela 10 – Ângulo de contato das membranas comerciais antes e após os recobrimentos	68
Tabela 11 – Permeabilidade das membranas sintetizada e comerciais e de membranas compostas recobertas.....	82
Tabela 12 – Propriedades, pressão de ruptura de membranas compostas e desempenho (fluxo e % de remoção de CO ₂) em testes de extração gás-líquido em unidade piloto de laboratório.....	84
Tabela 13 – Fluxos e % de Remoção de CO ₂ em extração gás-líquido em escala laboratorial usando membranas desta pesquisa e da literatura	87

Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

Devido ao longo período de campanha dos submarinos e à presença de tripulantes nesse ambiente confinado, é necessário ter a bordo um sistema que garanta uma atmosfera habitável. Um dos principais desafios enfrentados pelos submarinos é a remoção do dióxido de carbono (CO_2) presente em espaços confinados. O CO_2 é considerado o principal contaminante na atmosfera dessas embarcações.

Nesse contexto, é de suma importância dispor de equipamentos compactos capazes de operar de forma contínua. Embora existam técnicas clássicas disponíveis para a remoção de CO_2 , como a absorção com aminas e a adsorção, essas abordagens apresentam algumas limitações. A absorção com aminas, por exemplo, requer uma etapa de regeneração que consome uma quantidade significativa de energia, resultando em alto custo energético. Já a adsorção exige um investimento inicial considerável e apresenta um complexo controle de processo. Ambos os métodos também requerem equipamentos de grande porte, o que pode ser limitante em termos de acomodação a bordo de submarinos (KIM *et al.*, 2021; MENDES, 2017).

Essas limitações têm impulsionado a busca por alternativas mais eficientes e compactas, como os processos de separação com membranas. Essas técnicas proporcionam menor área de processamento, simplicidade de operação, facilidade de modularização e escalonamento (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Essas vantagens tornam as tecnologias de membranas atrativas para a remoção de CO_2 em espaços confinados como submarinos. Os dois processos de separação com membranas com potencial aplicação para a remoção de CO_2 em espaços confinados são a permeação de gases e o uso de membranas como contactores.

A separação de CO_2 utilizando a tecnologia de membranas, especificamente a permeação gasosa (PG), foi inicialmente desenvolvida na década de 1980 como uma alternativa aos solventes de amina para a purificação de gás natural. Desde então essa tecnologia tem ganhado cada vez mais espaço no mercado. Além do gás natural, o CO_2 pode ser removido de diversas outras fontes, como gases de síntese, gases de combustão e no processo de purificação do biogás (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ZHANG *et al.*, 2014).

Após a PG, os contactores com membranas (CM) surgem como uma alternativa híbrida entre o processo clássico de extração gás-líquido (absorção) e os processos convencionais com membranas. Enquanto nos processos de separação de membranas (PSM), como a PG, a membrana atua como uma barreira seletiva entre dois ou mais componentes, nos contactores gás-líquido, conforme ilustrado na Figura 1, é o líquido absorvente que desempenha o papel de seletividade, e a membrana funciona como uma interface entre as duas fases, sem controlar o fluxo de permeantes através de sua estrutura microporosa (BAKER, 2012; KIM *et al.*, 2021).

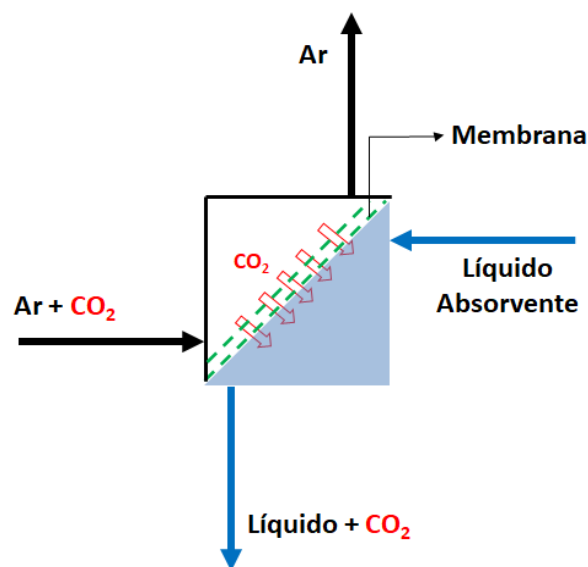


Figura 1 – Extrator gás-líquido utilizando membrana.

Na revisão de ZHAO e colaboradores (2016), são mencionados os testes de contactores realizados na Europa a partir da década de 1990. Empresas como a TNO, sediada na Holanda, e a Kværner, da Noruega, conduziram experimentos com contactores, principalmente voltados para a extração de H₂O e CO₂ do gás natural. A partir de 2009 e 2010, respectivamente, os institutos de pesquisa CO₂CRC, na Austrália, e GTI, nos Estados Unidos, também iniciaram testes piloto com contactores. A remoção de CO₂ em ambientes confinados, como em submarinos, também foi mencionada pela TNO como uma das aplicações, o que evidencia a relevância dessa tecnologia em espaços restritos.

Nesse contexto, os contactores mostram-se promissores para purificação do ar em ambientes submarinos. Além disso, a abundância de água salgada representa uma

vantagem para o processo, uma vez que ela pode ser utilizada como líquido absorvedor do CO₂, eliminando a necessidade de regeneração e ocupando o mínimo espaço físico (MENDES, 2017).

Devido ao seu potencial na remoção de CO₂, o estudo dos contactores tem sido intensivo no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) da Coppe/UFRJ. O laboratório tem se dedicado à investigação do uso desses contactores na extração de CO₂ do gás natural e do biogás, e também em ambientes confinados. Essas pesquisas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Estudos desenvolvidos no laboratório PAM-UFRJ para a remoção de CO₂

Temas com uso de contactores com membrana (CM)	Referência
Remoção do CO ₂ e sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) do gás natural em plataformas <i>offshore</i> .	(AMARAL, 2009)
Remoção do CO ₂ do biogás por PG e CM.	(CERVEIRA, 2016)
Remoção de CO ₂ utilizando contactores com fibras ocas de PVDF nanoestruturadas em ambientes confinados.	(MENDES, 2017)
Remoção de CO ₂ do biogás com CM associando o processo de regeneração do líquido absorvente por eletrodíálise.	(TAVES DE MOURA, 2018)
Desenvolvimento de membrana hidrofóbica para utilização em CM para separação do CO ₂ .	(FRANCO, 2021)

No trabalho de MENDES (2017), foi avaliado o processo para a remoção de CO₂ utilizando contactores com fibras ocas de PVDF nanoestruturadas. Nesse estudo, uma corrente aquosa contendo cloreto de sódio (NaCl) dissolvido foi utilizada. Esse processo foi o primeiro proposto pelo grupo do PAM para aplicação em espaços confinados e *offshore*, onde há abundância de água salgada. Entretanto, essa tecnologia demonstra que o molhamento dos poros dessas membranas pode apresentar limitações em seu desempenho no longo prazo. Assim, o objetivo de FRANCO (2021) foi obter uma membrana composta hidrofóbica do tipo fibra oca para aplicação na remoção de CO₂. Para isso, foi empregada a técnica de recobrimento por borrifamento (*spray*) utilizando micropartículas de resinas hidrofóbicas de PTFE (politetrafluoretileno) e PEW (cera de

polietileno, do inglês *polyethylene wax*). Com esse processo, foi possível aumentar a hidrofobicidade da superfície da membrana de PVDF.

Um dos desafios mais importantes a serem superados em contactores com membranas é o molhamento dos poros. À medida que a fase líquida, predominantemente composta por água, penetra nos poros, há o imediato aumento na resistência à transferência de massa, o que reduz sobremaneira a eficiência do processo. No entanto, esse efeito pode ser reduzido através do controle das condições operacionais e também com a melhoria nas propriedades da membrana utilizada. Em resumo, propriedades como tamanho dos poros, porosidade e ângulo de contato, podem ser controladas alterando as condições de preparação utilizando a nanotecnologia. Isso pode resultar na redução do molhamento (um aumento da pressão de ruptura), ou em uma maior absorção de CO₂. Geralmente, é difícil alcançar simultaneamente os dois benefícios, pois o primeiro caso requer poros menores, enquanto o segundo requer poros maiores (KIM *et al.*, 2021).

Desse modo, a otimização das técnicas de fabricação de membranas para reduzir os efeitos decorrentes do molhamento revela-se de suma importância. Além disso, é fundamental realizar testes de longa duração para garantir a eficácia do material e verificar sua viabilidade em aplicações de larga escala.

Nesse sentido, o objetivo geral desta dissertação foi o desenvolvimento de membranas compostas microporosas mais eficientes para contactores gás-líquido, visando mitigar o problema do molhamento na remoção de CO₂.

Para alcançar o objetivo geral mencionado, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- i)** Fabricar membranas microporosas de PVDF;
- ii)** Aprimorar a hidrofobicidade das membranas por meio do revestimento com nanopartículas de sílica (NPSi) e polidimetilsiloxano (PDMS) utilizando a técnica de *spray*;
- iii)** Estabelecer correlações entre a natureza das nanopartículas, a morfologia da membrana e o seu desempenho como contactor, avaliando o potencial das membranas na remoção do CO₂.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como objetivo estabelecer uma definição para espaços confinados e destacar a importância da remoção do dióxido de carbono nesse ambiente. Além disso, são apresentadas as tecnologias mais utilizadas para a captura de CO₂, juntamente com uma revisão da literatura sobre o uso de contactores com membranas. O capítulo também explora o fenômeno do molhamento, discute o conceito de ângulo de contato e enfatiza a relevância da pressão de ruptura.

2.1 Remoção do dióxido de carbono em espaços confinados

A remoção do dióxido de carbono (CO₂) em submarinos é um processo essencial para purificar a atmosfera e torná-la habitável durante os períodos em que estão submersos. Os submarinos são espaços confinados e, portanto, ambientes em que não há renovação natural do ar. A atmosfera desses espaços é afetada principalmente pela respiração dos tripulantes, que gera CO₂ e consome oxigênio (O₂). O CO₂ é o principal contaminante encontrado nesse tipo de ambiente, podendo também ter a presença de monóxido de carbono, hidrogênio, aerossóis e compostos orgânicos voláteis (MENDES, 2017; PERSSON; WADSOE, 2002).

A concentração atmosférica média anual de CO₂ é de 416 ppm (0,04%) (HWANG *et al.*, 2021). Concentrações acima de 1% podem gerar mal estar ou sonolência e a partir de 8% podem levar à morte, conforme descrito na Tabela 2 (ESGH, 2020).

Tabela 2 – Resumo de principais efeitos sofridos pelo ser humano devido a contaminação com o CO₂

Concentração CO ₂ %	Sintomas sofridos pelo ser humano
< 1,0	Normalmente sem efeitos.
1,0	Possível sonolência.
1,5	Estimulação respiratória leve para algumas pessoas.
3,0	Estimulação respiratória moderada, aumento da frequência cardíaca e da pressão arterial.
4,0	Imediatamente Perigoso à Vida ou à Saúde.
5,0	Forte estimulação respiratória, tontura, confusão, dor de cabeça, falta de ar.
8,0	Visão turva, sudorese, tremor, inconsciência e possível morte.

A Tabela 3 apresenta os limites de CO₂ para ambientes fechados adotados no Brasil e nos EUA. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a Marinha do Brasil regulam a concentração limite de 0,1%, respectivamente, em edifícios com ambientes fechados e climatizados, e atividades subaquáticas. Por outro lado, a marinha dos Estados Unidos estabelece o limite de 0,5% para exposições contínuas de 90 dias em espaços confinados (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2007).

Tabela 3 – Concentração de CO₂ limite em espaços confinados

Concentração CO ₂ % limite	Organização ou normas com limites estabelecidos
0,1 ^a	ANVISA; NORMAN-15
0,5 ^b	OSHA; ACGIH; Marinha Americana.
0,8 ^c	NRC

^a Limite máximo em edifícios comuns e em atividades subaquáticas de mergulho, regulados, respectivamente, pela RE n°09/2003 da ANVISA e a norma NORMAM-15 (REV3) da Marinha do Brasil. ^b Limite de Exposição Permissível segundo a OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*). Valor Limite de Limiar segundo a ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) para exposição de 8 horas e pela Marinha Americana como nível de orientação de exposição contínua de 90 dias. ^c Nível de orientação de exposição contínua de 90 dias com limite de 8000 ppm (0,8%) recomendado pela NRC (*National Research Council*) (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2007).

Em submarinos convencionais diesel-elétricos, a remoção de CO₂ é realizada por absorção química utilizando uma mistura chamada cal sodada. Essa mistura é composta por hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e hidróxido de sódio (NaOH). No entanto, essa mistura não pode ser facilmente regenerada, o que significa que é necessária uma carga completa de absorvente para cada missão. Isso demanda um espaço valioso a bordo da embarcação. Apesar disso, a cal sodada ainda é utilizada em submarinos convencionais devido à sua simplicidade de operação (PERSSON; WADSOE, 2002).

Os submarinos convencionais, por exemplo, têm uma capacidade operacional de até 80 dias no mar, permitindo permanecer submersos por até cinco dias consecutivos sem a necessidade de emergir para obter ar para os motores a diesel. Isso proporciona um amplo raio de ação, permitindo viagens contínuas, como do Rio de Janeiro ao Rio Grande do Sul, sem a necessidade de paradas intermediárias (PLATONOW, 2020).

Por outro lado, os submarinos nucleares têm a capacidade de permanecer submersos por um tempo consideravelmente maior, pois não precisam emergir para alimentar seu sistema de propulsão, que não depende de ar. Isso é devido ao reator nuclear, que cria uma reação em cadeia capaz de gerar calor em grande quantidade sem a necessidade de O₂. Como resultado, os submarinos nucleares podem permanecer submersos por períodos mais longos. No entanto, devido às considerações de saúde psicológica da tripulação, assim como estoque de mantimentos, eles geralmente ficam em comissão por cerca de cinco a seis meses (VIVEIROS; CESPES, 2012). A Marinha americana reporta, por exemplo, que os submarinos nucleares da classe *Ohio* podem permanecer até 77 dias totalmente submersos (BBC, 2022).

Frente à possibilidade de estender a duração operacional dos submarinos nucleares, à presença de tripulantes nesse ambiente, bem como a perspectiva de ampliar o espaço disponível das embarcações, sejam elas convencionais ou nucleares, torna-se essencial implementar um novo sistema a bordo que garanta uma atmosfera habitável. Nesse contexto, tanto no aprimoramento de projetos de submarinos convencionais quanto no desenvolvimento do primeiro submarino nuclear da Marinha do Brasil, é fundamental dispor de equipamentos compactos e capazes de operar de forma contínua para a remoção de CO₂.

2.2 Extração gás-líquido - absorção

O processo clássico de remoção do CO₂ por absorção, exemplificado na Figura 2, pode ocorrer de duas formas: absorção química ou física. A eficácia do processo de absorção depende da solubilidade e reatividade dos gases com o meio absorvente, da área de superfície interfacial gás-líquido, bem como das condições operacionais, como temperatura e pressão (SREEDHAR *et al.*, 2017). Conforme ilustrado na Figura 3, a absorção do CO₂, sendo um gás ácido, ocorre com a diminuição do pH do meio e a formação do CO_{2(aq)}, bicarbonato (HCO₃⁻) ou carbonato (CO₃²⁻), constituindo o sistema carbonato (FLEISCHER; BECKER; EIGENBERGER, 1996).

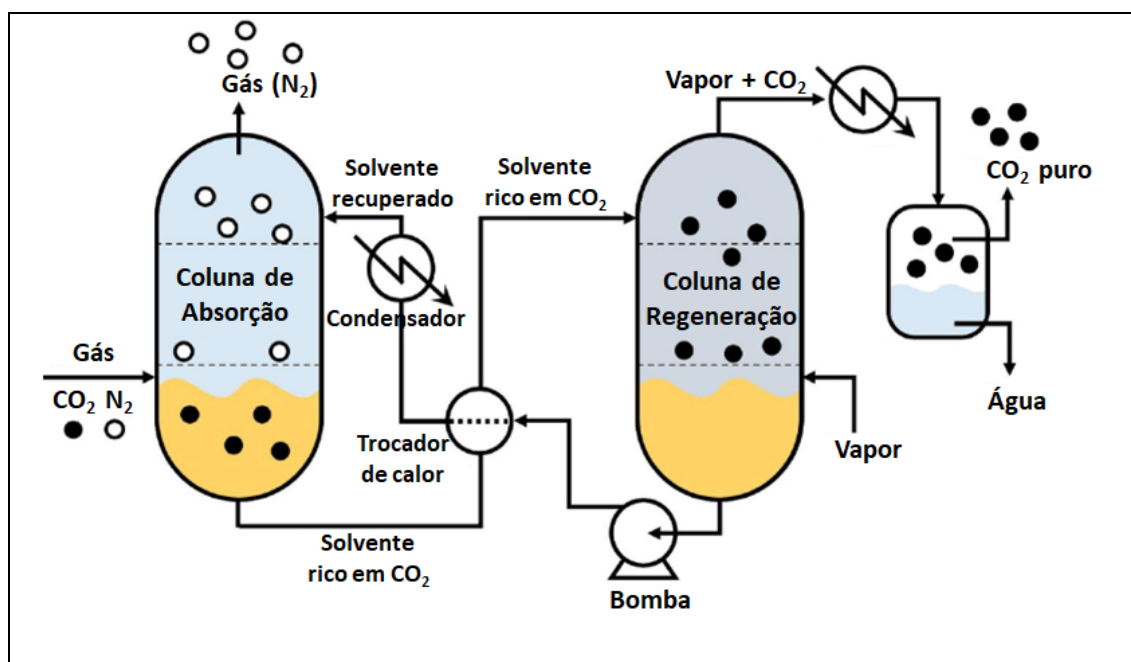
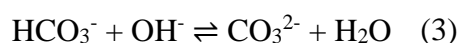
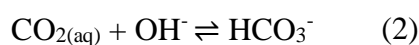
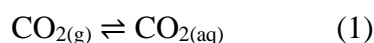


Figura 2 – Esquema simplificado do processo de absorção utilizado para a extração de CO₂ (Adaptado de KIM *et al.*, 2021).

Quando ocorre a absorção química, o processo consiste em uma reação exotérmica entre o absorvente e o CO₂ presente na corrente gasosa. Os absorventes mais utilizados são as soluções de aminas e as soluções cáusticas como, respectivamente, MEA (monoetanolamina) e NaOH (hidróxido de sódio). A reação inversa é chamada de regeneração, e acontece em temperaturas maiores de modo a favorecer sua reação, com a liberação do CO₂ a ser recuperado. O processo de absorção química possui vantagens

como a alta eficiência de absorção, porém o líquido absorvente deve ser regenerado em processos contínuos. Dessa forma, há grande gasto energético para sua regeneração, assim como a formação de espumas pela dispersão entre as fases, perda do solvente ao longo do tempo por degradação ou evaporação e liberação de vapores tóxicos (FRANCO, 2021; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

No mecanismo de absorção de CO_2 em uma solução aquosa de NaOH , o CO_2 gasoso é fisicamente absorvido e posteriormente reage com íons de hidróxido formando bicarbonato (HCO_3^-) e, finalmente, o carbonato (CO_3^{2-}):



A reação (2) é a etapa lenta do processo comparada à absorção física (1) e a reação (3) e, em pH suficientemente alcalinos, a reação global (4) simplifica o processo (AZIZI; KAADY; AL-HINDI, 2022; FLEISCHER; BECKER; EIGENBERGER, 1996):

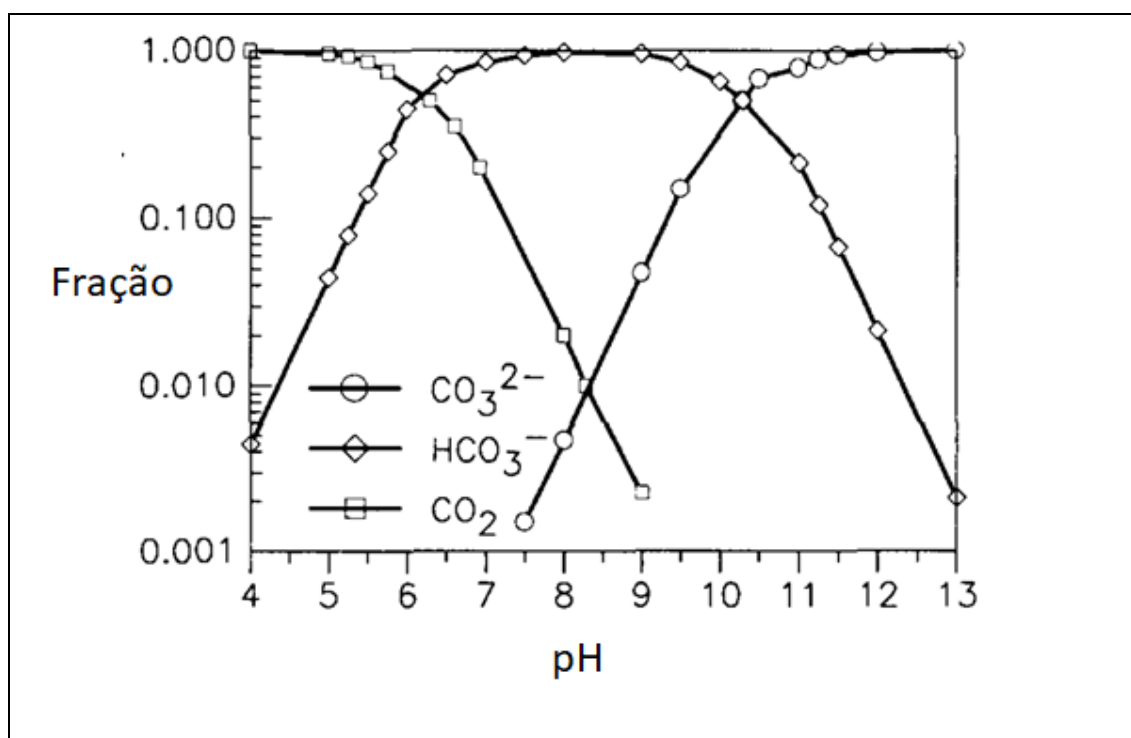
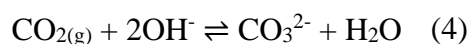
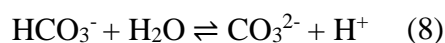
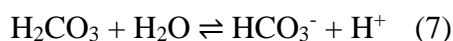
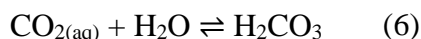
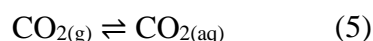
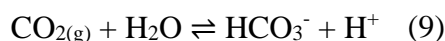


Figura 3 – Sistema carbonato, fração de CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 versus pH (Adaptado de FLEISCHER, 1996).

Já o processo de absorção física utiliza absorventes que possuem maior afinidade física com um componente de interesse e não com outro em uma corrente gasosa. Por exemplo, o CO₂ possui maior solubilidade em água do que o N₂, possibilitando a separação. A água é um solvente físico largamente utilizado devido ao seu baixo custo, disponibilidade e não toxicidade. Em pH < 8,0, o caminho da hidratação do CO₂ torna-se dominante:



A reação (8) pode ser desconsiderada para estes valores de pH, vide Figura 3, e a seguinte reação (9) global pode ser considerada (KRAUSS; RZEHAK, 2018):



O fato da difusividade do CO₂ ser baixa em água exige grande tempo de retenção nas colunas absorvedoras. Além disso, alta área de superfície na interface gás-líquido é requerida tanto na absorção física quanto na absorção química e, dessa forma, grandes volumes de equipamentos são necessários para a absorção e a regeneração do processo (FRANCO, 2021; MENDES, 2017).

2.3 Permeação gasosa (PG) por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) foram impulsionados por fatores políticos e econômicos na segunda metade do século XX. Num primeiro momento, durante a década de 1950, por projetos de pesquisas nos EUA para a dessalinização da água, e num segundo momento na década de 1970, devido à crise energética mundial em consequência do aumento do preço do petróleo. Os PSM se provaram como alternativas aos métodos clássicos como destilação, absorção e adsorção pelo fato da maioria não envolverem mudanças de fases e, conseqüentemente, apresentarem menor gasto energético. Nesse contexto, com a tecnologia inicialmente

desenvolvida para membranas de dessalinização e a crise energética mundial, a partir dos anos 80, surgem nos EUA as primeiras aplicações industriais para a separação de gases, a permeação gasosa (PG).

Durante o processo de separação, a membrana atua como barreira seletiva que separa duas fases. Segundo HABERT (2006), a membrana, na presença de uma diferença de potencial entre as fases, permite a passagem de espécies (componentes das fases) com velocidades distintas, o que confere ao material características intrínsecas de seletividade e permeabilidade. Embora essa definição seja aplicada aos processos convencionais de membranas como a PG, será demonstrado na próxima seção que membranas de CM não possuem características de seletividade.

A morfologia da membrana pode definir sua aplicação em diferentes processos. A Figura 4 apresenta as morfologias mais comuns em uma seção transversal de membranas comerciais. As membranas podem ser classificadas quanto à presença ou não de poros como porosa ou densa, e quanto à simetria como isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podendo ou não, respectivamente, apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Membranas anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina, em torno de 1 μm , mais fechada em relação aos poros, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando toda a membrana é constituída do mesmo material, ela é definida como integral, caso possua diferentes materiais será classificada como anisotrópica composta.

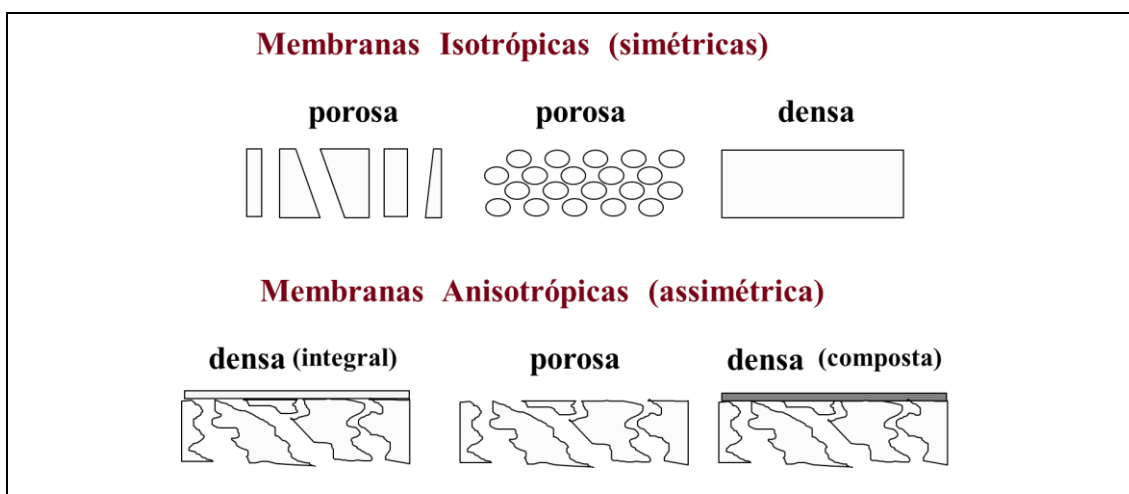


Figura 4 – Morfologia da seção transversal de membranas sintéticas (Adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

Além da morfologia, a membrana pode ser caracterizada quanto às suas propriedades de transporte. Dessa forma, a permeabilidade a gases e a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos.

De modo geral, o fluxo de um componente i , J_i ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), em um processo de separação com membranas é proporcional a um gradiente de potencial químico (μ) – a força motriz do transporte de i . A equação (1) relaciona J_i com o μ_i em que L_i é uma constante de proporcionalidade (BAKER, 2012).

(1)

$$J_i = -L_i \nabla \mu_i$$

No caso específico da PG, a força motriz para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana ($\mu = \mu(p, T, C)$) pode ser simplificada por um gradiente de pressão parcial (em processos atérmicos). Dessa forma, uma das limitações da PG é a demanda energética em operações de baixa pressão parcial de CO_2 . Nas membranas densas, como no caso da PG, o mecanismo de transporte dominante é o escoamento difusivo. Conforme ilustrado na Figura 5, o transporte de gases ocorre em duas etapas: solubilização ou sorção das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão e posterior dessorção para o lado de menor potencial. A sorção está relacionada com aspectos termodinâmicos enquanto a difusão com aspectos cinéticos (mobilidade da molécula no polímero).

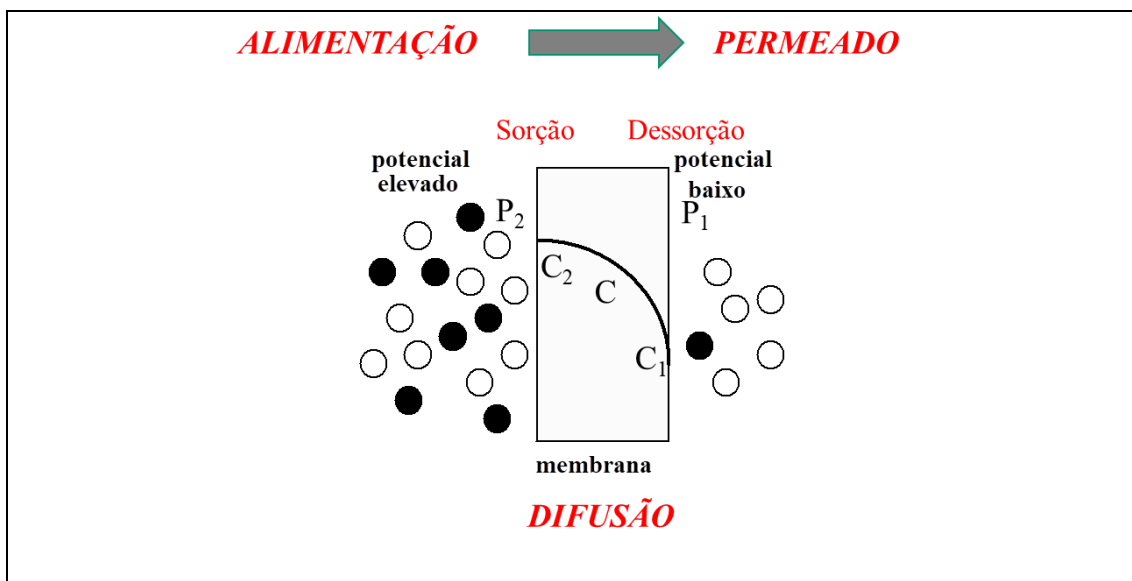


Figura 5 – Representação do mecanismo de transporte em membranas de PG (Adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

A capacidade de seletividade da membrana é determinada pela afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, bem como pelos fatores cinéticos e de difusão das mesmas através do filme polimérico. É importante ressaltar que, no caso específico da PG, a membrana atua na separação de duas fases gasosas, sem a presença de um líquido absorvente, o qual é característico de processos gás-líquido intermediados por contactores com membranas.

2.4 Contactores com membranas (CM)

Conforme ilustrado na Figura 6, um contactor com membranas gás-líquido é uma técnica híbrida que combina a separação por membranas, com baixo consumo energético e a capacidade de utilização de equipamentos compactos, com a extração gás-líquido por meio da absorção pelo solvente. A membrana atua na separação das fases gasosa e líquida, definindo a interface entre as fases, proporcionando área de contato para a transferência de massa durante os processos de absorção e dessorção do CO₂. Embora todos os componentes da alimentação sejam transportados indiscriminadamente pelos poros da membrana, o CO₂ é absorvido preferencialmente pelo solvente devido à sua alta seletividade (afinidade).

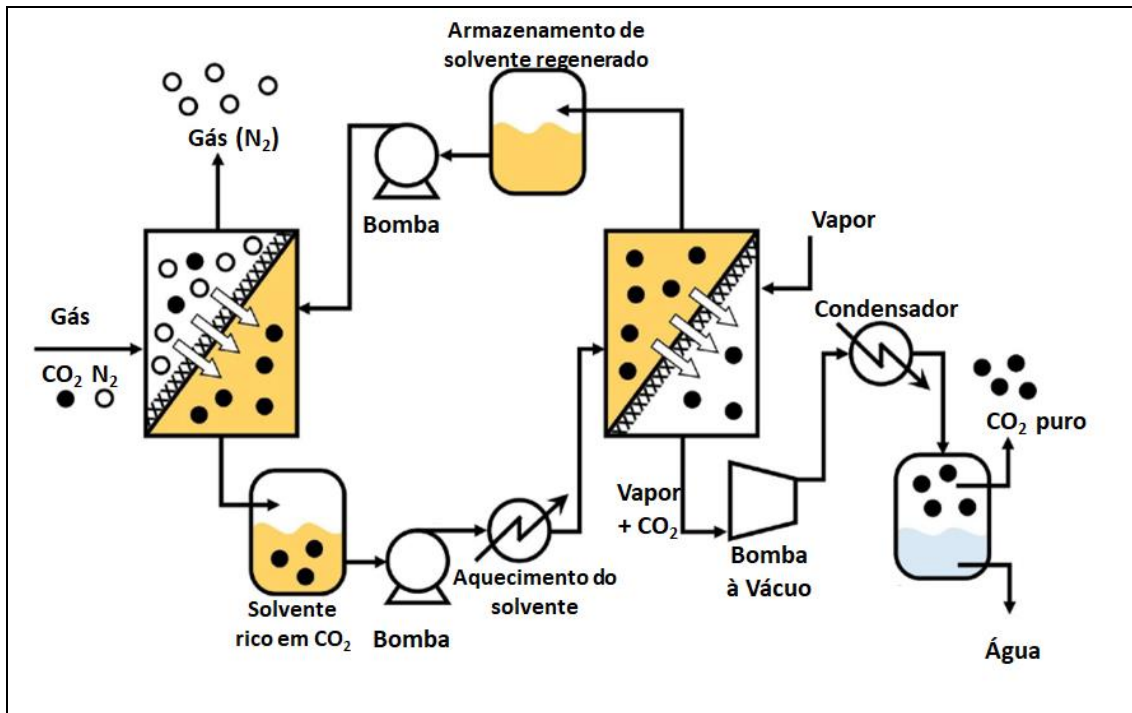


Figura 6 – Esquema de funcionamento do contactor com membranas no processo de absorção do CO₂ (Adaptado de KIM *et al.*, 2021).

No que diz respeito à geometria, as membranas podem ser produzidas nas formas plana e cilíndrica. As membranas cilíndricas incluem a geometria tubular e de fibra oca. O diâmetro externo das fibras ocas é inferior a 3 mm, enquanto o das tubulares é superior a 3 mm. Os módulos compostos por fibras ocas possuem uma vantagem significativa, pois oferecem alta *densidade de empacotamento* – relação de área interfacial gás-líquido por volume de equipamento ocupado. A Figura 7 ilustra um dispositivo casco-tubo contendo membranas microporosas na forma de fibras ocas, que é o tipo de módulo mais usual em contactores com membranas. Os poros da membrana produzida a partir de materiais poliméricos hidrofóbicos, na faixa entre 0,01 µm e 1,0 µm, são suficientemente pequenos para que as forças capilares impeçam a mistura direta das fases em ambos os lados da membrana. Em processos como a PG, a membrana atua como uma barreira seletiva, enquanto nos contactores com membranas, o líquido absorvente é o responsável pela seletividade. Portanto, a membrana funciona como uma interface entre duas fases e não controla a permeação de seus componentes (BAKER, 2012; KIM *et al.*, 2021).

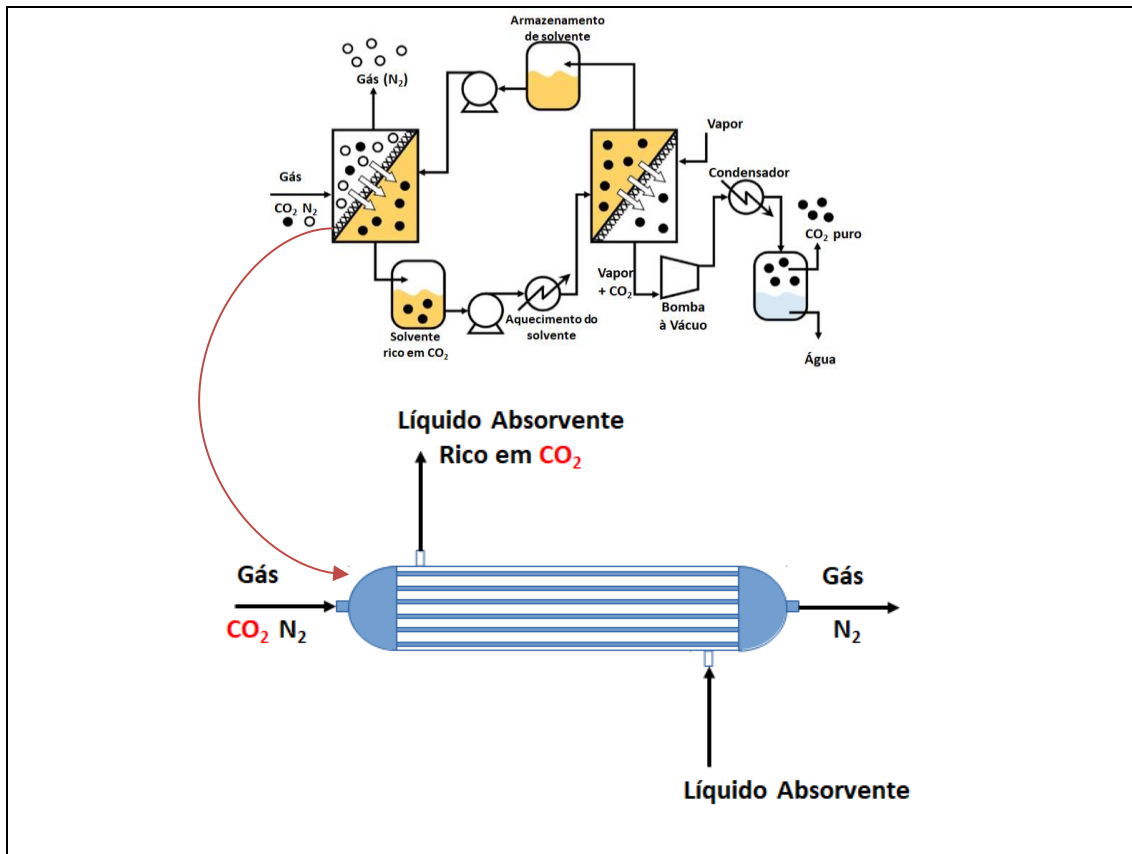


Figura 7 – Módulo de fibra oca com escoamento das correntes longitudinais e contracorrente. O gás escoa pelo interior das fibras ocas e o líquido somente pelo lado externo das mesmas, ou seja, no lado do casco (Adaptado de MENDES, 2017 e KIM *et al.*, 2021).

As principais vantagens dos contactores com membranas gás-líquido (Figura 8), em comparação com métodos clássicos, como colunas de absorção, são sua operação livre de dispersão, controle independente das vazões das correntes de gás e líquido, alta área de contato conhecida e constante, além da facilidade de modularização. Ao operar sem dispersão e com correntes independentes, evita-se descargas em baixas vazões, inundações em altas vazões e a formação de espumas. A área interfacial e a capacidade de modularização proporcionam alta previsibilidade no processo. Essas vantagens combinadas resultam em baixo custo e alta eficiência nos processos de contactores com membrana.

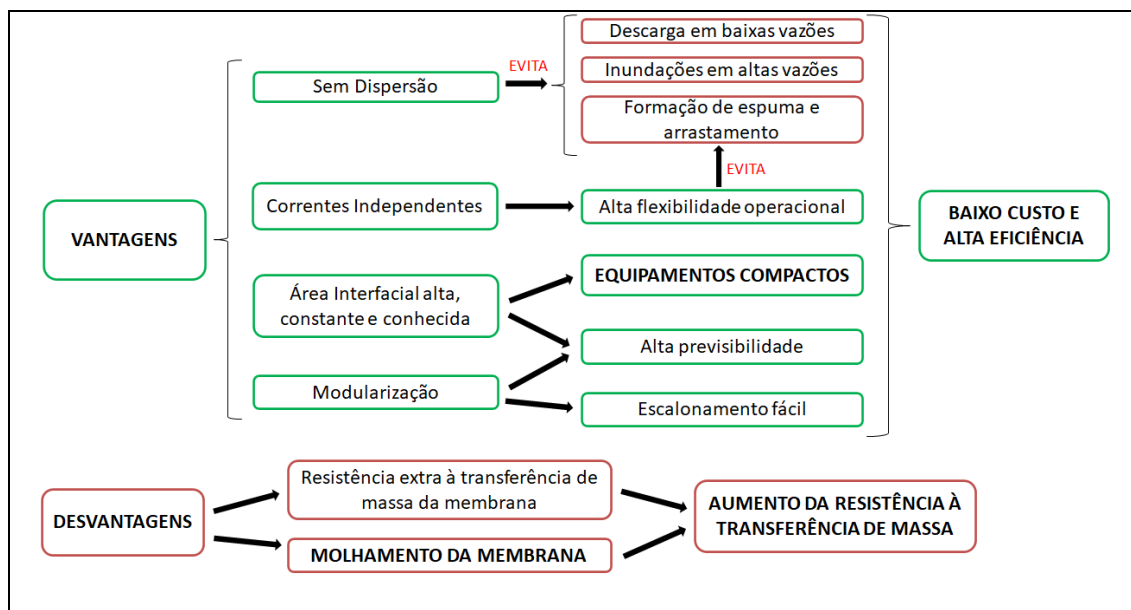


Figura 8 – Vantagens e desvantagens dos contactores gás-líquido em comparação aos métodos convencionais (Adaptado de ZHAO *et al.*, 2016).

O aumento da resistência à transferência de massa ocorre devido à presença da membrana e ao molhamento do material (ZHAO *et al.*, 2016). Incrustações causadas pela degradação do solvente ou impurezas na fase gasosa também podem obstruir os poros da membrana, resultando em uma redução na transferência de massa e na vida útil da membrana (KIM *et al.*, 2021).

Segundo BAKER (2012), a grande vantagem na utilização de membranas em contactores é proporcionar elevada *densidade de empacotamento* em módulos de fibras ocas. Essas membranas oferecem área de transferência de massa significativamente maior por unidade de volume ($1500-3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) em comparação com as colunas de absorção convencionais ($100-800 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Além disso, a regeneração abaixo do ponto de ebulição do solvente torna-se possível através da aplicação de um gás de arraste ou da redução da pressão dentro da unidade de regeneração. Essa recuperação a baixa temperatura reduz a demanda energética, minimizando a vaporização de solvente e água (KIM *et al.*, 2021).

2.4.1 Variáveis do processo

As variáveis operacionais do processo para a remoção de CO₂ em contactores gás-líquido são a pressão, vazão, temperatura e composição das correntes de líquido e gás e que, juntamente, com a área de membrana, determinam o fluxo permeado (J) e o percentual de remoção de CO₂ (%R).

No caso específico de uma corrente de alimentação de CO₂ puro, o fluxo de CO₂, utilizando um contactor com membranas de área A (m²), absorvido pelo líquido absorvente é calculado pela equação (2):

$$J_{CO_2} = \frac{P}{RT} \frac{Q_{CO_2,e} - Q_{CO_2,s}}{A} \quad (2)$$

em que J_{CO_2} (mol.m².s⁻¹) é o fluxo de remoção de CO₂, P (Pa) é a pressão da corrente gasosa, T (K) é a temperatura da corrente gasosa, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) é a constante universal dos gases, Q_{CO_2} (m³.s⁻¹) é a vazão de CO₂. A Figura 9 ilustra o balanço de massa do processo de remoção de CO₂.

A remoção de CO₂ pode ser calculada pela Equação (3),

$$R_{CO_2}(\%) = \frac{Q_{CO_2,e} - Q_{CO_2,s}}{Q_{CO_2,e}} \cdot 100 \quad (3)$$

onde R_{CO_2} é a remoção percentual de CO₂ e Q_{CO_2} é a vazão de CO₂.

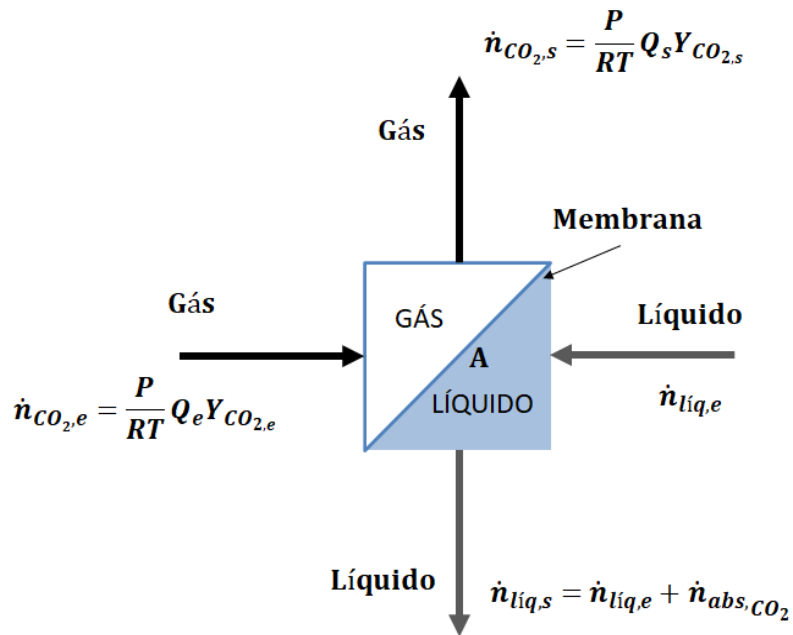


Figura 9 – Esquema para o balanço de massa de CO₂ em um contactor com membranas. Sistema de membrana com área A; \dot{n}_i é a vazão molar do componente i, Y_i é a fração molar do componente i. Os subscritos, *e*: entrada do módulo, *s*: saída do módulo, *liq*: líquido e *abs*: absorvido. A vazão molar por unidade de área da membrana absorvida é descrita pelo fluxo J_{CO_2} da equação (2).

No trabalho de MENDES (2017), o processo de remoção de CO₂ foi avaliado utilizando contactores com fibras ocas. O líquido absorvedor utilizado foi 3,5% (m/v) de NaCl em solução aquosa e pH 8,0. Estas são condições laboratoriais que se aproximam da composição de cloreto de sódio e do pH da água do mar. Na fase gasosa foi fixada uma mistura de 10% de CO₂ e 90% de N₂. A Tabela 4 compila as conclusões de MENDES (2017) na análise do efeito das principais variáveis de entrada do processo – vazão, temperatura e composição de líquido, assim como pressão e vazão de gás - nas variáveis de desempenho: fluxo (J_{CO_2}) e percentual de remoção de CO₂ (%R_{CO2}).

Dentre todas as observações, destacou-se que a vazão do líquido absorvedor é a variável de processo com maior influência sobre o fluxo de CO₂, ou seja, um indicativo de que a resistência à transferência de massa no líquido é dominante. Além disso, o aumento do teor de NaCl, apesar de diminuir o fluxo de CO₂, promove um aumento relativo na absorção do CO₂ em comparação com o N₂ (MENDES, 2017).

Tabela 4 – Avaliação do efeito das variáveis de entrada do processo, $Q_{líq}$, $T_{líq}$, P_g , Q_g , $[NaCl]$ nas variáveis de saída, J_{CO_2} e $\%R_{CO_2}$.

Variáveis de entrada ^a			Variáveis de desempenho/saída ^b				Interpretação
$Q_{líq}$	$T_{líq}$	$[NaCl]$	P_g	Q_g	J_{CO_2}	$\%R_{CO_2}$	
↑	-	-	-	-	↑	↑	Camada limite do líquido ↓ e resistência do líquido ↓
-	↑	-	-	-	↓*	↓*	Se a absorção física é predominante: $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)} \downarrow$ e J_{CO_2} e $\%R_{CO_2} \downarrow$; *Já se a absorção química predomina: reatividade ou taxa de reação ↑ ou difusividade ↑ e J_{CO_2} e $\%R_{CO_2} \uparrow$
-	-	↑	-	-	↓	↓	Efeito de <i>salting out</i> . Porém $J_{N_2} \downarrow \downarrow$ e $R_{N_2} \downarrow \downarrow$ e $\alpha_{CO_2/N_2} \uparrow \uparrow$
-	-	-	↑	-	↑	↑	$P_{CO_2} \uparrow$ na G-L e $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)} \uparrow$
-	-	-	-	↑	↑	↓	$R_{CO_2} \downarrow$, pois $P_{CO_2} \uparrow$ na G-L, mas tempo de residência $CO_2 \downarrow$

^a $Q_{líq}$: Vazão do líquido; $T_{líq}$: Temperatura do líquido; $[NaCl]$: Concentração de NaCl; P_g : Pressão do Gás; Q_g : Vazão do gás; ^b J_{CO_2} : Fluxo de Remoção de CO_2 ; $\%R_{CO_2}$: % de Remoção de CO_2 . ↑: significa um aumento; ↓: significa uma diminuição; o traço “-“ significa que a variável foi mantida constante; $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$: solubilidade de CO_2 em água; G-L: Interface gás-líquido; J_{N_2} : fluxo de remoção de N_2 ; $\%R_{N_2}$: % de Remoção de N_2 ; α_{CO_2/N_2} : Seletividade de CO_2 em relação a N_2 .

No estudo de AMARAL *et al.* (2016) também foi observado, tanto para a água quanto para uma solução de NaOH, que um aumento da vazão do líquido resulta em maior fluxo e remoção de CO_2 . Este resultado confirma uma atenuação da polarização da concentração de CO_2 na fase líquida próxima à superfície da membrana, refletindo uma redução da espessura da camada limite hidrodinâmica (AMARAL *et al.*, 2016).

2.5 Molhamento dos poros

Para avaliar estratégias de modificação do material e melhorar o desempenho de contactores com membranas (CM), é importante compreender como ocorre a transferência de massa nos poros do contactor com membranas, tanto no estado não molhado quanto no estado molhado.

Conforme discutido anteriormente, a membrana utilizada em um contactor gás-líquido possui um papel passivo no processo de remoção de CO₂. A membrana serve como interface entre os dois fluidos e não é capaz de realizar a seletividade entre os componentes da fase gasosa. No entanto, a membrana é um componente importante do sistema, constitui uma das resistências à transferência de massa, e o molhamento dos poros afeta consideravelmente a eficiência do processo em comparação com um sistema convencional de absorção de gás (MAVROUDI; KALDIS; SAKELLAROPOULOS, 2006).

KAROOR e SIRKAR (1993) foram os primeiros a introduzir o conceito de molhamento da membrana. Conforme ilustrado na Figura 10, durante a operação do processo, os poros da membrana podem estar preenchidos pelo líquido ou pelo gás, sendo denominados como estado molhado e não molhado, respectivamente.

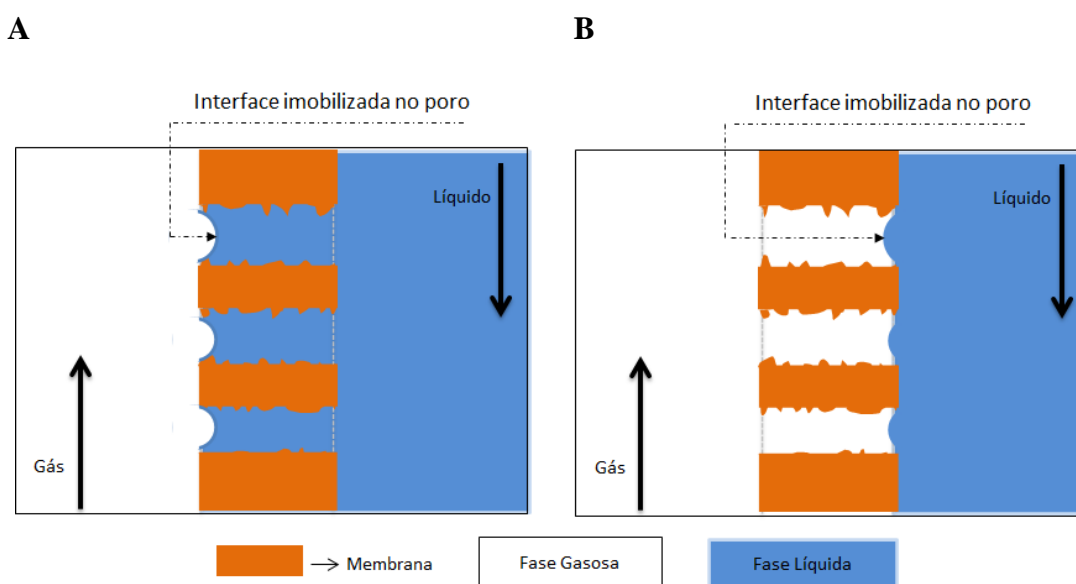


Figura 10 – Interface gás-líquido representada nos estados de operação dos contactores. **A:** molhado. **B:** não molhado (Adaptado de MENDES (2017)).

O molhamento dos poros depende das características químicas e estruturais do material poroso, da pressão de operação e da natureza da fase líquida em contato com a membrana. Quando ocorre molhamento parcial, a profundidade de intrusão do líquido nos poros pode variar com o tempo. Ou seja, a interface gás-líquido é deslocada com o tempo da região em contato com a fase líquida para o interior da membrana (MAVROUDI; KALDIS; SAKELLAROPOULOS, 2006).

Em seus experimentos, WANG *et al.* (2005) observaram que a absorção de CO₂ no modo não molhado é seis vezes maior do que no modo molhado, e a redução no coeficiente global de transferência de massa pode chegar a 20%, mesmo quando as membranas estão apenas 5% molhadas.

Por sua vez, MAVROUDI *et al.* (2006) constataram que, no início dos experimentos, os resultados indicavam que a resistência total à transferência de massa era governada pela fase líquida. Após um certo período de tempo, quando os poros foram completamente molhados pelo líquido, a resistência à transferência de massa da membrana tornou-se comparável à resistência presente na fase líquida. Em todos os experimentos, os poros molhados pelo líquido contribuíram com mais de 98% da resistência da membrana e de 21% a 53% da resistência total do processo de absorção. Foi destacado que para um determinado material e estrutura de membrana, a história de vida da membrana pode alterar seu caráter hidrofóbico devido a mudanças morfológicas pela intrusão inicial de líquido na membrana. Além disso, embora a pressão do gás e do líquido através da membrana seja importante para evitar o molhamento, a queda de pressão ao longo do comprimento da fibra, no caso de membranas de fibra oca, pode resultar no seu molhamento. Quando o líquido flui no lado do lúmen, a queda significativa de pressão dentro do lúmen leva ao molhamento da membrana no comprimento inicial da fibra devido a uma diferença de pressão, $P_{líq} - P_{gás}$, mais alta nesta seção do que a pressão de ruptura. Além disso, a natureza do líquido em contato com a membrana pode causar o molhamento, assim como a presença de espécies iônicas, complexos, microorganismos ou impurezas, mesmo em quantidades vestigiais, podem alterar as características de molhamento do sistema membrana-líquido. Essa situação torna-se mais pronunciada quando ocorrem reações químicas entre o gás e a fase líquida.

Dessa forma, dado que a difusão de uma espécie gasosa na fase líquida é significativamente mais lenta do que na fase gasosa, a resistência da membrana pode

umentar consideravelmente quando ela opera no modo molhado ou parcialmente molhado.

MAVROUDI *et al.* (2006) observaram ainda que a intrusão gradual de líquidos nos poros pode ocorrer devido ao fenômeno de aquecimento. A absorção e dissolução de CO₂ na água são processos exotérmicos, o que pode resultar em um aumento gradual da temperatura nos poros das membranas, facilitando a intrusão de líquidos por meio de evaporação e subsequente condensação capilar. No entanto, os pesquisadores constataram que, com a posterior secagem das membranas, o fluxo foi restabelecido, indicando que a resistência adicional é reversível.

De forma resumida, a condensação capilar do vapor d'água nos poros; a modificação morfológica da membrana e a diminuição da tensão superficial do líquido absorvente com o tempo; e a diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa têm sido consideradas como possíveis razões para a intrusão de líquido nos poros da membrana e, conseqüentemente, para uma resistência adicional à transferência de massa e queda no fluxo de absorção (MAVROUDI; KALDIS; SAKELLAROPOULOS, 2006).

ZHAO e colaboradores (2016) destacam o molhamento em CM como o principal desafio a ser superado, pois pode resultar em um aumento significativo na resistência à transferência de massa e, conseqüentemente, em uma queda acentuada no desempenho de absorção de CO₂.

2.5.1 Transferência de massa

Conforme discutido no tópico de permeação gasosa, seção 2.3, de um modo geral, o fluxo de remoção de CO₂, J_{CO_2} (mol m⁻² s⁻¹), em um processo de separação por membranas é diretamente proporcional a um gradiente de potencial químico (μ) – a força motriz do processo.

No processo de separação por contactores com membrana, essa força motriz para a transferência de massa pode ser simplificada por meio de uma diferença de concentração, conforme expresso na equação (4),

$$J_{CO_2} = K \Delta C_{CO_2} \quad (4)$$

em que K ($m.s^{-1}$) é o coeficiente global de transferência de massa baseado na fase líquida e ΔC_{CO_2} ($mol.m^{-3}$) pode ser reduzido a $(H.P_{CO_2} - C_{CO_2})$ ($mol.m^{-3}$), que representa a diferença de concentração entre a fase gasosa e a fase líquida, H ($mol.m^{-3}.bar^{-1}$) é a constante de Henry do CO_2 em relação ao líquido absorvedor, P_{CO_2} (bar) é a pressão parcial de CO_2 na fase gasosa, C_{CO_2} ($mol m^{-3}$) é a concentração de CO_2 no líquido absorvedor. O perfil de concentração de CO_2 é ilustrado na Figura 11 (MENDES, 2017).

Conforme visto anteriormente, a seletividade é derivada das propriedades do solvente e, devido à hidrofobicidade da membrana, as duas fases permanecem separadas. A difusão do CO_2 no absorvente líquido ocorre através dos poros da membrana, que idealmente estão preenchidos com gás (IBRAHIM *et al.*, 2018). Dessa forma, a difusão ocorre em quatro etapas seguidas:

1. Difusão dos componentes do seio da fase gasosa até a superfície da membrana;
2. Difusão dos componentes através dos poros da membrana;
3. Dissolução dos componentes na fase líquida por absorção química ou física;
4. Difusão dos componentes da superfície da membrana até o seio da fase líquida (LI; CHEN, 2005).

Conforme a Figura 11-B, estão presentes três resistências à transferência de massa: na fase gasosa, na membrana e na fase aquosa. Optou-se por representar cada resistência como seu equivalente em coeficiente de transferência de massa de uma membrana de fibra oca hipotética. Nesse contexto, a expressão global de transferência de massa baseada na fase gasosa ($1/K$) consiste em três resistências em série, dadas por:

$$R_{total} = \frac{1}{K} = \frac{d_o}{k_G d_i} + \frac{d_o}{k_m d_{lm}} + \frac{1}{mk_L} \quad (5)$$

onde k_G , k_m e k_L são coeficientes de transferência de massa ($m s^{-1}$) na fase gasosa, lado da membrana não molhada e fase líquida, respectivamente;

d_o e d_i são os diâmetros externo e interno da membrana de fibra oca (m);

d_{lm} é o diâmetro logarítmico médio (adimensional);

m é o parâmetro de distribuição na fase líquida e gasosa (adimensional);

R_{total} é a resistência total à transferência de massa.

Conforme a Figura 11-C, no caso de molhamento parcial, uma resistência adicional deve ser levada em consideração no modelo da equação (5). Esta resistência se deve à penetração parcial do líquido absorvente nos poros da membrana. Portanto, o coeficiente global de transferência de massa é dado por:

$$\frac{1}{K} = \frac{d_o}{k_G d_i} + \frac{d_o}{k_m d_{lm}} + \frac{d_o}{k'_m d_{lm}} + \frac{1}{mk_L} \quad (6)$$

onde k'_m é o coeficiente de transferência de massa da membrana molhada ($m\ s^{-1}$).

As equações (5) e (6) indicam que, para atingir a taxa de transferência de massa mais alta possível, é essencial que a fase gasosa preencha totalmente os poros da membrana. Quando os poros da membrana estão molhados, ou seja, preenchidos pela fase líquida, ocorre um aumento na resistência à transferência de massa na membrana, o que pode tornar economicamente inviável o uso de membranas nessa aplicação (IBRAHIM *et al.*, 2018).

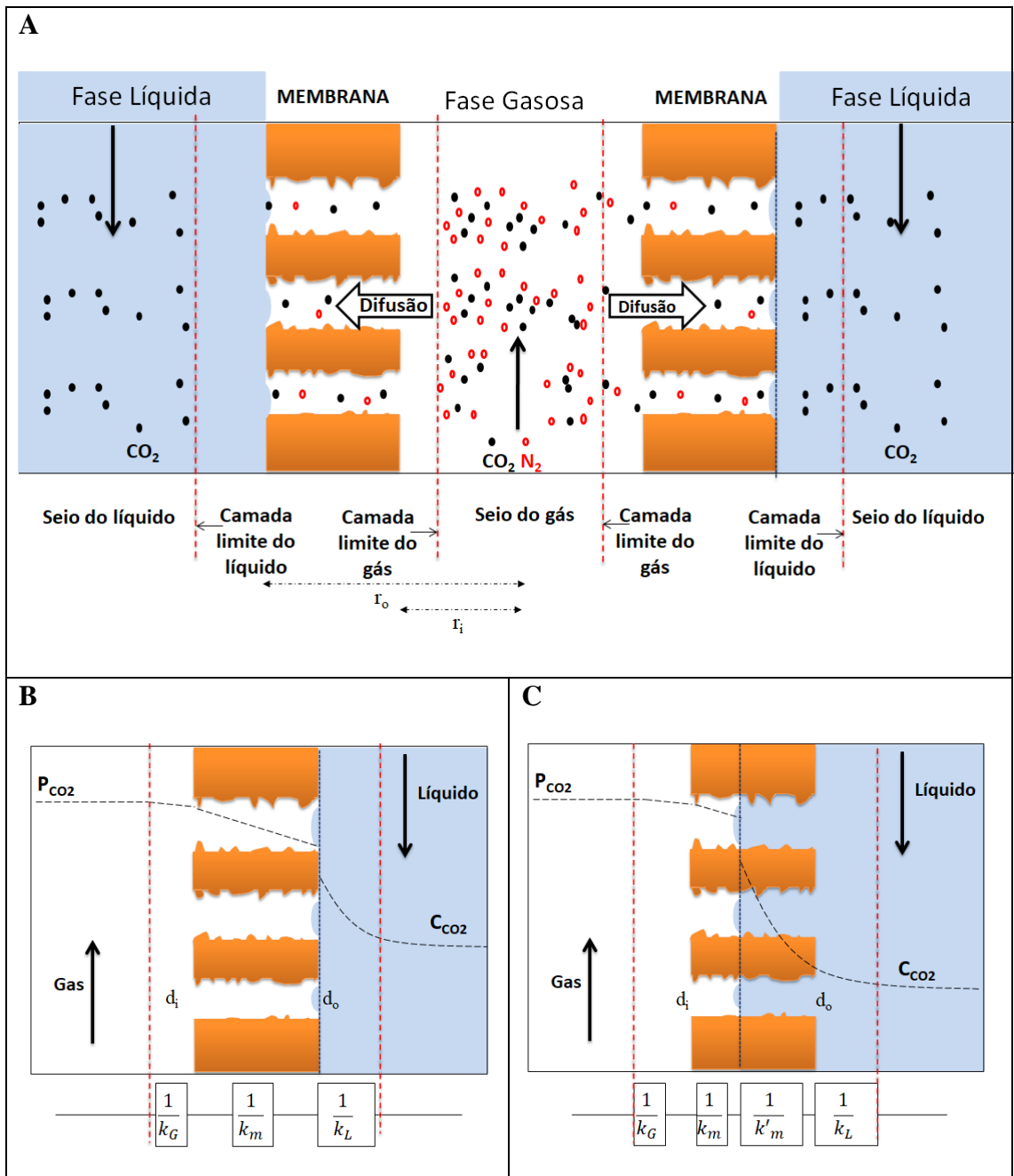


Figura 11 – Diagrama das regiões de transferência de massa em fibras ocas tipicamente utilizadas em contactores com membranas. **A**: Esquema básico de difusão dos componentes na membrana. Perfis de concentração de CO_2 em um lado da membrana: **B** - resistências no modo não molhado e **C** – resistências no modo parcialmente molhado (Adaptado de IBRAHIM *et al.*, 2018).

2.5.2 Pressão de ruptura e condições de operação

A susceptibilidade de um sistema composto por membrana e solvente ao molhamento dos poros pode ser caracterizada pela equação de Young-Laplace, representada pela equação (7), que descreve a pressão de ruptura (P_{rup}) na qual o solvente fluirá livremente através do material

$$P_{rup} = -4 \frac{\gamma \cos \theta}{d_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

onde γ (N m^{-1} ou J m^{-2}) é a tensão superficial do líquido absorvedor, θ é o ângulo de contato do material, que é um indicativo de sua interação com o solvente, $d_{m\acute{a}x}$ é o diâmetro máximo dos poros e o sinal negativo é devido ao fato de $\cos \theta$ ser negativo em $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (KIM *et al.*, 2021).

O molhamento da membrana ocorre quando a diferença de pressão, pressão da fase líquida menos a pressão da fase gasosa, excede a P_{rup} . O poro com o maior tamanho na membrana controla o grau de molhamento. Após exceder a P_{rup} , o molhamento ocorre espontaneamente dos poros maiores para os menores (IBRAHIM *et al.*, 2018).

Na prática, o molhamento dos poros pode ocorrer em diferenças de pressão abaixo de P_{rup} (equação (7)), no entanto, a equação de Young-Laplace fornece um guia importante para os parâmetros de controle do processo e modificação do material (KIM *et al.*, 2021). Assim, podem ser resumidas medidas específicas para a prevenção do molhamento no processo de remoção do CO_2 :

- i) Utilizar membranas hidrofóbicas ou com modificação hidrofóbica (ou seja, grande $\cos \theta$).
- ii) Utilizar membranas compostas com camadas de pele mais fechadas (ou seja, pequeno $d_{m\acute{a}x}$).
- iii) Selecionar líquidos com alta tensão superficial (ou seja, γ grande).
- iv) Aumentar a compatibilidade entre membranas e absorventes (ou seja, evitando a degradação da membrana).
- v) Otimizar as condições de operação (ou seja, mantendo $0 < \text{pressão do líquido} - \text{pressão do gás} < P_{rup}$, evitando o borbulhamento e o molhamento) (ZHAO *et al.*, 2016).

O objetivo deste trabalho está centrado no item (i), ou seja, modificação hidrofóbica do material, que geralmente está associada ao segundo item, redução do $d_{m\acute{a}x}$. O item (iii) está relacionado ao uso de solventes aquosos devido à alta tensão superficial da água. Já o quarto item refere-se à estabilidade química e térmica do material em contato com o absorvente, impactando sua vida útil.

Através das modificações do material e da escolha do solvente, podemos otimizar as condições de operação do sistema (v), conforme ilustrado na Figura 12. Além de garantir que a diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa seja menor que a P_{rup} , é importante que a pressão do gás não ultrapasse a pressão do líquido para evitar o borbulhamento ou a formação de bolhas. Na prática, é essencial evitar o borbulhamento para não comprometer a seletividade do processo, pois nesse caso, todos os componentes presentes na fase gasosa podem penetrar na fase líquida, mesmo sem afinidade com o solvente (MALEK; LI; TEO, 1997).

No caso ideal, devemos operar sob a seguinte condição:

$$0 < \text{Pressão do líquido} - \text{Pressão do gás} < P_{rup}$$

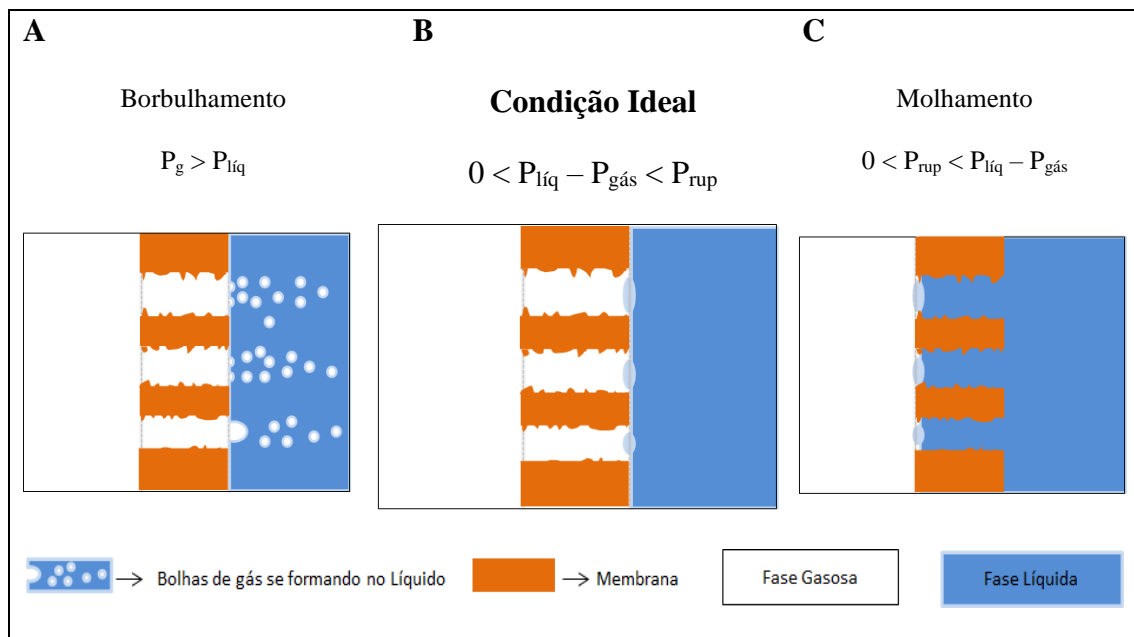


Figura 12 – Condições operacionais relacionadas às pressões do líquido, do gás e a de ruptura da membrana. **A:** Borbulhamento. **B:** Condição Ideal. **C:** Membrana com poros no estado molhado.

O material da membrana tem um impacto significativo na eficiência geral de absorção e desempenha um papel crucial na estabilidade química sob as condições

operacionais. Dessa forma, as características superficiais do material, particularmente aquelas em contato com o líquido absorvente durante o processo de remoção de CO₂, desempenham um papel fundamental no controle do molhamento e na garantia da eficiência do processo. Os poros devem possuir alta hidrofobicidade e tamanho adequado para evitar a penetração capilar do líquido. O ângulo de contato, o diâmetro máximo dos poros e o tipo de líquido absorvente influenciam a pressão de ruptura do material, conforme a equação (7), que por sua vez determina as diferenças de pressão entre o líquido e o gás necessárias para prevenir o molhamento/borbulhamento e a consequente redução de desempenho. Materiais com alta pressão de ruptura oferecem uma margem de segurança operacional no processo, o que pode ser essencial para prolongar a vida útil da membrana (EYKENS *et al.*, 2016).

2.5.3 Ângulo de contato

Conforme a equação (7), o ângulo de contato θ é uma propriedade fundamental para avaliar a resistência ao molhamento de um determinado material de membrana. Uma gota é colocada sobre o material e a medida é realizada na interseção das interfaces sólido-líquido-vapor. Utiliza-se a água para essa medida, uma vez que a maioria dos absorventes são aquosos. A forma da gota, determinada pela tensão superficial, resulta de forças intermoleculares, tais como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio entre as moléculas de superfície de cada fase.

De acordo com o modelo proposto por Young em 1805, o parâmetro θ é o ângulo formado entre as tensões superficiais líquido-vapor e sólido-líquido em uma superfície lisa e livre de rugosidades (Figura 13). A partir do equilíbrio das tensões superficiais na interseção das interfaces sólido-líquido-vapor, o ângulo de contato θ é determinado. Quando θ é inferior a 90°, o balanço ao longo do eixo x pode ser descrito por:

$$\gamma_{LV}\cos\theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SV} \Rightarrow \cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

e se $\theta > 90^\circ$,

$$\gamma_{LV}\cos(180^\circ - \theta) + \gamma_{SV} = \gamma_{SL} \Rightarrow \cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (9)$$

e, portanto, para qualquer ângulo:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (10)$$

onde, γ_{LV} é a tensão interfacial entre a fase líquida e a fase vapor, γ_{SL} é a tensão interfacial entre a membrana e a fase líquida, e γ_{SV} é a tensão interfacial entre a membrana e a fase vapor (CHOI *et al.*, 2009; IBRAHIM *et al.*, 2018).

O ângulo de contato (θ) é utilizado como uma medida da hidrofobicidade da superfície. Quando o ângulo de contato é inferior a 90° , indicando uma superfície hidrofílica, significa que o líquido se espalha facilmente sobre a superfície. Por outro lado, ângulos de contato superiores a 90° , correspondentes a uma superfície hidrofóbica, indicam uma baixa capacidade de molhamento, com gotas de líquido mais compactas e menos propensas a se espalhar.

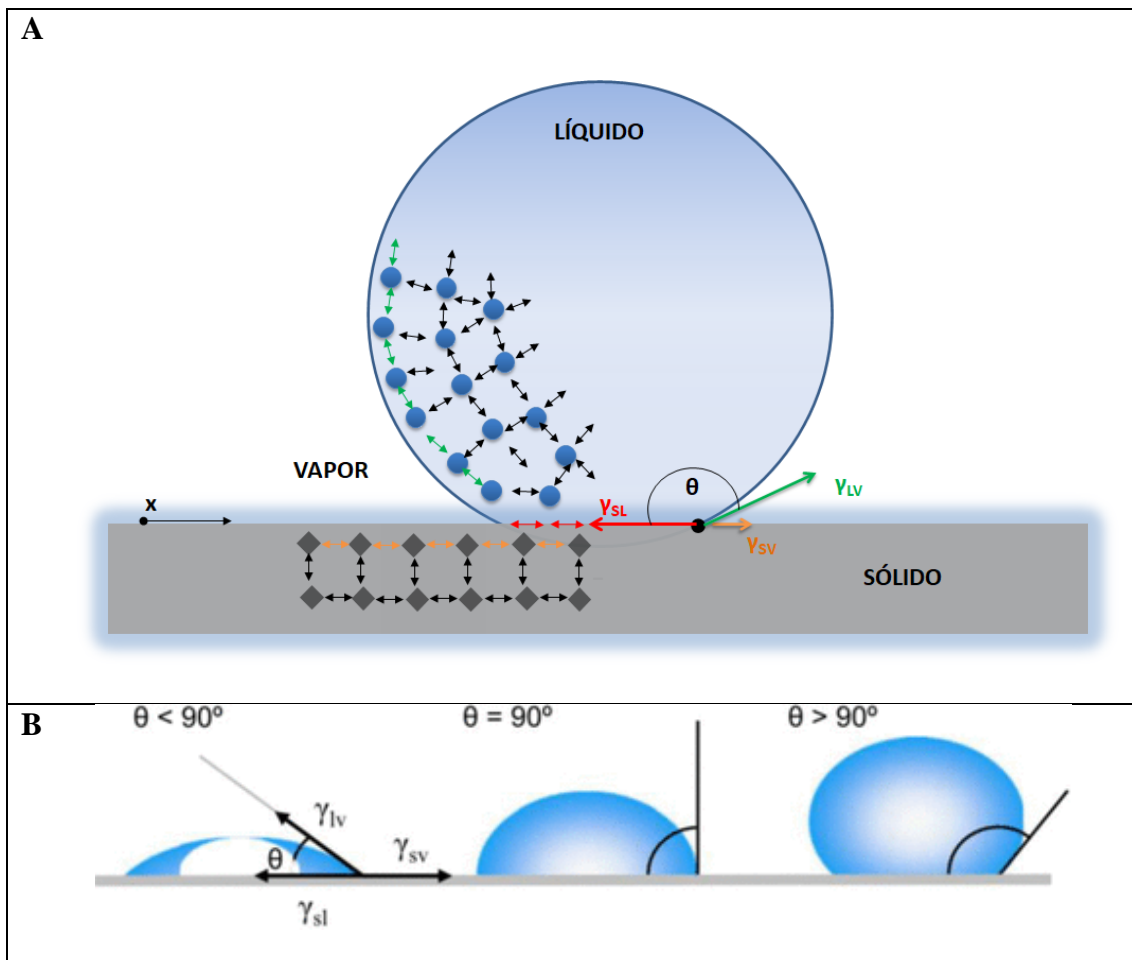


Figura 13 – **A**: Forças intermoleculares entre as moléculas de água da gota, entre as moléculas na região sólida e na área de contato da interface sólido-líquido. **B**: Forma da gota em diferentes ângulos de contato (Adaptado de IBRAHIM *et al.* 2018).

Dessa forma, a hidrofobicidade está diretamente relacionada à energia superficial. Membranas com baixa energia superficial são menos propensas ao molhamento em comparação com membranas de alta energia superficial (IBRAHIM *et al.*, 2018). Ao analisar a equação (9), $\gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos (180^\circ - \theta) + \gamma_{SV}$, para materiais altamente hidrofóbicos ($\theta \gg 150^\circ$), a energia superficial do sólido (γ_{SV}) é muito baixa em comparação com a tensão superficial do líquido (γ_{LV}). Nesse caso, podemos aproximar $\gamma_{SL} \approx \gamma_{LV}$, pois $\gamma_{SV} \ll \gamma_{LV}$. A Figura 13A ilustra as tensões envolvidas na interseção. Devido às tensões superficiais entre líquido-sólido e líquido-vapor serem da mesma ordem de grandeza, o líquido não molha o material e forma uma gota esférica quase perfeita.

Na prática, a rugosidade desempenha um papel crucial juntamente com a energia superficial em materiais hidrofóbicos. Um exemplo de superfície com alto ângulo de contato encontrado na natureza é a folha de lótus. Segundo SU *et al* (2010), superfícies

super-hidrofóbicas exibem o *efeito lótus*, ou seja, possuem alta resistência à umidade e são caracterizadas por um ângulo de contato superior a 150° . Para exibir super-hidrofobicidade, foi demonstrado que a superfície deve ter baixa energia superficial e, também, apresentar uma rugosidade intrínseca (Figura 14). Essa rugosidade ocorre em duas escalas: micro e nano, formando estruturas superficiais hierárquicas. A combinação de química de superfície (materiais de baixa energia superficial) e rugosidade com estruturas hierárquicas permite que o material atinja a super-hidrofobicidade (SU *et al.*, 2010).

Curiosamente, a folha de lótus é coberta por ceras, compostas por hidrocarbonetos e alcaloides, que conferem baixa energia superficial devido à sua composição química. Em relação à sua estrutura, as folhas de lótus possuem uma estrutura hierárquica com pilares em microescala e “pelos” em nanoescala. Após a formação de uma interface composta, a gota atinge um ângulo de contato de equilíbrio para minimizar a energia livre geral do sistema. A rugosidade permite a retenção de ar, formando uma camada de ar na superfície que ajuda a repelir as gotas de água. Esse modelo foi proposto por Cassie-Baxter em 1944, conforme ilustrado na Figura 14.

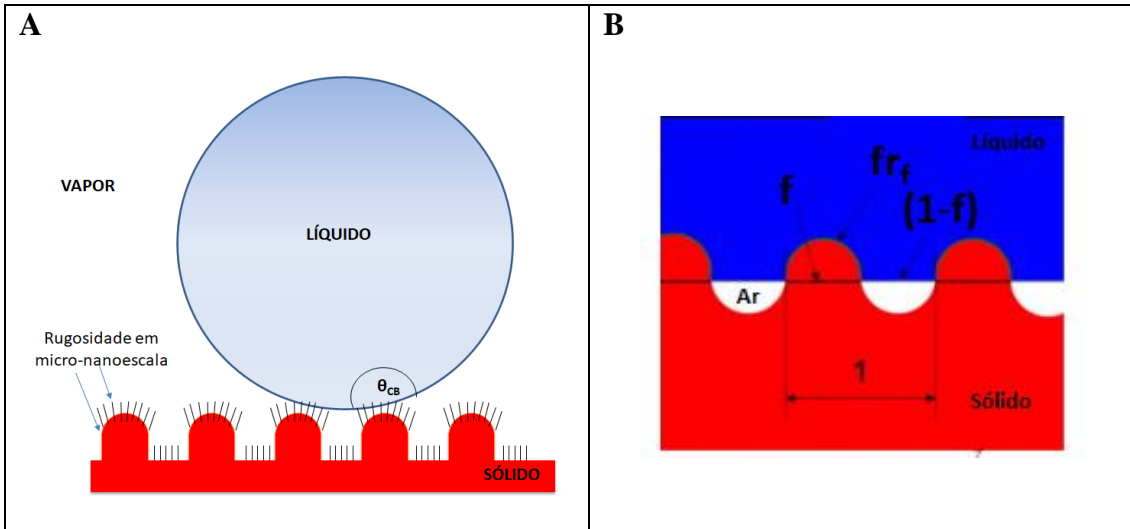


Figura 14 – Desenho esquemático ilustrando o modelo de Cassie-Baxter. **A:** Interface composta com rugosidade com superfícies hierárquicas. **B:** Ilustração em detalhe da superfície composta mostrando os parâmetros geométricos característicos usados na relação de Cassie-Baxter (Adaptado de CHEN *et al.*, 2020; CHOI *et al.*, 2009; e SU *et al.*, 2010).

Na formulação mais geral, o ângulo de contato de Cassie-Baxter (θ_{CB}) em uma superfície plana rugosa, composta (ar, líquido, materiais da membrana), é dada pela equação (11),

$$\cos \theta_{CB} = \sum_i \varphi_i \cos \theta_i \quad (11)$$

onde φ_i é a fração de superfície ocupada pela fase i . O cosseno do ângulo de contato final ($\cos \theta_{CB}$) é a média ponderada dos cossenos dos diferentes ângulos de contato θ_i nas fases puras. No caso da Figura 14, uma aproximação adequada para uma superfície rugosa com bolsões de ar em contato com um líquido é dada pela equação (12),

$$\cos \theta_{CB} = f r_f \cos \theta + (1 - f) \cos (\theta_{ar}) = f r_f \cos \theta - (1 - f) \quad (12)$$

onde f é, considerando apenas a área projetada (Figura 14B), a fração da área da superfície sólida em contato com o líquido em relação à área total, r_f é a rugosidade da superfície na área molhada, θ é o ângulo formado apenas com a superfície sólida, θ_{ar} (180°) é o ângulo formado apenas com o ar. O produto $f \cdot r_f$ é a razão da área da interface S-L em relação a área projetada total, $(1-f)$ é a fração de área preenchida pelo ar em relação a área projetada total.

Portanto, se a fração de superfície ocupada pelo ar sob a gota aumentar, o ângulo de contato θ_{CB} também aumentará, podendo atingir ângulos superiores a 150° . A presença de rugosidade em superfícies hierárquicas permite o preenchimento de espaços entre o material sólido e o líquido com bolsões de ar e não com líquido, o que contribui de forma indireta para a redução da energia superficial do sólido (CHOI *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2020; MOKARIAN; RASULI; ABEDINI, 2016; PAGLIERO *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2010).

A literatura destaca a relevância da nanotecnologia para modificar as superfícies do material de membrana. A obtenção de altos valores de P_{rup} e a criação de superfícies super-hidrofóbicas que mimetizam o *efeito lótus* são consideradas boas alternativas para mitigar o molhamento (CHOI *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2020; MOKARIAN; RASULI; ABEDINI, 2016; PAGLIERO *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2010).

2.6 Membrana composta

Conforme mencionado no Item 2.3, uma membrana composta é constituída por mais de um material. A Figura 15 ilustra essa composição, onde uma membrana microporosa desempenha o papel de suporte mecânico, fornecendo sustentação, resistência química e térmica à membrana composta. Além disso, uma camada fina, também conhecida como "pele", geralmente densa, é formada na superfície da membrana. O objetivo deste estudo é obter uma membrana composta hidrofóbica, o que requer uma modificação superficial nanoestruturada. Para manter um bom desempenho na remoção de CO_2 , a camada superficial da membrana pode ser porosa, sem obstruir completamente os poros do suporte. Idealmente, modificações superficiais em escala *micro-nano* podem contribuir para reduzir o efeito de molhamento, assegurando a eficiência contínua da membrana na remoção de CO_2 .

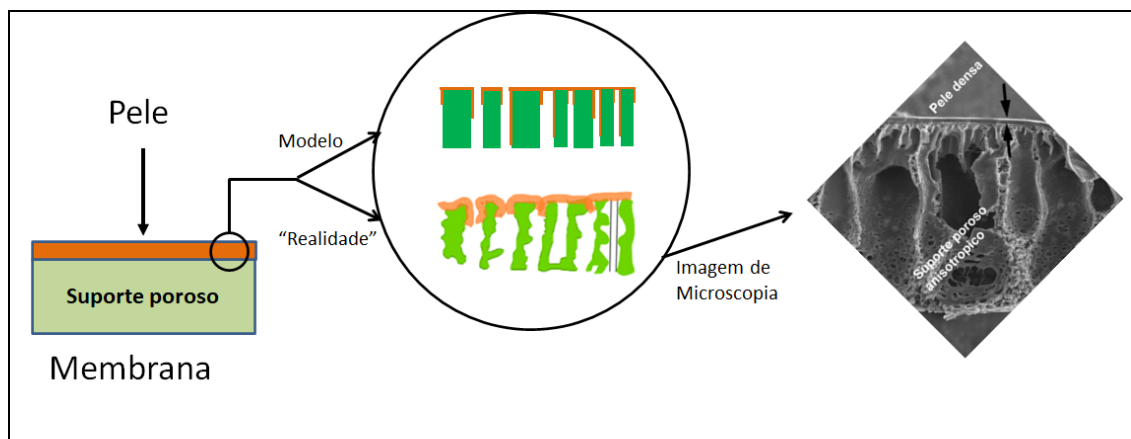


Figura 15 – Representação esquemática da seção transversal de uma membrana composta. Em destaque, são mostrados dois desenhos comparando um modelo teórico com a *realidade* observada. À direita, um exemplo de fotomicrografia que evidencia a morfologia anisotrópica composta da membrana (Adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

Alguns exemplos de preparação de membranas compostas incluem o recobrimento por imersão, recobrimento por *spray*, deposição por centrifugação, polimerização interfacial, polimerização por plasma, polimerização *in-situ* e enxertia. As técnicas de polimerização e enxertia envolvem reações químicas que resultam na formação de novos polímeros em uma camada superficial extremamente fina. Por outro lado, as técnicas de recobrimento que não requerem polimerização são mais simples de serem implementadas (MULDER, 1996).

Segundo YU *et al.* (2019), a técnica de recobrimento por *spray* é uma abordagem simples, sustentável e escalável. Os autores utilizaram essa técnica para recobrir materiais como concreto, esponja, tecido, vidro, madeira e cobre, resultando em superfícies super-hidrofóbicas. Nesse estudo, um *spray* hidrofóbico à base de PDMS contendo NPSi foi empregado. Em outro estudo, realizado por HUANG *et al.* (2018), também foi utilizada a técnica de recobrimento por *spray* com o objetivo de revestir membranas de microfibras de PPS (sulfeto de polifenileno) com PTFE. Esse estudo se concentrou na caracterização do material para aplicações de separação de óleo/água. De forma similar, FRANCO (2021) aplicou a técnica de recobrimento por *spray* em um suporte poroso de PVDF utilizando PTFE e obteve resultados promissores para a separação de CO₂ do CH₄.

O desenvolvimento de membranas compostas por meio da técnica de recobrimento por *spray* tem se mostrado uma abordagem simples e escalável, com um alto potencial em aplicações de remoção de CO₂, especialmente no desenvolvimento de membranas compostas hidrofóbicas.

2.6.1 Sílica e PDMS

A sílica é um polímero inorgânico composto por grupos siloxanos (Si-O-Si) em sua estrutura interna e por grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (Figura 16). A sílica pode apresentar uma estrutura cristalina ou amorfa. A sílica amorfa é dividida em duas categorias: sílicas naturais e sintéticas. As sílicas sintéticas ocorrem em várias formas e são classificadas como sílica coloidal, sílica gel, sílicas fumegadas e precipitadas.

Neste trabalho, utilizou-se a sílica AEROSIL®200, a qual é uma sílica amorfa e fumegada. Sua síntese ocorre em altas temperaturas através de um processo de fase de vapor. Devido à presença de grupos silanóis em sua superfície, a sílica é considerada hidrofílica. No entanto, é possível modificar esse material para torná-lo hidrofóbico, fazendo com que os grupos siloxanos predominem em sua superfície.

Os compostos mais utilizados para modificar a superfície da sílica amorfa hidrofílica são o dimetildiclorossilano (DMDCS), hexametildissilazano (HMDS) e polidimetilsiloxano (PDMS). A Figura 16 ilustra o processo de modificação da sílica com PDMS. Devido à interação desses grupos funcionais de hidroxila com o PDMS, a concentração de hidroxila é reduzida, conferindo características hidrofóbicas à sílica modificada (NASSAR; MESSADDEQ; RIBEIRO, 2002; PEREIRA; NETO, 2014; ROSLI; AHMAD; LOW, 2020).

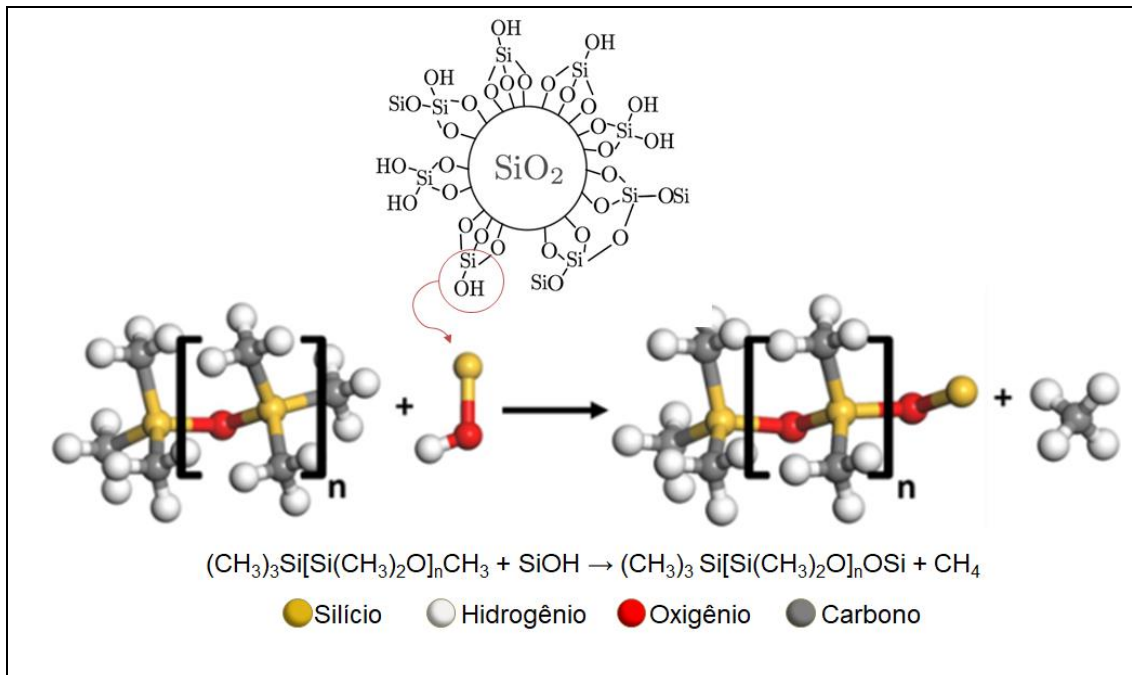


Figura 16 – Modificação hidrofóbica da sílica com PDMS - $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{CH}_3$: interação entre o grupo silanol (-OH) da sílica e o grupo metila do PDMS (Adaptado de ROSLI *et al.*, 2020).

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero hidrofóbico de baixo custo, que pode ser aplicado como uma fina película em superfícies sólidas para conferir alta resistência à água. Quando possui uma estrutura rugosa com superfícies hierárquicas, o revestimento de PDMS pode criar superfícies super-hidrofóbicas (PARK *et al.*, 2014).

MOKARIAN *et al.* (2016) realizaram o revestimento de superfícies de vidro utilizando PDMS e avaliaram a adição de nanotubos de carbono (NTC) ao processo. A superfície revestida com PDMS apresentou um ângulo de contato de $112,8^\circ$, enquanto a adição de NTC aumentou o ângulo para 159° . Por sua vez, YU *et al.* (2019) produziram materiais super-hidrofóbicos através do revestimento de NPSi e PDMS em diferentes superfícies, como concreto, vidro e madeira, obtendo ângulos de contato elevados.

De maneira geral, a literatura destaca a utilização sinérgica do NPSi e do PDMS, demonstrando um grande potencial na produção de materiais hidrofóbicos que mimetizam o *efeito lótus* (MOKARIAN; RASULI; ABEDINI, 2016; NASSAR; MESSADDEQ; RIBEIRO, 2002; PEREIRA; NETO, 2014; ROSLI; AHMAD; LOW, 2020).

2.7 Material da membrana

Os materiais de membrana mais utilizados são o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o politetrafluoretileno (PTFE), o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), a polisulfona (PS) e a polietirimida (PEI) (IBRAHIM *et al.*, 2018; PORCHERON *et al.*, 2011). Conforme discutido anteriormente, polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos são classificados com base em sua energia de superfície. O PTFE possui a menor tensão superficial entre os materiais mencionados, conferindo-lhe maior resistência ao molhamento, apesar de seu custo ser maior. Por outro lado, o PP apresenta um dos custos mais baixos, embora tenha menor ângulo de contato e resistência química. O PVDF exhibe uma hidrofobicidade intermediária e vantagens na fabricação em comparação ao PP e PTFE.

Comparado ao PP, PE e PTFE, o PVDF é o único polímero hidrofóbico solúvel em solventes orgânicos à temperatura ambiente, além de possuir uma hidrofobicidade significativamente superior à PS e PEI (KHAISRI *et al.*, 2009). Portanto, pode ser processado utilizando a técnica de inversão de fases, que é a abordagem mais flexível para a fabricação de membranas porosas, permitindo o controle do tamanho e distribuição dos poros, bem como a porosidade. Essas são características ajustáveis para uma membrana que visa combinar um fluxo ótimo (alta porosidade) e resistência ao molhamento, com poros pequenos e alta hidrofobicidade (HASHEMIFARD *et al.*, 2015). Geralmente, essas características não podem ser alcançadas simultaneamente, pois o fluxo permeado requer poros maiores, enquanto a resistência ao molhamento requer poros menores (KIM *et al.*, 2021).

A hidrofobicidade muito alta das membranas poliméricas se deteriora com o tempo em aplicações de contactores com membranas, levando a um declínio de fluxo devido ao molhamento da membrana (PANG *et al.*, 2020). Além disso, a morfologia das membranas de PVDF pode mudar com o tempo devido à interação química com solventes de amina que leva à degradação do polímero. Membranas poliméricas de PVDF também não possuem altos ângulos de contato. Na prática, após um certo período de operação, quase todas as membranas de matriz polimérica sofrem molhamento e aumentar esse tempo é essencial para diminuir o custo devido as trocas das fibras dos módulos (IBRAHIM *et al.*, 2018).

O material da membrana afeta a eficiência geral de absorção e contribui muito para a estabilidade química da membrana sob as condições operacionais aplicadas. Além disso, as características da superfície do material, lado que fica em contato com o líquido absorvente durante o processo de remoção de CO₂, são extremamente importantes do ponto de vista do controle do molhamento e eficiência do processo. Os poros devem ter alta hidrofobicidade e serem pequenos o suficiente para que o líquido não penetre nos poros por capilaridade. Como visto no tópico anterior, o ângulo de contato, diâmetro máximo de poros da superfície do material, e o líquido absorvente determinam a P_{rup} do processo, Equação (7). A P_{rup} determina a diferença de pressões de operação do líquido e do gás para que não ocorra molhamento e borbulhamento e consequente queda de desempenho. Materiais com um alto valor de P_{rup} proporcionam uma margem operacional de segurança no processo. Dessa forma, a escolha de materiais poliméricos hidrofóbicos combinando com técnicas de modificações superficiais podem amenizar a limitação causada pelo molhamento.

2.8 Estado da arte

Como demonstrado na Figura 17, em seu trabalho de revisão, KIM e colaboradores (2021) compilaram vários dos estudos recentes em membranas de PVDF para contactores contendo teste de longo prazo e comparou a queda relativa da absorção de CO₂ ao longo do tempo de operação. As membranas de PVDF não modificadas demonstram um alto declínio no fluxo de absorção de CO₂ ao longo do tempo devido ao molhamento dos poros; o fluxo é reduzido para quase 20-40% do valor original após 200 h (~8 dias) de operação. No entanto, o fluxo de absorção de CO₂ dessas membranas de PVDF modificadas permaneceu em 80-97% do valor original, eliminando esse problema.

Várias tentativas foram realizadas para modificar membranas poliméricas a fim de obter alta hidrofobicidade e, portanto, diminuir o efeito do molhamento e que ao mesmo tempo pudesse aumentar o desempenho da membrana no longo prazo. Isso pode ser realizado através da combinação de uma ou mais técnicas como introdução de nanopartículas, aditivos orgânicos e inorgânicos na matriz polimérica; mistura com outros

polímeros, revestimento de superfície e tratamento (IBRAHIM *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2021).

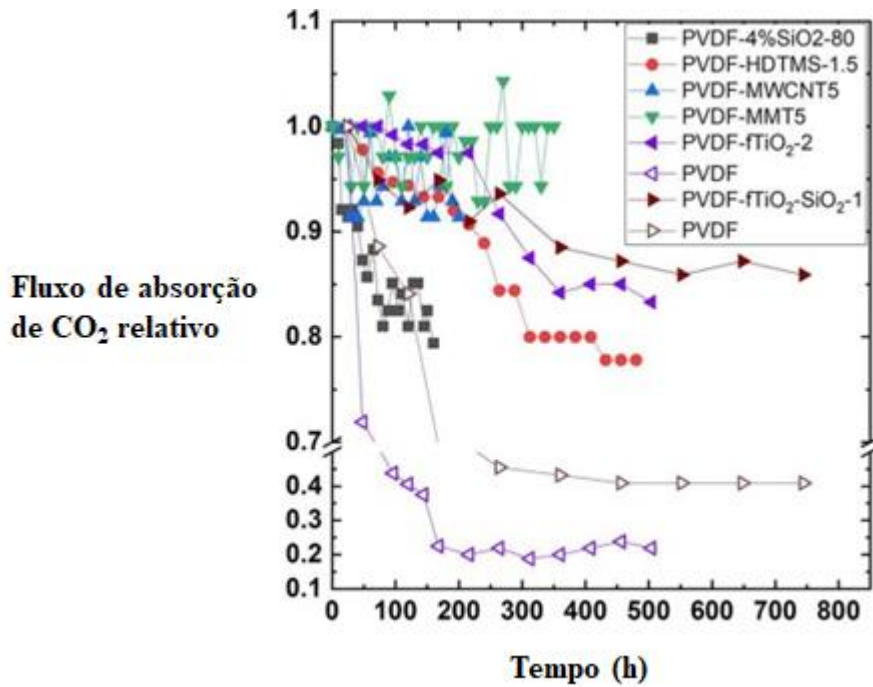


Figura 17 – Fluxo de absorção de CO₂ relativo de membranas de PVDF modificadas em função do tempo de operação. PVDF-4% SiO₂-80 (CHEN *et al.*, 2020b), PVDF-HDTMS-1.5 (PANG *et al.*, 2020), PVDF-MWCNT5 (TALAVARI *et al.*, 2020), PVDF-MMT5 (REZAEI *et al.*, 2014), PVDF-fTiO₂-2 (antes e após a modificação) (LIN *et al.*, 2018) e PVDF-fTiO₂-SiO₂-1 (antes e após a modificação) (XU *et al.*, 2018) (Adaptado de KIM *et al.* (2021).

Nesse sentido, foi realizado um levantamento de membranas de PVDF. A Tabela 5, parte retirada do estudo de KIM *et al.* (2021) (Figura 6), apresenta estudos recentes.

Tabela 5 – Estado da arte da fabricação de membranas para a remoção de CO₂ via contactores gás-líquido - membranas de matriz polimérica de PVDF modificadas.

Técnica utilizada; Nano ou micropartícula (caso tenha utilizado)	Morfologia	Líquido Absorvedor	Mistura Gasosa	Observação	Referência
Técnica de inversão de fases utilizando ácido adípico como aditivo: PVDF 17%, solvente NMP 78%, ácido adípico 5%, água como não solvente. Aditivo em escala micro é retirado na troca de solventes para formação de poros.	Microporosa anisotrópica.	Água com NaCl (3,5% m/v).	CO ₂ /N ₂ .	Poros de 10 a 40 nm na superfície pode ajudar na prevenção do molhamento. Boa seletividade na remoção do CO ₂ utilizando NaCl. Foi observado que a vazão do líquido absorvente atua como principal variável de processo.	(MENDES, 2017)
Técnica de inversão de fases sem a utilização de aditivo. Polímero 14,5% (PVDF), solvente 85,5% dimetilformamida (DMF) e álcool 96% como não solvente.	Microporosa anisotrópica com superfície rugosa nanoestruturada.	(Utilizada para Destilação por membranas)	-	Apresenta características próximas para uso em contactores: tamanho médio de poros (0,5 µm), P _{rup} (1,5 bar), porosidade (76%), ângulo de contato (150°), alto ângulo de contato devido a presença de superfícies rugosas nanoestruturadas. Nesse sentido, destaca-se o material como uma membrana aberta (potencial para um alto desempenho) e com alto ângulo de contato (alta hidrofobicidade). Embora P _{rup} razoavelmente baixo, sendo ponto negativo pois há risco operacional	(PAGLIERO <i>et al.</i> , 2020)

Técnica utilizada; Nano ou micropartícula (caso tenha utilizado)	Morfologia	Líquido Absorvedor	Mistura Gasosa	Observação	Referência
				de molhamento. Destaque na síntese: Álcool etílico 96% como não solvente em vez de água e sem uso de aditivos. DMF como solvente.	
Revestimento de superfície pela técnica de recobrimento por <i>spray</i> de micropartículas de PTFE/PEW. Membrana sintetizada em duas etapas: primeiro suporte, depois revestida pela técnica de recobrimento por <i>spray</i> . Suporte sintetizado conforme MENDES (2017).	Composta.	NaOH 0,01 M.	CO ₂	Ângulo de contato passou de 55° para 141° após dois recobrimentos do suporte poroso. Diâmetro dos poros de 10-100 nm na membrana de PVDF pura. Recobrimento de PTFE-PEW de 10 µm de espessura.	(FRANCO, 2021)
MMM - Membrana fabricada em uma única etapa. Mudança da matriz pela técnica de inversão de fases. MMM de PVDF contendo NPSi hidrofílicas modificadas com:	MMM – PVDF+NPSi hidrofóbicas.	Água Destilada.	CO ₂ /N ₂ .	Fluxo de absorção das MMM menor que o da membrana de PVDF. Já a seletividade e rugosidade superficial das MMM foi maior. Enquanto o ângulo de contato diminuiu ou pouco se alterou em todas as MMM.	(ROSLI; AHMAD; LOW, 2020)
hexametildissilazano (HMDS). [(CH ₃) ₃ Si] ₂ NH				P _{rup} maior, ângulo de contato ligeiramente menor, diâmetro de poro menor, porosidade maior, todos no caso	

Técnica utilizada; Nano ou micropartícula (caso tenha utilizado)	Morfologia	Líquido Absorvedor	Mistura Gasosa	Observação	Referência
				do HMDS comparado à membrana pura de PVDF.	
dimetildiclorossilano (DMDCS) (CH ₃) ₂ SiCl ₂				P _{rup} menor, diâmetro de poro maior, porosidade menor no caso do DMDCS comparado à membrana pura de PVDF.	
polidimetilsiloxano (PDMS) CH ₃ [Si(CH ₃) ₂ O] _n Si(CH ₃) ₃				P _{rup} menor, diâmetro de poro menor, porosidade menor no caso do PDMS comparado à membrana pura de PVDF.	
MMM - Mudança da matriz pela técnica de inversão de fases empregando uma extrusora com três orifícios. MMM contendo Nanopartículas de sílica (SiNPs) de 50 nm modificadas com o cetiltrimetoxissilano ou hexadeciltrimetoxissilano: CH ₃ (CH ₂) ₁₅ SiO ₃ (CH ₃) ₃ .	MMM- Composta.	DEA.	CO ₂ /N ₂ .	Fluxo de absorção caiu 18% após 160h, (~7dias) de operação (Figura 17). Valores de ângulo de contato de $\theta = 147,2^\circ$; pressão de ruptura = 9,5 bar; fluxo de absorção de CO ₂ = $3,12 \times 10^{-3}$ mol m ⁻² s ⁻¹ ; diâmetro de poro = 57,7 nm. Não foi realizada comparação com fibra pura de PVDF.	(CHEN <i>et al.</i> , 2020)
Inversão de fase. Modificação do não solvente durante a etapa de fiação. Água de amônia como o não solvente e reagente de	Membrana microporosa composta de	DEA.	CO ₂ /N ₂ .	O fluxo de transferência de massa de CO ₂ desta membrana diminuiu 17% após 17 dias de operação e depois permaneceu estável (Figura 17). As membranas	(PANG <i>et al.</i> , 2020)

Técnica utilizada; Nano ou micropartícula (caso tenha utilizado)	Morfologia	Líquido Absorvedor	Mistura Gasosa	Observação	Referência
desidrofluoração, e HDTMS como modificador hidrofóbico.	PVDF-HDTMS.			exibiram super-hidrofobicidade que foi atribuída à formação de rugosidade com superfície hierárquica em <i>micro-nano</i> escala e baixa energia livre da superfície externa.	
MMM – Inversão de fase. MMM de PVDF preenchidas com nanotubo de carbono de parede múltiplas.	MMM PVDF-MWCNT. Microporosa anisotrópica.	Nanofluido à base de nanopartículas de Al ₂ O ₃ (20 nm) em solução aquosa 0,1% (m/V).	CO ₂ .	Fluxo de remoção de CO ₂ aumentado em 200% em relação a membrana lisa de PVDF: $3,85 \times 10^{-3}$ mol/m ² s. O Fluxo se manteve praticamente constante em teste de longa duração por 200h (~ 8 dias) (Figura 17, triângulo azul). P _{rup} aumentou de 6,5 para 10 bar. Ângulo de contato de 83° para 103°. Rugosidade aumentou na superfície. Tamanho dos poros diminuiu de 131 nm para 78,3 nm.	(TALAVAR I <i>et al.</i> , 2020)
Membrana de PVDF como suporte. Modificação da superfície através de reações químicas enxertando nanoestruturas fTiO ₂ -SiO ₂ <i>in situ</i> . Técnica de hidrolisação <i>in-situ</i> induzida por vapor, nesta etapa há a formação da TiO ₂ -SiO ₂	Membrana composta titânia-sílica (fTiO ₂ -SiO ₂)/poli(flu	MEA ou taurinato de sódio.	CO ₂ /CH ₄ . Biogás.	Tamanho de poro mais fechado de ~ 25 nm. Suporte inicial com 1 µm de poro. Ângulo de contato ~ 124° (112° em PVDF puro). Os fluxos de absorção de CO ₂ de $8,0 \times 10^{-3}$ mol m ⁻² s ⁻¹ e $5,6 \times 10^{-3}$	(XU <i>et al.</i> , 2018)

Técnica utilizada; Nano ou micropartícula (caso tenha utilizado)	Morfologia	Líquido Absorvedor	Mistura Gasosa	Observação	Referência
em escala nano, seguida por modificação hidrofóbica. É utilizado o PFTS, um polímero de silano fluorado, formando a estrutura fTiO ₂ -SiO ₂ fluorada. Precursores utilizados: isopropóxido de titânio (TTIP), ortossilicato de tetraetila (TEOS) para a TiO ₂ -SiO ₂ e o PFTS que contém flúor.	oreto de vinilideno (PVDF).			mol m ⁻² s ⁻¹ foram alcançados devido à menor resistência à transferência de massa, usando 1 M de monoetanolamina (MEA) e taurinato de sódio como absorvente, respectivamente. O teste de estabilidade a longo prazo estável para a fTiO ₂ -SiO ₂ e o substrato de PVDF após 31 dias de operação (Figura 17, curva com triângulos marrons). Hidrofobicidade devido à baixa energia de superfície da superfície fluorada.	
Revestimento <i>in-situ</i> com nanocristais de Zeólita e, PDMS sobre o suporte poroso de PVDF.	Composta	Água e MEA.	Biogás	Ângulo de contato de $\theta = 130^\circ$. Boa estabilidade a longo prazo da membrana composta à base de mZIF-8 foi alcançada em uma operação de 15 dias. Fluxos de absorção de 2,3 e $3,8 \times 10^{-3}$ mol m ⁻² .s ⁻¹ usando água e 1 M monoetanolamina (MEA) como absorventes, respectivamente.	(XU <i>et al.</i> , 2019)

Dessa forma, o uso de diferentes tipos de solventes e/ou aditivos durante a síntese pode ser encarada como uma primeira tática para modificar a membrana e tentar diminuir o molhamento.

No estudo de MENDES (2017), foram desenvolvidas fibras ocas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) solubilizadas em NMP, utilizando o ácido adípico como aditivo na solução polimérica. As fibras apresentaram estrutura anisotrópica contendo uma região esponjosa em seu interior, uma região com macrovazios digitiformes e uma camada superficial com poros nanométricos. A caracterização por microscopia demonstrou poros variando de 10 a 40 nm de diâmetro na superfície da membrana. O desempenho durante o processo de remoção de CO₂ das fibras ocas sintetizadas no laboratório foi melhor do que o obtido pelas fibras ocas comerciais de PP.

Em um trabalho recente, PAGLIERO *et al* (2020) sintetizaram membranas de PVDF sem a adição de aditivo mantendo elevada porosidade (76%), criando uma rugosidade com uma superfície nanoestruturada e conseqüentemente um ângulo de contato elevado (150°), mantendo diâmetro microporoso aberto (0,5 µm), embora tenha obtido uma pressão de ruptura baixa (1,5 bar). Para alcançar esse objetivo, os autores sintetizaram novas membranas de PVDF por inversão de fases utilizando o etanol em água como não solvente e o dimetilformamida (DMF) como solvente. Foi verificado que a morfologia da membrana depende da composição do banho de água/etanol e que a força do não solvente altera as condições de cristalização do PVDF. O banho de coagulação, portanto, foi testado variando-se concentração de água em etanol. É interessante notar que a membrana preparada por imersão no banho de 25% EtOH apresentou a superfície lisa e o menor ângulo de contato de 78°, contra 150° na membrana preparada em 96% EtOH, visto que esta apresentou microestrutura com “pontas” em escala nano. Os autores apontaram que a diferença na rugosidade da superfície desempenha um papel fundamental no grau de hidrofobicidade das membranas e o modelo de Cassie-Baxter foi utilizado para explicar o aumento de hidrofobicidade.

Como segunda tática, adicionar nanomateriais a solução polimérica, para se formar membranas de matriz mista (MMM), ou seja, um material polimérico mais um material inorgânico como nanosílicas tem mostrado bons resultados.

Nesse sentido, uma maneira interessante de preparar membranas de fibra oca composta e ao mesmo tempo com MMM foi realizada por CHEN *et al* (2020). Para isso,

empregou-se NPSi de 50 nm como aditivo. As NP foram modificadas com o cetiltrimetoxisilano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SiO}_3(\text{CH}_3)_3$, para que ficassem hidrofóbicas.

Os autores empregaram uma mudança da matriz polimérica com a adição de NPSi-hidrofóbica, mas de uma forma onde a camada mais interna da fibra oca apresentasse preferencialmente características hidrofóbicas em relação a mais externa. Para isso, as fibras ocas de camada dupla foram preparadas usando uma extrusora de três orifícios e a técnica de inversão de fases e fiação úmida foi empregada. Pelo furo mais interno, passou-se o líquido interno (80% NMP em água), já pelo orifício do meio, foi escoado PVDF e NPSi-hidrofóbica. Enquanto pelo furo mais externo foi o PVDF sem a sílica, além do solvente NMP (solvente para o PVDF) nestas duas soluções poliméricas. Dessa forma, foi obtida uma camada interna fina e hidrofóbica por meio da adição de nanopartículas de sílica (NPSi) modificadas à solução polimérica mais interna.

Esta abordagem permite que o líquido absorvente escoe no lado interno das fibras ocas em uma aplicação de contactor com membranas, em contraste com a abordagem mais comum onde a camada de pele está do lado externo. A membrana modificada apresentou um ângulo de contato de $147,2^\circ$, pressão de ruptura de 9,5 bar e fluxo de absorção de CO_2 de $3,12 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente, nos testes de longa duração, a membrana apresentou fluxo de absorção de CO_2 estável após 7 dias, apresentado uma diminuição de 18% do valor inicial, conforme ilustrado na Figura 17 (CHEN *et al.*, 2020).

Uma abordagem também com NPSi foi realizada por ROSLI *et al* (2020) para confeccionar MMM. Os autores dispersaram NPSi modificadas com hexametildissilazano (HMDS), dimetildiclorossilano (DMDCS) e polidimetilsiloxano (PDMS) na matriz polimérica de PVDF. A membrana contendo a NPSi modificada com o HMDS apresentou melhores resultados. Destaca-se a alta porosidade e pressão de ruptura de 77,57 % e 7,51 bar, respectivamente, superiores ao da membrana de PVDF pura de 76,77 % e 4,75 bar. Além da maior resistência ao molhamento da membrana, a MMM também demonstrou estabilidade térmica e mecânica superior. Observou-se uma queda no fluxo de absorção de CO_2 da MMM em relação à membrana de PVDF, porém a membrana modificada demonstrou melhor seletividade. Além do fluxo de absorção ter diminuído, o ângulo de contato praticamente se manteve inalterado, na verdade sofrendo leve diminuição de $90,7^\circ$ para $90,4^\circ$. Dessa forma, o fator que justificou a diminuição do fluxo de absorção e também do ângulo de contato foi o fechamento dos poros que passou de 114,45 nm para o PVDF puro para 80,00 nm na MMM.

Uma terceira tática a destacar é a modificação de membranas quanto ao revestimento de superfície. Neste caso, uma membrana composta é formada por meio de uma técnica simples e de baixo custo que é a de recobrimento por *spray*. FRANCO (2021) deu continuidade ao trabalho de MENDES (2017) e sintetizou membranas compostas com aumento na hidrofobicidade da superfície, apresentando um aumento do ângulo de contato de 55° para a membrana suporte de PVDF para 141° para a membrana composta de PVDF/(PTFE-PEW). O suporte poroso foi recoberto com uma dispersão de solventes voláteis contendo 3% de polímero (PTFE-PEW) aplicada em dois recobrimentos distintos. Na metodologia de FRANCO (2021), a mistura de PTFE/PEW em proporção de 2/3 ou 40% do teflon (PTFE) dispersa em solventes voláteis foi verificado previamente no estudo de HUANG *et al.* (2018) de forma viável para atingir ângulos de contato superiores a 150°.

Outro exemplo de recobrimento utilizando a técnica de *spray* foi reportado por LI *et al.* (2018). Os autores sintetizaram uma membrana composta de PTFE/Si-PDMS utilizando uma suspensão com partículas hidrofóbicas de sílica e PDMS em uma membrana microporosa de PTFE. Os testes foram realizados em um sistema de contactor com membranas usando K₂CO₃ como líquido absorvedor em uma mistura de CO₂/CH₄. Foram avaliados o desempenho da membrana composta e da membrana porosa, sem o recobrimento. Foi observado que o desempenho da membrana composta foi superior ao da membrana porosa. O fluxo de CO₂ aumentou com o aumento da pressão de operação, e além disso, se manteve constante ao longo do tempo de experimentos (300 minutos) para a membrana composta, evidenciando que a técnica de recobrimento não apenas foi efetiva na prevenção ao molhamento da membrana, mas como conferiu estabilidade e resistência à membrana.

Capítulo 3 - Metodologia

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos empregados para a preparação e funcionalização de uma membrana. É descrito o processo de recobrimento da superfície da membrana por meio da técnica de borrifamento (*spray*), com a incorporação de nanopartículas de sílica (NPSi) e dimetilsiloxano (PDMS). Além disso, são detalhadas as técnicas de caracterização das nanopartículas e das membranas fabricadas. Por fim, são expostos os métodos utilizados nos testes de desempenho do material na remoção de CO₂.

3.1 Materiais empregados

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- a) CO₂ – 99,99% de pureza, Linde;
- b) N₂ – 99,99% de pureza, Linde;
- c) NaOH PA – 98% de pureza, Vetec;
- d) Etanol PA – 95% de pureza, Vetec;
- e) Hexano (mistura de isômeros), Vetec;
- f) Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), Kynar®, Arkema;
- g) N-metil-2-pirrolidona (NMP), Vetec;
- h) Ácido adípico, 99,98% de pureza, Riedel-de Haën;
- i) Água microfiltrada e destilada;
- j) Sílica (Aerosil®200); área superficial $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$; tamanho de partículas nominal de 12 nm, grau de pureza 99,8% - Sigma-Aldrich;
- k) Polidimetilsiloxano PDMS - RTV 615A (monômero) e RTV 615B (catalisador); - Momentive Performance Materials; e
- l) Membrana microporosa comercial de PVDF, Durapore® da Millipore, modelo GVHP14250, diâmetro nominal de poro de 0,22 µm.

3.2 Preparo da membrana de PVDF

Uma membrana plana microporosa de poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) foi preparada como suporte poroso e, em seguida, recoberta com uma camada ultrafina de PDMS contendo nanopartículas de sílica (NPSi) por meio da técnica de recobrimento por *spray*, resultando em uma membrana composta hidrofóbica. Essa membrana composta foi empregada nos testes preliminares de desempenho como contactor com membranas.

Dessa forma, na fabricação da membrana microporosa de PVDF, a solução polimérica foi preparada seguindo a metodologia descrita por MENDES (2017) e FRANCO (2021), e desenvolvida no Laboratório PAM. A composição da solução polimérica foi fixada em 17% de PVDF (polímero), 78% do solvente n-metil-2-pirrolidona (NMP) e 5% de ácido adípico, em massa. O ácido adípico é um aditivo usado como agente promotor de poros, pois forma um complexo ácido-base de Lewis com o NMP, que, em contato com a água, leva à formação de poros. O PVDF e o ácido adípico são solubilizados em NMP por meio de agitação mecânica e aquecimento a 60 °C por 12 horas. Em seguida, a solução é desgaseificada em repouso a 40 °C por 12h.

Conforme a Figura 18, no processo de preparação das membranas planas por espalhamento, a solução polimérica é vertida sobre uma placa de vidro previamente lavada, seca e livre de resíduos. A solução é espalhada manualmente utilizando um espalhador de filme líquido de corpo cilíndrico feito de aço inoxidável, capaz de produzir membranas com espessura aproximada de 0,2 mm (200 µm). Em seguida, o filme da solução polimérica é imerso imediatamente em um banho de precipitação contendo água. A membrana se forma por coagulação e se desprende da placa de vidro, permanecendo no banho de água por 24 horas para completar a extração do solvente residual.

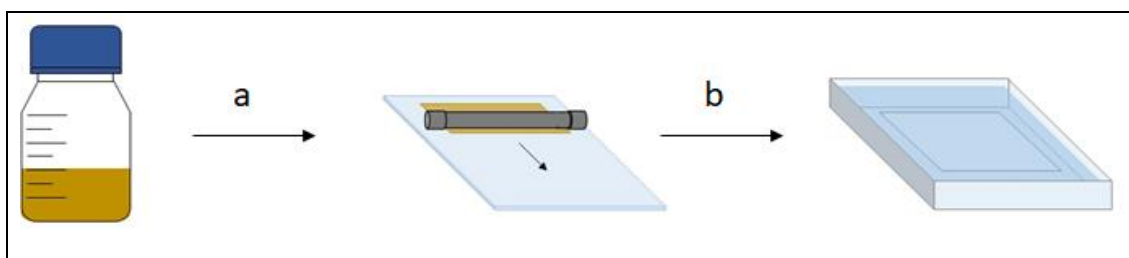


Figura 18 – Espalhamento da solução polimérica sobre a placa de vidro (a) e imersão e precipitação no banho de não solvente (b).

São realizadas trocas periódicas da água devido a sua saturação com o solvente (NMP). A etapa subsequente consiste na secagem da membrana. Devido à elevada tensão superficial da água, os poros podem colapsar e alterar a morfologia da membrana caso sejam expostos diretamente à atmosfera. Para evitar esse problema, é realizado um processo gradual de troca de solventes com base na tensão superficial. A membrana é removida da água e imersa em um banho de etanol, seguido por imersão em hexano, por um período de 1 hora e 30 minutos em cada solvente, a fim de reduzir gradualmente a tensão superficial do líquido. Após esse processo, a membrana é suspensa em um suporte e seca em temperatura ambiente.

3.3 Preparo da solução de PDMS

Para o preparo da solução de silicone, o monômero do polidimetilsiloxano (PDMS) e seu agente de reticulação, RTV 615A e RTV 615B, respectivamente, foram misturados em uma proporção de 8:1 (m/m) e dissolvidos em hexano, a uma concentração de 5% m/m (RTV 615A/hexano). Esta solução foi mantida em agitação sob refluxo por 3 horas, a uma temperatura de 60°C.

3.4 Preparo de membranas compostas de PVDF/PDMS-NPSi

Foram preparadas membranas utilizando duas técnicas distintas. A primeira consistiu na fabricação de uma membrana composta utilizando o suporte microporoso mencionado na seção 3.2. Na segunda técnica, utilizou-se uma membrana microporosa hidrofóbica comercial de PVDF da marca Durapore® como suporte.

Dessa forma, além do preparo da membrana composta sintetizada, também foi realizada uma modificação superficial em uma membrana comercial de PVDF. Essa membrana comercial apresenta poros maiores na superfície, o que permitiu o

revestimento parcial de seus poros utilizando a mesma metodologia empregada para recobrir totalmente a membrana sintetizada de PVDF.

A membrana composta foi preparada recobrando as membranas planas microporosas de PVDF com uma camada ultrafina de silicone (PDMS) contendo nanopartículas de sílica (NPSi), resultando na formação da membrana composta de PVDF/PDMS-NPSi. Essa técnica foi desenvolvida com base nas metodologias descritas por YU *et al.* (2019) e FRANCO (2021).

Conforme ilustrado na Figura 19, a técnica de revestimento utilizada foi a de recobrimento por *spray*, que consiste em pulverizar uma dispersão ou solução contendo o material desejado em uma mistura de solventes voláteis sobre a superfície da membrana microporosa. O PDMS e as NPSi aderem à superfície da membrana suporte, e a fixação das NPSi e a reticulação do PDMS ocorrem simultaneamente. O solvente volatiliza, deixando uma fina camada de recobrimento com o polímero aplicado. Foi utilizada uma pistola de pulverização do tipo aerógrafo com um bocal de 0,5 mm, com corrente de ar comprimido a uma pressão de 1,5 bar. A distância entre o bocal e a superfície da membrana foi mantida em 25-30 cm, com tempo de exposição de 20 segundos para cada recobrimento, realizando movimentos circulares na região da membrana.

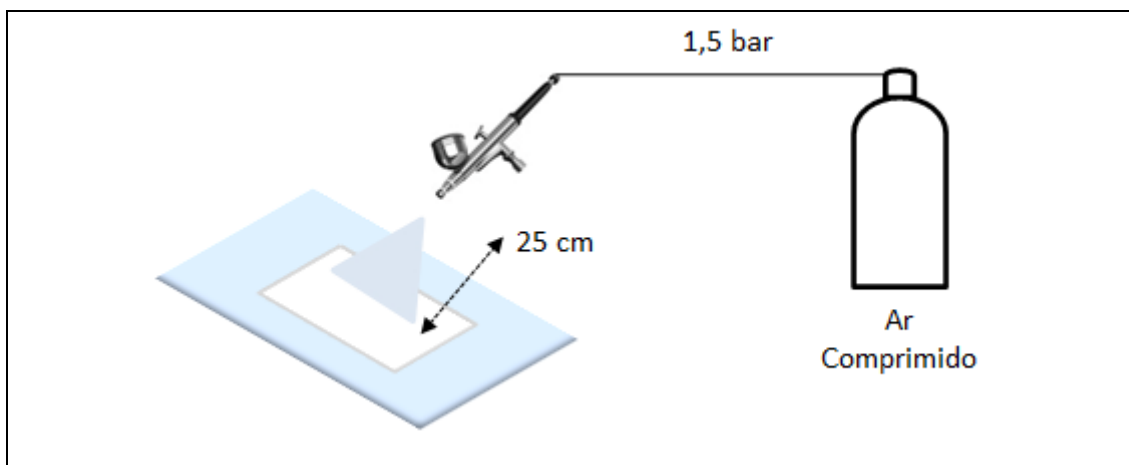


Figura 19 – Esquema de recobrimento das membranas a partir da técnica com borrifamento (*spray*).

Foram testadas diferentes composições de dispersões com a NPSi, de modo a encontrar a melhor composição que aumentasse o ângulo de contato e que formasse uma camada ultrafina. Foram testadas as composições de 0%, 10%, 30% e 50% de NPSi em (NPSi+PDMS) (Tabela 6).

Visando obter uma camada na membrana o mais fina possível, decidiu-se variar a quantidade de NPSi em PDMS, mantendo a proporção (NPSi+PDMS)/solvente abaixo de 2%. A massa de NPSi, conforme indicado na Tabela 6, é adicionada a 40 mL de etanol e submetida a ultrassom por 15 min. Em seguida, sob agitação magnética, adicionam-se lentamente 10 g da solução de PDMS (5% m/m em hexano) por um período de 20 min. Posteriormente, a superfície da membrana é borrifada com essa solução, seguida por um tratamento térmico em uma estufa a 150 °C por 45-60 min. Esse processo possibilita a reticulação do PDMS com as NPSi e a evaporação dos solventes, resultando na formação de uma camada superficial. A massa de PDMS-hexano foi mantida constante em 10 g. Caso fosse necessário realizar um novo recobrimento na mesma membrana, após um resfriamento por 15 min, o material PDMS-NPSi era borrifado novamente, seguido de um novo tratamento térmico. Essa metodologia foi desenvolvida com base nos estudos anteriores realizados por YU *et al* (2019) e FRANCO (2021), com o objetivo de encontrar condições adequadas para obter uma concentração de NPSi capaz de aumentar o ângulo de contato e proporcionar uma camada ultrafina na membrana.

Todos os experimentos que incluíam o uso de hexano foram conduzidos dentro de uma capela, com a utilização de máscara facial e luvas.

Tabela 6 – Composições de NPSi testadas no recobrimento da membrana

% NPSi/ (NPSi+PDMS) m/m	Proporção NPSi/PDMS	Massa de PDMS (g)	Massa de NPSi (g)	% (NPSi +PDMS)/ solvente m/v
0	0/1	0,500	0,000	0,92
10	0,112/1	0,500	0,056	1,02
30	0,428/1	0,500	0,214	1,31
50	1/1	0,500	0,500	1,83

3.5 Caracterizações das nanopartículas e das membranas preparadas

As membranas preparadas, microporosa e composta, bem como a nanopartícula de sílica (NPSi), foram caracterizadas de modo a obter o maior número de informações relevantes para avaliar o desempenho da membrana como contactor no processo de separação do CO₂. Pretendeu-se também entender melhor o mecanismo da técnica de recobrimento por *spray* e os parâmetros envolvidos na formação da fina camada na interface com a membrana microporosa, seja formando uma membrana composta com uma nova camada, seja recobrimo parcialmente as paredes de seus poros.

3.5.1 Equipamento de espalhamento de luz - DLS

Os experimentos de espalhamento dinâmico de luz, do inglês *dynamic light scattering* (DLS), foram realizados usando o ZetaPALS da Brookhaven Instruments Corp. O equipamento de ultrassom Ultronique, modelo Desruptor, frequência 20 kHz, potência 850 W também foi utilizado no preparo da amostra.

Foram preparados dois tipos de amostras de sílica. Ambas foram mantidas em uma concentração de 1% (m/v) em etanol e sob agitação magnética por 24 horas. Uma das amostras foi testada diretamente no equipamento de DLS. Quanto à segunda amostra, após a agitação, foi submetida a 15 minutos de ultrassom utilizando uma microponteira a 100% de potência. Essa amostra foi testada no DLS imediatamente após o ultrassom e novamente 48 horas após o ultrassom, a fim de avaliar sua estabilidade.

As medições foram realizadas a 25°C, em cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Os resultados foram representados como valores médios obtidos de 30 varreduras por experimento. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

O protocolo de limpeza da cubeta descrito em STETEFELD *et al.* (2016) foi utilizado (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

3.5.2 Morfologia por microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar quali e quantitativamente a morfologia das membranas suporte e recobertas. O preparo da membrana para análise no MEV consiste na técnica de fratura criogênica, a partir da imersão da membrana em nitrogênio líquido com posterior fratura, para diminuir deformações durante a quebra. Em seguida, as amostras são metalizadas com uma camada de ouro por pulverização catódica com o auxílio de um metalizador Sputter Q150R ES da Quorum Technologies, e então analisadas por meio do microscópio Vega 3 (Tescan) no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, utilizando-se uma tensão de 20 kV, de onde são obtidas as imagens da morfologia da membrana com vistas da seção transversal, superfícies superior e inferior.

3.5.2.1 Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros foi adaptada da metodologia de HOJAT *et al.* (2023). As imagens são tratadas, por um processador de imagens, o software livre *ImageJ*, onde é possível extrair dados da área de cada poro e em seguida tratá-los em softwares como o Excel para se obter a distribuição de tamanho de poros. A versão do *ImageJ*, “*ij153-win-java8*”, é a mais recente disponível na presente data.

Conforme a Figura 20, o primeiro passo foi obter imagens de microscopia eletrônica de varredura.

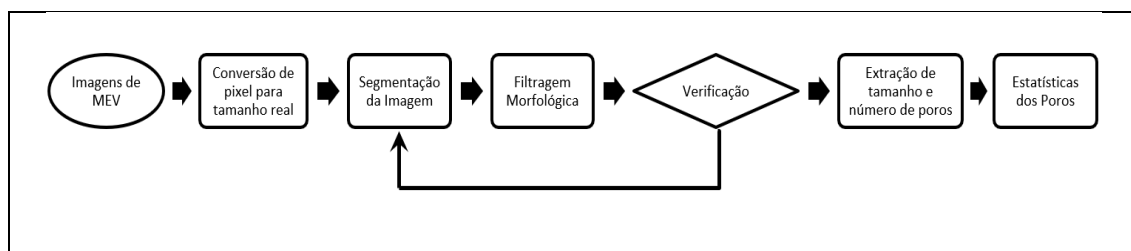

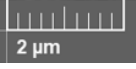


Figura 20 - Metodologia para realização da distribuição de tamanho de poros.

Após a foto ser aberta no processador de imagens, é realizada a conversão da unidade de escala, conforme a seguir:

- selecionar a função linha “*straight*” ;
- clicar no início e final da barra de escala,  (exemplo), gerada pela fotografia do MEV para servir como parâmetro;
- clicar em “*Analyse*” > “*set scale*” e preencher na janela aberta como:
 - “*known distance*”: 2.00 (exemplo);
 - “*scale units*”: μm (exemplo).

A segmentação da Imagem original (Figura 21A) é realizada para se obter uma imagem binária (Figura 21B) com os poros brancos e a matriz polimérica preta:

- clicar em “*Image*” > “*Adjust*” > “*Threshold*”; selecionar o modo “*Yen B&W*” para se obter os poros brancos e o polímero preto próximo do ajuste final.

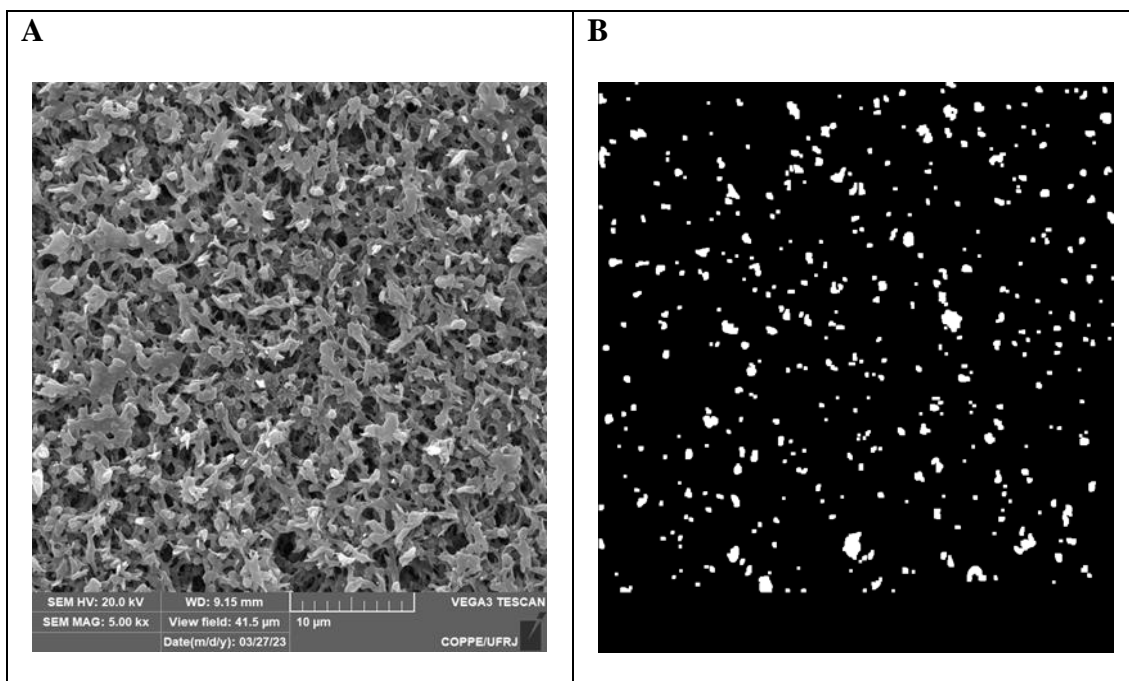


Figura 21 – Segmentação de imagem da superfície via *ImageJ*. **A**: Fotomicrografia original de MEV. **B**: Imagem Processada.

A filtragem morfológica é a continuação do item anterior e ocorre por meio do ajuste fino da imagem através da janela “*Threshold*”. Deve-se colocar a foto original (Figura 21A), ao lado da foto processada e aberta no *ImageJ* (Figura 21B), para tentar deixar o mais próximo da realidade dos poros.

Na etapa de verificação, caso a foto não fique conforme o esperado, todo o processo de segmentação da imagem e filtragem morfológica deve ser repetido.

De posse da foto segmentada e com a correta filtragem morfológica, a extração da contagem e tamanho dos poros em área é realizada da seguinte forma:

- Clicar em “*Analyze*” > “*Analyze Particles...*”, selecionar “*Show: Outlines*”;
- Ativar “*Display results*” e “*Summarize*” e pressionar “OK”.

Na tabela aberta contendo a lista de poros e área (“*Results*”), clicar em “*Results*” > “*Set Measurements...*” > “*Decimals places (0-9):*” digitar “9” e pressionar “OK”.

Por fim, na tabela “*Results*” > “*Aba Results*” > “*Distribution...*”, clicar em “OK” na janela aberta. Com o histograma com a distribuição de área aberto, clicar em “*List*” para visualizar a distribuição tabelada, copiar os dados e tratá-los em um *software* como o Excel, Origin ou similar para realizar a etapa final de estatísticas dos poros.

3.5.3 Ângulo de contato

O teste de ângulo de contato foi realizado no goniômetro modelo 250, Raméhart Instrument. A membrana é fixada em uma superfície plana e uma gota de água ultrapura de volume igual a $5 \mu\text{L}$ é depositada sobre sua superfície superior e a câmera registra a imagem da gota depositada estimando o ângulo de contato. Para cada membrana, o procedimento foi repetido três vezes para calcular a média e o desvio da medida.

3.5.4 Pressão de ruptura

A membrana foi colocada em uma célula adequada, Figura 22, em seguida, a água foi pressurizada paulatinamente com gás nitrogênio, aguardando 2 min a cada acréscimo de 0,5 bar. A pressão de ruptura ou de intrusão é a pressão na qual a primeira gota de água é observada no lado do permeado da membrana (PAGLIERO *et al.*, 2020).

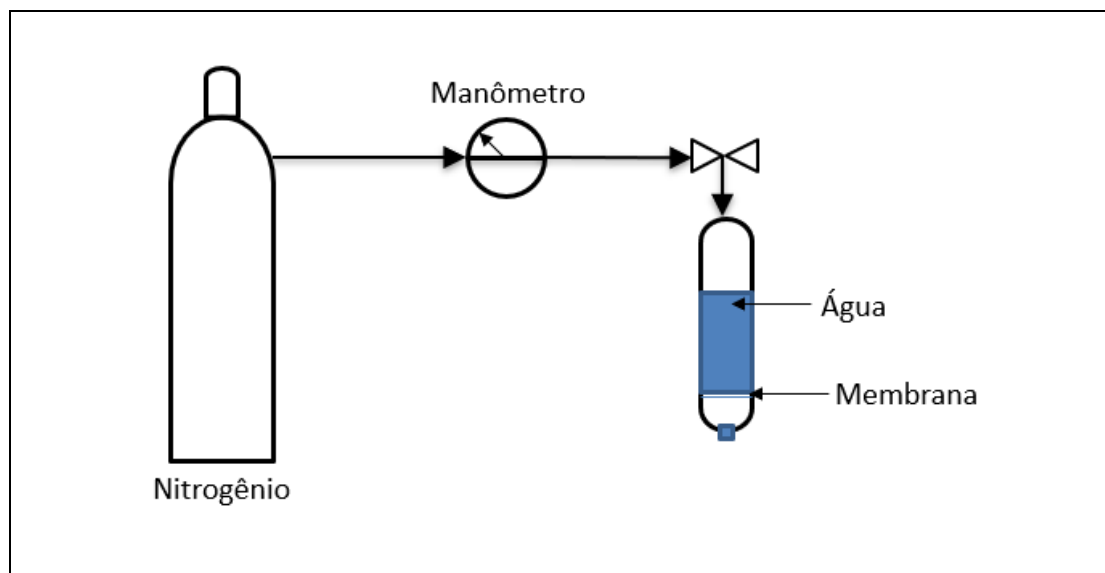


Figura 22 – Esquema simplificado para medir a pressão de ruptura.

3.5.5 Permeação de gases

A permeância é definida como sendo o fluxo de transporte de material através da membrana por unidade de força motriz conforme a Equação (13).

$$\bar{P} = \frac{Fi}{AP} \quad (13)$$

No laboratório, o teste foi com o ar comprimido e consiste em medir a vazão de gás que permeou pela membrana com o auxílio de um medidor de vazão (bolhômetro) a uma dada pressão. Medindo-se inicialmente à uma pressão de 0,5 bar até 2,5 bar em intervalos de 0,5 bar por medição. Assim, a permeância pode ser obtida através da Equação (13), em que \bar{P} é a permeância ($\frac{cm^3}{cm^2.cmHg.s}$), Fi ($\frac{cm^3}{s}$) corresponde a vazão do gás analisado, ar comprimido, P (cmHg) é a pressão do gás e A (cm²) é a área externa da membrana. A Figura 23 ilustra o processo de permeação.

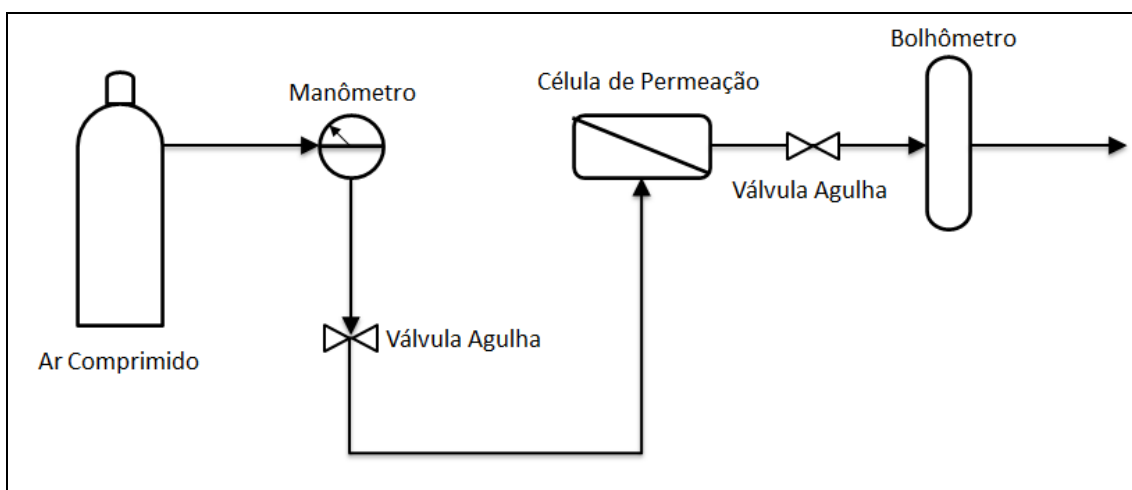


Figura 23 – Esquema experimental para o teste de permeação de ar comprimido em uma membrana plana.

3.5.6 Desempenho da membrana como contactor

O teste de desempenho para estudar o processo de remoção de CO₂ utilizando membranas em extratores gás-líquido consiste em avaliar a quantidade removida de CO₂ de uma mistura conhecida de gases. Os componentes da mistura são absorvidos por uma corrente líquida de acordo com sua afinidade física ou química com o absorvente empregado. A vazão da corrente gasosa de entrada e saída do processo é monitorada por um medidor de vazão (bolhômetro). As medições são realizadas em intervalos de tempo fixo. Ao final de cada experimento é possível, após cálculos de balanço de massa (item 2.4.1), obter tanto o fluxo de CO₂ absorvido ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) quanto a remoção de CO₂ (%) em relação à corrente inicial do processo. A Figura 24 apresenta um fluxograma simplificado da unidade de bancada disponível no laboratório para a realização dos testes de desempenho.

Utilizou-se uma membrana plana de 11 cm² nos testes de desempenho. Devido à pequena área de membrana, optou-se por utilizar uma corrente de CO₂ puro e uma solução de NaOH 0,01M (pH = 12) como líquido absorvente. Dessa forma, é possível detectar alterações na vazão de CO₂ (Q_{CO_2}) antes e após a passagem da corrente gasosa pelo contactor com membrana.

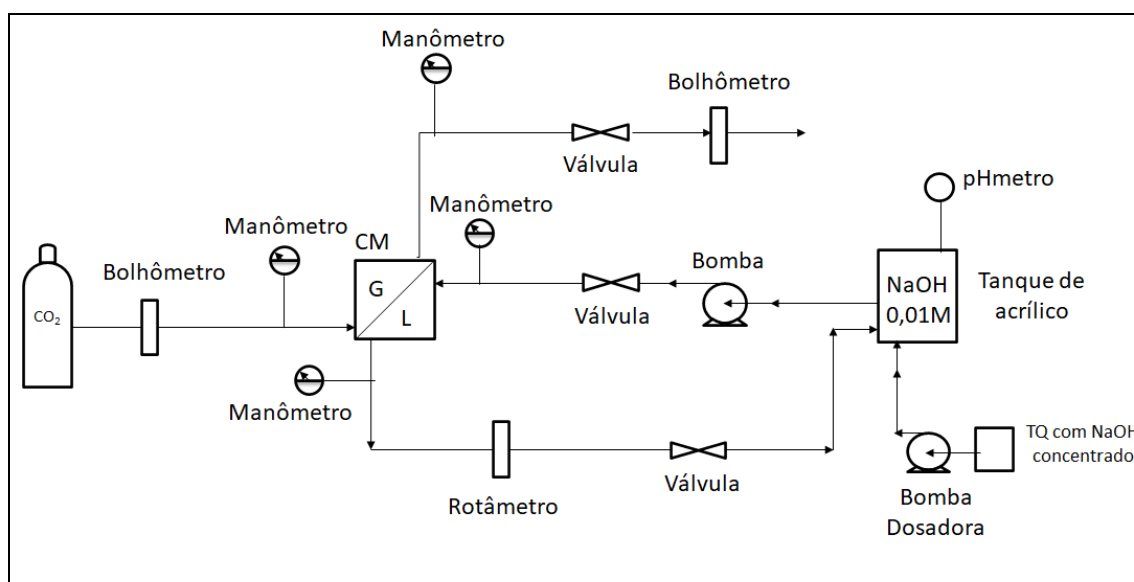


Figura 24 – Teste de desempenho de uma célula com membrana plana em solução de NaOH 0,01M.

Inicialmente, o absorvente é adicionado ao tanque de acrílico e bombeado em circuito fechado pelo sistema. O líquido, ao sair do tanque, segue para o módulo extrator e retorna ao tanque. A cada novo experimento, o sistema é lavado com absorvente de modo a evitar resquícios de CO₂ no sistema.

Quando o pH do líquido absorvente proposto é atingido, pH = 12, a corrente de alimentação é direcionada a passar pelo extrator de membrana plana. Nesse momento, as pressões das correntes, líquida e gasosa, são incrementadas até atingirem as pressões propostas para o experimento: Pressão do gás = 0,9 bar e Pressão do Líquido = 1,1 bar. É importante ressaltar que a diferença de pressão entre o gás e o líquido é mantida sempre em 0,2 bar, tendo o líquido a maior pressão. Pretende-se, com esta condição experimental, evitar ultrapassar a pressão de ruptura da membrana (no caso de diferenças de pressão mais elevadas) e também o borbulhamento de gás no líquido (no caso de pressões maiores para a fase gasosa).

A vazão da corrente gasosa de saída do processo é analisada a cada 5 minutos. A vazão é medida com o auxílio de um bolhômetro e de um cronômetro. Durante todo experimento, o pH do absorvente foi monitorado com auxílio de um pHmetro e mantido em 12 pela adição de uma solução de NaOH por meio de uma bomba dosadora. Todos os experimentos foram realizados com o lado modificado da membrana, com poros mais fechados, voltado para a corrente líquida.

De forma resumida, o sistema utilizou, em todas as membranas, uma corrente de CO₂ puro, escoando pelo lado não modificado da membrana, à pressão de 0,9 bar, temperatura de 25°C, vazão de 100 mL min⁻¹. Enquanto o líquido absorvedor - uma solução de NaOH 0,01M - escoou pelo lado da membrana modificada, à pressão de 1,1 bar, temperatura de 25°C e vazão de 50 L h⁻¹. Cada medida foi avaliada 9 vezes, de 5 em 5 minutos, se mostrando estável para os resultados reportados na seção 4.5.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados da distribuição de tamanho e estabilidade das nanopartículas de sílica (NPSi). O recobrimento por *spray* com as NPSi é discutido em relação à morfologia, à hidrofobicidade superficial, à permeação gasosa e ao desempenho preliminar como contactor com membranas. As correlações entre esses diferentes parâmetros são exploradas e discutidas de forma detalhada a fim de avaliar a diminuição do efeito do molhamento, assim como o potencial das membranas na remoção de CO₂.

4.1 Perfil de distribuição de tamanho e estabilidade das NPSi

Com o objetivo de avaliar a viabilidade do emprego das NPSi no revestimento superficial das membranas microporosas, foi realizado o experimento de espalhamento de luz dinâmica, conhecido como *dynamic light scattering* (DLS) em inglês.

O DLS é um método que permite estimar, de forma rápida e prática, o raio hidrodinâmico (r) de partículas em suspensão. Através da análise das correlações de intensidade de espalhamento de luz e da teoria do movimento browniano, é possível calcular o coeficiente de difusão das partículas, fornecendo, assim, informações sobre a distribuição de tamanho das partículas na suspensão.

Dessa forma, o raio hidrodinâmico (r) está relacionado ao coeficiente de difusão (D), à constante de Boltzmann (k), à viscosidade (η) e à temperatura (T) do meio, conforme a equação de Einstein-Stokes, equação (14). As condições ideais para a realização das medições são distribuições monodispersas e partículas esféricas com tamanho inferior a 1 μm em suspensões diluídas (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (14)$$

Nesse sentido, a distribuição de tamanho e a estabilidade das NPSi foram avaliadas no etanol, mesmo solvente utilizado no processo de recobrimento das membranas (seção 3.5.1). A Figura 25 ilustra o perfil da distribuição de tamanho das partículas de sílica a 1% (m/v). Os Figuras 25A, 25B e 25C exibem curvas de decaimento de correlação, $C(\tau)$, típicas das medições de espalhamento de luz, as quais são a base para o cálculo do coeficiente de difusão e a estimativa do tamanho das partículas.

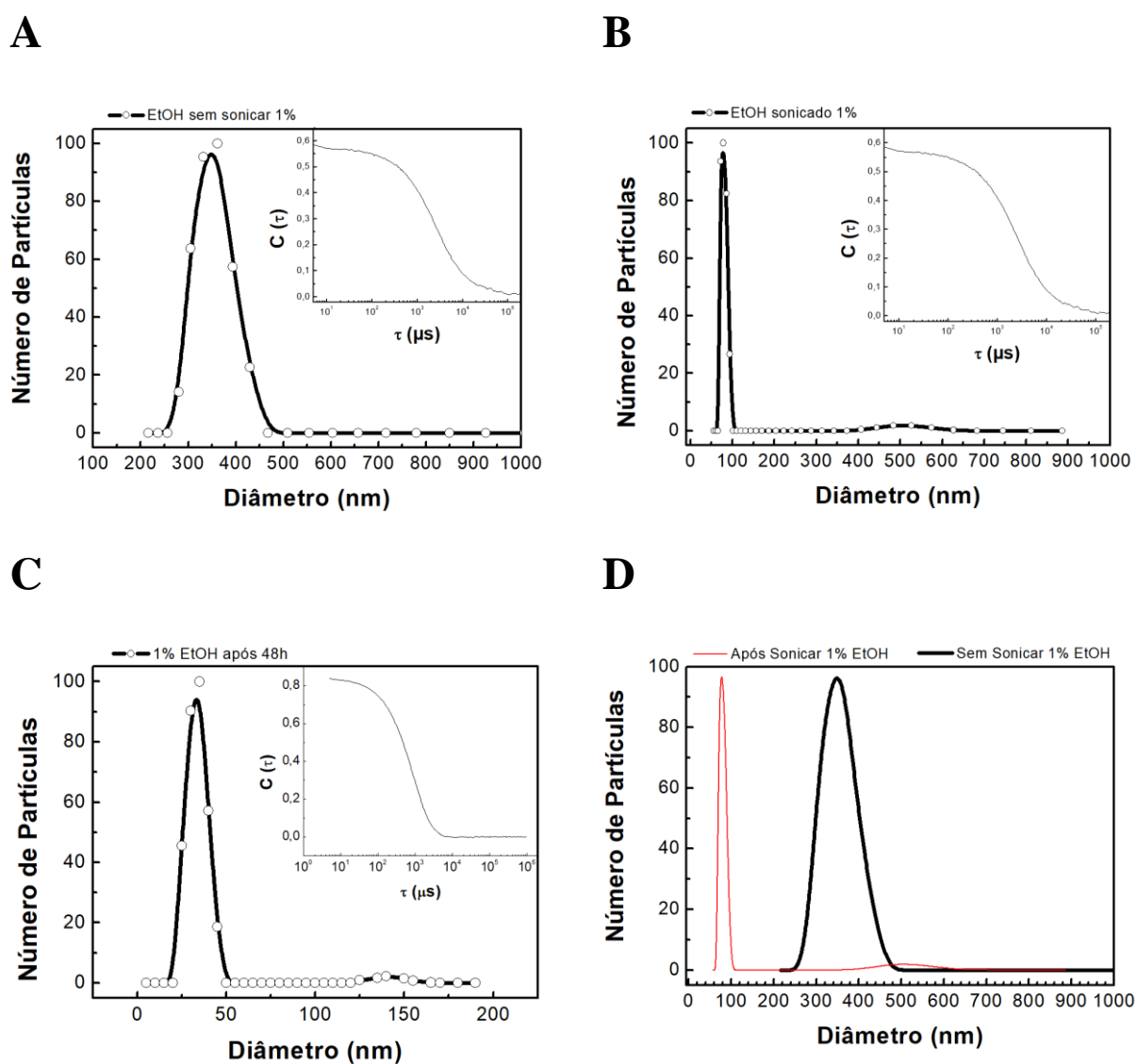


Figura 25 – Perfis de distribuição de tamanho de partículas de sílica 1% (m/V). **A**: 24h de agitação magnética. **B**: ultrassom além de agitação magnética. **C**: amostra de B 48h após o ultrassom. **D**: curvas A e B sobrepostas.

O perfil de distribuição de tamanho, conforme ilustrado na Figura 25, revelou a presença de uma população bem definida para cada amostra de sílica, com os respectivos diâmetros hidrodinâmicos e índices de polidispersão (IPD) apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Diâmetros hidrodinâmicos (nm) de NPSi obtidos via DLS. **A**: agitação magnética. **B**: agitação magnética acrescida de ultrassom. **C**: 48 h após o ultrassom e agitação do item anterior.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	IPD
A – Agitação magnética	357,5	0,334
B - Ultrassom	89,0	0,172
C - 48h após ultrassom	108,1	0,200

Os resultados obtidos mostram a eficácia da sonicação nas dispersões coloidais de sílica, que passaram de aglomerados de micropartículas para nanopartículas, com tamanhos médios de 357,5 nm e 89,0 nm, respectivamente. Além disso, as suspensões apresentaram boa estabilidade mesmo após dois dias da formação, com um tamanho médio de 108,1 nm. A NPSi utilizada, o AEROSIL®200, é uma sílica hidrofílica pirogênica composta por partículas fumegadas com um tamanho de partículas primárias de 12 nm e área específica de 200 m² g⁻¹. NORDSTRÖM *et al.* (2012) relataram que durante a produção da sílica pirogênica, especificamente no caso do AEROSIL®200, as partículas primárias se fundem em altas temperaturas para formar agregados na faixa de 100 nm, o que está de acordo com os resultados encontrados.

Considerando a hipótese de que os poros maiores estejam na faixa de 300-700 µm na superfície da membrana, os resultados da Figura 25D indicam que, após a sonicação, o tamanho de partícula em suspensão disponível é favorável ao recobrimento em conjunto com o PDMS. Isso ocorre porque as estratégias de recobrimento foram desenvolvidas para evitar o entupimento dos poros da membrana ou proporcionar uma camada ultrafina que aumenta sua hidrofobicidade.

Nesse contexto, as NPSi desempenham dois papéis importantes. Primeiro, elas auxiliam na formação de uma camada o mais fina possível em conjunto com o PDMS, e dependendo do tamanho do poro, garantem que o recobrimento não obstrua completamente os poros da superfície da membrana. Segundo, as NPSi contribuem para

a formação de estruturas hierárquicas em escala *micro-nano*, capazes de aumentar a rugosidade da superfície e torná-la super-hidrofóbica. É importante ressaltar que, como será discutido mais adiante, apenas o PDMS não é capaz de tornar a superfície super-hidrofóbica por meio da técnica de recobrimento por *spray*. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), abordada na seção 4.3, foi utilizada para verificar o tamanho dos poros na superfície e confirmar a estratégia de recobrimento mais adequada, seja parcial dos poros ou formando uma camada ultrafina uniforme e contínua sobre a membrana.

4.2 Efeitos dos tratamentos efetuados na hidrofobicidade via medida do ângulo de contato

As análises do ângulo de contato (θ) foram realizadas com o intuito de verificar a variação da hidrofobicidade das membranas compostas após os processos de recobrimento. Os resultados são apresentados da seguinte forma: (i) testes de controle com a utilização de um filme de silicone e a membrana sintetizada (Tabela 8), (ii) testes com a membrana sintetizada recoberta (Tabela 9) e, posteriormente, (iii) testes com o suporte da membrana comercial, seja recoberto ou não (Tabela 10).

Os testes de controle, conforme ilustrado na Tabela 8, envolvem um filme denso e puro de PDMS, assim como testes de controle realizados na membrana sintetizada, aplicando calor ou apenas recobrimento com PDMS. O filme puro de silicone foi preparado com a mesma solução de PDMS descrita na seção 3.3, onde o hexano foi evaporado a 60 °C.

Tabela 8 – Ângulo de Contato do filme de PDMS e do suporte de PVDF sintetizado para amostras em condições distintas de recobrimento ou tratamento térmico

Tipo de suporte	Número de recobrimentos	Tipo de recobrimento ou aplicação de calor	Nomenclatura da membrana	θ°	Desvio $^\circ$
Filme de Silicone (PDMS)	-	-	PDMS-puro	124,5	2,1
		-	PVDF-sint	64,4	12
PVDF sintetizada	0-R	1h-150°C	PVDF-sint_1h-150°C	85,2	8,3
		2h-150°C	PVDF-sint_2h-150°C	82,5	3,7
	1-R		PVDF_PDMS-100%_1R	90,2	1,6
PVDF sintetizada	2-R	PDMS puro	PVDF_PDMS-100%_2R	96,9	1,3
	3-R		PVDF_PDMS-100%_3R	101,3	5,3

De acordo com a Tabela 8, o suporte PVDF-sint demonstrou ser hidrofílico (64,4°), apresentando um aumento no ângulo de contato (θ) após a aplicação de calor (82,5 e 85,2°), enquanto, quando recoberto com PDMS, a membrana mostrou-se levemente hidrofóbica (variação entre 90,2 e 101,3°). O efeito apenas do aumento de

temperatura pode ter levado ao aumento da rugosidade da superfície e/ou ao fechamento dos poros superficiais devido à sua sinterização.

O valor de θ da membrana plana, um suporte sintetizado de PVDF, está em conformidade com o valor relatado por FRANCO (2021) para fibras ocas de PVDF, que em seu trabalho foi de 55° . MOKARIAN e colaboradores (2016) reportaram um valor de θ de $112,8^\circ$ após o recobrimento por gotejamento de uma solução de PDMS em um suporte de vidro (método de *drop casting*). Enquanto CHEN *et al.*, (2020a), obtiveram um valor de $115,2^\circ$ após o recobrimento por borrifamento seguido de imersão (método *spraying-immersion*) em um filme de amido utilizando também PDMS.

Neste trabalho, o valor de θ atingido foi de $101,3^\circ$ após o recobrimento com PDMS, o que está de acordo com a literatura. Dessa forma, o suporte PVDF-sint adquire características hidrofóbicas, porém ainda não alcança o valor de θ do filme de PDMS puro ($124,5^\circ$), tampouco de superfícies super-hidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) (CHEN *et al.*, 2020a; FRANCO, 2021; MOKARIAN; RASULI; ABEDINI, 2016).

Após os testes de controle, os recobrimentos de NPSi+PDMS foram avaliados, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Ângulo de contato da membrana composta sintetizada de PVDF após várias condições de recobrimentos de PDMS+NPSi

Tipo de suporte	Número de recobrimentos	Teor de NPSi na suspensão de recobrimento	Nomenclatura da membrana	θ °	Desvio
PVDF sintetizada	1-R	PDMS puro – 0% NPSi+PDMS	PVDF_PDMS-100%_1R	90,2	1,6
	2-R		PVDF_PDMS-100%_2R	96,9	1,3
	3-R		PVDF_PDMS-100%_3R	101,3	5,3
PVDF sintetizada	1R	10% NPSi/(NPSi+PDMS)	PVDF_1R_10%-NPSi	118,1	1,5
	2R		PVDF_2R_10%-NPSi	121,4	6,0
	3R		PVDF_3R_10%-NPSi	119,8	8,8
PVDF sintetizada	1R	30% NPSi/(NPSi+PDMS)	PVDF_1R_30%-NPSi	152,5	1,6
	2R		PVDF_2R_30%-NPSi	148,8	7,2
	3R		PVDF_3R_30%-NPSi	148,5	1,9
PVDF sintetizada	1R	50% NPSi/(NPSi+PDMS)	PVDF_1R_50%-NPSi	127,7	3,6
	2R		PVDF_2R_50%-NPSi	129,5	6,5
	3R		PVDF_3R_50%-NPSi	127,3	4,2

De forma geral, a membrana sintetizada aumentou sua hidrofobicidade, originalmente de 64,4°, de forma crescente com os recobrimentos de PDMS contendo 0-10-30-50% de NPSi/(NPSi+PDMS), exceto para a concentração de 50%. Esse último resultado sugere que houve maior aglomeração das NPSi no silicone e que possivelmente, a partir dessa concentração, parte dos grupos silanóis da sílica não reagem de forma efetiva com o silicone (ROSLI; AHMAD; LOW, 2020). Por outro lado, quando aplicado 10% de NPSi, o efeito do aumento da rugosidade foi inferior ou insuficiente em comparação com 30%.

Considerando que o aumento do ângulo de contato ocorreu na membrana sintetizada com a aplicação de 30% de NPSi/(NPSi+PDMS), atingindo valores próximos a 150°C, sugere-se que a modificação esteja ocorrendo, reduzindo sua energia superficial e aumentando a rugosidade com superfícies hierárquicas. Conforme descrito na Tabela 10, esse fato motivou a análise na membrana microporosa comercial com recobrimentos sucessivos nesta mesma concentração de suspensão.

Tabela 10 – Ângulo de contato das membranas comerciais antes e após os recobrimentos

Número de recobrimentos	Suspensão de recobrimento	Nomenclatura da membrana	θ °	Desvio °
0R	-	PVDF®	130,6	3,4
1R	30% NPSi/NPSi+PDMS	PVDF®_1R_30%-NPSi	141,8	2,6
2R		PVDF®_2R_30%-NPSi	152,8	3,3
3R		PVDF®_3R_30%-NPSi	149,5	4,3

A membrana comercial, originalmente hidrofóbica (130,6°), demonstrou um aumento na hidrofobicidade após os recobrimentos. O patamar de θ foi atingido após 2R (152,8°) e manteve-se próximo em 3R (149,5°). O filme de silicone puro (124,5°) apresentou um θ menor do que o próprio suporte poroso da membrana comercial (130,6°).

Nesse sentido, os resultados das membranas, tanto a sintetizada quanto a comercial, correlacionam o aumento do ângulo de contato à sinergia entre a NPSi e o PDMS.

Conforme mencionado anteriormente, YU *et al.*, (2019) produziram materiais super-hidrofóbicos a partir do recobrimento de NPSi e PDMS em superfícies como concreto, vidro, madeira e papel. A superfície desses materiais passou a ter baixa energia superficial e alta rugosidade, controlando sua composição química e a estrutura da superfície (YU *et al.*, 2019).

Da mesma forma, MOKARIAN *et al.* (2016) recobriram superfícies de vidro utilizando PDMS e também avaliaram o recobrimento adicionando nanotubos de carbono (NTC). A superfície passou de 112,8° no recobrimento com PDMS para 159° quando combinado com o NTC, o que pode ser explicado pela diminuição da energia superficial do recobrimento. Por sua vez, CHEN *et al* (2020) recobriram filmes de amido com PDMS, obtendo superfícies com um ângulo de contato de 115,2° e, em seguida, adicionaram nanopartículas de montmorilonita (MMT), alcançando um ângulo de contato de 159,1°. O PDMS foi utilizado para reduzir a energia superficial do filme de amido, enquanto a MMT também contribuiu para o aumento da rugosidade em *micro-nanoescala*.

Neste trabalho, os valores mais altos do ângulo de contato, próximos a 150°C, sugerem a redução da energia superficial da membrana, o aumento da rugosidade em

múltiplas escalas (*micro-nano*) devido ao uso das NPSi (as imagens de MEV, abordada na seção 4.3, complementam essa hipótese), e também indicam que a sílica utilizada, um material hidrofílico do tipo AEROSIL®200, interagiu com o PDMS, tornando sua superfície hidrofóbica (CHEN *et al.*, 2020a; MOKARIAN; RASULI; ABEDINI, 2016; ROSLI; AHMAD; LOW, 2020; YU *et al.*, 2019).

4.3 Efeitos dos recobrimentos efetuados na morfologia - MEV

Para avaliar a morfologia das membranas planas, tanto sintetizadas quanto comerciais, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada. As Figuras 27 a 32 apresentam fotomicrografias das superfícies e da seção transversal das membranas.

As análises foram divididas em duas seções: membranas não recobertas e recobertas; sendo apresentada, em cada seção, primeiramente a membrana comercial e, em seguida, a membrana sintetizada. Foi possível realizar uma avaliação qualitativa da estrutura e determinar a distribuição do tamanho dos poros na superfície das membranas. Desse modo, as fotomicrografias revelaram diferenças morfológicas nas membranas de PVDF sintetizadas e comerciais, tanto na superfície quanto ao longo da seção transversal.

Conforme discutido no Capítulo 2, durante a operação, as fases líquida e gasosa permanecem separadas pela membrana. O gradiente de concentração de CO₂ desempenha o papel de força motriz no processo de transferência de massa, com a seletividade derivada da afinidade do líquido extrator com o CO₂. Dessa forma, os poros superficiais da membrana destacam-se como locais de importância, uma vez que desempenham duas funções primordiais. A primeira função é a de serem suficientemente pequenos e hidrofóbicos para que as forças capilares impeçam a mistura direta das fases em cada lado da membrana. A segunda função, que requer poros maiores, é permitir a difusão do CO₂ da fase gasosa para a fase líquida, mantendo-se preenchidos pela fase gasosa. O objetivo central desse trabalho é justamente avaliar a funcionalização superficial da membrana, com o intuito de aumentar sua hidrofobicidade, enquanto se mantêm boas condições de transferência de massa através dos poros no estado não molhado.

A técnica de recobrimento por *spray* propicia a formação de uma membrana composta microporosa. A Figura 26 representa os dois modelos que melhor ilustram o recobrimento realizado neste estudo. Dessa forma, o suporte (laranja) mostrado na Figura 26A, com poros maiores, caracteriza um recobrimento superficial dos poros, sem, necessariamente, obstruí-los por completo. Já a Figura 26B ilustra melhor um suporte com poros menores do que a nova camada adicionada. Na prática, ocorre uma combinação de ambos os recobrimentos, mas predominantemente adota-se um modelo de acordo com a morfologia predominante da membrana.

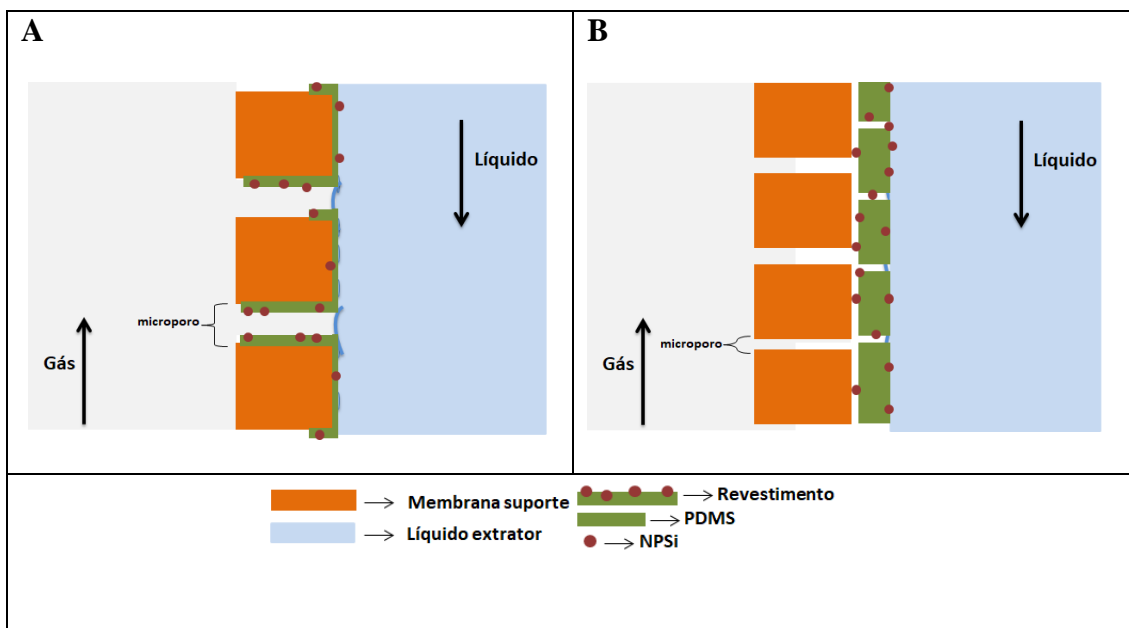


Figura 26 – Esquema simplificado do modelo de recobrimento do suporte poroso no processo de extração gás-líquido. **A:** recobrimento superficial na região dos poros sem necessariamente tampar os poros e formar uma nova camada. **B:** recobrimento formando uma nova camada sobre a membrana.

4.3.1 Suportes de PVDF - membranas não recobertas

Os suportes de PVDF, tanto o comercial quanto o sintetizado, foram avaliados conforme ilustrado nas Figura 27 e Figura 28, respectivamente. A membrana plana comercial apresentou uma morfologia porosa isotrópica. Isso significa que as superfícies superior e inferior são semelhantes, com poros distribuídos uniformemente. A seção transversal revelou uma estrutura porosa tipo esponja, simétrica, com uma espessura de 125 μm . O tamanho médio dos poros na superfície foi de 0,304 μm .

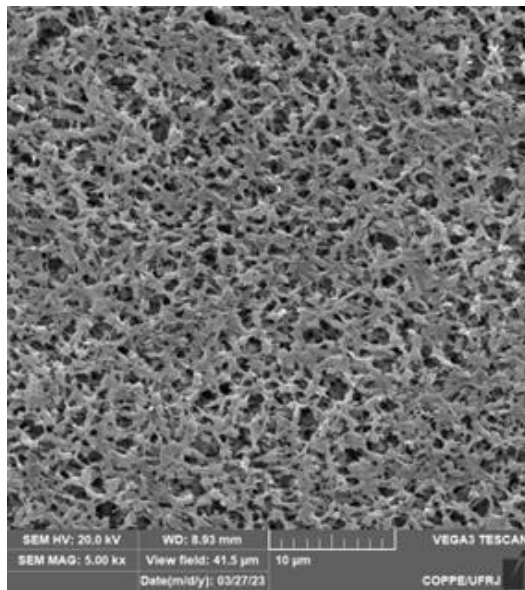
Por outro lado, as membranas planas sintetizadas de PVDF exibiram uma morfologia microporosa anisotrópica (Figura 27). Os poros formados são distribuídos de forma heterogênea ao longo da seção transversal e da superfície do material. A seção transversal revela que a parte inferior possui uma morfologia esponjosa, ou seja, poros menores e bem distribuídos, enquanto a superfície superior apresenta poros digitiformes

(do inglês *fingerlike*), ou seja, poros maiores e alongados. Isso ocorre porque a superfície inferior, durante o processo de espalhamento da solução polimérica, entra em contato com a superfície da placa de vidro, resultando em um atraso na precipitação do polímero formando esses poros menores e esponjosos. Por outro lado, a parte superior da membrana, que entra em contato direto com o banho de precipitação contendo o não-solvente (água), tem uma precipitação instantânea do polímero, formando os poros maiores e mais alongados. Esse resultado está em concordância com as observações de MENDES (2017) e FRANCO (2021).

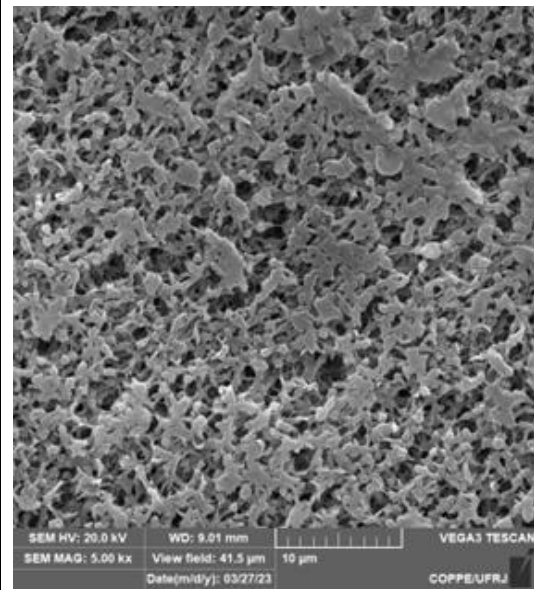
A superfície superior da membrana plana sintetizada de PVDF apresentou uma distribuição heterogênea dos poros ao longo da superfície. A espessura da membrana foi de aproximadamente 190 μm , e o tamanho médio dos poros foi de 88 nm de diâmetro. A maioria dos poros possui diâmetro abaixo de 100 nm, com alguns na escala micro, atingindo 0,500 μm . Por outro lado, a superfície inferior (Figura 28-B.1) apresentou uma estrutura mais aberta, comparando apenas as superfícies, com um diâmetro médio dos poros de 282 nm.

Considerando a seção transversal, a estrutura anisotrópica da membrana plana é favorável para o processo de contactores com membranas. Os poros internos menores conferem maior resistência à membrana, enquanto os poros externos alongados ajudam a reduzir a resistência à transferência de massa nos poros, aumentando assim a permeabilidade. Além disso, quando se leva em consideração apenas o fator tamanho dos poros, os nanoporos mais fechados da superfície superior (ou pele) em relação à superfície inferior ajudam a prevenir o molhamento dos poros pelo líquido absorvente. Por esse motivo, essa face foi escolhida para ser modificada e testada em contato com o líquido (FRANCO, 2021; MENDES, 2017).

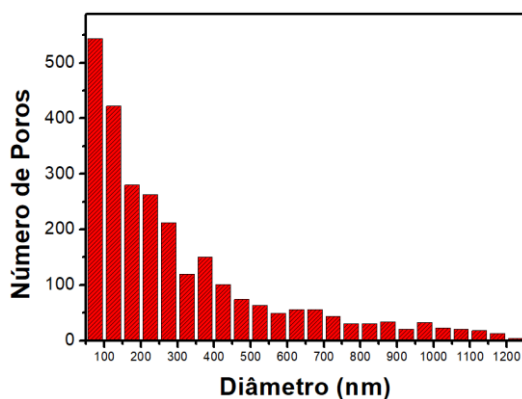
A – Superfície Superior:



B – Superfície Inferior:



C – Distribuição de Tamanho de Poros na Superfície:



D – Seção Transversal:

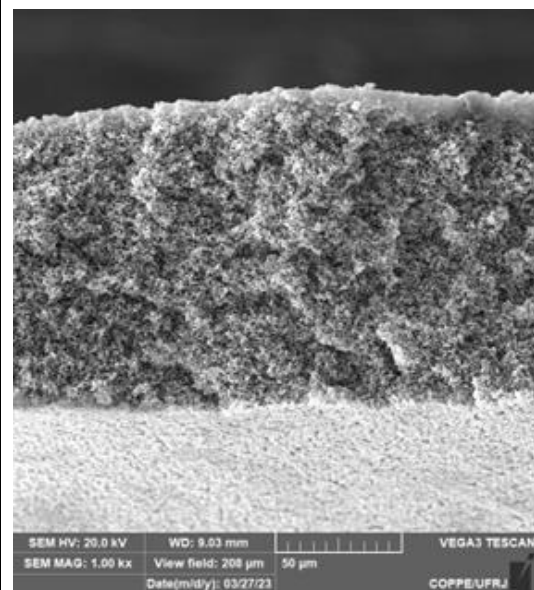
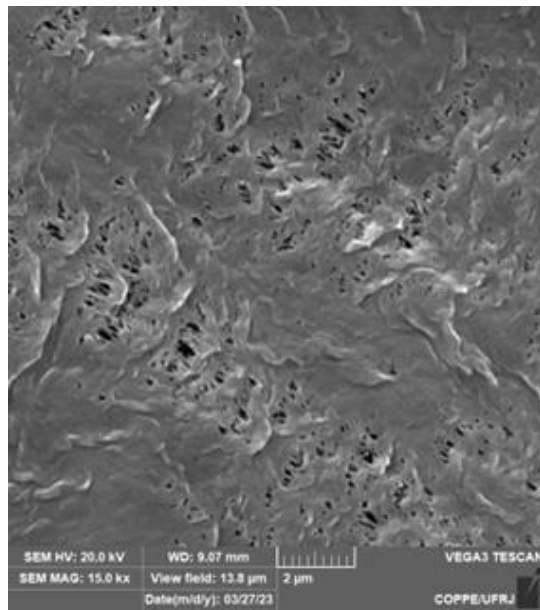


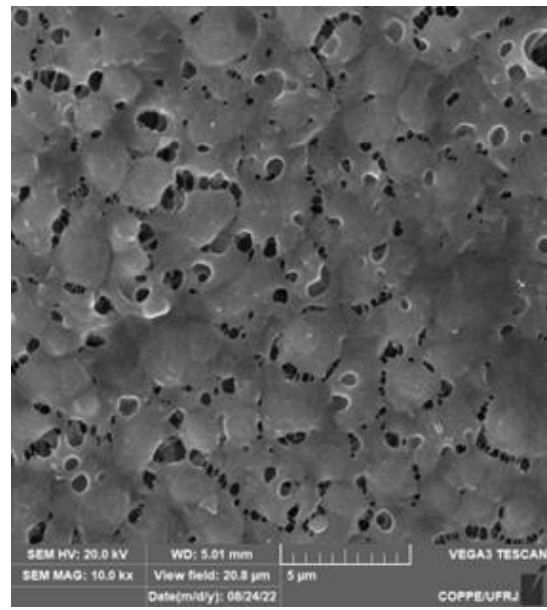
Figura 27 – Fotomicrografias representativas da membrana comercial de PVDF com morfologia isotrópica microporosa. **A:** Superfície superior*. Imagem com aumento de 5000 x. **B:** Superfície inferior*. Imagem com aumento de 5000 x. **C:** Distribuição de tamanho de poros das superfícies. A membrana apresentou diâmetro médio de 304 ± 262 nm com poros variando entre 60 e 1220 nm numa contagem total de 2664 poros. **D:** Detalhe da seção transversal da membrana isotrópica com 125 µm de espessura.

(*): as superfícies foram adotadas como superior e inferior para avaliação no MEV, porém, na prática, são similares visto que é uma membrana isotrópica.

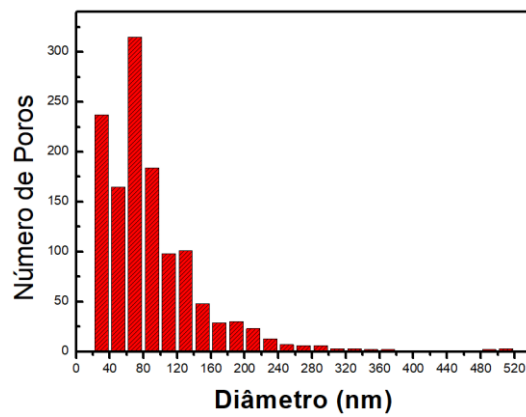
A.1 – Superfície Superior



B.1 – Superfície Inferior



A.2



B.2

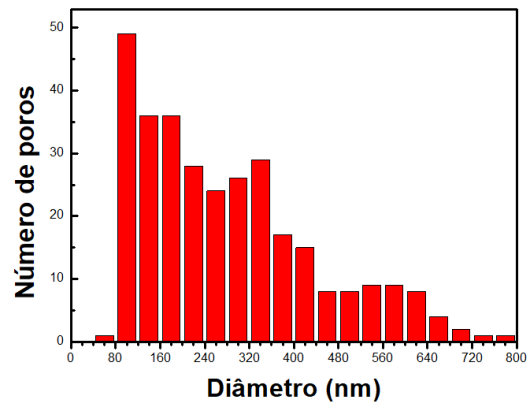


Figura 28 – Fotomicrografias representativas da membrana sintetizada de PVDF com morfologia anisotrópica microporosa. (Continua na próxima página)

Figura 28 – (Continuação) Fotomicrografias representativas da membrana sintetizada de PVDF com morfologia anisotrópica microporosa.

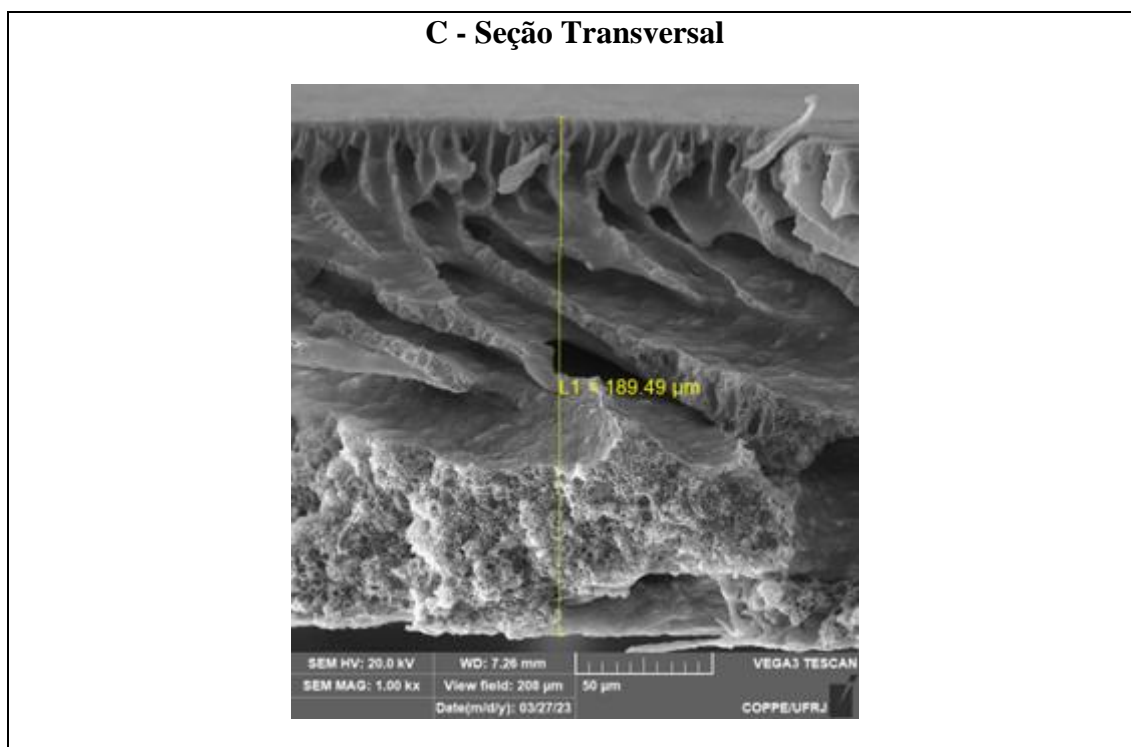


Figura 28 – Fotomicrografias representativas da membrana sintetizada de PVDF com morfologia anisotrópica microporosa. **A.1:** Superfície superior com poros distribuídos de forma heterogênea na superfície. Imagem com aumento de 15000 x. **A.2:** A membrana apresentou diâmetro médio de $88 \pm 66 \text{ nm}$ com poros variando entre 20 e 536 nm numa contagem total de 1281 poros. **B.1:** Superfície inferior; Imagem com aumento de 10000 x. **B.2:** Distribuição de tamanho de poros da superfície inferior. A membrana apresentou diâmetro médio de $282 \pm 158 \text{ nm}$ com poros variando entre 75 e 787 nm numa contagem total de 311 poros. **C:** Seção transversal com espessura de 190 μm . Imagem com aumento de 1000 x.

4.3.2 Membranas recobertas

Para a análise de MEV, foram selecionadas as membranas 1R, 2R e 3R, contendo 30% de NPSi em relação à soma de NPSi e PDMS, tanto na forma sintetizada quanto na forma comercial. Essa seleção foi baseada no fato de apresentarem um ângulo de contato maior, conforme já mencionado na seção 4.2. Os termos 1R, 2R e 3R representam, respectivamente, a presença de 1, 2 ou 3 recobrimentos. As membranas sintetizadas foram denominadas como PVDF_1R_30%-NPSi, PVDF_2R_30%-NPSi e PVDF_3R_30%-NPSi, enquanto as membranas comerciais receberam a nomenclatura PVDF®_1R_30%-NPSi, PVDF®_2R_30%-NPSi e PVDF®_3R_30%-NPSi.

Havia duas hipóteses de recobrimento, uma em que ocorre apenas o recobrimento parcial dos poros da superfície (Figura 26A) e a outra em que ocorre a formação de uma membrana composta, na qual uma camada ultrafina é formada sobre o suporte (Figura 26B). Verificou-se, nas imagens das Figuras 29 a 32, que a primeira hipótese foi confirmada na membrana comercial, enquanto a segunda ocorreu na membrana sintetizada de PVDF.

No caso das membranas comerciais, não foi possível visualizar diferenças qualitativas na superfície da membrana devido ao recobrimento, sugerindo que houve uma intrusão parcial nos poros do material de recobrimento, proporcional ao número de recobrimentos.

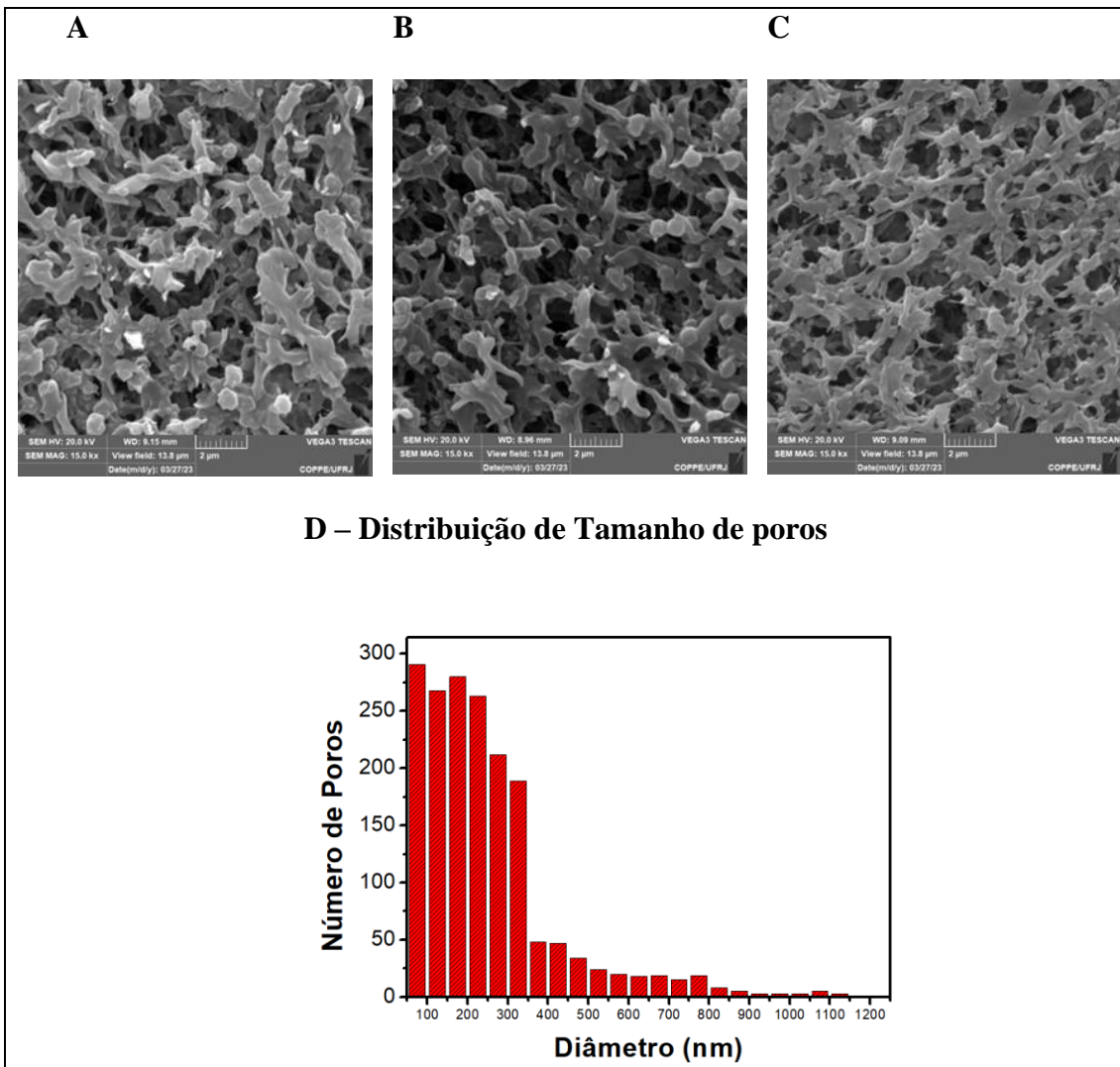


Figura 29 – Superfícies superiores da membrana comercial recoberta: PVDF®_1-2-3R_30%-NPSi. **A:** PVDF®_1R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. **B:** PVDF®_2R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. **C:** PVDF®_3R_30%-NPSi. Imagem com aumento de 15000 x. **D:** Distribuição de Tamanho de poros da Superfície da membrana PVDF®_3R_30%-NPSi. O tamanho médio de poros na superfície foi de $0,250 \pm 0,185 \mu\text{m}$ de diâmetro, com poros variando entre $0,061 \mu\text{m}$ e $1,250 \mu\text{m}$ numa contagem total de 1783 poros.

A distribuição de tamanho de poros da membrana PVDF®_3R_30%-NPSi mostrou uma pequena redução no tamanho médio dos poros (250 nm), em comparação com o suporte poroso (304 nm), corroborando o fechamento parcial dos poros devido ao recobrimento. A Figura 30 ilustra a seção transversal da PVDF®_3R_30%-NPSi.

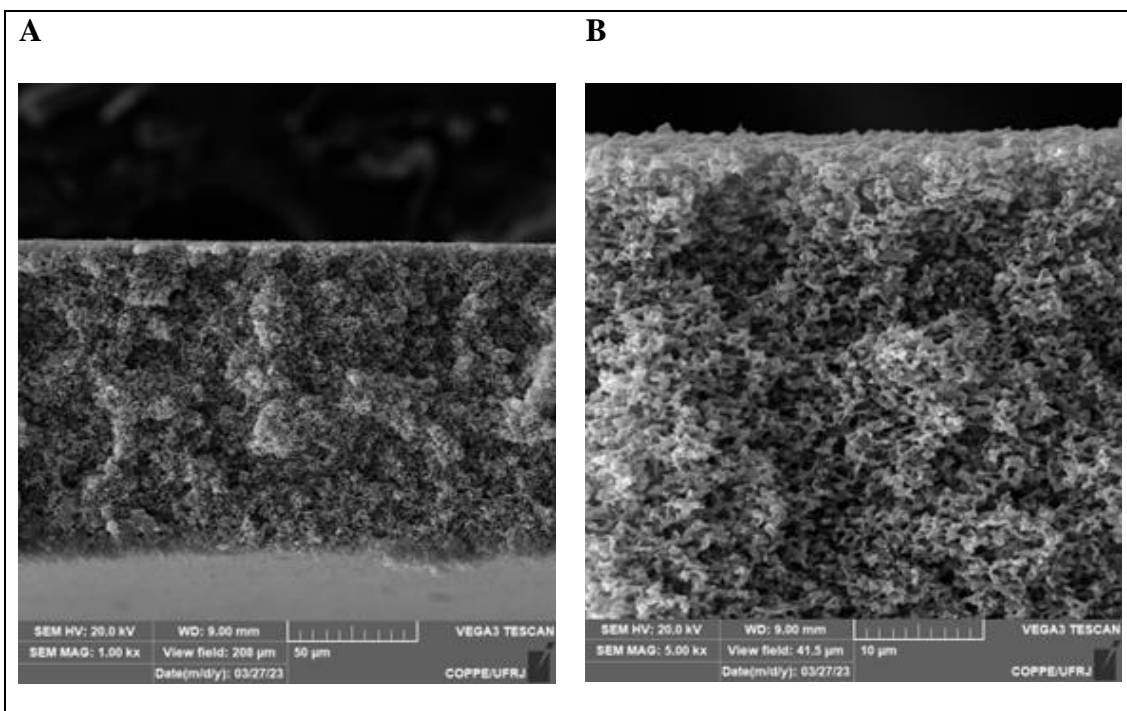


Figura 30 – Detalhe da Seção transversal da membrana recoberta PVDF®_3R_30%-NPSi. **A:** Imagem com aumento de 1000 x; **B:** Superfície recoberta em foco - Imagem com aumento de 5000 x.

No caso específico da membrana sintetizada de PVDF, conforme mostrado nas imagens da Figura 31, o recobrimento ocorreu formando uma nova camada completa sobre os poros após o terceiro recobrimento, o que foi confirmado pelo resultado do teste de desempenho (Seção 4.5).

Conforme ilustrado na Figura 31, as membranas 1R, 2R e 3R indicam que a sílica e o PDMS formam pequenos aglomerados em escala micrométrica. Ao contrário do observado na membrana comercial, não foi possível realizar apenas o recobrimento parcial dos poros. Logo, no caso da membrana sintetizada, o recobrimento total da superfície com uma camada ultrafina se mostrou uma estratégia mais eficaz. No caso da membrana 1R, não foi possível recobrir completamente a superfície devido à aglomeração parcial do polímero (PDMS) e da sílica. Nesse sentido, a quantidade de polímero na dispersão do recobrimento foi insuficiente para a formação da camada externa. A área recoberta aumentou na membrana 2R, enquanto na membrana 3R o recobrimento foi realizado com uma camada superficial mais uniforme, apresentando quantidade suficiente para cobrir toda a superfície da membrana, mesmo que possivelmente com alguns pontos com camadas sobrepostas.

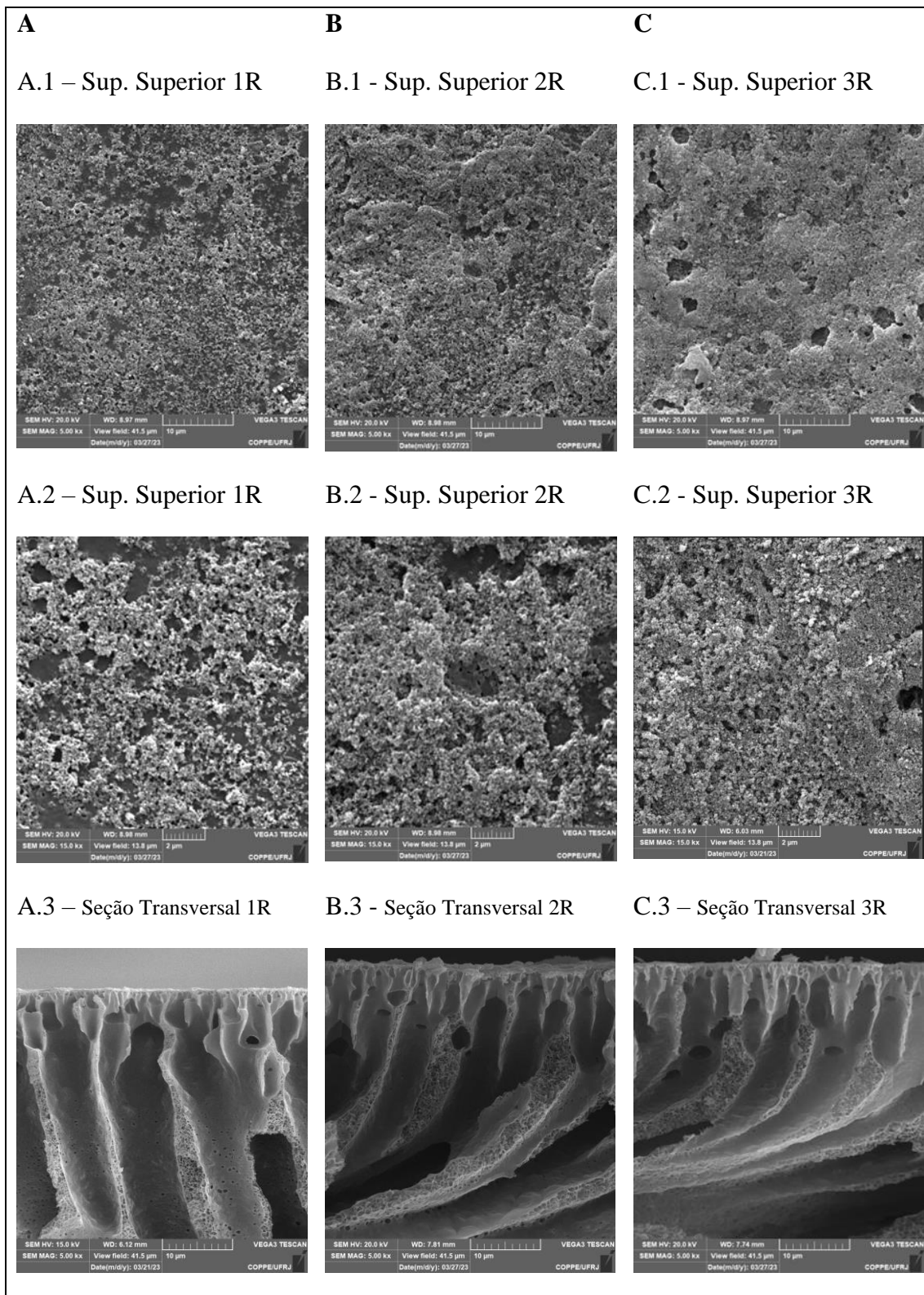


Figura 31 – Fotomicrografias representativas da Membrana Sintetizada recobertas (PVDF_(1-ou-2-ou-3)R_30%-NPSi). Abreviação *Sup.* refere-se à superfície. (Continua na próxima página).

Figura 31 – (Continuação) – Fotomicrografias representativas da membrana sintetizada recobertas (PVDF_1-2-3R_30%-NPSi). Abreviação Sup. Refere-se à superfície.

A: PVDF_1R_30%-NPSi; **A.1:** Superfície superior, imagem com aumento de 5000 x; **A.2:** Superfície superior, imagem com aumento de 15000 x; **A.3:** Seção transversal. imagem com aumento de 5000 x.

B: PVDF_2R_30%-NPSi; **B.1:** Superfície superior, imagem com aumento de 5000 x; **B.2:** Superfície superior, imagem com aumento de 15000 x; **B.3:** Seção transversal. imagem com aumento de 5000 x.

C: PVDF_3R_30%-NPSi; **C.1:** Superfície superior, imagem com aumento de 1000 x; **C.2:** Superfície superior, imagem com aumento de 15000 x; **C.3:** Seção transversal. imagem com aumento de 5000 x.

Nas análises das imagens da seção transversal da membrana comercial e sintetizada, conforme ilustrado nas Figuras 30 e 31, não foi possível observar com precisão a espessura do recobrimento. Isso se deve à resolução do microscópio, à dificuldade de realizar o corte transversal sem alterar a camada de NPSi e PDMS e à própria intrusão do material nos poros. As Figuras 30, 31 e 32 ilustram a seção transversal das membranas, comercial e sintetizada, respectivamente. Estima-se, apenas com base na imagem, que a espessura do recobrimento 3R não ultrapasse 2 μm .

No caso do recobrimento com PTFE/PEW (teflon e cera de polietileno), FRANCO (2021) observou que uma camada ultrafina de recobrimento, com aproximadamente 10 μm , não tende a aumentar consideravelmente a resistência ao transporte na membrana. Nos tópicos 4.4 e 4.5, serão apresentados os resultados da permeância, pressão de ruptura e teste preliminar de desempenho. Como será observado, apesar da perda de permeabilidade gasosa, o desempenho adequado da membrana sintetizada foi possível devido ao aumento de sua pressão de ruptura e ao recobrimento completo no caso da membrana 3R. Por outro lado, na membrana comercial, houve uma melhora ou aumento da pressão de ruptura às custas da perda de desempenho.

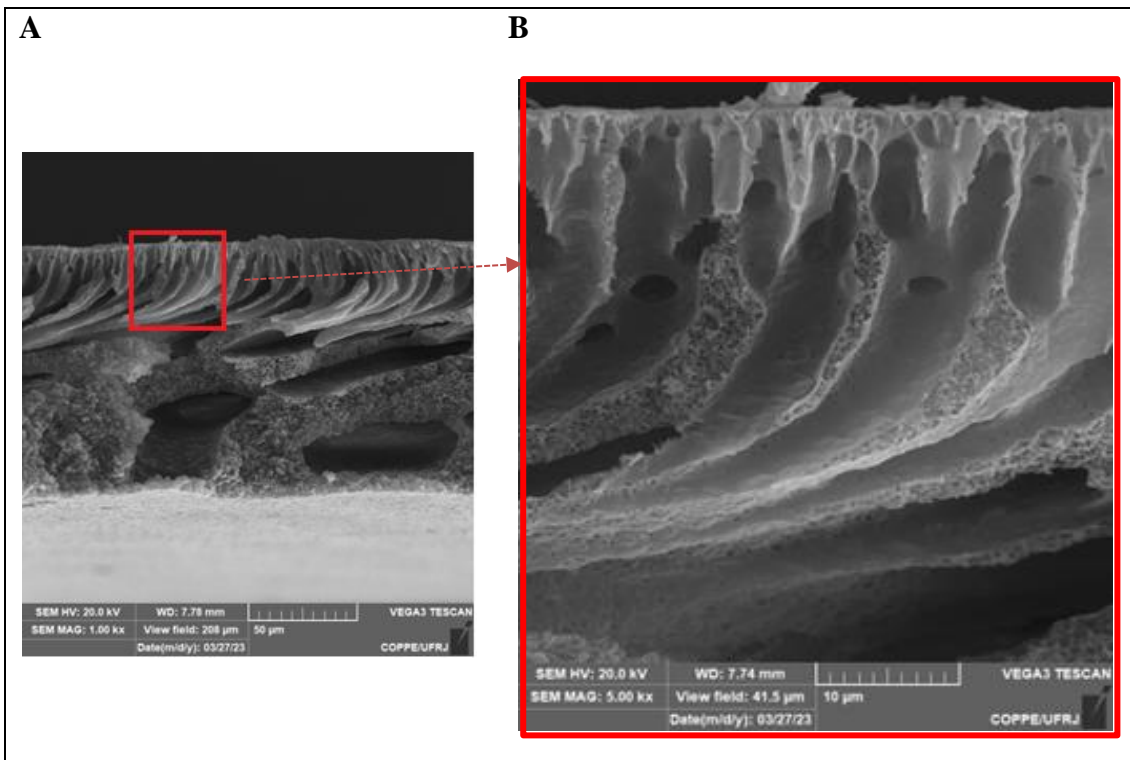


Figura 32 – Detalhe da seção transversal da membrana PVDF_3R_30%-NPSi. **A**: Superfície superior, imagem com aumento de 1000 x; **B**: Superfície superior em foco, imagem com aumento de 5000 x.

4.4 Efeitos dos recobrimentos efetuados na permeação gasosa

Neste tópico, foi avaliado o efeito dos tratamentos nas propriedades de transporte das membranas compostas. Os resultados mostraram uma redução na permeabilidade devido à adição da camada de recobrimento, tanto em membranas comerciais quanto sintetizadas. As membranas comerciais apresentaram uma diminuição menos significativa na permeância, sugerindo uma intrusão parcial dos poros. Já nas membranas sintetizadas, a queda na permeância foi mais pronunciada, principalmente naquelas com maior quantidade de sílica.

Tabela 11 – Permeabilidade das membranas sintetizada e comerciais e de membranas compostas recobertas

Membrana	Número de Recobrimentos	Espessura (μm)	θ°	Permeância (GPU)
PVDF [®]	0R	118	130,6	123.636
PVDF [®] _1R_30%-NPSi	1R	117	141,8	113.403
PVDF [®] _2R_30%-NPSi	2R	118	152,8	97.416
PVDF [®] _3R_30%-NPSi	3R	116	149,5	87.695
PVDF-sint	0R	150	64,4	71.317
PVDF_1R_10%-NPSi	1R	89	118,1	56.535
PVDF_2R_10%-NPSi	2R	101	121,4	44.185
PVDF_3R_10%-NPSi	3R	109	119,8	17.937
PVDF_1R_30%-NPSi	1R	141	152,5	37.967
PVDF_2R_30%-NPSi	2R	120	148,8	24.469
PVDF_3R_30%-NPSi	3R	119	148,5	3.626

Os resultados de permeância, conforme apresentados na Tabela 11, demonstram o efeito geral da redução na permeabilidade gasosa das membranas compostas. Essa diminuição está diretamente relacionada à barreira imposta pela camada de recobrimento sobre os poros. Apesar da camada adicional de PDMS e NPSi possuir uma densidade maior em comparação com as membranas originais, é possível considerá-la ainda como um meio poroso, uma vez que os valores de permeância mais baixos ainda são característicos desse tipo de meio.

Conforme observado na seção de morfologia 4.3.1, a membrana comercial apresentou poros mais abertos na superfície, além de uma estrutura isotrópica microporosa. Nesse sentido, pode-se notar que não houve uma redução tão significativa na membrana comercial após 1, 2 ou 3 recobrimentos, mantendo cerca de 70% da permeância original. Isso confirma a hipótese de recobrimento e intrusão parcial dos poros.

No caso do suporte poroso sintetizado, com poros mais fechados na superfície, a queda na permeância foi mais acentuada, chegando a 34% do valor inicial para 2 recobrimentos na membrana de PVDF-30%-NPSi e a 5% para 3 recobrimentos. Já para o recobrimento da membrana PVDF-10%-NPSi, a redução percentual em relação ao valor

inicial foi de 79%, 62% e 25%, respectivamente, indicando uma obstrução menos significativa dos poros superficiais em comparação com a membrana PVDF-30%-NPSi, o que é plausível devido à menor quantidade de sílica.

No estudo de FRANCO (2021), após a aplicação de recobrimentos com PTFE-PEW (teflon e cera de polietileno) em um suporte de PVDF, foi observada uma queda para 25% do valor original após 2 recobrimentos, o que sugere uma redução devido à barreira imposta pelo recobrimento, semelhante ao observado neste trabalho.

4.5 Efeitos dos recobrimentos efetuados na pressão de ruptura e no desempenho como contactor na remoção de CO₂

Com o objetivo de realizar uma avaliação do potencial de desempenho das membranas como contactores gás-líquido na remoção de CO₂, foram conduzidas medições da pressão de ruptura e do fluxo de remoção de CO₂ em condições operacionais de extração gás-líquido. Os resultados, apresentados na Tabela 12, estabelecem uma correlação entre as propriedades das membranas preparadas e seu desempenho em uma unidade de bancada. Os testes foram conduzidos utilizando CO₂ como fase gasosa e uma solução de NaOH 0,01 M como fase extratora líquida.

Na Tabela 12, também são reportados os valores de $d_{m\acute{a}x}$ estimados a partir da equação de Young-Laplace, equação (7), utilizando os valores experimentais de ângulo de contato, pressão de ruptura e o valor de tensão superficial da água de $0,072 \text{ N m}^{-1}$. Os valores teóricos são condizentes com a ordem de grandeza encontrada na seção de morfologia, os resultados com maiores diferenças no caso da membrana sintetizada devem ser analisados em conjunto com as outras caracterizações, como por exemplo, o que será discutido no resultado de teste de desempenho que aponta alguns pontos hidrofílicos na membrana de até um recobrimento. De maneira geral, após os recobrimentos, observou-se uma redução do diâmetro máximo de poros, bem como uma diminuição da permeância e do J_{CO_2} .

Os resultados demonstraram um aumento na pressão de ruptura das membranas sintetizadas e comerciais após o recobrimento. Esse aumento na hidrofobicidade das

membranas está coerente com o aumento da pressão de ruptura, o que proporciona uma margem de segurança operacional maior no processo. Além disso, espera-se que o aumento da pressão de ruptura torne a membrana mais resistente ao molhamento e aumente sua vida útil.

Tabela 12 – Propriedades, pressão de ruptura de membranas compostas e desempenho (fluxo e % de remoção de CO₂) em testes de extração gás-líquido em unidade piloto de laboratório

Membrana	Permeância (GPU)	d _{máx} (µm)	θ °	Pressão de Ruptura (bar)	J _{CO2} (mol m ⁻² s ⁻¹)*	%R _{CO2}
PVDF®	123636	0,625	130,6	3,0	0,0251	45,1
PVDF®_1R_30%-NPSi	113403	0,754	141,8	3,0	0,0116	20,2
PVDF®_2R_30%-NPSi	97416	0,640	152,8	4,0	0,0091	16,6
PVDF®_3R_30%-NPSi	87695	0,620	149,5	4,0	0,0105	18,2
PVDF-sint	71317	-	64,4	1,0	**	**
PVDF_1R_30%-NPSi	37967	1,703	152,5	1,5	**	**
PVDF_2R_30%-NPSi	24469	0,704	148,8	3,5	0,0209	36,4
PVDF_3R_30%-NPSi	3626	0,491	148,5	5,0	0,0157	27,6

*Representa a média de 9 medições a cada 5 min. ** Ocorreu molhamento dos poros.

Durante os testes, observou-se que a membrana de PVDF-sint apresentou molhamento durante a elevação das pressões de líquido e gás, o que está de acordo com sua superfície hidrofílica (64,4°) e morfologia com poros de até 0,5 µm na superfície. A membrana PVDF_1R_30%-NPSi apresentou gotículas em sua superfície durante as medições de vazão, indicando, também, o molhamento. Esse resultado condiz com a morfologia da membrana após o recobrimento de uma camada, em que a superfície não foi totalmente recoberta, resultando em poros mais abertos e hidrofílicos.

Comparando os valores das membranas recobertas 2R e 3R, foi possível definir a membrana com maior potencial em aplicações de longo prazo. A membrana PVDF_3R_30%-NPSi apresentou o maior valor de pressão de ruptura (5 bar), enquanto os valores de ângulo de contato foram próximos e o J_{CO2} foi menor. Considerando a menor

probabilidade de perda de desempenho em testes de longo prazo devido ao recobrimento completo e a maior pressão de ruptura, a PVDF_3R_30%-NPSi é indicada com melhor potencial para testes de estabilidade de desempenho.

A membrana comercial, sem recobrimento, apresentou um ângulo de contato hidrofóbico ($130,6^\circ$) e uma pressão de ruptura de 3,0 bar, o que resultou em melhor desempenho considerando o J_{CO_2} e $\%R_{CO_2}$. Após o recobrimento, observou-se um aumento no ângulo de contato ($\sim 150,0^\circ$) e na pressão de ruptura (4,0 bar), porém uma redução na eficiência em comparação com a membrana comercial, devido à nova barreira imposta pelo recobrimento. A queda no desempenho variou entre 46%, 36% e 42% do valor da remoção de CO_2 da membrana não recoberta, após 1R, 2R e 3R, respectivamente. Esses resultados são coerentes com o aumento do ângulo de contato, a redução do diâmetro máximo de poros e a consequente diminuição da permeância.

Dessa forma, as membranas PVDF_3R_30%-NPSi e PVDF_3R_30%-NPSi, baseadas nos suportes sintetizados e comerciais, respectivamente, apresentaram maior potencial para testes de longo prazo na remoção de CO_2 , considerando todas as características avaliadas, como J_{CO_2} , $\%R_{CO_2}$, pressão de ruptura, ângulo de contato, morfologia e permeância.

No trabalho de MENDES (2017), foi avaliado o desempenho de um módulo com 10 fibras ocas de PVDF, utilizando uma mistura de CO_2/N_2 (10%/90%) a 1 bar e uma solução aquosa contendo 3,5% NaCl a uma vazão de 30 L h^{-1} . Foi reportado um fluxo de absorção de CO_2 de $1,11 \times 10^{-5}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ e uma remoção de CO_2 de 18%. Esse valor de fluxo é menor que o reportado por este trabalho por apresentar pressão parcial de CO_2 menor, assim como o processo ser realizado por absorção física. No trabalho de FRANCO (2021) foi avaliado uma fibra oca de PVDF recoberta com PTFE/PEW, utilizando CO_2 puro a 2 bar e uma solução de NaOH 0,01M sob agitação, e foi obtido um fluxo de CO_2 removido de $1,5\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$, fluxo consideravelmente maior que este trabalho, o que pode ser explicado pela pressão de CO_2 maior, além de ter usado um banho sob agitação diminuindo a resistência do líquido.

Neste trabalho, optou-se por utilizar corrente pura de CO_2 a 0,9 bar a 100 mL min^{-1} , solução extratora de NaOH 0,01 M, vazão do líquido de 50 L h^{-1} , com o intuito de aumentar o fluxo de absorção de CO_2 para fins de comparação dos recobrimentos, sendo possível a aferição das diferenças de vazões na entrada e saída do contactor para uma membrana plana.

Diante das diferentes combinações de variáveis de processo e interesses de aplicação, ao comparar com dados da literatura na Tabela 13, o recobrimento preparado por este trabalho mostra-se muito promissor para a remoção de CO₂ como contactor com membrana. Os dados da Tabela 13 ilustram resultados com absorção química utilizando NaOH em condições experimentais de vazão de líquido em contracorrente com o gás.

Nos estudos de GHASEM *et al.* (2012) e RAHIM *et al.* (2015), foram obtidos fluxos de remoção de CO₂ menores que este trabalho, o que é justificado pela menor vazão de líquido, além da força motriz menor das correntes gasosas terem composição de 9% e 10% de CO₂ em CH₄, respectivamente.

Por sua vez, AMARAL (2016) comparou o desempenho de dois módulos, um composto por membranas compostas de PES/PTFE com 48 fibras ocas e outro por 2200 fibras ocas microporosas de PP, ambos sistemas com uma corrente de gás CO₂/N₂ a 1 bar e uma solução absorvedora de NaOH 0,08M. Os fluxos de CO₂ absorvidos, dos módulos de PES/PTFE e PP, foram $1,48 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $3,09 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os autores também estimaram a extensão de molhamento da membrana ao longo de 20 dias de teste, obtendo um molhamento de 2,7% para a membrana composta e de 24,7% para a membrana microporosa, concluindo, dessa forma, que a pele de recobrimento é efetiva na prevenção do molhamento dos poros da membrana, e ainda, não impõe uma resistência significativa à transferência de massa global. Foi observado também, que em números de Reynolds baixos na fase líquida, o fluxo absorvente torna-se rapidamente saturado ainda dentro do módulo, causando uma diminuição no fluxo de CO₂ e na eficácia da remoção.

Tabela 13 – Fluxos e % de Remoção de CO₂ em extração gás-líquido em escala laboratorial usando membranas desta pesquisa e da literatura

Membrana/Módulo	Material	Líquido Absorvente	Vazão de Líquido (L h ⁻¹)	Fluxo de remoção de CO ₂ (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Referência
Membrana plana	PVDF_3R_30%-NPSi	NaOH 0,01M	50	15,7	Este trabalho
Membrana plana	PVDF®_3R_30%-NPSi	NaOH 0,01M	50	10,5	Este trabalho
Módulo de 6 fibras ocas	PVDF	NaOH 0,5M	0,6	3,2	(GHASEM <i>et al.</i> , 2012)
Módulo de 6 fibras ocas	PVDF	NaOH 0,5M	2,4	2,0	(RAHIM <i>et al.</i> , 2015)
Módulo comercial de 2200 fibras ocas	PP	NaOH 0,08M	*	0,0309	(AMARAL <i>et al.</i> , 2016)
Módulo fabricado com 48 fibras ocas comerciais	PES/PTFE	NaOH 0,08M	*	0,148	(AMARAL <i>et al.</i> , 2016)

(*) Valores reportados em número de Reynolds.

Conforme discutido na seção 2.8, a literatura indica que as membranas de PVDF não modificadas apresentam um alto declínio no fluxo de absorção de CO₂ ao longo do tempo devido ao molhamento dos poros. O fluxo pode ser reduzido para cerca de 20-40% do valor original após aproximadamente 200 horas (8 dias) de operação (KIM *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018).

No trabalho de LIN *et al.* (2018), por exemplo, membranas compostas de fibra oca de titânio fluorado na superfície de PVDF (fTiO₂/PVDF) foram preparadas por meio de hidrolização induzida por vapor *in situ*. A camada de fTiO₂ depositada sobre o suporte de PVDF proporcionou uma melhora na hidrofobicidade, 107° para 125°, o que efetivamente impediu o molhamento da membrana e levou a um alto fluxo de absorção de CO₂ ($12,7 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Em um teste de estabilidade com operação de 21 dias, usando monoetanolamina (MEA) 1M como absorvente, a membrana fTiO₂/PVDF permaneceu estável com um declínio no fluxo de absorção de CO₂ de aproximadamente 16%, enquanto a membrana de PVDF pura sofreu um declínio de fluxo de

aproximadamente 80% devido a deterioração de sua superfície e consequente molhamento.

No estudo de TALAVARI *et al.* (2020), foram produzidas membranas de matriz mista de fibra oca porosa de PVDF-NTC. Os autores também correlacionaram morfologia, fluxo de absorção de CO₂, tamanho médio de poro, hidrofobicidade superficial e pressão de ruptura. Após a incorporação de nanotubo de carbono (NTC) na matriz, a rugosidade da superfície aumentou, o fluxo de remoção de CO₂ aumentou em 200% em relação a membrana lisa de PVDF ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a modificada), evidenciando molhamento inicial da membrana pura de PVDF; segundo os autores, a P_{rup} aumentou de 6,5 para 10 bar; o ângulo de contato variou de 83° para 103°; e o tamanho médio dos poros diminuiu de 131 nm para 78,3 nm. No teste de estabilidade, o fluxo de absorção de CO₂ se manteve praticamente constante em teste de longa duração por 200 h (~ 8 dias) (Figura 17, triângulo azul), revelando tendência de não molhamento devido as melhorias de hidrofobicidade e aumento da resistência ao molhamento.

Da mesma forma, a técnica de recobrimento por borrifamento (*spray*) realizada neste trabalho demonstra resultados promissores devido aos aumentos na pressão de ruptura e no ângulo de contato, tornando-se uma abordagem com grande potencial para avaliar as membranas em testes de longo prazo.

Capítulo 5 - Conclusões

Foram obtidas membranas compostas microporosas hidrofóbicas com potencial para serem utilizadas em contactores com membranas na remoção de CO₂ em processos de absorção gás-líquido, sendo capazes de mitigar o problema do molhamento.

A técnica de recobrimento por *spray* mostrou-se viável para ampliar a hidrofobicidade da superfície da membrana, empregando nanopartículas de sílica (NPSi) e silicone (PDMS). Essa abordagem, considerada de baixo custo, possibilitou a formação de uma camada ultrafina nas membranas compostas sintetizadas, assim como o recobrimento parcial dos poros das membranas comerciais.

Foram estabelecidas correlações entre a quantidade de revestimentos utilizando uma dispersão de NPSi-PDMS e suas caracterizações, evidenciando que o aumento da hidrofobicidade resultou em um aumento na pressão de ruptura e, por conseguinte, em uma diminuição na permeabilidade.

A membrana com suporte sintetizado apresentou melhorias no desempenho de remoção de CO₂, no ângulo de contato e na pressão de ruptura devido ao recobrimento, enquanto a membrana desenvolvida a partir do suporte comercial mostrou melhorias no ângulo de contato e na pressão de ruptura, embora tenha ocorrido uma diminuição inicial de desempenho que pode ser recuperada em testes de longo prazo.

Considerando os incrementos no ângulo de contato e na pressão de ruptura, e levando em consideração o fenômeno de queda na eficiência da remoção de CO₂ ao longo do tempo nas tecnologias de contactores de membrana devido ao molhamento dos poros, as membranas desenvolvidas neste estudo revelam-se altamente promissoras para operações de longa duração e para a remoção de CO₂ em ambientes confinados.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

São necessários testes de longa duração para avaliar a eficácia do revestimento na prevenção do molhamento da membrana em processos contínuos.

Recomenda-se a fabricação de um módulo de membranas com fibras ocas revestidas e a realização de testes de desempenho nesse módulo. Além disso, para obter resultados mais realistas do processo de remoção de CO₂ em espaços confinados, é recomendado utilizar misturas gasosas de CO₂/N₂/O₂ e CO₂/Ar-atmosférico nos testes de desempenho como contactores com membranas.

Por fim, para alcançar equipamentos compactos e economicamente viáveis, é necessário realizar testes de desempenho em escala piloto. Nesse contexto, o uso de absorventes alternativos e abundantes em ambientes *offshore*, como a água do mar, emerge como uma alternativa promissora para o desenvolvimento do processo.

Referências Bibliográficas

AMARAL, R. A. **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, 2009.

AMARAL, R. A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Performance evaluation of composite and microporous gas–liquid membrane contactors for CO₂ removal from a gas mixture. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 102, p. 202–209, 1 abr. 2016.

AZIZI, F.; KAADY, L.; AL-HINDI, M. Chemical absorption of CO₂ in alkaline solutions using an intensified reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 100, n. 9, p. 2172–2190, 1 set. 2022.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. California: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

BBC, N. M. **A rara aparição de um poderoso submarino nuclear dos EUA no Pacífico**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/internacional-60039266>>. Acesso em: 4 jul. 2023.

CERVEIRA, G. S. **Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, 2016.

CHEN, Y. et al. Superhydrophobic Modification on Starch Film Using PDMS and Ball-Milled MMT Coating. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 28, p. 10423–10430, 20 jul. 2020a.

CHEN, Z. et al. Preparation of a novel dual-layer polyvinylidene fluoride hollow fiber composite membrane with hydrophobic inner layer for carbon dioxide absorption in a membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117045, 1 out. 2020b.

CHOI, W. et al. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n. 1, p. 208–216, 1 nov. 2009.

ESGH, E. S. AND H. G. (ESHG). **Carbon Dioxide Health Hazard Information Sheet**. Disponível em: <https://www.fsis.usda.gov/sites/default/files/media_file/2020-08/Carbon-Dioxide.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2023.

EYKENS, L. et al. How To Optimize the Membrane Properties for Membrane

Distillation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 35, p. 9333–9343, 7 set. 2016.

FLEISCHER, C.; BECKER, S.; EIGENBERGER, G. Detailed modeling of the chemisorption of CO₂ into NaOH in a bubble column. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1715–1724, 1 maio 1996.

FRANCO, M. B. **Desenvolvimento de membrana hidrofóbica para utilização em contactores de membranas para separação do CO₂**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, 2021.

GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M.; ABDUL RAHIM, N. Effect of polymer extrusion temperature on poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes: Properties and performance used as gas–liquid membrane contactor for CO₂ absorption. **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 91–103, out. 2012.

HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2006.

HASHEMIFARD, S. A. et al. Performance of silicon rubber coated polyetherimide hollow fibers for CO₂ removal via a membrane contactor. **RSC Advances**, v. 5, n. 60, p. 48442–48455, 29 maio 2015.

HE, X. et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic PDMS composite membranes for efficient ethanol recovery via pervaporation. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116675, 15 jun. 2020.

HUANG, H. et al. Polyphenylene sulfide microfiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil/water separation. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 18, p. 13243–13252, 1 set. 2018.

HWANG, Y. et al. No evidence for global decrease in CO₂ concentration during the first wave of COVID-19 pandemic. **Environmental monitoring and assessment**, v. 193, n. 11, p. 751, 27 out. 2021.

IBRAHIM, M. H. et al. CO₂ Capture Using Hollow Fiber Membranes: A Review of Membrane Wetting. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 2, p. 963–978, 15 fev. 2018.

KAROOR, S.; SIRKAR, K. K. Gas Absorption Studies in Microporous Hollow Fiber Membrane Modules. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 4, p. 674–684, 1993.

KHAISRI, S. et al. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 3, p. 290–297, 12 mar. 2009.

KIM, S. et al. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, p. 128468, 1 maio 2021.

KRAUSS, M.; RZEHA, R. Reactive absorption of CO₂ in NaOH: An Euler-Euler simulation study. **Chemical Engineering Science**, v. 181, p. 199–214, 18 maio 2018.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 1 nov. 2014.

LI, J. L.; CHEN, B. H. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 2, p. 109–122, 1 fev. 2005.

LI, Y. et al. Surface modification to produce superhydrophobic hollow fiber membrane contactor to avoid membrane wetting for biogas purification under pressurized conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 222–230, abr. 2018.

LIN, Y. et al. Development of robust fluorinated TiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane for CO₂ capture in gas-liquid membrane contactor. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 670–681, 1 abr. 2018.

MALEK, A.; LI, K.; TEO, W. K. Modeling of Microporous Hollow Fiber Membrane Modules Operated under Partially Wetted Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 784–793, 1 mar. 1997.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1–2, p. 103–115, mar. 2006.

MENDES, F. B. DE S. **Remoção de CO₂ de ambientes confinados utilizando contactores com membranas e água do mar sintética como absorvente**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, 2017.

MOKARIAN, Z.; RASULI, R.; ABEDINI, Y. Facile synthesis of stable superhydrophobic nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 369, p. 567–575, 30 abr. 2016.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants**. Washington, D.C.: National Academies Press, 2007. v. 1

NORDSTRÖM, J.; AGUILERA, L.; MATIC, A. Effect of lithium salt on the stability of dispersions of fumed silica in the ionic liquid BMImBF₄. **Langmuir**, v. 28, n. 9, p. 4080–4085, 6 mar. 2012.

PAGLIERO, M. et al. Novel hydrophobic PVDF membranes prepared by nonsolvent induced phase separation for membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 596, p. 117575, 15 fev. 2020.

PANG, H. et al. Fabrication of a super hydrophobic polyvinylidene fluoride–hexadecyltrimethoxysilane hybrid membrane for carbon dioxide absorption in a membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117536, 1 fev. 2020.

PARK, E. J. et al. Hydrophobic Polydimethylsiloxane (PDMS) Coating of Mesoporous Silica and Its Use as a Preconcentrating Agent of Gas Analytes. **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10256–10262, 2 set. 2014.

PEREIRA, B.; NETO, C. **Micropartículas de quitosana estruturadas com aerosil®: estabilidade, adsorção, encapsulação e liberação de substâncias ativas**. Natal, RN: Tese de D.Sc., Centro De Tecnologia, UFRN, 2014.

PERSSON, O.; WADSOE, L. **Indoor air quality in submarines**. Citeseer. **Anais...**Sweden: International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 2002. Disponível em: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=86dc975290430e61150d57d97b9832bd452c8ecc>>. Acesso em: 21 abr. 2023

PLATONOW, V. **Brasil lançará ao mar segundo submarino da nova classe**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/202>>. Acesso em: 5 jul. 2023.

RAHIM, N. A.; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Absorption of CO₂ from natural gas using different amino acid salt solutions and regeneration using hollow fiber membrane contactors. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 108–117, set. 2015.

REZAEI, M. et al. Experimental study on the performance and long-term stability of PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes for CO₂ separation process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 26, p. 147–157, jul. 2014.

ROSLI, A.; AHMAD, A. L.; LOW, S. C. Enhancing membrane hydrophobicity using silica end-capped with organosilicon for CO₂ absorption in membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 251, p. 117429, 15 nov. 2020.

SREEDHAR, I. et al. Carbon capture by absorption – Path covered and ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1080–1107, 1 set. 2017.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, 1 dez. 2016.

SU, Y. et al. Nano to micro structural hierarchy is crucial for stable superhydrophobic and water-repellent surfaces. **Langmuir**, v. 26, n. 7, p. 4984–4989, 6 abr. 2010.

TALAVARI, A. et al. Preparation and characterization of PVDF-filled MWCNT hollow fiber mixed matrix membranes for gas absorption by Al₂O₃ nanofluid absorbent via gas–liquid membrane contactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 156, p. 478–494, abr. 2020.

TAVES DE MOURA, M. B. **Processo combinado para a purificação do biogás por contactores com membranas e regeneração do líquido absorvente por eletrodiálise**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, 2018.

VIVEIROS, D. T.; CESPES, IEGO DA S. SUBMARINO NUCLEAR: PODER DE DISSUAÇÃO NO MAR. **REVISTA DE VILLEGAGNON**, v. 7, p. 108–115, 2012.

WANG, R. et al. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 46, n. 1–2, p. 33–40, 1 nov. 2005.

XU, Y. et al. Development of low mass-transfer-resistance fluorinated TiO₂-SiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane used for biogas upgrading in gas-liquid membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 552, p. 253–264, 15 abr. 2018.

XU, Y. et al. Synthesis of ZIF-8 based composite hollow fiber membrane with a dense skin layer for facilitated biogas upgrading in gas-liquid membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 585, p. 238–252, set. 2019.

YU, X. et al. SiO₂ nanoparticle-based superhydrophobic spray and multi-functional surfaces by a facile and scalable method. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15741–15744, 15 ago. 2019.

ZHANG, Z. E. et al. Hollow fiber membrane contactor absorption of CO₂ from the flue gas: review and perspective. **journal.gnest.org**, v. 16, n. 2, p. 354–373, 2014.

ZHAO, S. et al. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 180–206, 1 ago. 2016.