



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Denise Gomes da Silva Costa

**Varição dos parâmetros de produção de compósito zeólita  
NaLTA/polidimetilsiloxano para maximizar a seletividade de separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$   
por adsorção**

Florianópolis, Santa Catarina

2023

Denise Gomes da Silva Costa

**Varição dos parâmetros de produção de compósito zeólita  
NaLTA/polidimetilsiloxano para maximizar a seletividade de separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>  
por adsorção**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Junior  
Coorientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Denise Gomes da Silva, Costa

Variação dos parâmetros de produção do compósito zeólita NaLTA/polidimetilsiloxano para maximizar a seletividade de separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por adsorção / Costa Denise Gomes da Silva ; orientador, Agenor de Noni Junior, coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, 2023.

105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 2. Zeólita 4A. 3. Polidimetilsiloxano. 4. Separação gasosa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 5. Adsorção. I. I. de Noni Junior, Agenor. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Denise Gomes da Silva Costa

**Varição dos parâmetros de produção de compósito zeólita NaLTA/polidimetilsiloxano  
para maximizar a seletividade de separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por adsorção**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 20 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa Maria Helena de Araújo, Dra.  
UNIVERSIDADE Federal de Minas Gerais – UFMG

Prof. Sergio Yesid Gómez González Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof. Agenor de Noni Junior, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2023

Este trabalho de mestrado só foi possível por meio do apoio e suporte do meu esposo Adam. Dedico esta pesquisa a ele.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a meu orientador, Prof. Dr. Agenor, que teve paciência em me orientar apesar das turbulências pessoais pelas quais passei. Apesar de tudo, com o suporte dos amigos e familiares, foi possível finalizar este processo. Por isso, agradeço:

Ao meu parceiro de vida, Adam, pelo seu apoio com carinho e amor compartilhado.

À minha parceira de caminhada acadêmica, Mariana, pela sua amizade e apoio.

Ao meu colega de laboratório, Gabriel, por seu auxílio e orientações no processo da pesquisa.

Ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da UFSC, pela estrutura disponível para realização dos ensaios experimentais.

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFRN), em destaque Profa. Dra. Sibeles B. C. Pergher, por toda infraestrutura disponibilizada na realização das análises, fundamentais para o sucesso dessa pesquisa. Em especial, agradeço ao Aryandson da Silva por todo auxílio e dedicação durante o período que estive em Natal.

Ao Programa MIDAS que possibilitou, por meio de apoio financeiro, a oportunidade de realização das análises no LABPEMOL-UFRN.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã”*

*Edward Teller (1903-2003)*

## RESUMO

O fenômeno do aquecimento global representa a principal questão ambiental contemporânea, sendo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) identificado como o principal agente responsável. Diante dessa perspectiva, inúmeras pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver estratégias eficazes para mitigar ou reduzir a emissão desse gás na atmosfera. Dentre esses estudos, os processos adsorptivos utilizando materiais como zeólitas e compostos híbridos aparecem como uma possibilidade de minimizar este problema, através da captura e separação de  $\text{CO}_2$ . Desta forma, este trabalho apresenta a síntese de zeólita NaLTA utilizando metacaulim e hidróxido de sódio através do método hidrotermal, seguido da produção de compósitos de zeólita com PDMS para aplicação na captura e separação de  $\text{CO}_2$  a partir de misturas gasosas contendo  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Além disso, com o intuito de verificar o potencial de seletividade na separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  por adsorção, os compósitos foram produzidos e avaliados quanto aos efeitos de variações no processo de produção em três etapas: i) aumento da proporção em peso de zeólita NaLTA inseridas no PDMS; ii) solução do PDMS diluída em álcool isopropílico, e; iii) alteração na taxa de mistura dos componentes do PDMS, A (mistura de polímeros líquidos do PDMS e silicones) e B (agente reticulante). Os materiais foram caracterizados por meio das análises de área superficial, DRX, FTIR e MEV. Os resultados indicaram uma ótima formação estrutural e alta cristalinidade para a zeólita, e a análise de área específica de adsorção/dessorção de argônio a 77K revelaram peneira molecular com estrutura microporosa. A análise de FTIR dos compósitos em comparação à análise da zeólita NaLTA e do PDMS, sugeriu que as cargas de zeólita foram inseridas com sucesso na matriz do PDMS. Além disso, as imagens de MEV indicaram interação interfacial positiva entre zeólita e matriz polimérica na maioria dos compósitos. Em relação à separação dos gases, os testes de sorção de gases puros ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) foram aplicados à temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ) de 0 a 7500 mmHg. E, com base no estudo dos efeitos de variações dos parâmetros na composição dos compósitos realizados, o compósito C44 com concentração de zeólita a 44%, foi listado como o que obteve melhor resultado, tanto na análise estrutural quanto na capacidade adsorptiva, atingindo uma seletividade de 44,8 para  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  a 1000 mmHg. Por fim, a análise do ciclo de sorção indicou que o  $\text{N}_2$  não interfere na atribuição de peneira molecular do compósito C44 para separação de  $\text{CO}_2$  na mistura, além disso, o compósito preserva sua boa estabilidade quando submetido à pressão contínua.

**Palavras-chave:** polidimetilsiloxano. zeólita LTA. zeólita 4A. isotermas de adsorção. captura de  $\text{CO}_2$ . separação gasosa.  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

## ABSTRACT

The global warming phenomenon represents the main contemporary environmental issue, with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) being identified as the main responsible agent. In view of this perspective, numerous studies have been conducted aiming to develop effective strategies to mitigate or reduce the emission of this gas into the atmosphere. Among these studies, the adsorptive processes using materials like zeolites and hybrid compounds appear as a possibility to minimize this problem, through the capture and separation of CO<sub>2</sub>. So, this study presents the synthesis of NaLTA zeolite using metakaolin and sodium hydroxide through the hydrothermal method, followed by the production of composites with PDMS for application in CO<sub>2</sub> capture and separation from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaseous mixture. Moreover, to verify the selectivity potential for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation by adsorption, the composites were produced and evaluated regarding the effects of optimizing the production process in three steps: i) increase in the weight ratio of the NaLTA zeolite particles into the PDMS; ii) PDMS solution diluted in isopropyl alcohol, and; iii) change in the mixing rate of PDMS components A (mixture of liquid PDMS polymers and silicones) and B (crosslinking agent). Furthermore, the materials were characterized by surface area, XRD, FTIR, and SEM analyses. The results indicated a great structural formation and high crystallinity for the zeolite. As for its specific area, argon adsorption/desorption analysis at 77K was carried out, and it revealed the microporous structure of the zeolite. The FTIR analysis of the composites was compared to the Zeolite NaLTA and PDMS analysis, and it suggested that zeolite particles were successfully inserted into the PDMS matrix. In addition, the SEM images indicated positive interfacial interaction between zeolite particles and polymer matrix in most composites. Regarding the gas separation, the pure gas adsorption tests (CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) were applied at room temperature (23°C) up to 7500 mmHg. And, based on the optimization study carried out in this work, the C44 composite with zeolite at 44%, was listed as the one with the best result, both in structural analysis and in adsorptive capacity, reaching a selectivity of 44.8 for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> at 1000 mmHg. Finally, the sorption cycle analysis indicates that N<sub>2</sub> does not interfere with the assignment of the C44 composite's molecular sieve for CO<sub>2</sub> separation, moreover, the composite preserves its good stability when subjected to continuous pressure.

**Keywords:** polydimethylsiloxane. zeolite LTA. zeolite 4A. adsorption isotherms. CO<sub>2</sub> capture. gas separation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação gráfica da captura de CO <sub>2</sub> .....	16
Figura 2: Tecnologias e materiais usados na captura de carbono. ....	17
Figura 3: Síntese de zeólitas hidrotermais, onde os materiais de partida são convertidos por um meio mineralizante aquoso (OH <sup>-</sup> e/ou F <sup>-</sup> ) no produto cristalino.	22
Figura 4: Estruturas formadoras da zeólita LTA, (a) - anéis duplos tetraedros, (b) - caixa sodalita, (c) - supercavidade $\alpha$ . ....	23
Figura 5: Uma célula unitária cúbica da estrutura da zeólita LTA (linhas cúbicas brancas), e uma célula verdadeira, representada pela matriz cúbica completa. ....	23
Figura 6: Número de publicações de zeólitas do tipo A e do tipo X para o CO <sub>2</sub> adsorção.....	25
Figura 7: Estrutura de um polímero linear ou PDMS. ....	27
Figura 8: Esquema do processo de reticulação PDMS por pontes de vinil ..	30
Figura 9: Representação do mecanismo de difusão de solução .....	30
Figura 10: Representação de material híbrido.....	32
Figura 11: Representação das condições de estruturas na região de interface .....	33
Figura 12: Imagens 3D AFM de MMMs PDMS/zeólita 4A. ....	35
Figura 13: MEV transversal dos MMMs PDMS/zeólita 4 <sup>a</sup> .....	35
Figura 14: Imagens transversais de MEV do compósito NaLTA/PDMS. ....	36
Figura 15: Fluxograma de processo dos procedimentos referentes a zeólita. ....	42
Figura 16: Variações e materiais produzidos.....	43
Figura 17: Padrão de DRX do caulim e metacaulim e identificação dos picos, onde K é relativo a caulinita (ICSD: 087771), Q ao quartzo (ICSD: 083849) e I à ilita (ICSD: 090144). ....	54
Figura 18: Comparação entre os padrões de difração das amostras de zeólita Za, Zb, Zc e Zt. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369) e K = caulinita (ICSD: 087771). ....	55

Figura 19: Padrão DRX (a) amostra sintetizada Zt, (b) Z9 - Souza (2021); com identificação dos picos: A é relativo à zeólita Na-LTA, K à caulinita, Q ao quartzo, F à fluorita e I à ilita. ....	56
Figura 20: Análise cristalográfica da zeólita 4A comercial. Intensidade normalizada com o maior valor dentre as amostras sintetizadas. Onde: A = zeólita NaLTA (ICSD: 024901); F = fluorita (ICSD: 060369).....	56
Figura 21: DRX de amostra da zeólita Zt antes e após sorção de CO <sub>2</sub> (Zt+CO <sub>2</sub> ). ....	57
Figura 22: Espectro de FTIR da zeólita Zt. ....	59
Figura 23: Espectros de FTIR do PDMS antes e após ensaio de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> . ....	60
Figura 24: Espectros de FTIR da zeólita Zt, PDMS e C44. ....	61
Figura 25: Espectro de FTIR do compósito C44 antes e após ensaios de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> . ....	62
Figura 26: Análise de área específica de Zt: (a) isoterma de adsorção e dessorção de argônio a 77 K e (b) volume de adsorção vs tamanho do poro. ....	63
Figura 27: Imagens de MEV do metacaulim, em ampliações de: (a) 1,5kx e (b) 5kx. ....	64
Figura 28: Imagens de MEV da amostra Zt, em ampliações de: (a) 1,5kx e (b) 5kx. ....	65
Figura 29: MEV compósito C30 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	67
Figura 30: MEV compósito C44 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	68
Figura 31: MEV compósito C50 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	68
Figura 32: MEV compósito C30ol em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	69
Figura 33: MEV compósito C44ol em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx. ....	70
Figura 34: MEV compósito C30ol em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	71
Figura 35: MEV compósito C30r40 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx. ....	72

Figura 36: MEV compósito C30r25 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.....	73
Figura 37: MEV compósito C44r40 em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx.....	74
Figura 38: MEV compósito C44r25 em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx.....	74
Figura 39: Imagem fotográfica dos compósitos C30, C44 e C50. ....	75
Figura 40: Imagem fotográfica dos compósitos C30ol, C44ol e C50ol. ....	76
Figura 41: Imagens fotográficas dos compósitos C30r40 - C30r25 na imagem (a), e C44r40 - C44r25 na imagem (b). ....	77
Figura 42: Gráficos das isotermas de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em NaLTA – Zt – e PDMS.....	78
Figura 43: Gráficos das isotermas de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em C33, C44 e C50. ....	80
Figura 44: gráfico (a) adsorção de CO <sub>2</sub> vs % de zeólita e gráfico (b) adsorção de N <sub>2</sub> vs % de zeólita. ....	82
Figura 45: Adsorção de CO <sub>2</sub> em pressão de 1000 mmHg e seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> para PDMS, C30, C44, C50 e zeólita NaLTA – Zt.....	83
Figura 46: Gráficos das isotermas de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em C33ol, C44ol e C50ol.....	83
Figura 47: Gráficos das isotermas de sorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em C30r40, C30r25, C44r40 e C44r25.....	85
Figura 48: Isotermas de Redlich-Peterson para as amostras NaLTA e de Freundlich e de Freundlich para o PDMS. ....	88
Figura 49: isotermas de Freundlich para os compósitos C30, C44 e C50....	89
Figura 50: Mapeamento elementar do compósito C44.....	90
Figura 51: Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> da zeólita NaLTA sintetizada – Zt –, PDMS e C44.....	92
Figura 52: Representação gráfica das etapas do ciclo de sorção aplicado no compósito C44. ....	92
Figura 53: Gráficos das isotermas do ciclo de sorção do compósito C44. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos principais trabalhos discutidos na seção 2.5.1.....	37
Tabela 2: Parâmetros de síntese da zeólita NaLTA (Zt):.....	43
Tabela 3: resumo dos ensaios de testes: .....	45
Tabela 4: Parâmetros de solubilidade em <i>Hildebrand</i> $\delta(\text{MPa})^{1/2}$ .....	46
Tabela 5: ensaios experimentais. ....	47
Tabela 6: Parâmetros de produção dos compósitos NaLTA/PDM.....	48
Tabela 7: Quantificação das fases em frações mássicas porcentuais.....	58
Tabela 8: Resultados das análises das isotermas de adsorção e dessorção de argônio .....	63
Tabela 9: Dados de adsorção de CO <sub>2</sub> em zeólitas NaLTA.....	78
Tabela 10: Dados de adsorção e seletividade de CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , em pressões de 1000, 4000, e 7000 mmHg, do PDMS, zeólita NaLTA – Zt – e compósitos. ....	86
Tabela 11: Comparação de seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> entre os compósitos C30 e C50 com materiais de outros autores produzidos pela inserção de peneiras moleculares em matriz polimérica de PDMS.....	87
Tabela 12: Parâmetros obtidos ao aplicar os modelos de Redlich-Peterson. ....	90
Tabela 13: Resultados do ciclo de sorção do C44 em diferentes pressões. ....	94

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS .....	18
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>18</b>
1.1.2	<b>Objetivos específico</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1	ZEÓLITAS.....	19
2.1.1	<b>Processo de síntese</b> .....	<b>20</b>
2.1.1.1	<i>Síntese hidrotermal</i> .....	21
2.1.2	<b>Zeólita LTA</b> .....	<b>23</b>
2.1.2.1	<i>Zeólita LTA na adsorção de CO<sub>2</sub></i> .....	24
2.2	POLIDIMETILSILOXANO (PDMS).....	26
2.2.1	<b>ELASTÔMEROS DE SILÍCIO</b> .....	<b>27</b>
2.2.2	<b>SÍNTESE DE PDMS</b> .....	<b>28</b>
2.2.3	<b>Transporte de gás em PDMS</b> .....	<b>30</b>
2.3	COMPÓSITOS HÍBRIDOS NA SEPARAÇÃO DE GÁS .....	31
2.3.1	<b>Compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos</b> .....	<b>31</b>
2.3.1.1	<i>Compósito NaLTA/PDMS</i> .....	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
3.1	MATERIAIS.....	40
3.1.1	<b>Materiais precursores para síntese da zeólita NaLTA:</b> .....	<b>40</b>
3.1.2	<b>Materiais percussores para produção dos compósitos:</b> .....	<b>40</b>
3.2	MÉTODOS.....	41
3.2.1	<b>Síntese da Zeólita NaLTA</b> .....	<b>41</b>
3.2.1.1	<i>Procedimento de síntese</i> .....	42
3.2.2	<b>Produção dos compósitos NaLTA/PDMS</b> .....	<b>43</b>
3.2.2.1	<i>Processo de partida:</i> .....	44
3.2.2.2	<i>Estudos de parâmetros na composição dos compósitos:</i> .....	44
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS .....	48
3.3.1	<b>Análise de fases cristalinas</b> .....	<b>49</b>
3.3.2	<b>Análise de área específica</b> .....	<b>49</b>
3.3.3	<b>Análise morfológica</b> .....	<b>50</b>
3.3.4	<b>Análise elementar</b> .....	<b>51</b>

3.3.5	<b>Análises de ligações químicas</b> .....	<b>51</b>
3.3.6	<b>Isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub></b> .....	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>53</b>
4.1	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E CRISTALINIDADE .....	53
4.1.1	<b>Caulim e metacaulim</b> .....	<b>53</b>
4.1.2	<b>Zeólitas NaLTA sintetizada</b> .....	<b>54</b>
4.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR .....	57
4.3	ESTRUTURA QUÍMICA.....	58
4.3.1	<b>Espectro de FTIR da zeólita NaLTA sintetizada – Zt</b> .....	<b>58</b>
4.3.2	<b>Espectro de FTIR do PDMS</b> .....	<b>59</b>
4.3.3	<b>Espectro de FTIR do compósito C44</b> .....	<b>60</b>
4.3.3.1	<i>Espectro de FTIR do compósito C44 após sorção</i> .....	61
4.4	ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA .....	62
4.5	ANÁLISES DE MEV .....	64
4.5.1	<b>Resultados de MEV dos materiais precursores</b> .....	<b>64</b>
4.5.2	<b>Resultados de MEV dos compósitos</b> .....	<b>66</b>
4.5.2.1	<i>MEV dos compósitos com aumento na proporção de carga - zeólita NaLTA.</i>	66
4.5.2.2	<i>Compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico.</i> .....	68
4.5.2.3	<i>Compósitos com diminuição na proporção do componente B.</i> .....	71
4.6	ANÁLISES SENSORIAIS: TÁTEIS E VISUAIS.....	75
4.6.1	<b>Compósitos com aumento na proporção de carga</b> .....	<b>75</b>
4.6.2	<b>Compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico</b> .....	<b>76</b>
4.6.3	<b>Diminuição do componente B</b> .....	<b>76</b>
4.7	ANÁLISES DE ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	77
4.7.1	<b>Ensaio de sorção dos materiais precursores</b> .....	<b>77</b>
4.7.2	<b>Adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em compósitos NaLTA/PDMS</b> .....	<b>80</b>
4.7.2.1	<i>Análise de adsorção dos compósitos com aumento na proporção de carga</i>	80
4.7.2.2	<i>Análise de adsorção dos compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico</i>	83
4.7.2.3	<i>Compósitos com alteração nas proporções dos componentes A e B</i>	84
4.8	MODELOS DE ISOTERMAS .....	87

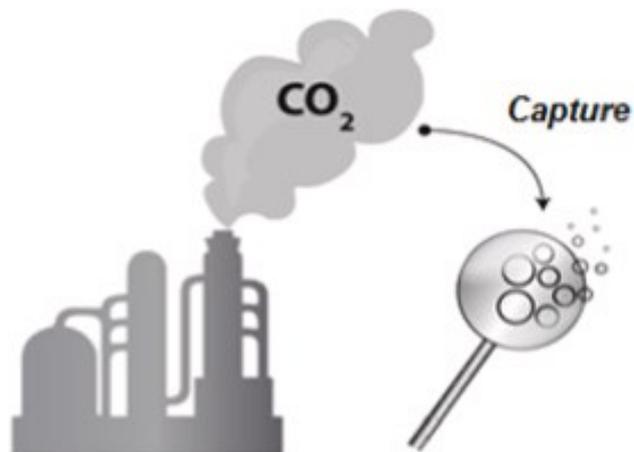
4.9	CICLO DE SORÇÃO EM COMPÓSITO DE MELHOR DESEMPENHO .....	90
4.9.1	<b>Ciclos de adsorção .....</b>	<b>92</b>
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>95</b>
5.1	CONCLUSÃO .....	95
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	96
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o advento da Revolução Industrial, tem sido evidenciado um aumento gradual na temperatura da superfície terrestre, simultaneamente ao registro de incremento na concentração de dióxido de carbono na atmosfera ( $\text{CO}_2$ ), ou seja, uma correlação interpretada como relação de causa e efeito (ANDERSON *et al.*, 2016). De acordo com o entendimento mais consensual, o efeito estufa, vital para a sustentação da vida no planeta, está se intensificando devido à elevada concentração de gases de efeito estufa na atmosfera (DONG *et al.*, 2021). Nesse contexto, o  $\text{CO}_2$  tem sido destacado como o mais relevante, principalmente devido à sua maior concentração e sua relação ao consumo de combustíveis fósseis. Como resultado, o aquecimento global emerge como um dos principais desafios climáticos enfrentados pela humanidade, visto que o aumento da temperatura da superfície terrestre desencadeia uma série de reações ambientais adversas à vida (KRAMER *et al.*, 2021).

Conseqüentemente, nos últimos anos, pesquisadores têm se dedicado ao estudo da captura, armazenamento e utilização de  $\text{CO}_2$  como uma alternativa para mitigar impactos do aquecimento global (VAZ JR. *et al.*, 2022; REZAEI *et al.*, 2023). Porém, independentemente da forma de armazenamento e utilização do  $\text{CO}_2$ , o primeiro passo é a sua separação e captura. A Figura 1 faz menção, por meio de representação ilustrativa, da captura de  $\text{CO}_2$  em processo de pós combustão.

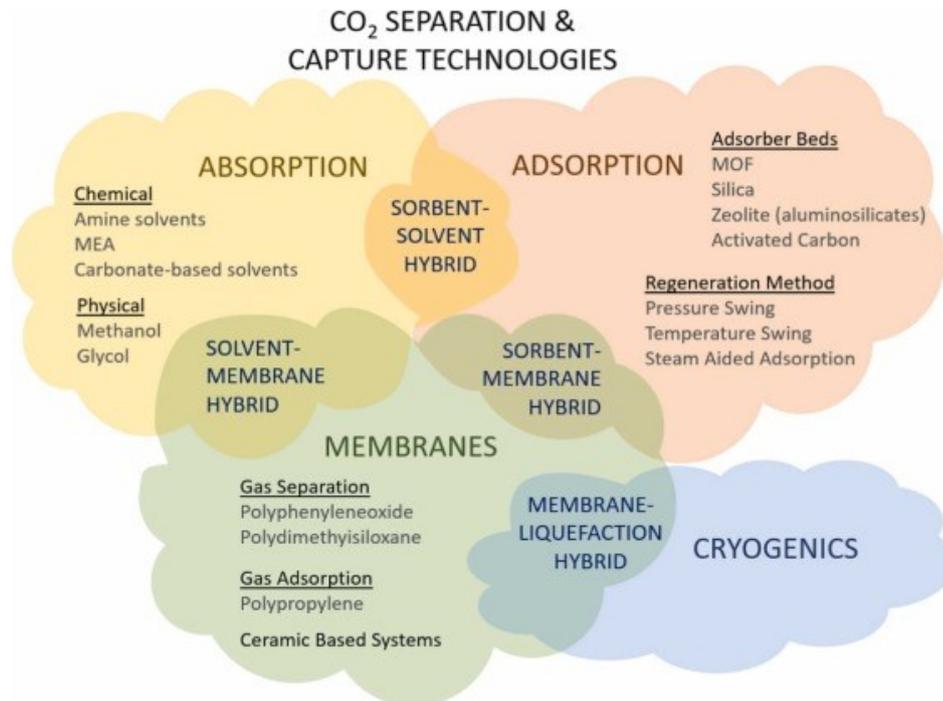
Figura 1: Representação gráfica da captura de  $\text{CO}_2$



Fonte: Vaz Jr *et al.* (2022)

Para isso, atualmente quatro tecnologias são ditas como principais: absorção (à base de solvente), adsorção (sorventes sólidos), membranas e processamento criogênico (VAZ JR. *et al.*, 2022; REZAEI *et al.*, 2023). Nesse contexto, conforme ilustrado na Figura 2, surgem tecnologias complementares, chamadas de tecnologias híbridas, derivadas da combinação das quatro citadas anteriormente.

Figura 2: Tecnologias e materiais usados na captura de carbono.



Fonte: Rezaei *et. al.* (2023)

Considerando a urgência global na separação e armazenamento de CO<sub>2</sub> e a composição média dos gases de combustão, pesquisas que buscam obter materiais adsorventes com seletividade para CO<sub>2</sub> em relação ao N<sub>2</sub>, vêm crescendo significativamente. Souza (2021), desenvolveu compósito adsorvente inovativo, composto de zeólita NaLTA sintetizada a partir de metacaulim em matriz polimérica de PDMS. Mediante os resultados obtidos em seu trabalho, a atual pesquisa busca ampliar os estudos de Souza (2021), ou seja, desenvolver e estudar compósitos adsorventes de zeólita NaLTA/PDMS, com variações em sua composição, no intuito de maximizar a seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por adsorção.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver e estudar compósitos adsorventes de zeólita NaLTA/PDMS, com variações em sua composição, no intuito de maximizar a seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  por adsorção.

### 1.1.2 Objetivos específico

- Síntese e caracterização de zeólita NaLTA a partir de metacaulim, com intuito de verificar a reprodutividade de protocolo, e usá-la na produção do compósito adsorvente zeólita NaLTA/PDMS.
- Produção de compósitos adsorventes coesos e em formato de pellet, por meio de peneira molecular zeolítica inserida em matriz polimérica de PDMS.
- Produção de compósito - zeólita NaLTA/PDMS - com variação da proporção de zeólita, para estudar possíveis efeitos do aumento da carga nas características e desempenho adsorativo dos compósitos.
- Produção de compósito - zeólita NaLTA/PDMS - com PDMS em solução, para estudar possíveis efeitos do álcool isopropílico, como solvente, nas características e desempenho adsorativo dos compósitos.
- Produção de compósito - zeólita NaLTA/PDMS - com diminuição do componen B, para estudar possíveis efeitos da diminuição do agente de crosslinking nas características e desempenho adsorativo dos compósitos.
- Realizar e analisar isotermas de adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  em zeólita NaLTA sintetizada e nos compósitos produzidos em diferentes variações, para comparação da seletividade nos diferentes materiais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo de revisão bibliográfica apresenta as principais bases teóricas utilizadas para servir como sustentação para o trabalho desenvolvido e na discussão dos resultados obtidos. Neste, serão relatados conceitos encontrados na literatura sobre formas de captura de CO<sub>2</sub>, controles no processo de adsorção, zeólitas, polidimetilsiloxano e compósitos híbridos.

### 2.1 ZEÓLITAS

O termo "zeólita" tem origem nas palavras gregas "zeo" e "lithos", que se traduzem como "a pedra que ferve", designação atribuída devido à observação de uma notável liberação de vapor de água quando esses minerais eram aquecidos. Tal fato, resultante da desidratação do material cristalino que ao resfriar se reidratava (GOTTARDI; GALLI, 2012). Na literatura, há diversas definições para as zeólitas devido ao crescente número de materiais que exibem características zeolíticas, mas que possuem diferentes organizações estruturais e propriedades químicas (LIMA *et al.*, 2019). No entanto, a definição amplamente utilizada descreve as zeólitas como aluminossilicatos hidratados cristalinos, caracterizados por cavidades homogêneas e bem definidas, formando microporos por meio da conexão de unidades tetraédricas de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> do tipo TO<sub>4</sub> - T = átomos de silício ou alumínio (YOLDI *et al.*, 2019).

As estruturas zeolíticas, formadas pela interconexão das unidades TO<sub>4</sub>, criam canais que podem estar interconectados em dimensões moleculares. Nesses canais, encontram-se íons compensadores de carga, moléculas de água e outros adsorvatos e sais. Essa configuração estrutural proporciona aos materiais zeolíticos uma área interna significativamente maior do que a área externa. No entanto, o acesso ao interior é restrito pelo diâmetro do poro cristalino, permitindo apenas a entrada ou saída de moléculas cujas dimensões sejam menores que o diâmetro do poro, caracterizando assim a propriedade de peneira molecular (RIGO *et al.*, 2009). Outra característica das estruturas zeolíticas é a capacidade de estabelecer conexões em até três dimensões distintas, formando redes intracristalinas que resultam em canais, cavidades e poros de variadas formas. Essa organização confere uma estrutura altamente ordenada a cada zeólita, com propriedades e características fundamentais

que possibilitam o comportamento de peneira molecular, onde ocorre a seletividade com base na forma e no tamanho das moléculas (NENOFF *et al.*, 1996).

Atualmente são conhecidos aproximadamente 247 tipos de zeólitas, dentre as formas naturais e sintéticas IZA (2023). Os naturais são amplamente empregados em processos que não exigem alta pureza ou aplicações específicas; geralmente se originam por meio de substituição isomórfica nos silicatos e são comumente encontradas em rochas vulcânicas máficas de lava basáltica, depósitos de sal, ambientes alcalinos, sedimentos hidrotérmicos e marinhos (LIMA *et al.*, 2019). Os sintéticos, geralmente produzidas a partir de silicatos e aluminatos alcalinos, são foco de diferentes linhas de pesquisa, tais como: rotas de síntese mais sustentáveis e econômicas (VINACHES *et al.* 2019; YOLDI *et al.*, 2019; SOUZA, 2021; SILVA, 2023; GAO *et al.* 2023) e mudanças nas propriedades estruturais (LIU *et al.*, 2013; SILVA, 2023).

Quanto à classificação, zeólitas podem ser classificadas em função dos tamanhos dos poros, por meio de técnica de adsorção-dessorção com  $N_2$  a 77 K (LIMA *et al.*, 2019; THOMMES *et al.*, 2015):

- poros maiores que 50 nm, denominados macroporos;
- poros entre 2 nm e 50 nm, denominados mesoporos;
- poros menores que 2 nm, denominados microporos.

Outra classificação que pode ser utilizada é quanto à razão molar Si/Al (YOLDI *et al.*, 2019):

- baixa sílica (Si/Al < 2), a exemplo, zeólita A (LTA);
- sílica intermediária ( $2 < \text{Si/Al} < 5$ ), a exemplo, Chabazita (CHA);
- alta sílica (Si/Al > 5), a exemplo, ZSM-5.

A partir dessas classificações, é possível identificar um material que apresente propriedades mais adequadas à aplicação desejada.

### 2.1.1 Processo de síntese

A síntese de zeólitas normalmente envolve o uso de soluções contendo silicatos e aluminatos alcalinos, frequentemente preparados a partir de óxidos de silício, como a sílica aerosil, e alumínio, utilizando uma base alcalina. No entanto, diversas pesquisas estão sendo conduzidas com o intuito de substituir esses materiais

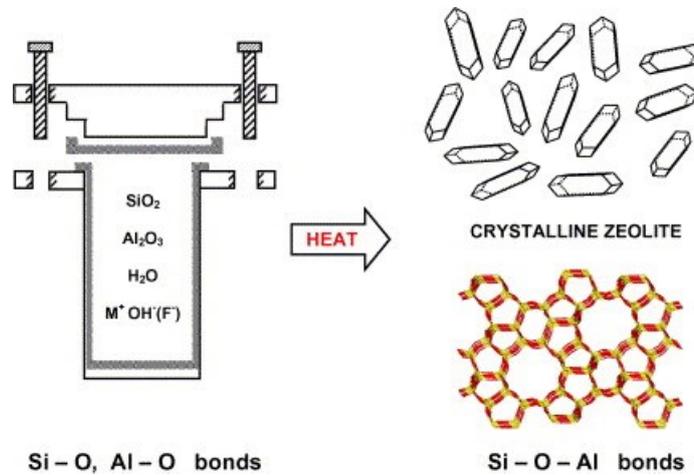
por matérias-primas naturais ou resíduos, visando agregar valor ao produto (Gao *et al* 2023). Os mecanismos associados à síntese de zeólitas também têm sido objeto de investigação, devido ao papel crucial na determinação do tamanho e da morfologia do produto final. Nesse sentido, variações na composição química geral da mistura reacional, como: tipo de solvente, relação Si/Al no gel, proporção sólido/líquido, nível de alcalinidade, assim como parâmetros como tempo e temperatura são aspectos importantes no processo de síntese (LIU *et al.*, 2013).

Fontes alternativas de materiais precursores qualificados para síntese de zeólitas - com base em suas composições elementares - são divididos em três categorias: i.fonte de Si, ii.fonte de Al e iii.fonte de Si/Al). Na categoria iii.fonte de Si/Al, estão cinzas volantes de carvão, lamas de papel usado, lama vermelha (resíduo de bauxita) e minerais naturais de argila. Entre esses, os argilominerais naturais são uma fonte ideal de Si e Al e uma das matérias-primas mais utilizadas para a síntese de zeólitas em laboratórios, por considerações técnicas e econômicas (LIMA *et al.*, 2019, GAO *et al* 2023). A utilização de reagentes alternativos, como o metacaulim, tem se mostrado atrativa pelo baixo custo e abundância do material precursor e por apresentar relações Si/Al adequadas para a síntese de zeólitas com baixas quantidades de silício, como o LTA (SOUZA, 2021, GAO *et al* 2023).

#### 2.1.1.1 *Síntese hidrotermal*

O método amplamente utilizado na produção de zeólitas é a síntese hidrotermal, iniciada pela mistura de fontes de silício e alumínio com agentes direcionadores de estrutura e agentes mineralizantes em meio aquoso, geralmente utilizando uma solução alcalina com alto pH (XU *et al.*, 2009). O processo envolve a dissolução de silicatos e aluminatos amorfos por hidrólise em um meio básico, formando um gel hidratado. Após a mistura, a etapa de cristalização ocorre em autoclave a temperaturas de 80 °C a 200 °C (Figura 3) gerando fases sólida e líquida (CUNDY; COX, 2005). O processo de formação de cristais é dividido em três estágios: indução, nucleação e crescimento (CUNDY; COX, 2005).

Figura 3: Síntese de zeólitas hidrotermais, onde os materiais de partida são convertidos por um meio mineralizante aquoso ( $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{F}^-$ ) no produto cristalino.



Fonte: Cundy e Cox (2005)

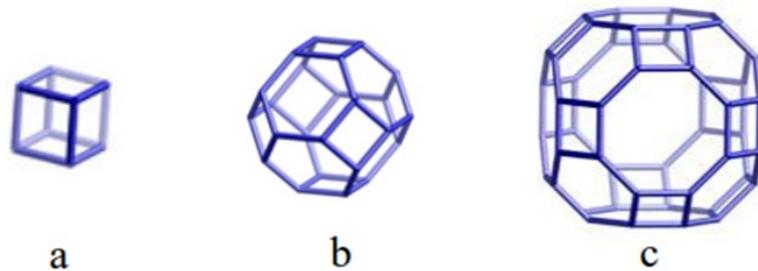
Na fase de indução, a mistura inicial resulta em fases amorfas primária e secundária. A fase amorfa secundária, formada após aplicação de calor ou tempo, apresenta uma elevação no ordenamento dos aluminossilicatos intermediários, sem estabelecer uma estrutura cristalina repetitiva (LIU *et al.*, 2013.). O estágio de nucleação ocorre com o desenvolvimento de núcleos estáveis, e o crescimento dos cristais se inicia com a organização do gel semi-ordenado. Nessa etapa, os cátions desempenham um papel crucial na determinação da estrutura cristalina (CUNDY; COX, 2005, CUNDY; COX, 2005).

O tamanho médio estimado para um núcleo crítico está entre uma e oito células unitárias (Thompson e Dyer, 1985). A última etapa, denominada crescimento dos cristais, envolve processos de transporte de átomos ou moléculas, resultando em cristais tridimensionais com diferentes geometrias. Os três estágios podem ocorrer simultaneamente em certos momentos do processo. A condição de supersaturação da solução é um fator crucial no processo, influenciando a formação dos núcleos e o crescimento dos cristais (CUNDY; COX, 2005). Diversos fatores, como composição da mistura e parâmetros de síntese, como temperatura e tempo de cristalização, impactam as características do produto final (LIU *et al.*, 2013).

### 2.1.2 Zeólita LTA

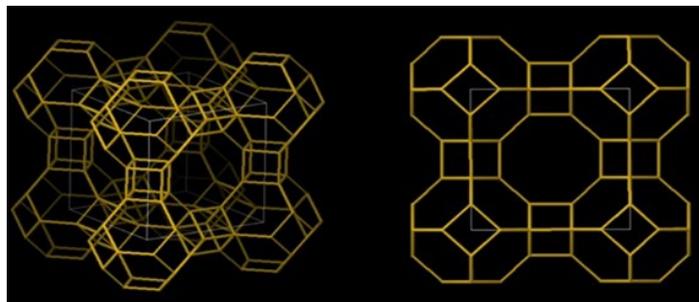
A zeólita LTA, também conhecida como zeólita A, é geralmente sintetizada com sódio como compensador de carga. Essa zeólita possui um sistema cúbico, uma razão Si/Al de 1 e uma fórmula química da célula unitária representada por  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$  (RIGO *et al.*, 2009). A zeólita A possui uma célula unitária com um sistema de poros tridimensionais perpendiculares entre si. Esses poros são formados por anéis de 8 membros, conduzindo a uma ampla cavidade denominada supercavidade- $\alpha$  (c) com um diâmetro interno de 11,4 Å. Esta supercavidade é circundada por oito caixas sodalitas (cavidade- $\beta$ ), conforme representado em (b), interligadas por quatro anéis duplos, conforme ilustrado na Figura 4 e 5 (DYBALLA *et al.*, 2015).

Figura 4: Estruturas formadoras da zeólita LTA, (a) - anéis duplos tetraedros, (b) - caixa sodalita, (c) - supercavidade  $\alpha$ .



Fonte: IZA

Figura 5: Uma célula unitária cúbica da estrutura da zeólita LTA (linhas cúbicas brancas), e uma célula verdadeira, representada pela matriz cúbica completa.



Fonte: IZA, 2023

Vários métodos têm sido propostos para sintetizar a zeólita NaLTA utilizando reagentes químicos puros (silicatos e aluminatos) ou fontes alternativas de aluminossilicatos. A utilização de reagentes alternativos, como o metacaulim, tem se mostrado atrativa pelo baixo custo e abundância do material precursor e por apresentar relações Si/Al adequadas para a síntese de zeólitas com baixas quantidades de silício, como o LTA (Souza, 2021). O metacaulim é derivado do tratamento térmico do caulim, uma argila de coloração branca, composta basicamente pelo argilomineral caulinita. A caulinita é um aluminossilicato hidratado de estrutura lamelar, com composição média em massa de 46,54 % de SiO<sub>2</sub> e 39,50 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e fórmula química Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (SILVA, M.; SANTANA, 2013).

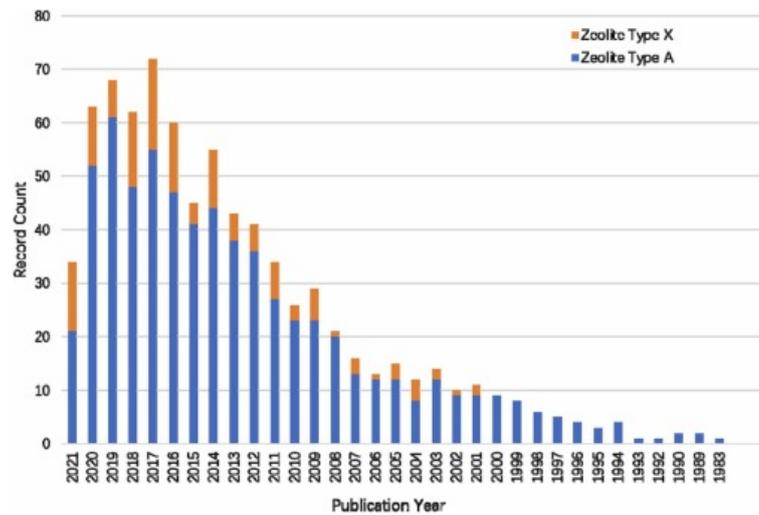
#### 2.1.2.1 Zeólita LTA na adsorção de CO<sub>2</sub>

A captura de CO<sub>2</sub> baseada em sistemas de adsorção é considerada promissora e energeticamente eficiente (REZAEI *et al.*, 2023). Entre a variedade adsorventes sólidos, tais como zeólitas, carbonos e estruturas metal-orgânicas (MOFs), as zeólitas de baixa sílica, como zeólita A, 13X e zeólita Y têm sido amplamente utilizadas em processos comerciais de adsorção (GAO *et al.* 2023; CHEN, AHN, 2014)

Uma tendência crescente de publicações sobre zeólita LTA indica uma renovação nos interesses dos processos de síntese e aplicação (SOUZA, 2021, SILVA, 2023). Essa tendência ascendente é impulsionada por alguns fatores, tais como: i. novos métodos de síntese; ii. diversificação de aplicações fora dos usos tradicionais em detergentes e desidratação do etanol; iii. utilização de resíduos contendo alumínio e silício na síntese de zeólita LTA.

Desde que foram descobertas na década de 1950, as zeólitas LTA têm sido objeto de intensa pesquisa e aplicação em diversas áreas de separação e purificação (Figura 6). No início da década de 1970, as zeólitas 4A e 5A foram estudadas principalmente para a adsorção de CO<sub>2</sub>, e desde então, as zeólitas LTA têm sido extensivamente pesquisadas para captura e separação de carbono (GAO *et al.* 2023).

Figura 6: Número de publicações de zeólitas do tipo A e do tipo X para o CO<sub>2</sub> adsorção.



Fonte: Gao *et al.* (2023)

Zeólita LTA sintetizada por Silva (2023) a partir de três fontes de silício diferentes – resíduo industrial LIASA, o resíduo cinzas leve de carvão e sílica aerosill 200 – para serem aplicadas na adsorção de CO<sub>2</sub>. O material sintetizado em sua pesquisa a partir de resíduo apresentou uma maior seletividade tanto na forma sódica com 5,04 mmolCO<sub>2</sub>/mmolN<sub>2</sub> em 7500 mmHg, quanto na forma cálcica com seletividade igual a 3,90 mmolCO<sub>2</sub>/mmolN<sub>2</sub> em 7500 mmHg.

Khoramzadeh, Mofarahi e Lee (2019) desenvolveram um estudo onde zeólitas do tipo NaLTA foram sintetizadas a partir de silicatos e aluminatos puros. Os resultados obtidos por eles demonstraram alta seletividade do CO<sub>2</sub> para as zeólitas NaLTA, obtendo seletividade de equilíbrio ideal de CO<sub>2</sub> para N<sub>2</sub> de 19,0 a uma pressão de 1 atm e uma temperatura de 30°C.

Li *et al.* (2013) realizaram um estudo comparativo da seletividade ideal para separação de gases utilizando diferentes tipos de zeólitas, incluindo a zeólita NaLTA. Os gases utilizados nos testes foram CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, na temperatura de 30°C a 1 atm, com ativação térmica prévia de 300°C. Foram avaliados seis tipos diferentes de zeólitas, e a seletividade alcançada para o caso da mistura binária de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, com proporção de mistura de 50%, foi de 76 para NaX, 42 para CaA, 37 para NaA, 21 para CaX, 4 para ZSM-5 e 4 para Y. Portanto, amostras de zeólitas dos tipos X e A apresentaram maior seletividade que os dos tipos ZSM e Y, o que pode estar relacionado à baixa proporção de Si/Al, que caracteriza uma rede de sítios ativos em

maior quantidade, devido à maior presença de tetraedros de alumínio que geram carga superficial.

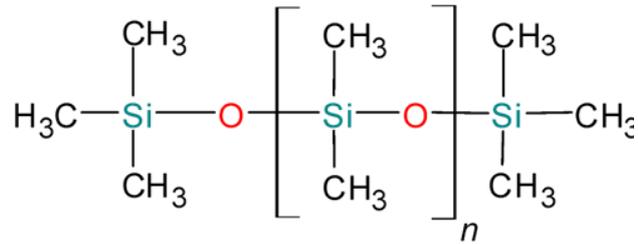
Wang *et al.*, (2018) sintetizou zeólitas NaA, NaX e NaZSM-5 utilizando como matéria prima sílica extraída da cinza da casca de arroz. A quantidade de adsorção de equilíbrio de NaA-RS, NaX-RS e NaZSM-5-RS foi de 1,46, 3,12 e 2,20 mmol/g, respectivamente. A seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para a zeólita NaA foi de 9,65 a pressão de 757 mmhg em temperatura de 757 K.

Souza (2021) realizou um estudo comparativo da seletividade ideal para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separação de gases utilizando zeólitas NaLTA sintetizadas a partir de metacaulim, e para os testes também foram utilizadas amostras comerciais de zeólita 4A (zeólita LTA) para comparação. Os valores ideais de seletividade dinâmica de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, para amostras de zeólita NaLTA sintetizada e zeólita comercial 4A, foram realizados em diferentes tempos de adsorção, a amostra Z9, com NaOH na concentração de 75,2% apresentando melhor resultado, 12,1 aos 20 min, 6,9 aos 50 min e 1,7 aos 350 min de adsorção.

## 2.2 POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

Os silicones, ou polissiloxanos, são compostos sintéticos formados por uma cadeia polimérica de átomos de silício e oxigênio ligados repetidamente, respeitando a fórmula (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>, onde os valores de “n” são da ordem de centenas a milhares (Figura 7). Esses compostos são estruturados por ligações lineares Si – O – Si, com grupos orgânicos “R” ligados ao silício, que podem ser metil, vinil, propil ou fenil, entre outros (STRICHER *et al.*, 2015; ELKEM, 2021). Os silicones podem ser fabricados em diferentes formas, como graxa, óleo, resina e borracha. Os principais silicones comercializados são os polidimetilsiloxanos (PDMS), que possuem grupos metila (–CH<sub>3</sub>) como a parte orgânica do composto (DODIUK, 2013)

Figura 7: Estrutura de um polímero linear ou PDMS.



Fonte: elaborado pela autora

A ligação entre o silício e o oxigênio nas moléculas de PDMS é do tipo covalente. A participação de grupos metila protege a cadeia principal, uma vez que a fraca força de interação entre eles gera interações intermoleculares suaves entre os polímeros PDMS. Essas interações intermoleculares, combinadas com a rotação livre das ligações nos monômeros de PDMS, que resulta na alta flexibilidade das cadeias de PDMS, explicam as características de alta viscosidade e baixas temperaturas de transição vítrea, aproximadamente  $-127^\circ\text{C}$  (DODIUK, 2013; STRICHER *et al.*, 2015). Como consequência, os polidimetilsiloxanos apresentam boas propriedades de resistência térmica, isolamento elétrico e inércia química superiores aos polímeros orgânicos. Além disso, esses materiais também apresentam características importantes para algumas aplicações, como baixa toxicidade e alta permeabilidade a gases (FINK, 2018).

### 2.2.1 ELASTÔMEROS DE SILÍCIO

Os elastômeros de silício são borrachas de silicone que podem formar cadeias de PDMS e, em alguns casos, podem ser modificadas através de substituições de determinados grupos ligados aos átomos de silício. Os elastômeros de silício são divididos em quatro classificações de acordo com sua preparação: i) HTV - Vulcanização em Alta Temperatura; ii) HCR - Borracha Curada Térmica; iii) RTV - Vulcanização à Temperatura Ambiente e iv) LSR - Borracha de Silicone Líquida.

Os elastômeros de cura a quente são formados pela reação de radicais livres, produzidos a partir de peróxidos orgânicos, e grupos vinílicos ligados à cadeia principal. Após o ataque inicial, a reatividade do grupo vinílico é transferida para o grupo metila, ocorrendo então a reticulação propagativa das cadeias (STRICHER *et*

*al.*, 2015; DODIUK, 2014). Os polímeros PDMS que sofrem reticulação por condensação possuem grupos hidroxila terminais em suas cadeias.

Os elastômeros do tipo HTV, vulcanizam em temperaturas na faixa de 100 e 200°C, são reticulados por radicais peróxidos orgânicos ou por reações de adição. A borracha de silicone tipo LSR é comumente aplicada como injeção líquida em moldes para reticulação em temperatura ambiente, que pode ser acelerada com a aplicação de calor, obtendo peças de silicone de alta precisão e resistência (STRICHER *et al.*, 2015; ELKEM, 2021).

Os elastômeros RVT possuem massas molares inferiores ao HTV (10.000 g/mol - 100.000 g/mol) e podem ser divididos em dois tipos: como componente único, RTV-1, ou dois componentes (RTV-2). Em ambos os tipos, há a presença de polímeros base, agentes reticulantes, catalisadores, inibidores e cargas, que são utilizados para garantir o reforço mecânico, geralmente utilizando sílica. O RTV-1 compreende polímeros à base de PDMS terminados em hidroxila, que sofrem reticulação por condensação causada pelo contato com a umidade. Este tipo é geralmente aplicado como selante ou como revestimento de superfície. Enquanto nos elastômeros RTV-2 a reticulação ocorre somente após a mistura dos dois componentes, o que pode ocorrer por condensação, no caso de polímeros à base de PDMS com grupos terminais hidroxila, ou por adição, onde os polímeros à base de PDMS possuem grupos terminais de do tipo metilvinil siloxano. Para aquelas que ocorrem por condensação, os agentes reticulantes são geralmente tetraalcoxissilano, como o TEOS, enquanto para a reticulação por adição, os agentes reticulantes podem ser hidroximetilsiloxanos (Souza, 2021).

Os silicões RVT possuem ampla faixa de resistência térmica, variando de -80°C a 250°C, podendo suportar até 300°C em alguns casos. Porém, comparativamente, o RTV-2 apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de aplicação de calor para acelerar o processo de reticulação e a capacidade de vulcanizar espessuras densas, o que os silicões RTV-1 não conseguem realizar (Elkem, 2021).

### **2.2.2 SÍNTESE DE PDMS**

A produção de silicões é realizada através de três etapas fundamentais: i) a geração de ligações Si-C aos organoclorossilanos, ii) a obtenção de oligômeros a

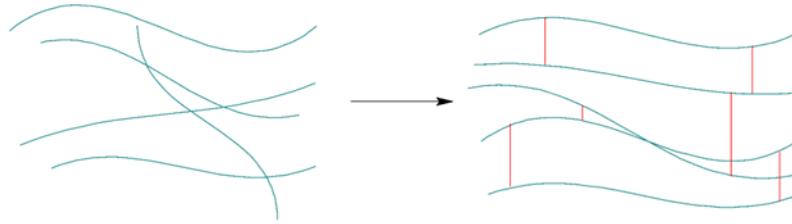
partir das reações de hidrólise dos organoclorossilanos; e iii) uma policondensação ou polimerização subsequente (cadeia oligomérica linear ou cíclica, respectivamente).

A primeira etapa pode ser realizada utilizando quatro métodos principais: síntese direta ou síntese de Müller-Rochow, síntese de Grignard, hidrossililação e reação de Wurtz; sendo a síntese direta o método mais utilizado para produção em larga escala de metilclorossilanos (Elkem, 2021; Souza, 2021).

O procedimento básico para geração de PDMS acontece através das reações entre o pó de silício e o clorometano em reatores de leito fluidizado em altas temperaturas e pressões, e na presença de catalisadores de cobre. Diferentes composições de metilclorossilanos podem ser obtidas, e o produto principal (dimetildiclorossilano) é separado da mistura por destilação (Fink, 2018). Os átomos de cloro no clorometano atuam como locais que podem reagir com a água através de reações de hidrólise, originadas de oligômeros lineares de cadeia pequena. Esses oligômeros sofrem reações de policondensação catalisadas por ácidos (geralmente HCl), causando alongamento da cadeia. O tamanho da cadeia pode ser controlado por meio de inibidores de cadeia, que atuam pela inativação do catalisador (Fink, 2018; Souza, 2021). Para alguns tipos de PDMS, como elastômeros, é necessária a modificação do grupo metil não reativo por grupos reativos de vinil ou hidrogênio (Elkem, 2021).

Após a síntese dos polímeros de silicone, o processo final de preparação do silicone é a interligação entre as cadeias poliméricas, originando estruturas 3D através de reações de reticulação. Essas reações são chamadas de reticulação de cadeias poliméricas (representadas na Figura 8), referidas como 'cura' para polímeros termoendurecíveis e 'vulcanização' para elastômeros (Dodiuk, 2014). Assim, as reações de reticulação ocorrem pela adição de agentes de reticulação, na presença de um catalisador, com ou sem aplicação de calor. A reticulação de polímeros resulta em alterações nas propriedades físicas do material, conferindo características de elasticidade em casos de baixo grau de reticulação, e enrijecimento com aumento da reticulação e conseqüente crescimento de massa molecular (Souza, 2021).

Figura 8: Esquema do processo de reticulação PDMS por pontes de vinil

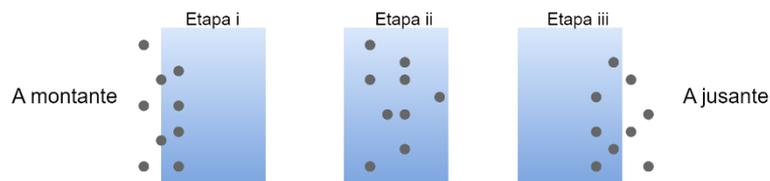


Fonte: elaborado pela autora

### 2.2.3 Transporte de gás em PDMS

Em geral, o comportamento da permeação de gás em materiais poliméricos densos é descrito por um modelo de difusão de solução e aceito como o principal mecanismo de transporte (Wijmans, Baker, 1995; Freeman, Pinau, 1999). Este mecanismo é considerado um processo de três etapas, representado na Figura 9: i. as moléculas de gás são absorvidas pela superfície da membrana na extremidade a montante; ii. as moléculas de gás se difundem através da matriz polimérica; e iii. as moléculas de gás saem na extremidade a jusante (Freeman, Pinau, 1999).

Figura 9: Representação do mecanismo de difusão de solução



Fonte: elaborado pela autora

As condições intrínsecas e o comportamento do transporte de gás através da borracha de silício são muito estudados na literatura científica, sendo o PDMS o material mais utilizado nesses estudos (MERKEL *et al.*, 2000; YEOM *et al.*, 2000). As pesquisas sobre o tema abrangem comparações de desempenho entre diferentes tipos de borrachas de silicone (GRUSHEVENKO *et al.* 2019; GRUSHEVENKO *et al.* 2020); análises de borrachas de siloxano modificadas (YANG *et al.* 2022), além de comparação de desempenho entre materiais poliméricos emborrachados e polímeros vítreos (ETTOUNEY, MAJEED 1997; ROBESON *et al.* 2015).

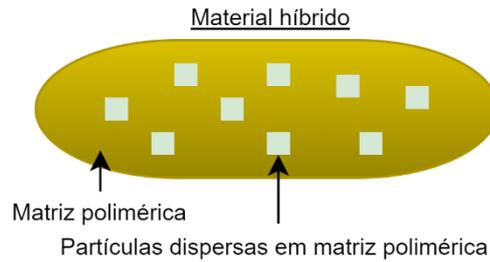
## 2.3 COMPÓSITOS HÍBRIDOS NA SEPARAÇÃO DE GÁS

Os materiais desenvolvidos que visam obter separações gasosas utilizando PDMS baseiam-se principalmente em sistemas de separação por membranas. As membranas de múltiplas camadas aplicam o PDMS em sua composição, como camada intermediária ou camada de revestimento. Já nas híbridas ou de matriz mista, a função PDMS é de matriz polimérica para a fase dispersa orgânico e/ou inorgânico. As membranas de matriz mista visam aumentar a seletividade da membrana através da fase inorgânica, aliada à facilidade de produção de membranas poliméricas. As fases orgânicas ou inorgânicas comumente utilizadas são zeólitas, zeótipos ou estruturas metal-orgânicas, e os principais gases utilizados nas separações de gases com PDMS são CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>.

### 2.3.1 Compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos

O conceito de materiais híbridos, orgânico-inorgânicos, permite o desenvolvimento de compósitos avançados, com sinergia de propriedades que proporcionam melhor desempenho em aspectos específicos ao comparar com os constituintes individuais, a exemplo, produzidos por meio de técnica de impressão 3D (THAKKAR *et al.* 2018). Estratégias de incorporar cargas inorgânicas, do tipo peneiras moleculares, em polímeros com boa estabilidade química e mecânica, é uma prática bem estabelecida no preparo de materiais híbridos para separação gasosa (KAMBLE *et al.* 2021). Dentre os materiais porosos, zeólitas e peneiras moleculares de carbono são as cargas inorgânicas comumente empregadas na produção e desenvolvimento de membranas híbridas (BASTANI *et al.* 2013). Entretanto, com relação às zeólitas, superar limitações por problemas de reprodutibilidade na etapa de preparação, presença de defeitos intercristalinos e altos custos de fabricação, são necessários para sua aplicabilidade em nível industrial. A sua dispersão em uma matriz polimérica adequada pode ser um método que permita superar as limitações apresentadas sem afetar suas propriedades intrínsecas (ZAGHO *et al.* 2021; CLARIZIA *et al.* 2004). A Figura 10 representa um sistema sólido composto onde há uma fase dispersa inorgânica em uma matriz polimérica.

Figura 10: Representação de material híbrido

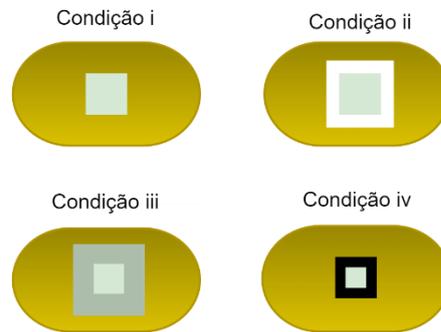


Fonte: adaptado de Bastani *et al.* (2013)

No compósito, as cargas inorgânicas porosas têm o efeito de peneira molecular, conferindo maior permeabilidade e seletividade nos componentes desejados. Já o polímero confere ao compósito propriedades mecânicas apropriadas e possibilidade de ajustes no mecanismo de transporte gás. Existem fatores provenientes da mistura na produção de compósitos híbridos, e conseqüentemente da interação entre os seus constituintes, que interferem diretamente na performance. Bastani *et al.* (2013) publicou em revisão detalhada sobre o efeito de parâmetros importantes no desempenho de membranas híbridas contendo zeólitas como carga, tais como, propriedades e porcentagem da carga dispersa, além de discussões dos métodos para modificar a região interfacial entre zeólita e polímero. A interação interfacial entre peneira molecular e polímero interfere diretamente na performance do composto híbrido; compreender e controlar essa questão é necessária para aplicabilidade desse tipo de material (ZAGHO *et al.* 2021; BASTANI *et al.* 2013; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005; MOORE; KOROS, 2005).

Na Figura 11 quatro possíveis condições de estruturas na região de interface são apresentadas. Condição i: indica uma mistura homogênea de polímero e peneira molecular como morfologia interfásica ideal. Condição ii: corresponde à formação de uma região de rigidez da fase polimérica na superfície de uma partícula, causada por tensões de retração geradas nas cadeias poliméricas durante a evaporação do solvente. Condição iii: apresenta a morfologia chamada “peneira-em-gaiola”, com formação de vazios na região interfacial que indica baixa compatibilidade entre peneira molecular e matriz polimérica. Condição iv: representa uma situação em que cadeias poliméricas enrijecidas selaram parcialmente os poros superficiais da peneira molecular.

Figura 11: Representação das condições de estruturas na região de interface



Fonte: adaptado de Bastani *et al.* (2013)

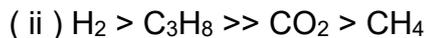
Outro fator importante é a agregação ou aglomeração de partículas na matriz, que pode ser devido à sedimentação ou padrão de superfície (BASTANI *et al.* 2013). Fatores que podem levar a essa situação são: diferenças de propriedades físicas e químicas entre os materiais da mistura; e diferença de densidade entre partícula e polímero (LI *et al.* 2005; WANG *et al.* 2021). Li *et al.* (2005) modificou quimicamente a superfície de zeólitas 3A, 4A e 5A, por meio de troca iônica, para superar a baixa compatibilidade com a matriz de polietersulfona, e assim reduzir o tamanho de interface, além de estudar o efeito de diferentes cargas na rigidez das cadeias poliméricas do compósito híbrido por meio de modelo de Maxwell. Já Wang *et al.* (2021) superou o efeito de sedimentação e agregação por meio de reticulação covalente da matriz de PDMS, obtendo boa compatibilidade com cargas MOFs (estruturas orgânicas metálicas).

A relação do percentual em massa dos constituintes do compósito implica em efeitos que também interferem na permeabilidade ao gás; tais como: alta carga, pode levar à sedimentação de partículas e maior chance de formação de vazios durante a produção do compósito; baixa carga, implica em desuniformidade na dispersão das partículas, geralmente devido à baixa viscosidade da solução de mistura (HAIDER *et al.* 2020; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005).

Carbonetos de metais de transição 2D, nitretos e carbonitreto, também conhecido como MXenes, foram incorporados em PDMS, e o D-MXeno a 1% em peso de carga demonstrou um incremento da seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de 21,3% em relação à membrana PDMS pura (AHMAD *et al.* 2023). Os estudos de Li *et al.* (2005), em relação à proporção de carga em matriz de polietersulfona, indicaram aumento na seletividade em maior carga de zeólitas modificadas 4A e 5A, devido à influência do

mecanismo de peneiramento molecular. Já a permeabilidade de todos os gases estudados diminui com o aumento de zeólita 4A, enquanto para zeólita 5A a permeabilidade ao gás diminui e, em seguida, aumenta com maior porcentagem de carga. Segundo a pesquisa citada, a aplicação de zeólitas de poros grandes modificadas quimicamente em compósitos poliméricos, compensaria os efeitos negativos do bloqueio parcial dos poros e da rigidez da cadeia polimérica sobre a permeabilidade.

A zeólita 4A também foi usada como carga em PDMS por Rezakazemi *et al.* (2012), e apresentou dispersão uniforme dentro da matriz polimérica, sem vazios macroscópicos visíveis na interface zeólita-polímero. A membrana mista, com 40% de carga, melhorou o desempenho de separação para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em comparação com membrana pura, com aumento da permeabilidade de H<sub>2</sub> 1313 para 9516 Barrer, e da seletividade de 3,40 para 8,67. A ordem de permeabilidade em membrana de PDMS pura ( i ) e com carregamento de zeólita 4A ( ii ) é a seguinte:

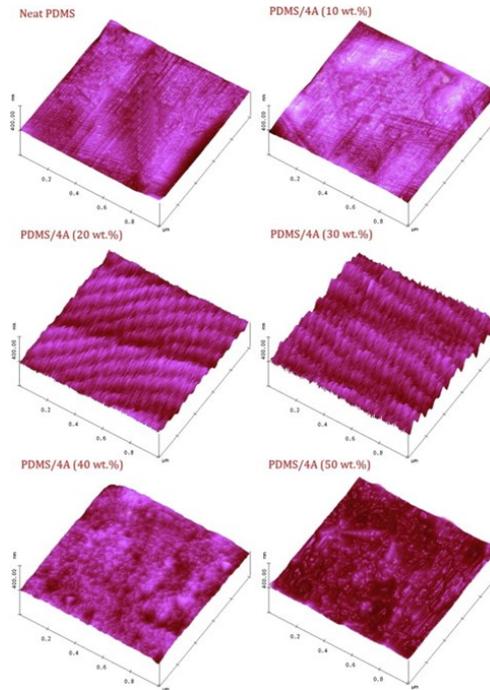


A membrana de matriz mista PDMS/Zeólita (ZSM-5) produzida por HUSSAIN e KÖNIG (2011) indicou que a permeabilidade (Barrer) de CO<sub>2</sub> aumentou de 4109 para 11548 e do N<sub>2</sub> de 338 para 1042, com o aumento de carga de 16% e 66% respectivamente para ambos os gases. Entretanto, a seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> não acompanha o crescimento da permeabilidade, com variação de 12,2 para 11,1 com 16% e 66% de carga, respectivamente. Essa relação de comportamento entre permeabilidade e seletividade foi demonstrado por Robeson ao comparar os dados experimentais de várias membranas poliméricas, ou seja, a seletividade diminui à medida que a permeabilidade aumenta e vice-versa (ROBESON 2008). HUSSAIN; KÖNIG (2011) também propuseram que borrachas de silicone preenchidas com zeólitas poderiam ser usadas até temperatura de ~250 °C e que a massa máxima de zeólita em PDMS foi de 66%.

A distribuição da zeólita na matriz polimérica produzida por Rezakazemi *et al.* (2012) é observável por AFM na Figura 12, e pode-se constatar que a rugosidade superficial aumenta com a introdução de maior quantidade de zeólita na matriz do PDMS, e conseqüentemente a rigidez das membranas também aumenta. Além disso, a dispersão homogênea da zeólita é verificada assim como a ausência de formação de fissuras superficiais e de agregação de zeólitas. A Figura 13 apresenta MEV

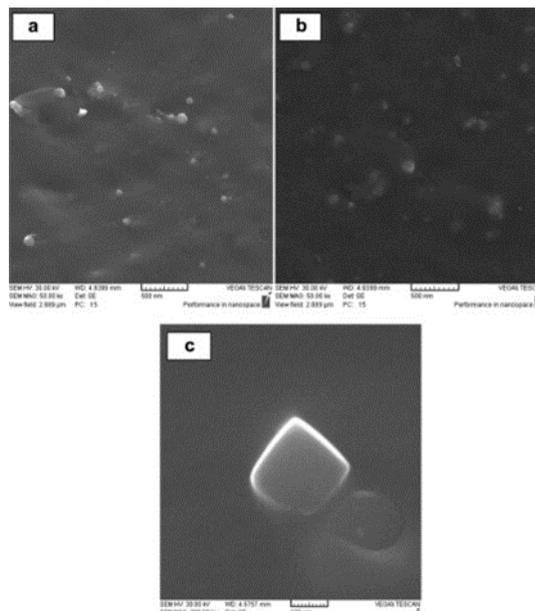
transversal dos MMMs PDMS/zeólita 4A: (a) 10% em peso e (b) 30% em peso; (c) representação de boa adesão interfacial.

Figura 12: Imagens 3D AFM de MMMs PDMS/zeólita 4A.



Fonte: Rezakazemi *et al.* 2012

Figura 13: MEV transversal dos MMMs PDMS/zeólita 4<sup>a</sup>.

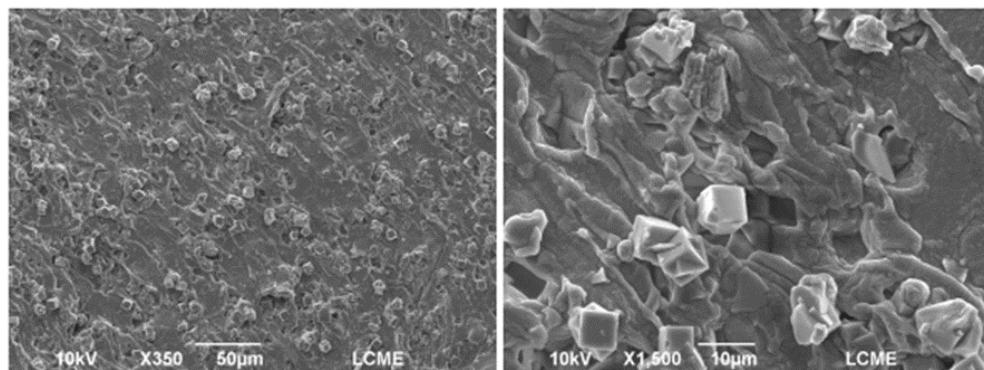


Fonte: REZAKAZEMI *et al.* 2012

O transporte dos gases,  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ - $\text{O}_2$ - $\text{He}$ - $\text{N}_2$ , em membranas híbridas produzidas com Zeólitas NaA (topologia LTA) e NaX (topologia FAU) em PDMS foram investigados em diferentes cargas e temperaturas por Clarizia *et al.* (2004). Na zeólita NaX a matriz polimérica reduziu a permeabilidade de todas as espécies estudadas, devido ao preenchimento dos poros zeolíticos pelas cadeias poliméricas, reduzindo o efeito de peneiramento molecular. Já a zeólita NaA manteve suas propriedades como cristal individual apesar de estar totalmente envolvida pelo polímero, e a afinidade do  $\text{CO}_2$  pelas paredes da zeólita promove sua adsorção nos cristais com permeabilidade constante mediante variação da temperatura. Para zeólitas NaX a temperatura exerce forte influência na taxa de permeação do gás, principalmente em alta concentração de carga.

Souza (2021) produziu compósito adsorvente inovativo de estrutura robusta e densa, com 30% de zeólita Na-LTA sintetizada a partir de metacaulim em matriz polimérica de PDMS. Além dos efeitos contributivos do PDMS de barreira seletora ao ampliar a diferença de adsorção do  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{N}_2$ , o compósito apresentou como consequência aumento significativo de seletividade dinâmica em relação à zeólita, sem perda relevante da capacidade de adsorção do  $\text{CO}_2$ . As imagens transversais de MEV do compósito apresentada pelo pesquisador, Figura 14, revelaram uma distribuição uniforme da fase dispersa na fase contínua, sem evidência de sedimentação dos cristais na matriz polimérica e com presença insignificante de espaços vazios na interface entre zeólita e PDMS. A leve deformação observada, em consequência do processo de corte, foi causada pelo deslocamento dos cristais cúbicos com suas formas mantidas na fase polimérica

Figura 14: Imagens transversais de MEV do compósito NaLTA/PDMS.



Fonte: Souza (2021)

Na Tabela 1 estão os trabalhos discutidos nesta seção que tratam de compostos de matriz mista ou materiais híbridos produzidos pela inserção de material inorgânico em uma matriz polimérica, com aplicação em separação gasosa.

Tabela 1: Relação dos principais trabalhos discutidos na seção 2.5.1.

<b>Materiais híbridos polímero/peneira molecular</b>			
<b>Polímero</b>	<b>Carga</b>	<b>Gás</b>	<b>Referência</b>
PDMS	Silicalito-1, NaX, NaA, grafite	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , He, N <sub>2</sub>	Clarizia <i>et al.</i> (2004)
PES	Zeólitas 3A, 4A, 5A	He, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	Li <i>et al.</i> (2005)
PDMS	Zeólita ZSM-5	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Hussaing; König, (2011)
PDMS	Zeólita 4A	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Rezakazemi <i>et al.</i> (2012)
*TORLON	Zeólitas 13X, 5A	CO <sub>2</sub>	Thakkar <i>et al.</i> (2018)
PDMS/PES	Zeólita SAPO-34	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Haider <i>et al.</i> 2020
PDMS	MOF	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Wang <i>et al.</i> (2021)
PDMS	Zeólita NaA	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Souza (2021)
PDMS	MXenes 2D	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Ahmad <i>et al.</i> (2023)

\*Poli(amida-imida)

Fonte: elaborado pela autora

De maneira geral, os materiais híbridos contendo PDMS demonstraram seletividades superiores para determinados pares de gases, acompanhadas de permeabilidades reduzidas em comparação com os filmes de PDMS puro, devido à contribuição da carga para o transporte. A seleção apropriada de material de enchimento pode ser uma estratégia viável para atender requisitos específicos em aplicações de separação de gases industriais. No que diz respeito às cargas de zeólitas dispersas na matriz de PDMS, observa-se uma influência distinta no transporte de moléculas de gás, dependendo das dimensões dos microporos, das propriedades de adsorção e da interação com a matriz hospedeira.

O efeito da inserção de zeólita NaA em PDMS foi estudado por Adnadjevic, Jovanovic (2000) por meio de análises de grau de intumescimento de equilíbrio (DSe), dureza e estabilidade térmica em compósitos com diferentes concentrações de carga. Esse estudo indicou que em geral as mudanças mais pronunciadas ocorreram em

concentrações de zeólita  $\leq 20\%$ , principalmente DSe e dureza; a exemplo, o aumento da dureza de 50% e de 130% em comparação ao elastômero puro se deu em cargas de 5% e 50% respectivamente. Os resultados obtidos pelos pesquisadores indicam que a zeólita do tipo NaA atua como uma carga ativa no compósito, e foi sugerido que zeólita e PDMS formam interações específicas por meio da ligação  $\pi$  de grupos vinílicos terminais do PDMS com o cátion Na da zeólita. Também estabeleceram que o aumento da concentração de zeólita em um compósito gera mais ligações polímero-zeólita, porém a densidade da interação diminui. Com base nas informações desse estudo o conceito de mistura de dois materiais (polímero e peneira) se abre para possibilidade de obter materiais híbridos mais espessos, utilizando matrizes de polissiloxano derivadas por hidrossililação com zeólita NaA.

### 2.3.1.1 *Compósito NaLTA/PDMS*

O compósito adsorvente inovativo produzido por Souza (2021), composto de zeólita Na-LTA sintetizada a partir de metacaulim em matriz polimérica de PDMS será abordado nesta seção. Em sua pesquisa, as zeólitas do tipo Na-LTA sintetizadas, por meio do método hidrotermal, foram previamente ativadas em mufla por 16 h para uso como carga na produção de compósito. Em seguida, os compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS foram produzidos em béqueres, adicionando 0,370 g de zeólita e 0,405 g do componente A do elastômero (uma mistura de polímeros PDMS líquidos e silicões com terminação vinílica, sílica como carga, catalisador platina, e inibidor). Após cuidadosa homogeneização manual, para evitar a geração de bolhas, foram adicionados 0,405 g do componente B (hidroximetilsiloxano, como agente reticulante) e o compósito foi misturado. Posteriormente, seu conteúdo foi despejado em moldes de PVDC, para obtenção do formato de pellet, que foram então colocados em dessecador a vácuo, permitindo a vulcanização do PDMS por pelo menos 24 horas em temperatura ambiente (Souza, 2021).

Foram produzidos pelo pesquisador 4 variantes de compósitos, a partir de zeólitas sintetizadas com variação na concentração de NaOH. A amostra cZ9 – denominação do compósito produzido com a zeólita NaLTA Z9 (com NaOH na concentração de 75,2%) - apresentou o melhor resultado, 86,4 aos 20 min, 79,0 aos 50 min e 13 aos 350 min de adsorção.

Ensaio de análises comparativas entre a zeólita NaLTA e os compósitos indicaram que os compósitos apresentavam perfis cinéticos de adsorção  $N_2$  consideravelmente mais lenta que os perfis de adsorção  $CO_2$ . A partir dos perfis gerados de seletividade dinâmica ideal ( $q_t, CO_2/q_t, N_2$ ) pelo tempo de adsorção, foram observados decaimentos exponenciais de seletividade logo no início da medição nas zeólitas. Enquanto isso, os compósitos apresentaram perfis estáveis durante os primeiros 50 min de adsorção. Além disso, para o intervalo de tempo de 5 min a 50 min, cZ9 exibiu valores ótimos de seletividade dinâmica entre 100% e 1000%, maiores em comparação com Z9, com perda relativa da capacidade adsorptiva de  $CO_2$  no máximo de 45%. Ambos os materiais demonstraram capacidade de regeneração de praticamente 100%, apesar da dessorção mais lenta no compósito. Portanto a pesquisa de Souza (2021) sugere que o compósito desenvolvido possui capacidade de amplificar a diferença entre o  $CO_2$  e  $N_2$  nas capacidades de adsorção, para cada momento de adsorção, em comparação com a observada para zeólitas. Mediante essas verificações, o atual trabalho de pesquisa busca ampliar os estudos de Souza (2021), a partir dos parâmetros de produção do compósito denominado por ele de cZ9, produzido com 30% de zeólita NaLTA (carga) e 70% de PDMS (matriz).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e o processo de síntese da zeólita NaLTA e os processos de produção dos compósitos com o polímero PMDS e a zeólita sintetizada NaLTA; assim como os procedimentos experimentais empregados e as diferentes caracterizações realizadas.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Materiais precursores para síntese da zeólita NaLTA:

- Caulim - Caulisa Comércio e Beneficiamento de Minérios Ltda.;
- Hidróxido de sódio em micro-pérolas (NaOH, 97,0 % de pureza) - Neon Comercial Ltda.;
- Água deionizada, purificada por processos consecutivos de destilação e de deionização.

##### 3.1.2 Materiais percussores para produção dos compósitos:

- Borracha de silicone Bluesil RTV 3720 dividida em dois componentes para mistura: componente A (mistura de polímeros de PDMS líquido e de silicones com terminação vinílica, sílica como filler, catalisador de platina e inibidor); e componente B (hidroximetilssiloxano, como agente de crosslinking), fornecido por Elkem Silicones Brasil Ltda;
- Álcool Isopropílico P.A - Neon Comercial Ltda.;
- Zeólita NaLTA sintetizada pela pesquisado

## 3.2 MÉTODOS

Nas seções 3.2.1 e 3.2.2 serão abordadas, respectivamente, a síntese da zeólita Na-LTA (NaLTA) e a produção dos compósitos com o polímero PMDS e a zeólita sintetizada Na-LTA (NaLTA/PDMS).

### 3.2.1 Síntese da Zeólita NaLTA

A zeólita NaLTA foi sintetizada por meio do processo hidrotermal, de acordo com o protocolo desenvolvido por Souza (2021). O caulim, usado como material precursor na síntese da pesquisa atual, é o mesmo utilizado por Souza (2021); portanto os parâmetros para sua aplicação são os apresentados nos resultados e discussão de sua pesquisa. Em suma, concentrações dos óxidos de silício e alumínio no caulim estão em conformidade com a composição teórica da caulinita, permitindo a síntese de zeólita Na-LTA sem necessidade de equilibrar a concentração dos óxidos (FREIRE *et al.* 2020 e MURRAY, 2006). Além disso, o teor de óxido de ferro presente no caulim não representa riscos à eficiência da síntese, conforme confirmado por estudos anteriores (MURAT *et al.* 1992), com base na análise de FRX realizada em sua pesquisa e relações de síntese conhecidas, os valores de óxidos de silício e alumínio são adequados para a obtenção da zeólita desejada.

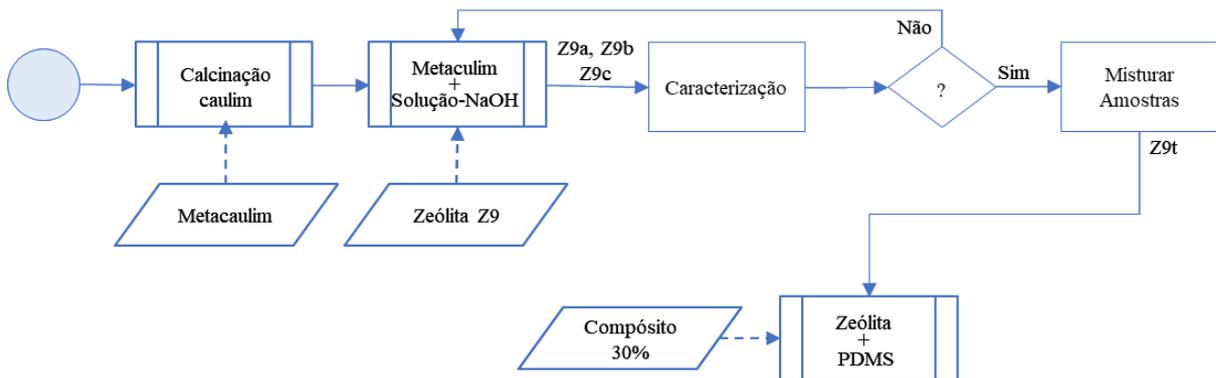
Com relação à análise de degradação térmica do caulim, realizada por meio de balança termogravimétrica, Souza (2021) descreve que: a perda teórica de massa do caulim no tratamento térmico, para um caso hipotético de 100 % de pureza, deve ser em torno de 13,76 % (SHVARZMAN *et al.*, 2003). No ensaio elaborado, a temperatura de 800 °C demonstrou uma degradação em massa de aproximadamente 13,07 %, enquanto a 900 °C, a massa perdida havia sido de 13,11 %. Dessa forma, foi possível certificar-se de que a temperatura de calcinação de 800 °C, durante um período de 2 h, foi adequada para obtenção do metacaulim, visto a variação insignificante de perda de massa entre as temperaturas.

Entre os procedimentos de síntese realizados por Souza (2021), foi escolhido o da amostra Z9 para ser reproduzido nesta pesquisa, elencada após etapas de progressão dos experimentos como a de melhores resultados, quanto a maior obtenção de zeólita NaLTA e aos cristais bem formados, assim como a de maior quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> (mmol/g).

### 3.2.1.1 Procedimento de síntese

Os principais procedimentos realizados na pesquisa referentes a zeólita NaLTA estão representados no fluxograma de processo da Figura 15.

Figura 15: Fluxograma de processo dos procedimentos referentes a zeólita.



Fonte: elaborado pela autora

- i. calcinar caulim a 800 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em forno mufla (Fornitec, modelo F2-DM);
- ii. preparar solução de hidróxido de sódio (1,5 g) em água deionizada (28g);
- iii. misturar metacaulim (i.3g) com solução de hidróxido de sódio (ii.30mL), agitar por 10 mim em agitador magnético;
- iv. envelhecimento em temperatura ambiente (23 °C ± 2 °C) por 24h em recipiente teflon e em agitação por agitador magnético;
- v. síntese hidrotermal com introdução do recipiente de teflon na autoclave de aço inoxidável, e aquecendo em estufa de secagem, na temperatura de 150 °C ± 1 °C, por 6 h;
- vi. interromper processo cristalização por esfriamento da autoclave em água fria corrente;
- vii. lavar amostra com água deionizada por filtragem a vácuo, com papel filtro de maioria de poros de 8 µm, até pH da água residual ficar próximo de 9;
- viii. secar amostra a 100 °C por 48h em estufa.

Nesta pesquisa a síntese da zeólita foi em triplicata, e as três amostras sintetizadas com os mesmos parâmetros de síntese foram nomeadas de Za, Zb e Zc. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de síntese das amostras Za, Zb e Zc, que após análise de DRX, para verificação da qualidade das amostras sintetizadas, foram misturadas constituindo amostra única nomeada de Zt. A amostra de zeólita Zt será utilizada na produção dos compósitos NaLTA/PDMS.

Tabela 2: Parâmetros de síntese da zeólita NaLTA (Zt):

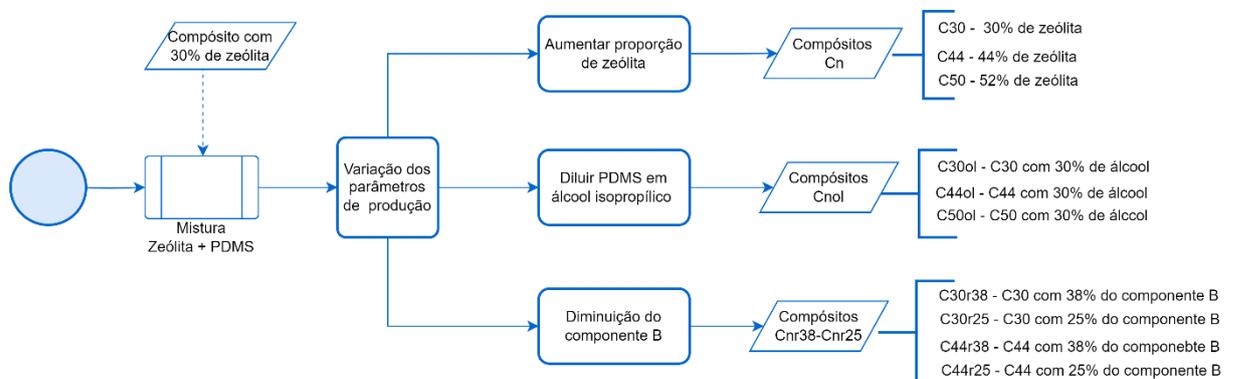
Amostra	Envelhecimento	Cristalização		Conc. Solução	Razão molar
	<i>tempo (h)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>tempo (h)</i>	<i>NaOH(mol/L)</i>	<i>H<sub>2</sub>O/NaO<sub>2</sub></i>
Zt	24	150	6	1,37	80,7

Fonte: elaborado pela autora

### 3.2.2 Produção dos compósitos NaLTA/PDMS

A produção dos compósitos NaLTA/PDMS teve como base o procedimento estabelecido por Souza (2021), denominado nesta pesquisa como processo de partida, apresentados na seção 3.2.2.1. Além de replicar o material produzido pelo pesquisador, também se buscou produzir compósitos com variações dos parâmetros de processo de produção. As variações dos parâmetros realizadas no processo de produção dos compósitos e os materiais provenientes do processo, estão representados na Figura 15 e serão relatados nas próximas seção, 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

Figura 16: Variações e materiais produzidos.



Fonte: elaborado pela autora

Para a produção dos compósitos desta pesquisa usou-se como material precursor a mesma borracha de silicone (PDMS) usada por Souza (2021), portanto os parâmetros para sua aplicação são os apresentados nos resultados e discussão de sua pesquisa. Com relação à análise de degradação térmica do PDMS, por ele realizada por meio de balança termogravimétrica, foi relatado que: pelo gráfico da termogravimetria do PDMS, observou-se estabilidade da amostra até um valor próximo a 250 °C, apresentando uma massa de 99,87 % do valor inicial. A partir de então, os dados exibiram o início de uma redução acentuada na massa da amostra.

### 3.2.2.1 *Processo de partida:*

Mistura em béquer, 30% de zeólita em relação à massa do PDMS (50% de A e 50% de B), mais o componente A do elastômero; homogeneizando-os cuidadosamente para evitar formação de bolhas; adicionando, a seguir, o componente B (agente reticulante) misturando-o ao conjunto. Finalmente, o conteúdo foi transferido para moldes de PVDC (policloreto de vinilideno) - com dimensões de 3,0 cm x 0,2 cm x 0,2 cm - e então colocado no dessecador à vácuo, em temperatura ambiente (23 °C ± 2 °C) por pelo menos 24 h, para permitir a vulcanização do polímero. O material coeso e em formato de pellet foi nomeado de C30.

### 3.2.2.2 *Estudos de parâmetros na composição dos compósitos:*

As variações na composição dos compósitos seguiram por três possibilidades: i. aumento na proporção de carga no compósito; ii. mistura de zeólita em PDMS diluído por álcool isopropílico e iii. produção de matriz do compósito (PDMS) com diminuição do componente B (agente de crosslinking). Em uma primeira etapa, em função da quantidade reduzida de NaLTA sintetizada – Zt –, foram realizados testes experimentais prévios de produção utilizando metacaulim como carga (no lugar da zeólita), por ser este um material amorfo. Os testes contribuíram para a escolha das proporções dos materiais precursores aplicados nos processos de produção i e ii. Os materiais produzidos nesta etapa experimental foram analisados por meio de percepção visual e tátil.

i. Aumento na proporção de carga - zeólita NaLTA:

Na etapa prévia, foram realizados ensaios experimentais de teste tendo como carga o metacaulim. Conforme apresentado na Tabela 3, o teste teve como partida 30% de carga em relação à massa total do compósito (PDMS + metacaulim) e com a carga adicionada de forma progressiva até alcançar proporção limite. A escolha pelo metacaulim nesta fase teve como objetivo de representar a zeólita quanto a avaliação do comportamento de misturas na formação dos pellets, evitando-se o desperdício de zeólita nesta fase preliminar.

Tabela 3: resumo dos ensaios de testes:

Ensaio	Teste	Metacaulim		PDMS	Observações
		% <sup>1</sup>	m(g)	m(g)	
Metacaulim + PDMS	T1	30	0,757	1,511	Condição de mistura favorável, textura firme e maleável
	T2	44	1,164	1,509	Textura pouco maleável, indica condição para formação de compósito
	T3	53	1,711	1,500	Formou mistura coesa, imaleável e com limitação para compósito
	T4	57	1,995	1,515	Mistura com formação fragmentada, em formato de aglomerados esferoidais

(1) % em relação a massa total do compósito (PDMS + Metacaulim)

Fonte: elaborado pela autora

Na produção dos compósitos NaLTA/PDMS, primeiramente se produziu seguindo o processo de partida, com 30% de carga. A partir das observações dos testes preliminares com metacaulim foi produzido compósito coeso e em formato de pellet com 44% de carga. Na continuação, buscou-se a proporção limite entre carga e matriz, e o resultado foi um material incoeso em forma de granulados, com carga de 52%, que ultrapassou o limite de zeólita suportado pela matriz polimérica. Os materiais foram denominados de C44 e C50 para os produzidos com 44% e 52% de carga respectivamente, e os parâmetros de produção são apresentados na Tabela 6.

Após processo de produção dos compósitos corroboramos com Souza (2012), no relato sobre perceber certa dificuldade no processo de mistura para homogeneização dos componentes na produção do compósito. Esta situação se dá visto o pequeno volume ocupado pela massa de PDMS frente ao volume ocupado pela massa de zeólita, resultado da diferença significativa entre suas densidades.

ii. Diluição do PDMS em álcool isopropílico:

Solubilizar o componente silicone teve como propósito melhorar o processo de mistura dos materiais percussores na produção dos compósitos. O objetivo foi obter diminuição de viscosidade por meio da solução de PDMS para produzir compósitos com aumento de carga e ter como resultado um material coeso em formato de pellet. Para isso, buscou-se verificar parâmetros de solubilidade para solventes e para silicones, uma vez que duas substâncias serão solúveis entre si se os seus parâmetros de solubilidade forem semelhantes. A tabela 4 indica os parâmetros de solubilidade de Hildebrand [ $\delta(\text{MPa})^{1/2}$ ] para silicone e para alguns tipos de solventes.

Tabela 4: Parâmetros de solubilidade em *Hildebrand*  $\delta(\text{MPa})^{1/2}$ .

Solubilidade $\delta(\text{MPa})^{1/2}$	Solventes				
	Silicone	n-Hexano	n-Heptano	Álcool Isopropílico	Tolueno
	14,4 - 22,5	14,9	15,3	18,0	18,3

Adaptado de: CTB (2023)

Na fabricação de compósito PMDS-zeólita NaA, Adnadjevc e Jovanovic (2000) usaram tolueno como solvente para atingir quantidades altas de carga (50%). No processo de fabricação de membranas para separação gasosa, solução de PDMS é obtida por meio dos solventes n-heptano (DONG *et al.*, 2020) e n-hexano (ETXEBERRIA-BENAVIDES *et al.*, 2020, KIM *et al.*, 2020 e CAO *et al.*, 2021). Nesta pesquisa optou-se por investigar o uso de álcool isopropílico, por ser um solvente de reação "verde" com boa volatilidade em temperatura ambiente (YILGOR *et al.* 2003 e YILGOR *et al.* 2006).

Para isso foram realizados ensaios experimentais produzindo PDMS puro em solução com diferentes proporções de solvente. Seguido de experimento de reprodução do processo realizados nos testes T2 (44% de carga) e T3 (53% de carga), porém de mistura com o PDMS em solução. O teste T4 (57% de carga) não foi reproduzido por entender-se que a condição apresentada pelo material seria desfavorável para produção de compósito, mesmo com mistura de PDMS em solução. O resumo dos ensaios experimentais se encontra na Tabela 5:

Tabela 5: ensaios experimentais.

Ensaio	Teste	Metacaulim		PDMS	Álcool		Observações
		% <sup>1</sup>	m(g)	m(g)	% <sup>2</sup>	m(g)	
PDMS (branco)	T5	-	-	2,043	-	-	Peça com boa formação, coloração azulada e boa flexibilidade
PDMS + Álcool	T6	-	-	2,009	30	0,601	Peça com boa formação, coloração levemente mais clara e flexibilidade boa
	T7	-	-	2,018	50	1,001	Peça com boa formação de coloração esbranquiçada e com alteração na flexibilidade
Metacaulim + PDMS + Álcool	T8	44	0,780	1,125	30	0,337	Mistura de consistência coesa e leve. Peça de textura homogênea com média flexibilidade
	T9	53	1,067	0,940	30	0,282	Mistura de consistência coesa e densa, porém maleável. Peça de textura homogênea com baixa flexibilidade.

(1) % em relação a massa total do compósito (PDMS + Metacaulim)

(2) % em relação a massa total do PDMS (comp. A + comp. B)

Fonte: elaborado pela autora

Após os ensaios experimentais de teste, foram reproduzidos os compósitos C30, C44 e C50 da seguinte forma: diluir o componente A em álcool isopropílico na quantidade 30% de álcool em relação a massa do PDMS; acrescentar o componente B e misturar levemente, em seguida acrescentar a zeólita e ir misturando na medida em que vai sendo inserida na solução. Os compósitos produzidos foram nomeados de C30ol, C44ol e C50ol, e os parâmetros de produção são apresentados na Tabela 6.

### iii. Diminuição na proporção do componente B:

As cadeias cruzadas interferem na estrutura de materiais à base de PDMS - efeito crosslinking - por modificar a densidade das cadeias poliméricas (MAZUREK; VUDAYAGIRI e SKOV, 2019 e RAMLI *et al.* 2011). Esse mecanismo pode ser estudado para avaliar parâmetros como estabilidade mecânica e térmica, como também ser ampliado para separação gasosa (PRADO *et al.* 2008).

Nesta perspectiva, o componente B (agente reticulante) foi utilizado em menor proporção em relação ao componente A, a fim de avaliar a interferência da reticulação

na estrutura do compósito e do comportamento nos ensaios de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Para isso, as amostras C30 e C44 foram reproduzidas em duas variações: uma com 38% e outra com 25% do componente B. Os compósitos produzidos foram nomeados de C30r40, C30r25, C44r40 e C44r25, e os parâmetros de produção são apresentados na Tabela 6. O compósito C50 não foi reproduzido nesta etapa, em função de sua composição ter ultrapassado o limite na mistura da relação carga e matriz, impossibilitando a produção de um material coeso e em formato de pellet.

Por fim foram produzidos dez compósitos NaLTA/PDMS, a fim de realizar análises de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. A Tabela 6 apresenta os compósitos e os parâmetros de produção.

Tabela 6: Parâmetros de produção dos compósitos NaLTA/PDM

Amostras	NaLTA		Comp. A		Comp. B		Total do PDMS	Álcool	
	% <sup>(1)</sup>	m(g)	% <sup>(2)</sup>	m(g)	% <sup>(2)</sup>	m(g)	m(g)	% <sup>(2)</sup>	m(g)
C30	30	0,303	50	0,354	50	0,353	0,707	-	-
C44	44	0,551	50	0,350	50	0,351	0,701	-	-
C50	52	0,585	50	0,272	50	0,270	0,542	-	-
C30ol	30	0,304	50	0,351	50	0,354	0,705	30	0,224
C44ol	44	0,552	50	0,349	50	0,351	0,700	30	0,216
C50ol	52	0,586	50	0,270	50	0,271	0,541	30	0,166
C30r40	30	0,303	62	0,433	38	0,268	0,701	-	-
C30r25	30	0,303	75	0,522	25	0,173	0,695	-	-
C44r40	44	0,551	62	0,441	38	0,241	0,682	-	-
C44r25	44	0,550	75	0,522	25	0,177	0,699	-	-

(1) % em relação a massa total do compósito (PDMS + Zeólita)

(2) % em relação a massa total do PDMS (comp.A + comp.B)

Fonte: elaborado pela autora

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS

Nessa seção, estão apresentadas as técnicas e metodologia empregados para a caracterização dos materiais.

### 3.3.1 Análise de fases cristalinas

Para o metacaulim e as zeólitas NaLTA sintetizadas (Za, Zb, Zc e Zt), as análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-UFSC). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X (DRX), marca Rigaku, modelo MiniFlex600. Os parâmetros para análise foram de 2° a 50° como intervalo de medida ( $2\theta$ ), step size de 0,02° e velocidade de varredura de 2° /min. Foi utilizada uma quantidade conhecida de fluorita (fluoreto de cálcio, CaF<sub>2</sub>) como padrão interno nas amostras de zeólitas sintetizadas. A quantidade empregada foi de 10 % em massa total da amostra analisada.

Especificamente para a zeólita sintetizada Zt, nas condições de antes e depois do processo de adsorção do CO<sub>2</sub>, foram realizadas análises no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFPRN). A análise de difração de raios X foi realizada em um equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye, com uma faixa 2-theta entre 3° e 50°, uma fenda divergente de 0,6 mm uma fenda central de 1 mm com passo igual a 0,02° e um tempo de aquisição de 0,1 s.

### 3.3.2 Análise de área específica

As análises texturais foram realizadas em um equipamento ASAP 2020Plus da Micromeritics, no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFPRN). Para a amostra, pesada em aproximadamente 0,1 g de zeólita NaLTA – Zt –, foi realizado pré-tratamento de 200 °C por 10 horas para garantir a liberação de qualquer gás presente em sua estrutura, com um backfill de N<sub>2</sub>. Após o pré-tratamento, o material é levado para a porta de análise, onde fica sob vácuo durante 2 horas a 200 °C, para que seja retirado o N<sub>2</sub> presente no backfill do pré-tratamento. Após esse tempo, espera-se o material resfriar e inicia-se a análise de argônio (Ar) a temperatura de nitrogênio líquido, 77 K.

### 3.3.3 Análise morfológica

As imagens dos materiais obtidas em microscópio eletrônico de varredura foram realizadas por dois equipamentos:

i. Para o metacaulim, para as zeólitas NaLTA sintetizadas (Za, Zb e Zc) e para os compósitos produzidos (C30, C44, C50, C30ol, C44ol, C50ol, C30r40, C30r25, C44r40 e C44r25) os procedimentos foram executados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC). O equipamento empregado foi de microscopia eletrônica de varredura convencional com filamento de tungstênio (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6390LV. Souza (2021) relatou que o processo de corte para obtenção das lâminas de compósitos acarretou em deformação da seção transversal do silicone, deslocando os cristais cúbicos pelo meio polimérico.

Para solucionar o risco de cisalhamento, nesta pesquisa, os compósitos foram fracionados por criofatura. Primeiramente, imergiu-se uma parte do compósito em nitrogênio líquido até percepção visual de equilíbrio térmico, retirando-o em seguida do recipiente e mediante aplicação de força mecânica manual, por meio de pinça, realizou-se a fratura. As amostras, então, foram fixadas na porta amostra com fita de carbono para, finalmente, serem cobertas com ouro.

Os resultados desta análise possibilitaram avaliação da morfologia dos materiais, identificação da formação de zeólitas nas amostras, verificação da disposição em camadas do argilomineral caulinita no material precursor, e constatar a organização das zeólitas no interior do compósito de PDMS. Adicionalmente, por meio das imagens microscópicas, foi realizada medição do tamanho médio dos cristais de zeólita Na-LTA formados, com objetivo de realizar comparações entre as diferentes amostras.

ii. Para a zeólita sintetizada Zt nas condições de antes e depois do processo de sorção do CO<sub>2</sub> e para os compósitos C30 e C40 após sorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas análises no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFPRN). O procedimento de criofatura foi realizado na preparação das amostras dos compósitos, conforme descrito no parágrafo acima.

As imagens dos materiais foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector secundário in-Beam SE com energia de 10 KeV. As amostras foram cobertas por um filme de ouro utilizando um vaporizador Denton Cacuim, utilizando voltagem de 30 V por 60 segundos. As

amostras foram dispersas em fitas de carbono para análise em alto vácuo ao microscópio eletrônico de varredura (MEV)

#### **3.3.4 Análise elementar**

A análise elementar dos materiais foi obtida por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e foram realizadas em junção com as análises de MEV. Os equipamentos possuem sistema de espectrometria de raios X acoplado, portanto, foram realizadas análises em dois equipamentos, os mesmos citados na análise morfológica:

i. Para o metacaulim e as zeólitas sintetizadas (Za, Zb e Zc) a análise elementar foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC).

ii. Para os compósitos C30 e C44 a análise elementar foi realizada no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFPRN).

#### **3.3.5 Análises de ligações químicas**

Esta técnica foi executada pela Central Analítica Instituto de Química – UFRN, nas amostras de PDMS branco, PDMS após sorção de CO<sub>2</sub>, PDMS após sorção de N<sub>2</sub>, C44 branco, C44 após sorção de CO<sub>2</sub>, C44 após sorção de N<sub>2</sub> e C44 após o ciclo de sorção. O procedimento de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR/FIR Spectrometer) de marca PerkinElmer, modelo Frontier, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (Quest ATR/Specac), com cristal de diamante, empregando um laser de gás hélio-neon (HeNe) (detector MIR TGS). As medições efetuadas no modo MIR, com o acessório coberto por uma pequena quantidade de amostra, à temperatura ambiente. Os espectros são obtidos na faixa de varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> no modo de 16 varreduras, com resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>. Através da capacidade de transmissão de radiação infravermelho dos átomos presentes nas amostras, e da variação das frequências vibracionais e rotacionais desses átomos, foi possível verificar a presença de certas ligações químicas presentes.

### 3.3.6 Isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

As amostras apresentadas na Tabela 6 foram submetidas a ensaios de adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, assim como a zeólita NaLTA sintetizada – Zt – e o PDMS puro. Após obtenção e análise dos dados das amostras foi elencada a amostra C44 (44% de zeólita) como a de melhor desempenho, que foi utilizada como corpo de prova em análise de ciclo de sorção (sorções subsequentes em uma única amostra), com alternância entre os gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

As isotermas de adsorção e dessorção foram realizadas no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFPRN). Os dados de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> por meio de isotermas foram obtidas em temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e com variação de pressão entre 5 mmHg e 7500 mmHg. O equipamento utilizado foi ASAP 2050 da Micromeritics, onde em 0,120 g das amostras é realizado um pré-tratamento de aquecimento a 1 °C/min até 60 °C enquanto ocorria a formação de um vácuo a 10 mmHg/s de 760 mmHg até 10 mmHg. Após atingir a temperatura e a pressão desejada, é feita uma redução de pressão para 50 µmHg que permanece por 10 minutos. Logo após os 10 minutos, ocorre um aquecimento de 10 °C/min até 200 °C permanecendo nessa temperatura por 600 minutos. Após esse tratamento, a porta amostra é transferida para a porta de análise, o qual ainda passa por um alto vácuo de 5 µmHg por 60 minutos antes de iniciar a análise. O processo de análise nessas condições ocorreu por variação de pressão à temperatura constante, onde são observadas 56 pressões de equilíbrio entre 5 mmHg e 7500 mmHg. A partir da diminuição da pressão de equilíbrio é possível calcular a quantidade de gás que foi adsorvida.

O ciclo de adsorção também foi realizado no ASAP 2050, aplicando a mesma metodologia descrita acima na primeira isoterma. A partir da segunda isoterma de adsorção não foi realizado o processo de pré-tratamento na amostra, somente um alto vácuo de 5 µmHg por 60 minutos antes de se iniciar novamente a próxima etapa de adsorção.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

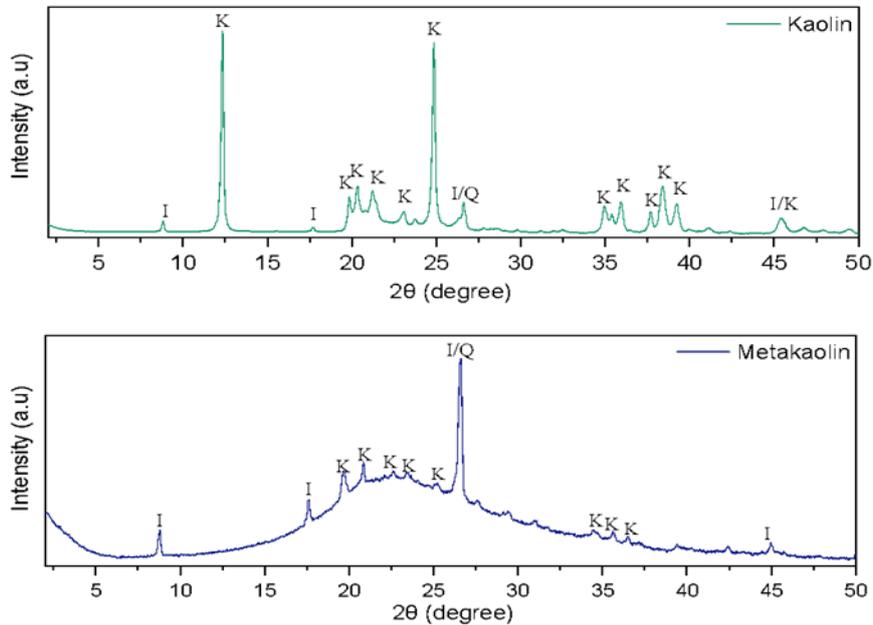
No segmento dedicado aos resultados e discussões, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização das diversas amostras. Em sequência, os resultados de adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> da zeólita NaLTA – Zt –, seguido dos compósitos produzidos.

### 4.1 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E CRISTALINIDADE

#### 4.1.1 Caulim e metacaulim

Os padrões de DRX do caulim e metacaulim são mostrados na Figura 16. Nos padrões do caulim foram identificadas três fases, sendo caulinita (ICSD: 087771) caracterizada por grandes picos entre  $\sim 12$  ( $2\theta$ ) e  $\sim 25^\circ$  ( $2\theta$ ), quartzo (ICSD: 083849) e illita (ICSD: 090144). Os padrões de DRX do metacaulim apresentam a estrutura halo difusa entre  $15$  e  $36^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondente à formação de metacaulim amorfo, que foi sugerido como sendo composto de sílica livre contendo fases de alumina ou alumina rica em sílica (CHAKRABORT *et al.*, 2003). A diminuição significativa de picos de caulinita indica que o caulim foi transformado em metacaulim (PASABEYOGLU *et al.* 2023). A illita e o quartzo, considerados impurezas, permanecem no material, como esperado, devido à sua estabilidade térmica na faixa de  $800^\circ\text{C}$ , temperatura utilizada no processo de calcinação (SOUZA, 2021).

Figura 17: Padrão de DRX do caulim e metacaulim e identificação dos picos, onde K é relativo a caulinita (ICSD: 087771), Q ao quartzo (ICSD: 083849) e I à illita (ICSD: 090144).

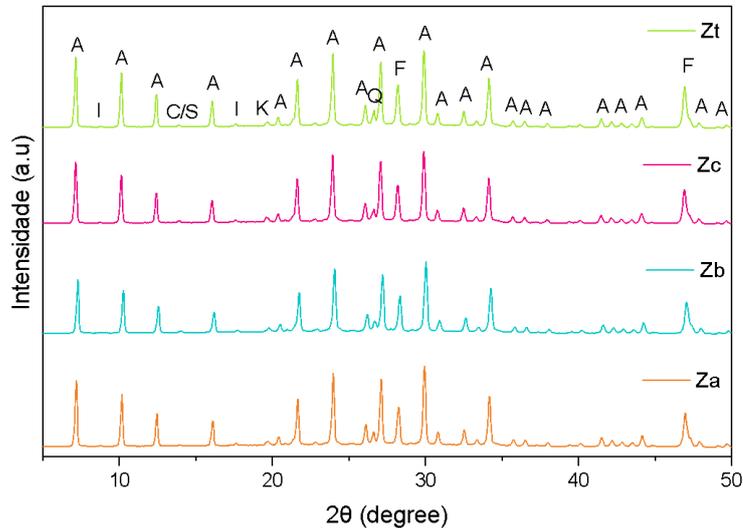


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.1.2 Zeólitas NaLTA sintetizada

A síntese da zeólita NaLTA foi realizada em triplicata, a fim de confirmar a reprodutibilidade da metodologia proposta por Souza (2021), portanto foram sintetizadas três amostras denominadas de Za, Zb e Zc. As três amostras foram misturadas após verificação de qualidade por análise de DRX, e a amostra única proveniente da mistura foi nomeada de Zt. Os padrões de difração das amostras sintetizadas (Za, Zb e Zc) são mostrados na Figura 17, juntamente com o padrão da amostra única (Zt). A amostra da zeólita Zt foi utilizada para os testes sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e na produção dos compósitos NaLTA/PDMS. Através da Figura 17, pode-se observar que todas as amostras analisadas apresentaram o mesmo padrão, observa-se apenas mínima variação na intensidade, confirmando a reprodutibilidade do método.

Figura 18: Comparação entre os padrões de difração das amostras de zeólita Za, Zb, Zc e Zt. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369) e K = caulinita (ICSD: 087771).



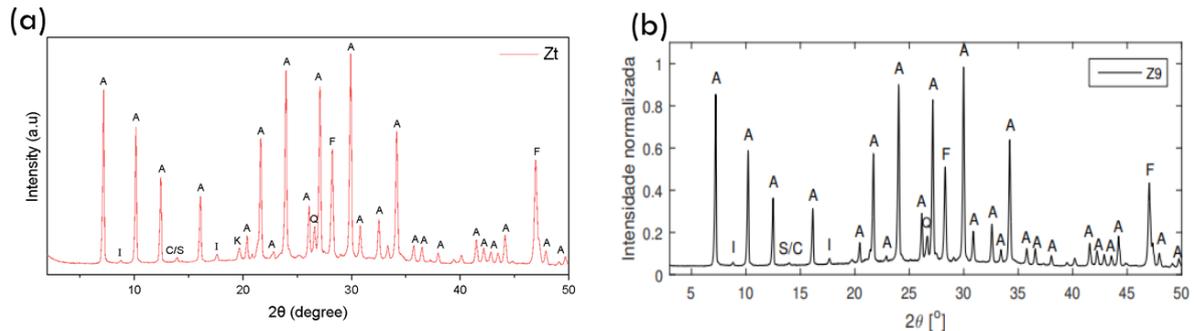
Fonte: elaborado pela autora

O difratograma de raio X com as fases cristalinas da amostra Zt é apresentado na Figura 18, para avaliação detalhada do padrão de difração da zeólita NaLTA sintetizada e a identificação das respectivas fases cristalinas. Seis fases foram identificadas, sendo Na-LTA zeólita (ICSD: 024901), quartzo (ICSD: 083849), ilita (ICSD: 090144), sodalita (ICSD: 015336), cancrinita (ICSD: 039920) e fluorita (ICSD: 060369).

No ensaio realizado, foi possível observar a formação significativa de picos de zeólita NaLTA (ICSD: 024901) bem cristalizados e com alta intensidade. Pequenas proporções das fases sodalita (ICSD: 015336) e cancrinita (ICSD: 039920) foram observadas – a ocorrência dessas fases em proporções reduzidas era esperada – considerando que a zeólita NaLTA é uma fase metaestável no processo de obtenção de sodalita e cancrinita (REYES; WILLIAMS; ALARCÓN, 2013). Os picos de ilita (ICSD: 090144) e quartzo (ICSD: 083849) fazem parte das impurezas presentes no caulim, mesmo após o tratamento térmico. Os picos de fluorita, que também foram identificados, fazem parte do padrão interno utilizado para a análise quantitativa das fases presentes nas amostras. Esses resultados corroboram com os obtidos por Souza (2021). Com o propósito de comparar e validar a amostra sintetizada, a Figura

18 apresenta a curva cristalográfica de: Zt, zeólita sintetizada nesta pesquisa, da zeólita Z9 sintetizada por Souza (2021) e

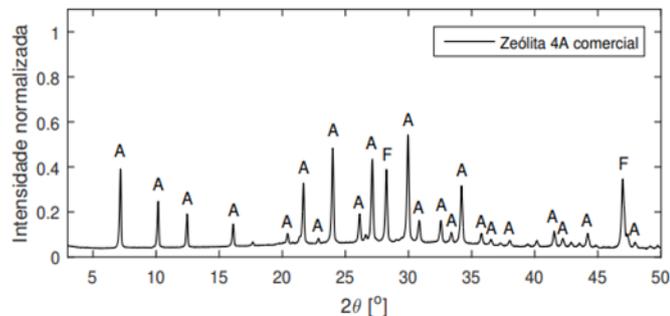
Figura 19: Padrão DRX (a) amostra sintetizada Zt, (b) Z9 - Souza (2021); com identificação dos picos: A é relativo à zeólita Na-LTA, K à caulinita, Q ao quartzo, F à fluorita e I à ilita.



Fonte: elaborado pela autora

Também, a fim de comparar e validar as amostras sintetizadas, a curva cristalográfica da zeólita 4A comercial foi exibida na Figura 19. As intensidades dos picos referentes à formação de Zeólita 4A são menores comparados com a sintetizada nesse trabalho e com impurezas pouco significativas, sendo possível identificar apenas os picos de fluorita do padrão interno.

Figura 20: Análise cristalográfica da zeólita 4A comercial. Intensidade normalizada com o maior valor dentre as amostras sintetizadas. Onde: A = zeólita NaLTA (ICSD: 024901); F = fluorita (ICSD: 060369).

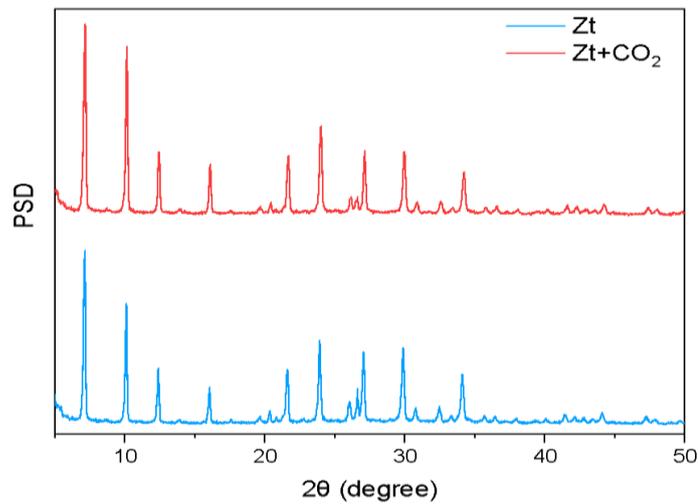


Fonte: Souza (2021)

A Figura 20 apresenta uma comparação do padrão DRX entre a zeólita Zt antes e após a mesma amostra ser submetida a um processo de adsorção e

dessorção de CO<sub>2</sub>. Através das curvas cristalográficas das amostras é possível perceber que não há alteração significativa nos padrões, descartando a presença de carbonato e confirmando o mecanismo de fisissorção no processo de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Figura 21: DRX de amostra da zeólita Zt antes e após sorção de CO<sub>2</sub> (Zt+CO<sub>2</sub>).



Fonte: elaborado pela autora

## 4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR

A análise elementar foi realizada através da espectroscopia de dispersão de energia, e os resultados foram obtidos em fração atômica percentual dos elementos químicos identificados nos cristais cúbicos de zeólita Na-LTA. A partir dos resultados, foram calculadas as frações de número de átomos relativa à fórmula química da célula unitária da zeólita Na-LTA - uma estrutura de 84 átomos totais (Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]). Na Tabela 7 estão os resultados da amostragem dessa pesquisa e os obtidos por Souza (2021).

Tabela 7: Quantificação das fases em frações mássicas porcentuais.

Amostra	Relação à composição química da zeólita 4A $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)]_{12}$			
	Si (12)	Al (12)	Na (12)	O (48)
Zt	15,1	11,6	12,9	44,4
Z9 (Souza, 2021)	10,9	10,4	10,7	52,0

Fonte: elaborado pela autora

A relação na composição da zeólita A de Si/Al deve ser igual a 1, conforme especificado na formulação de zeólita NaLTA estabelecida pela Comissão de Sínteses da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2020). Com base nos resultados da análise de EDS, que são apresentados na Tabela 7, a relação Si/Al da zeólita NaLTA sintetizada – Zt – está levemente acima de 1. Nesse caso, pode-se levar em conta a temperatura de síntese, que conforme Vegere *et al* (2020) a síntese de zeólita A em temperatura de 80 °C teve relação Al/Si igual a 1 em todos os métodos estudados, portanto temperaturas mais altas promove aumento no valor da relação Si/Al.

### 4.3 ESTRUTURA QUÍMICA

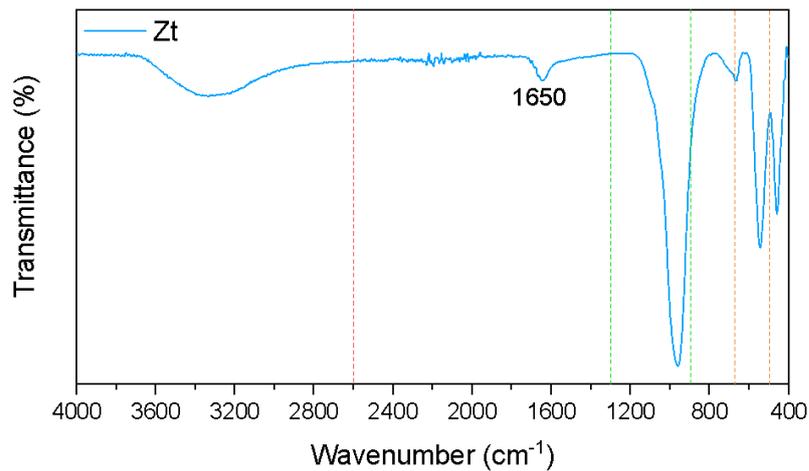
Os espectros de FTIR foram obtidos antes e após os ensaios de sorção, para a amostra C44 e PDMS, para verificar se houve quimissorção por meio da presença de grupos funcionais referentes ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub>, e para amostra C44 do ciclo. Para comparação estrutural, o espectro zeolite Zt também foi obtido.

#### 4.3.1 Espectro de FTIR da zeólita NaLTA sintetizada – Zt.

O gráfico da Figura 21 mostra o espectro de FTIR, indicando que o resultado é semelhante ao observado por outros autores (SOUZA, 2021; KLJAJEVIC *et al.*, 2017; KRÓL *et al.*, 2016). As bandas entre a região de 4000 a 2600 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a Si-OH, OH e Si-OH-Al, caracterizadas por vibração de estiramento. O pico em ~1650 é atribuído à vibração de flexão do grupo OH (SOUZA, 2021; KLJAJEVIC *et al.*, 2017; KRÓL *et al.*, 2016). As bandas entre 1300 e 900 cm<sup>-1</sup> são características de materiais aluminossilicatos, que correspondem à vibração de alongamento assimétrico de estruturas do tipo Si-O-T, onde T é Si ou Al (KLJAJEVIC *et al.*, 2017). Os picos em ~650 e ~550 cm<sup>-1</sup> são característicos de vibrações simétricas do grupo Si-O-Si, o que

corroborar que as bandas 730 e 554  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às bandas vibracionais de materiais zeolíticos (JIMÉNEZ *et al.*, 2019). E, finalmente, a faixa de 500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração interna de deformação angular das conexões T-O (SOUZA, 2021).

Figura 22: Espectro de FTIR da zeólita Zt.

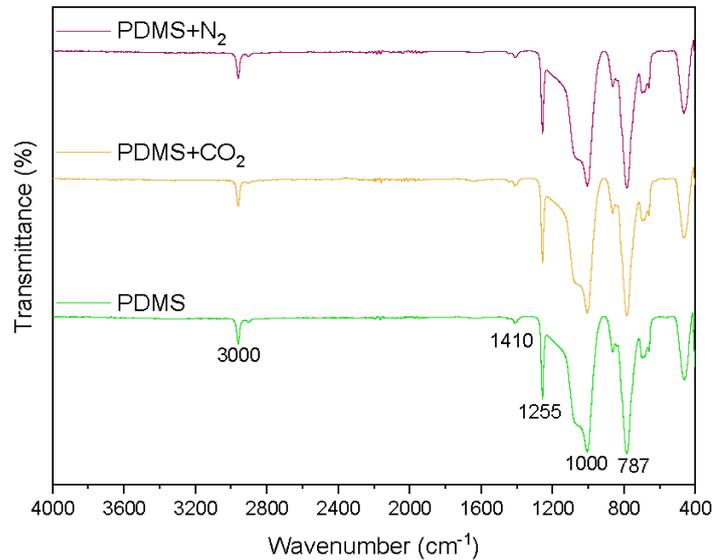


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.3.2 Espectro de FTIR do PDMS

Os espectros da amostra de PDMS são apresentados na Figura 22, antes e depois de ser submetida à adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ . Os três conjuntos de gráficos se encontram com mesma faixa de valor de transmitância, para que a comparação visual fosse possível. O PDMS exibe um pico de vinil característico em 1.410  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionado com a tesoura  $=\text{CH}_2$ . O pico em  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao alongamento assimétrico de  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$ , e em  $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à deformação de  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$ . As bandas entre  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  são características do alongamento  $\text{Si-O-Si}$ , e o pico em  $\sim 787 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao balanço  $-\text{CH}_3$  e alongamento  $\text{Si-C}$  em  $\text{Si-CH}_3$  (JOHNSON *et al.*, 2013). Por meio comparativo das bandas dos espectros das amostras na Figura 22, é possível perceber que não há alteração significativa nos padrões; nessa perspectiva pode-se concluir que não há presença de carbonato e nitrilas, sem, conseqüentemente, quimissorção visível entre os gases e a borracha de silicone.

Figura 23: Espectros de FTIR do PDMS antes e após ensaio de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

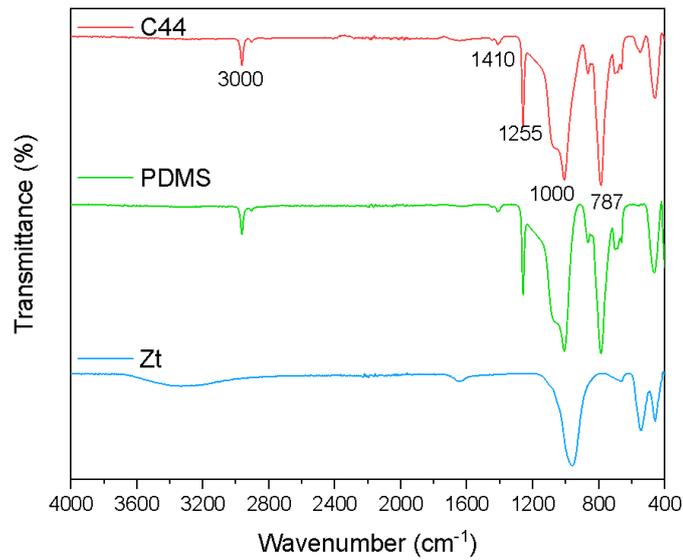


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.3.3 Espectro de FTIR do compósito C44

Na Figura 23 pode-se comparar os espectros entre o compósito C44 e seus materiais percursoros, a zeólita NaLTA sintetizada – Zt – e o polímero PDMS. Os resultados sugerem que as zeólitas foram inseridas com sucesso dentro da matriz PDMS; ou seja, todas as zeólitas foram envolvidas pelo PDMS, impossibilitando sua detecção na superfície do compósito. Ressaltando que a ausência de bandas na região de 1500 – 1400 cm<sup>-1</sup> tanto para o PDMS quanto para o compósito (C44), confirma que não há carbonatos nas amostras - a presença de carbonatos é uma questão importante quando se trata de materiais adsorventes, pois sua presença pode causar perdas nas propriedades químicas e físicas dos materiais (KRÓL *et al.*, 2016).

Figura 24: Espectros de FTIR da zeólita Zt, PDMS e C44.

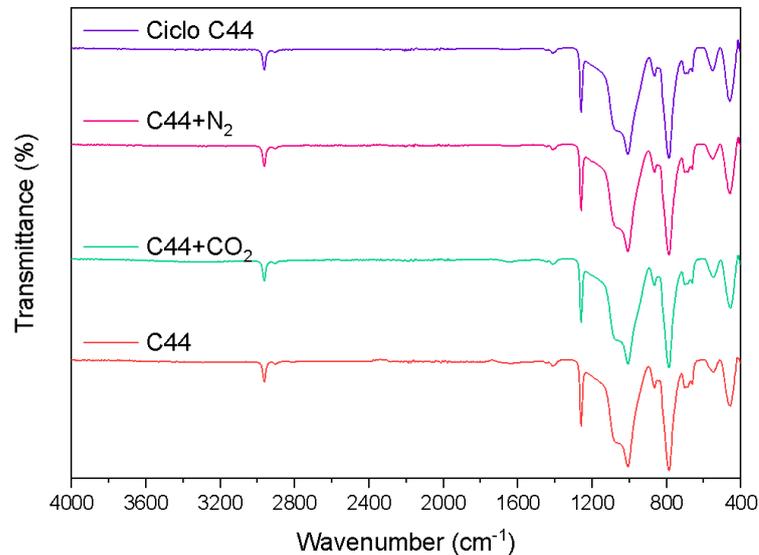


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.3.3.1 Espectro de FTIR do compósito C44 após sorção

O conjunto de gráficos para comparação do compósito C44 após as análises de sorção de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e após o ciclo de sorção, estão apresentados da Figura 24. As bandas registradas no gráfico das análises do compósito C44 após os distintos ensaios de sorção apresentam semelhanças. Isso indica que o compósito C44 manteve suas ligações químicas estruturais intactas, ou seja, é um material passível de aplicação em sistemas de separação por adsorção.

Figura 25: Espectro de FTIR do compósito C44 antes e após ensaios de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.



Fonte: elaborado pela autora

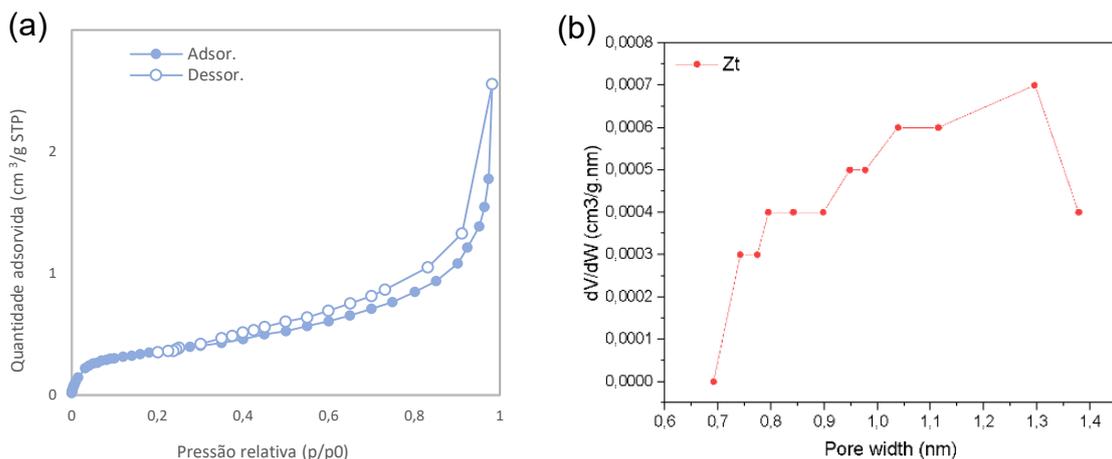
#### 4.4 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA

A isoterma de adsorção-dessorção de argônio da zeólita Zt realizada a 77k está apresentada na Figura 25 (a). Segundo a classificação da IUPAC as zeólitas sódicas apresentam isotermas do tipo II e histereses do tipo H3, típicas de materiais não porosos, contudo, no caso da LTA está relacionado à acessibilidade dos poros do material, que não consegue difundir os gases utilizados (THOMMES *et al.*, 2015; PÉREZ-BOTELLA *et al.*, 2022). A temperatura de síntese na rota hidrotermal afeta na formação do tamanho dos poros. Vegere *et al.* (2020) investigou o impacto da temperatura de síntese na rota hidrotermal a base de metacaulim, em 60, 80 e 100 °C, e concluiu que um aumento na temperatura leva a uma diminuição na área superficial específica do produto final. Salimkhani *et al.*, (2021) e Vegere *et al.* (2020) propõem que 80 °C é a melhor temperatura de síntese em rota hidrotermal a partir de metacaulim.

Portanto os dados apresentados na Tabela 8 estão em conformidade com a temperatura de 120 °C utilizada na rota de síntese dessa pesquisa. Além disso, a área superficial específica está intimamente relacionada à porosidade do material, em menor valor, característica de materiais microporosos. De acordo com classificação pela IUPAC, zeólitas com diâmetro de poros de  $\leq 2$  nm, 2–50 nm e  $\geq 50$  nm são

respectivamente microporosas, mesoporosas e macroporosas (THOMMES *et al.*, 2015). Como pode ser visto na Figura 25 (b), o tamanho dos poros da zeólita Zt estão na faixa de diâmetro de poros  $\leq 2$  nm, ou seja, classificada de microporosa. Na literatura, é relatado que em reações catalíticas a difusão molecular em zeólita LTA mesoporosa é muito mais rápida em comparação com a exclusivamente microporosa, o que pode explicar os resultados baixos da análise de área específica (CHEN, AHN, 2014; CHO *et al.* 2009). Outra questão relacionada ao tamanho dos poros em zeólita A é a troca catiônica, que favorece o aumento da área específica, a exemplo uma troca de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$ , procedimento que poderia ser aplicado na zeólita sintetizada nesta pesquisa (STARKE *et al.*, 2021; SILVA, 2023).

Figura 26: Análise de área específica de Zt: (a) isoterma de adsorção e



dessorção de argônio a 77 K e (b) volume de adsorção vs tamanho do poro.

Fonte: elaborado pela autora

Tabela 8: Resultados das análises das isotermas de adsorção e dessorção de argônio

Característica	Resultado
Área de superfície BET	1,13 m <sup>2</sup> /g
área de superfície de Langmuir	8,28 m <sup>2</sup> /g
t-Plot Área de microporosa	0,103 m <sup>2</sup> /g
t-Plot área de superfície externa	1,0266 m <sup>2</sup> /g
Volume do micro poro do t-plot	0,000100 cm <sup>3</sup> /g
Volume total de poros	0,00395 cm <sup>3</sup> /g

Fonte: elaborado pela autora

## 4.5 ANÁLISES DE MEV

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as imagens de microscopia eletrônica de varredura, primeiramente dos materiais precursores, metacaulim e zeólita NaLTA sintetizada – Zt –, seguido dos compósitos produzidos.

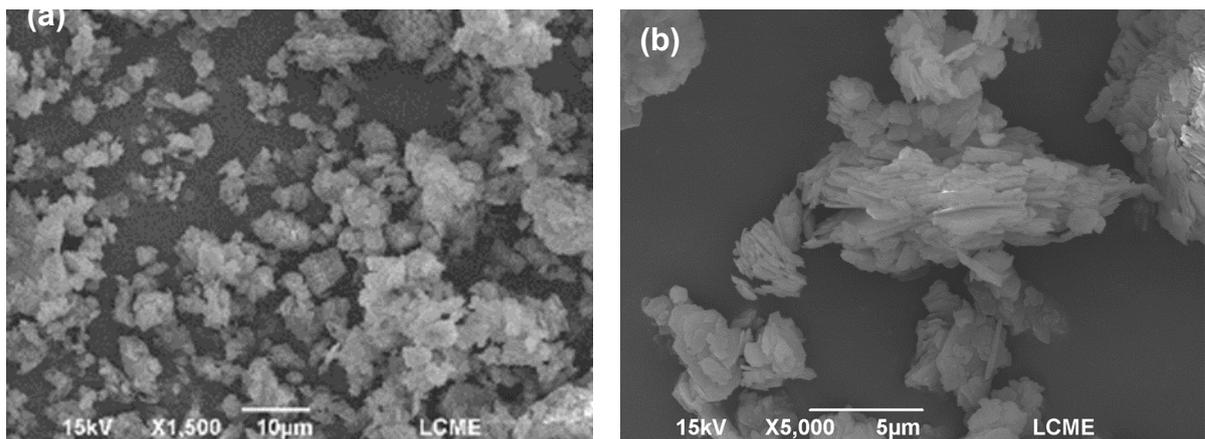
### 4.5.1 Resultados de MEV dos materiais precursores

Os materiais precursores submetidos a ensaio de MEV nesta pesquisa foram: i. metacaulim e ii. zeólitas sintetizadas (Za, Zb, Zc e Zt).

#### i. MEV do metacaulim:

Na Figuras 26, estão dispostas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do metacaulim, com ampliações de 1500 e 5000 vezes. A estrutura lamelar da caulinita transformava-se em metacaulim desordenado com morfologia em folha; as micrografias mostram placas amorfas orientadas aleatoriamente, característico do processo de obtenção do metacaulim (CHAKRABORTY *et al.*, 2003; SALIMKHANI *et al.*, 2021

Figura 27: Imagens de MEV do metacaulim, em ampliações de: (a) 1,5kx e (b) 5kx.



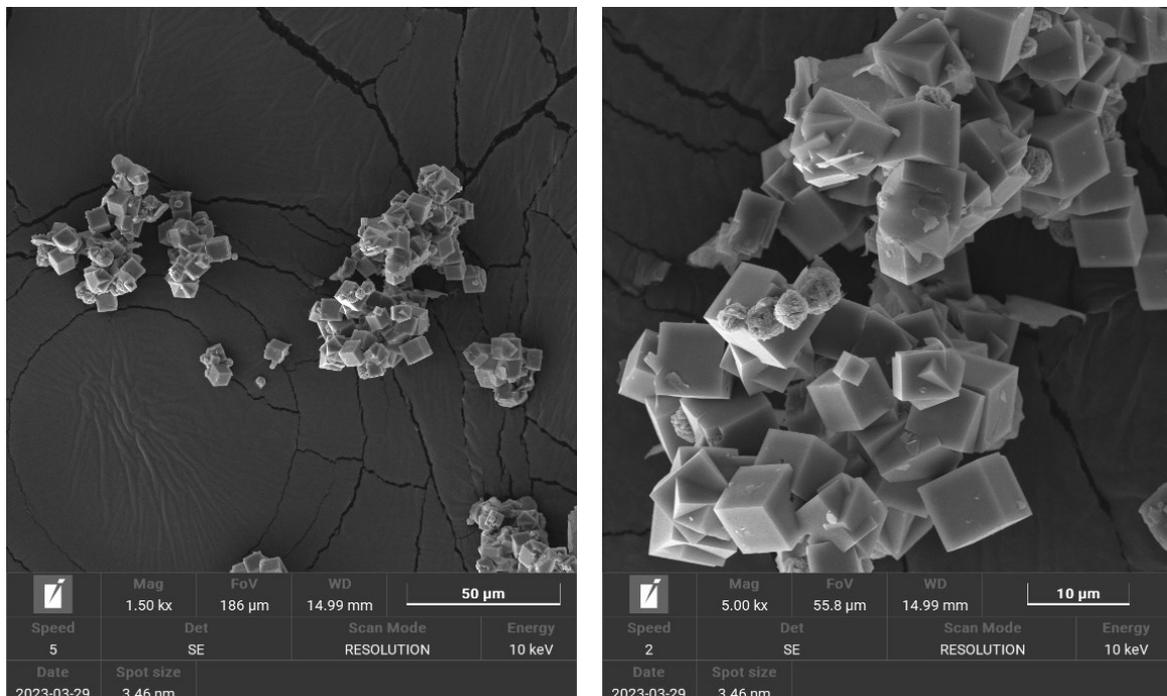
Fonte: elaborado pela autora

#### i. MEV da Zeólita NaLTA sintetizada – Zt.

As imagens de MEV das três amostras de zeólitas sintetizadas em triplicata, Za, Zb e Zc indicaram que a repetição do protocolo de síntese foi bem sucedido, ao

verificar às características estruturais semelhantes. Todas as amostras analisadas apresentaram elevada formação de cristais cúbicos - típicos das estruturas de zeólita LTA - com tamanhos de borda em média de 5  $\mu\text{m}$ . Tendo em vista esse resultado, misturou-se as três amostras para formar uma única amostragem chamada de Zt, Figura 27. Também é possível observar a presença dos cristais zeolíticos cúbicos com intercrescimento. O tamanho averiguado confirma que a etapa de envelhecimento, durante o processo de síntese, influencia no tamanho dos cristais (SOUZA 2021; RIGO *et al.* 2013). Além de controlar o tamanho do cristal, o procedimento de envelhecimento proporciona estudos sobre o mecanismo de nucleação, ou seja, o efeito relacionado à separação, ou separação parcial, dos estágios de nucleação e crescimento (CUNDY e COX, 2005). As imagens microscópicas mostram estruturas cristalinas da fase zeólita sodalita em aglomerados esféricos; tal fato pode indicar que a temperatura de cristalização utilizada deu início à formação de uma fase de maior estabilidade do que a zeólita Na-LTA. (SALIMKHANI *et al.*, 2021, SOUZA 2021).

Figura 28: Imagens de MEV da amostra Zt, em ampliações de: (a) 1,5kx e (b) 5kx.



Fonte: elaborado pela autora

## 4.5.2 Resultados de MEV dos compósitos

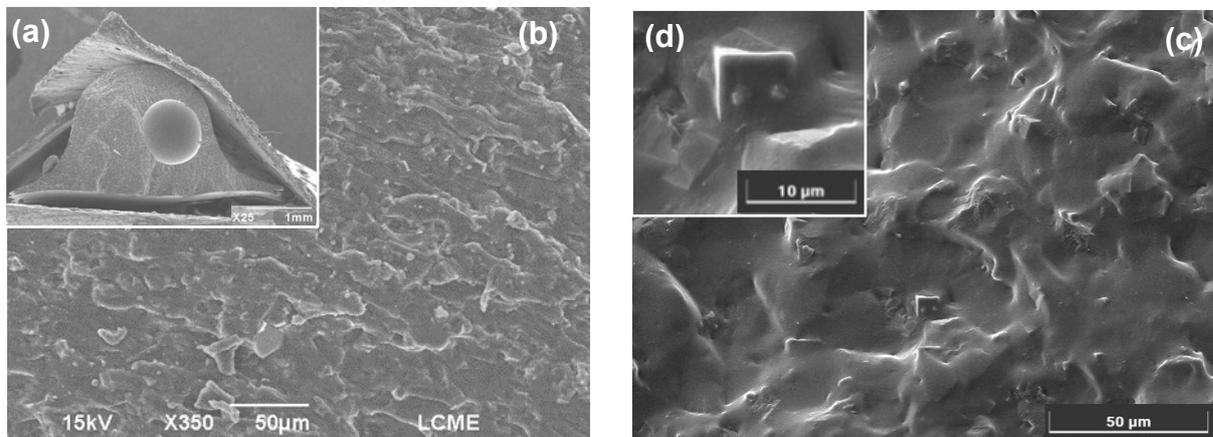
Esta seção será dividida em três subseções, onde as imagens de MEV dos compósitos produzidos serão apresentados na seguinte ordem: compósitos com aumento na proporção de carga, compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico e compósitos com alteração nas proporções dos componentes A e B.

### 4.5.2.1 *MEV dos compósitos com aumento na proporção de carga - zeólita NaLTA.*

- Compósito C30

A Figura 28 mostra a morfologia do compósito C30, com 30% de carga, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. Na parte transversal vista por inteira (superfície de fratura), a imagem (a) indica estrutura do compósito densa, homogênea e com boa formação. É nítida a marca decorrente da formação de bolhas de ar na estrutura, o que é esperado, pois o procedimento de secagem a vácuo não foi aplicado, e sim de forma espontânea em temperatura ambiente. O compósito C30 possui superfície com rugosidade suave e pouca evidência de zeólita, imagem (b), devido a maior proporção em massa de polímero (70%) em sua composição. A boa interação interfacial entre carga e matriz pode ser evidenciada nas imagens (c) e (d); o PDMS abrange e circunda a zeólita sem presença de vazios, encruamentos ou enrijecimento das cadeias poliméricas (BASTANI *et al.* 2013; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005; MOORE; KOROS, 2005).

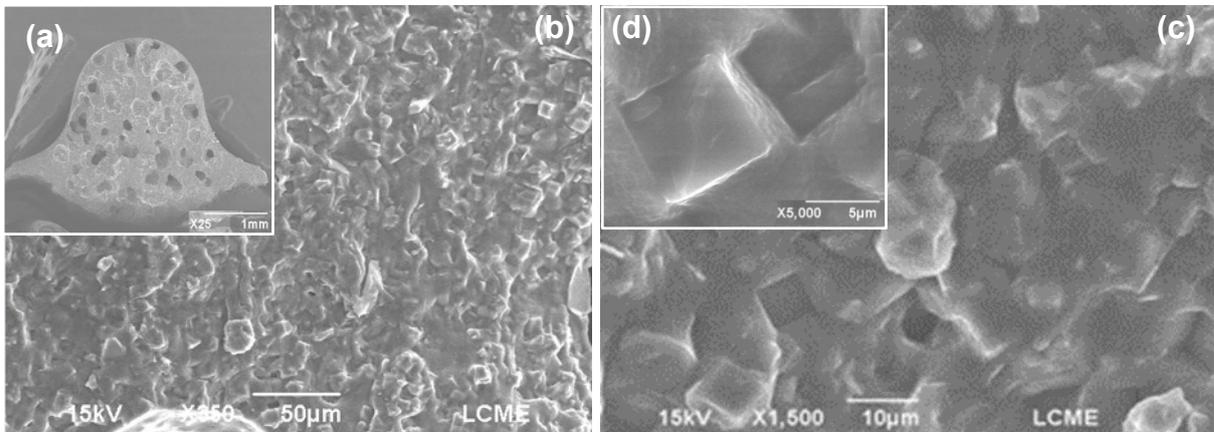
Figura 29: MEV compósito C30 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.



Fonte: elaborado pela autora

A Figura 29 mostra a morfologia do compósito C44, com 44% de carga, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento e insignificante deslocamento dos cristais zeólíticos. O aumento da porcentagem de carga causou enrijecimento das cadeias poliméricas e formação de pequenos vazios da estrutura do compósito, como visto na imagem inteira (a), da superfície de fratura. Essa característica pode ser explicada pelo comportamento de carga ativa da zeólita NaLTA na matriz de PDMS, com interações de ligação química carga-polímero, de acordo com o postulado sugerido por Adnadjevic e Jovanovic (2000). Mesmo em maior carga, a boa interação interfacial se mantém, com dispersão homogênea e sem agregação de zeólitas na matriz, imagem (b). O aumento da rugosidade é esperado devido ao teor de carga, assim como a rigidez, já que provavelmente a reticulação física entre zeólita e polímero é também responsável por melhoria na resistência mecânica (REZAKAZEMI *et al.* 2012). A condição do compósito C44 indica uma mistura de polímero e peneira molecular com morfologia interfásica ideal, como visto nas imagens (c) e (d) (BASTANI *et al.* 2013; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005; MOORE; KOROS, 2005).

Figura 30: MEV compósito C44 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.

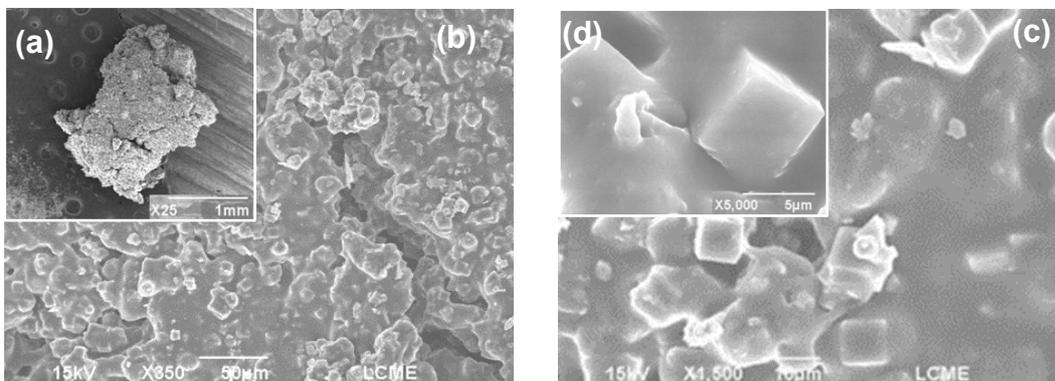


Fonte: elaborado pela autora

#### o Compósito C50

O compósito C50 (Figura 30), com 52% de zéolita, possui estrutura não coesa, com aspecto físico granuloso (“tipo farofa”), pois sua composição ultrapassou o limite, na mistura, da relação carga e matriz. A análise morfológica foi feita em imagem (a) de um grânulo, que indicou estrutura com alto enrijecimento e com formação de leves fissuras. Mesmo com a dispersão não tão homogênea, imagem (b), como apresentada no C44, a interação interfacial entre zeólita e polímero permanece sendo observada de boa qualidade nas imagens (c) e (d).

Figura 31: MEV compósito C50 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.



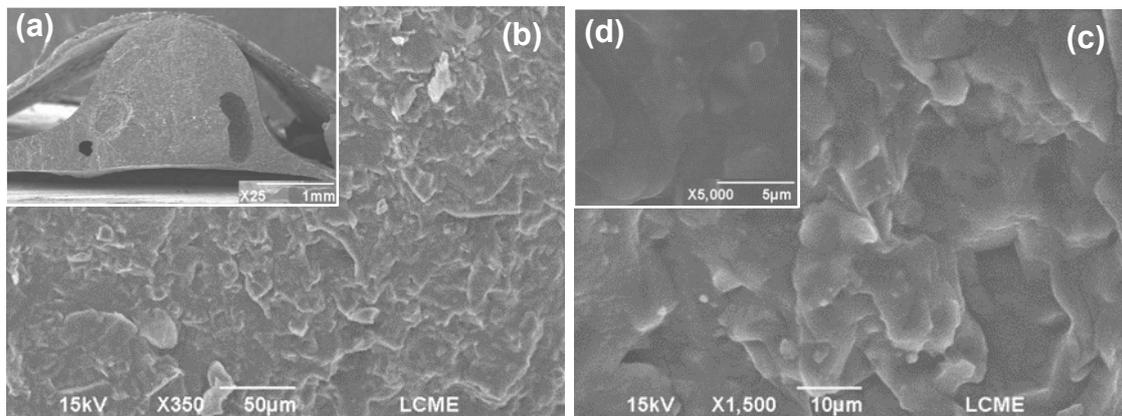
Fonte: elaborado pela autora

#### 4.5.2.2 Compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico.

- Compósito C30ol

A Figura 31 mostra a morfologia do compósito C30ol, com 30% de carga e produzido em solução de PDMS com 30% de álcool isopropílico, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. Na parte transversal vista por inteira, a imagem (a) indica estrutura do compósito densa e homogênea, porém com cavidade aparente. O compósito C30ol apresenta superfície com rugosidade desuniforme, intensa e com aspecto saliente, como visto nas imagens (b) e (c). Ao comparar suas imagens com a do compósito C30 é visível mudanças nas características estruturais devido à adição do álcool isopropílico como solvente. Não foi possível observar pela imagem (d) a interação entre zeólita e polímero.

Figura 32: MEV compósito C30ol em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.



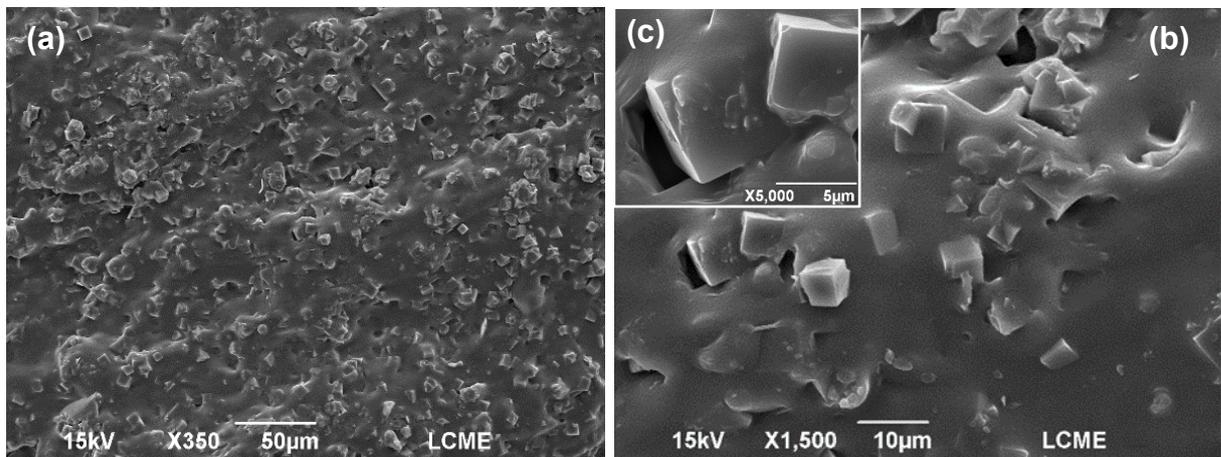
Fonte: elaborado pela autora

- Compósito C44ol

A Figura 32 mostra a morfologia do compósito C44ol, com 44% de carga e produzido em solução de PDMS com 30% de álcool isopropílico, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. É observado leve agregação na distribuição das zeólitas na imagem (b), provavelmente devido a menor viscosidade do polímero em solução, que possivelmente acarretou sedimentação das zeólitas na matriz. A matriz polimérica parece apresentar menos

rugosidade, imagens (a) e (b), com característica mais lisa ao comparar com o C44. Na morfologia interfacial são observadas algumas formações de vazios entre polímero e uma das faces da zeólita, imagens (c) e (d), entretanto, aparentemente maioria das interações são próximas da condição ideal. Essa situação pode ser causada por tensões de retração geradas nas cadeias poliméricas durante a evaporação do solvente, de acordo com a condição ii representada na Figura 11.

Figura 33: MEV compósito C44ol em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx.



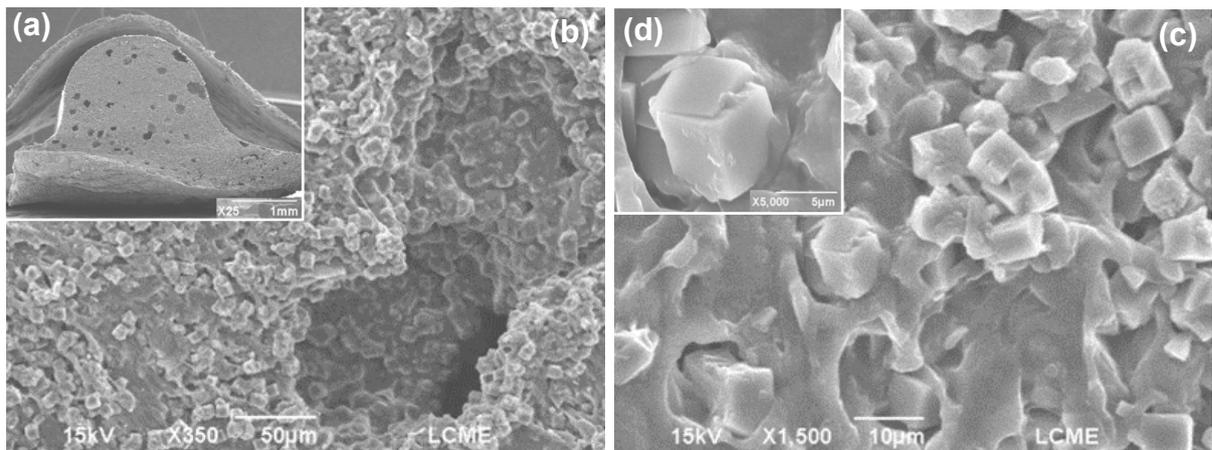
Fonte: elaborado pela autora

#### ○ Compósito C50ol

A Figura 33 mostra a morfologia do compósito C50ol, com 52% de carga e produzido em solução de PDMS com 30% de álcool isopropílico, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, porém com alguns deslocamentos de cristais, provavelmente devido a saturação de carga na matriz. A parte transversal vista por inteira na imagem (a), apresenta compósito com estrutura densa e com presença de orifícios de tamanhos distintos. As zeólitas estão dispersas na matriz em grande densidade, com sobreposições entre elas e algumas zonas de agregação, imagem (b) - a maior quantidade de carga zeolítica e a menor viscosidade do PDMS em solução pode ter ocasionado essa condição. É possível observar vazios entre as estruturas cristalinas e polímero na imagem (c), tal situação também foi observada no compósito C44ol, porém em baixa incidência. Essa interação interfacial vista na imagem (d),

pode ser classificada como morfologia chamada “peneira-em-gaiola”, entretanto a causa não é a baixa compatibilidade entre peneira molecular e matriz polimérica. O pressuposto teórico para a condição do C50ol é que a maior carga de zeólita evidenciou as tensões de retração geradas nas cadeias poliméricas durante a evaporação do solvente, pois materiais inorgânicos não mudam de forma à medida que o solvente evapora, então haverá uma distribuição intensificada de estresse na matriz polimérica (BASTANI *et al.* 2013; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005; MOORE; KOROS, 2005). Para evitar ou amenizar essa condição, técnicas de evaporação do solvente podem ser aplicadas para que as cadeias poliméricas sejam capazes de relaxar na mesma escala de tempo de evaporação do solvente, e atingir sua nova conformação de equilíbrio antes de enrijecer (MOORE; KOROS, 2005).

Figura 34: MEV compósito C30ol em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.



Fonte: elaborado pela autora

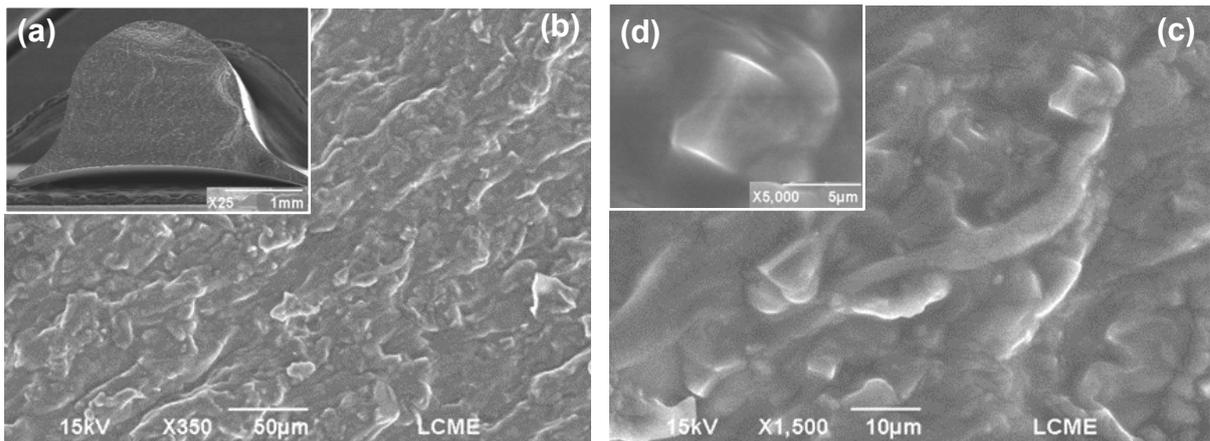
#### 4.5.2.3 *Compósitos com diminuição na proporção do componente B.*

- **Compósito C30r40**

A Figura 34 mostra a morfologia, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos, do compósito C30r40 (30% de carga) produzido com 60% do componente A e 38% do componente B, em relação à massa total do PDMS. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. A imagem transversal (a) vista por inteira, indica estrutura do compósito

densa, homogênea e sem cavidades. Na visão geral da imagem (b) a rugosidade parece um pouco diferente ao comparar com a do compósito C30, com saliências eminentes e disformes. Com a ampliação da imagem (c), o aspecto estranho da rugosidade é evidenciado. A boa interação polímero-zeólita é observada na imagem (d), assim como fissuras na matriz polimérica. Com a alteração da taxa de mistura, é esperado menor quantidade de ligações cruzadas e conseqüentemente mudanças na estrutura do compósito. Também se estima otimização da interação entre zeólita e polímero, em consequência da disponibilidade de grupos vinil das cadeias poliméricas “soltas” para realizar ligação  $\pi$  com o cátion Na da zeólita (ADNADJVIC, JOVANOVIC 2000).

Figura 35: MEV compósito C30r40 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.

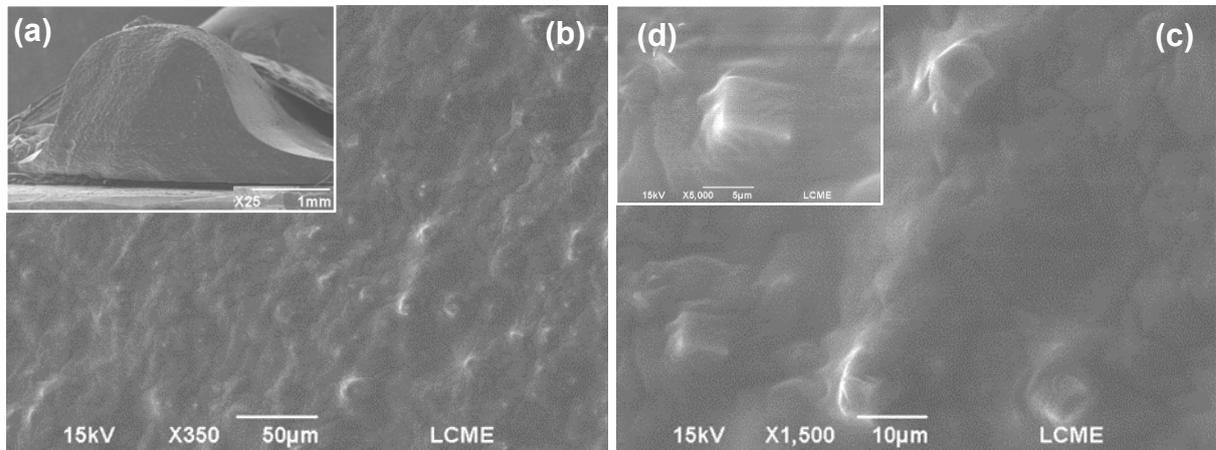


Fonte: elaborado pela autora

#### ○ Compósito C30r25

A Figura 35 mostra a morfologia, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos, do compósito C30r25 (30% de carga) produzido com 75% do componente A e 25% do componente B, em relação à massa total do PDMS. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. A imagem transversal vista por inteira (a), indica estrutura do compósito densa, homogênea e sem cavidades. Em geral, as imagens apresentam pouca nitidez, dificultando a análise por observação visual. As imagens (c) e (d) parecem apresentar zeólitas com boa interação com a matriz, e também aparentes sulcos permeando a estrutura rugosa da fase polimérica.

Figura 36: MEV compósito C30r25 em ampliações de: (a) 25x, (b) 350x, (c) 1,5kx e (d) 5kx.

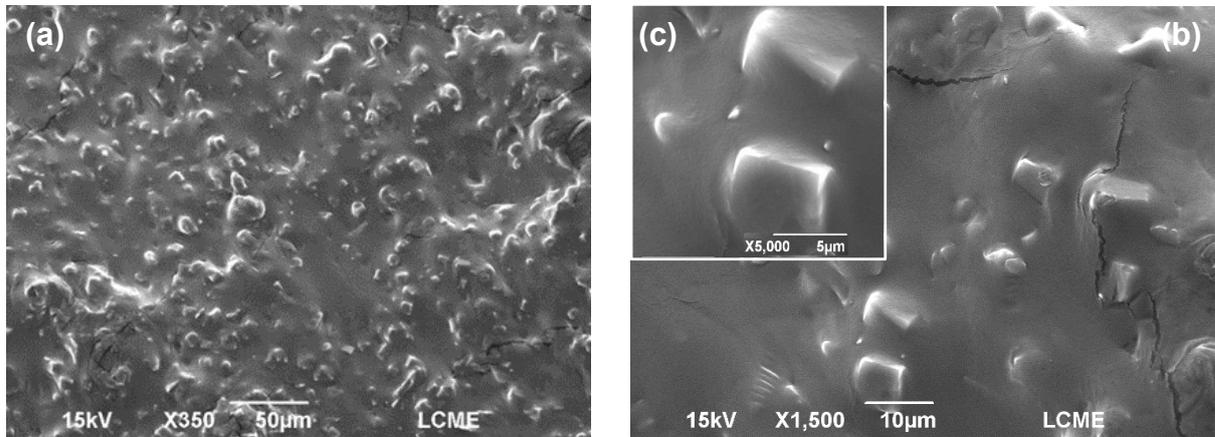


Fonte: elaborado pela autora

#### ○ Compósito C44r40

A Figura 36 mostra a morfologia, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos, do compósito C44r40 (44% de carga) produzido com 60% do componente A e 38% do componente B, em relação à massa total do PDMS. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. A imagem (a), indica estrutura do compósito densa, com dispersão homogênea e sem agregação de zeólitas. Na imagem (b) são vistas fissuras do tipo fendas, dispostas na matriz polimérica de forma aleatória. No compósito C44r40, a interação interfacial entre polímero e zeólita, imagem (c), parece estar diferente, ao comparar com as dos compósitos produzidos com a relação 1:1 dos componentes A e B. Os cristais zeolíticos aparentam estar mais envolvidas pelo polímero, o que pode acontecer devido a condição de menor ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, já que as cadeias cruzadas interferem na estrutura de materiais a base de PDMS - efeito crosslinking - por modificar a densidade das cadeias poliméricas (Mazurek; Vudayagiri e Skov, 2019 e Ramli et. all 2011). Nesse compósito, também se estima otimização da interação entre zeólita e polímero, em consequência da disponibilidade de grupos vinil das cadeias poliméricas “soltas” para realizar ligação  $\pi$  com o cátion Na da zeólita (ADNADJVIC, JOVANOVIC 2000), entretanto com comportamento diferente devido ao maior teor de zeólita.

Figura 37: MEV compósito C44r40 em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx.

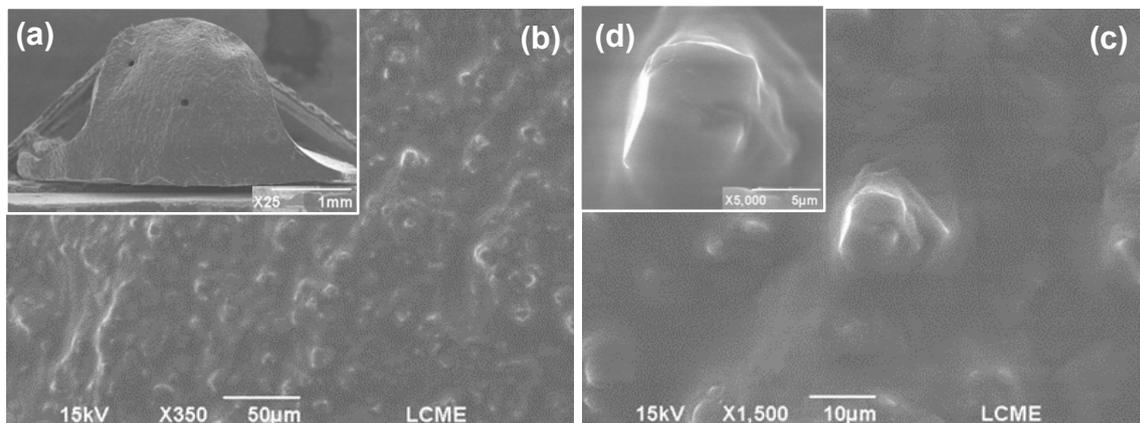


Fonte: elaborado pela autora

○ Compósito C44r25

A Figura 37 mostra a morfologia, por meio de imagens transversais de MEV em diferentes aumentos, do compósito C44r25 (44% de carga) produzido com 75% do componente A e 25% do componente B, em relação à massa total do PDMS. Todas as imagens indicam bom resultado do corte por criofratura, sem presença visível de cisalhamento. A imagem transversal vista por inteira (a), indica estrutura do compósito densa, homogênea e com duas pequenas cavidades. Assim como no compósito C30r25, as imagens apresentam pouca nitidez, dificultando a análise por observação visual. Somente pela figura (b) é possível observar dispersão homogênea e sem agregação das zeólitas na matriz.

Figura 38: MEV compósito C44r25 em ampliações de: (a) 350x, (b) 1,5kx e (c) 5kx.



Fonte: elaborado pela autora

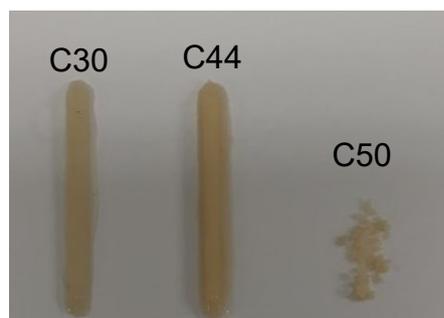
## 4.6 ANÁLISES SENSORIAIS: TÁTEIS E VISUAIS

As análises sensoriais descritas nesta seção, apesar de serem subjetivas, têm como objetivo auxiliar o leitor no conhecimento do produto produzido na pesquisa através do olhar do pesquisador. Os compósitos produzidos em molde possuem em média dimensões de 3,0 cm x 0,2 cm x 0,2 cm.

### 4.6.1 Compósitos com aumento na proporção de carga

As três versões de compósitos produzidos na etapa de variação por aumento em massa da carga inserida no PDMS, são mostradas por imagem fotográfica na Figura 38. Com a inserção da zeólita no PDMS, sua cor azulada mudou para um tom de marfim e a formação de bolhas de ar pós cura pareceu diminuir. Quanto à dureza, é nítida ao toque a relação entre o aumento da quantidade de carga com maior dureza. Essa condição de menor flexibilidade é esperada, devido ao efeito de enrijecimento das cadeias poliméricas ao interagir com as zeólitas. Entretanto, apesar da diminuição da flexibilidade, as peças C30 e C44 se mostraram firmes às forças exercitadas manualmente, como pressões por aperto e movimentos do tipo ondulatórios. O processo de mistura sem solvente é altamente impactado com o aumento de carga, devido à grande diferença de densidade entre zeólita e PDMS. Para o compósito NaLTA/PDMS o limite de produção sem uso de solvente foi de 44% de carga, a partir desse ponto a consistência da mistura apresentou indícios de desagregação. Na produção do compósito C50 esse limite foi ultrapassado, forçando a mistura mecânica até formar grânulos, com aspecto “tipo farofa”.

Figura 39: Imagem fotográfica dos compósitos C30, C44 e C50.



Fonte: elaborado pela autora

#### 4.6.2 Compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico

As três versões de compósitos produzidos na etapa de variação por produção com o PDMS diluído em solvente, são mostradas por imagem fotográfica na Figura 39. Na imagem é possível observar formação de sobras circundando o compósito, tal situação ocorreu devido ao aumento da viscosidade da mistura que ultrapassou a superfície do molde. O uso de álcool como solvente facilitou o processo de mistura, e permitiu a produção, no formato coeso e de pellet, do compósito com 52% de zeólita. No PDMS puro, preparado em solução, verificou-se uma leve opacidade nas extremidades da peça e diminuição de bolhas de ar, assim como uma pequena redução no seu tamanho, o que sugere que a evaporação do solvente provocou leve retração nas cadeias poliméricas. Com relação à dureza dos compósitos produzidos em solução de PDMS, observou-se pouca variação ao comparar com os C30ol e C44ol com os C30 e C44. Porém, a estrutura do C50ol se mostrou propensa à rupturas, e com certa aspereza ao toque.

Figura 40: Imagem fotográfica dos compósitos C30ol, C44ol e C50ol.



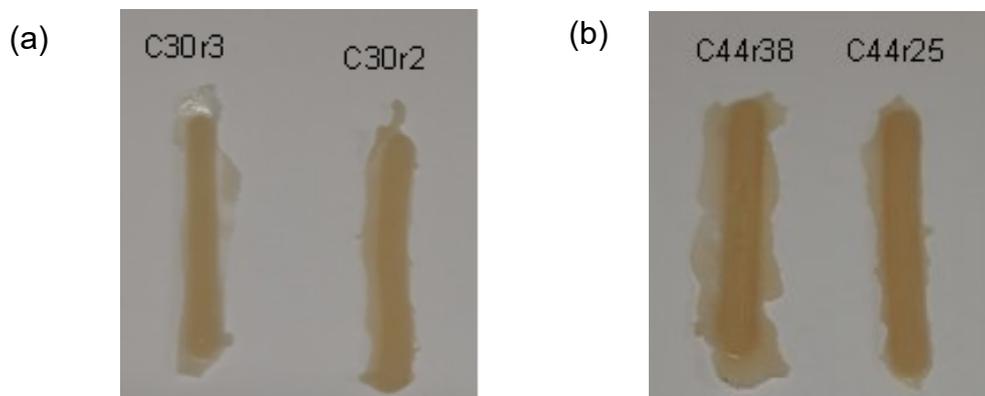
Fonte: elaborado pela autora

#### 4.6.3 Diminuição do componente B

As quatro versões de compósitos produzidos na etapa de variação de produção por alternância na taxa de mistura dos componentes A e B do PDMS, são mostradas por imagens fotográficas na Figura 40. A característica estrutural evidente com diminuição do componente B (agente reticulante) foi o aumento da flexibilidade do compósito, por efeito da diminuição ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Um maior tempo de cura, em ordem crescente, foi necessário para os

compostos C30r38 e C30r25. Ao comparar os compósitos C30r25 e C44r25, observou-se grande flexibilidade e capacidade de estiramento no C30r25, com diminuição expressiva dessas características no C44r25, o que evidencia que as zeólitas NaA tem comportamento ativo em matriz de PDMS. Foi observado nas peças produzidas com 25% do componente B uma propensão a aderir ao contato com outras superfícies.

Figura 41: Imagens fotográficas dos compósitos C30r40 - C30r25 na imagem (a), e C44r40 - C44r25 na imagem (b).



Fonte: elaborado pela autora

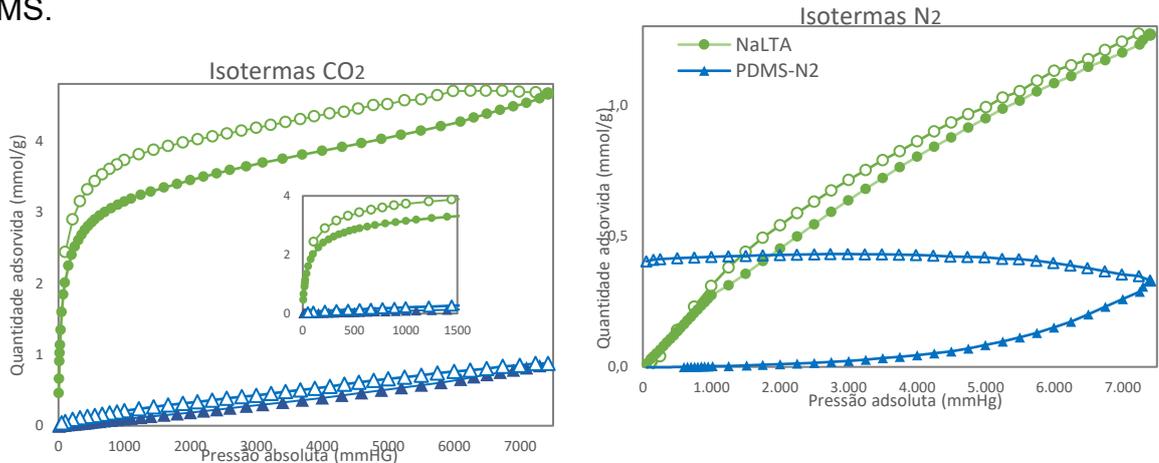
#### 4.7 ANÁLISES DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

Análises de adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram realizadas nos materiais percussores do compósito, zeólita Zt e PDMS, assim como nas dez variações produzidas do compósito NaLTA/PDMS.

##### 4.7.1 Ensaio de sorção dos materiais percussores

Os materiais precursores submetidos à adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nesta pesquisa foram: i. zeólita Zt e ii. borracha de silicone, PDMS. Na Figura 41 estão os gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> - por convenção os marcadores preenchidos representam adsorção e os marcadores vazios dessorção.

Figura 42: Gráficos das isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em NaLTA – Zt – e PDMS.



Fonte: elaborado pela autora

Mesmo com baixo valor de área específica (SBET), a zeólita Zt apresentou bom comportamento adsorptivo para CO<sub>2</sub>, atingindo o valor máximo de 4,66 mmol/g em pressão de 7427 mmHg. Para os materiais zeolíticos com sódio é esperado menor valor de adsorção – possivelmente em efeito da menor área superficial e volume de poros, principalmente os microporos existente nesses materiais (SILVA, 2023). Portanto, ao comparar a zeólita NaLTA sintetizada – Zt – nesta pesquisa com a de outros autores (que também utilizaram fontes alternativas de silício) e também com a comercial, temos que sua capacidade de adsorção está em consonância com às apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Dados de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólitas NaLTA

Zeólitas do tipo NaA				
Fontes Alternativa (Si/Al)	Pressão (mmHg)	Temp. (K)	Ads. CO <sub>2</sub> (mmol/g)	Refer.
Cinza de casca de arroz	757	273	0,5	WANG <i>et al.</i> , (2018)
Mecaulim	760	298	3,28	Souza (2021)
Cinza de carvão	760	296	1,75	Silva (2023)
Res. industrial LIASA	760	296	2,04	
Metacaulim	760	296	3,03	Esta Pesquisa
-	760	298	3,10	Souza (2021)
*Comercial	760	296	2,62	Silva (2023)

\*Zeólitas comerciais são produzidas com materiais químicos padrão.

Fonte: elaborado pela autora

Já ao dessorver o CO<sub>2</sub> a isoterma apresenta histerese, que pode indicar quimissorção no material ou comportamento acentuado proveniente do equipamento. Em geral, os mecanismos de quimissorção de CO<sub>2</sub> sobre zeólitas não são bem compreendidos; tem-se como premissa que a ocorrência seja pela remoção de alguns oxigênios da estrutura zeolítica formando bicarbonatos bidentados (AMARI *et al.*, 1992; RZEPKA *et al.*, 2018). Após complexo estudo em zeólita [Na<sub>12</sub>]-A, RZEPKA *et al.* 2019 revelou que os carbonatos não se integram com a estrutura das pontes –O–, e que dois tipos de bicarbonatos HCO<sub>3</sub> são formados; assim como a formação de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em pequenas concentrações de CO<sub>2</sub>. Esse estudo estabeleceu que a quimissorção de CO<sub>2</sub> em zeólitas com baixo teor sílica está correlacionados com os sítios básicos. A quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido pela zeólita apresenta pouca variação em relação ao aumento da pressão. Para pressões de 1000 mmHg e 7000 mmHg a adsorção foi de 3,14 e 4,50 mmol/g, respectivamente, com aumento adsortivo de ~30% em pressões mais altas.

Como esperado a adsorção de N<sub>2</sub> pela zeólita é em menor volume; o maior tamanho cinético em comparação ao CO<sub>2</sub> e a pouca difusão do gás provocada pela distribuição dos cátions na estrutura zeólita, são considerados argumentos explicativos (WANG *et al.* 2018; SOUZA, 2021; SILVA 2023). Para pressões de 1000 mmHg e 7000 mmHg a adsorção foi de 0,27 e 1,20 mmol/g, respectivamente, com aumento adsortivo de ~80% em pressões mais altas.

O PDMS possui morfologia densa e baixa interação com gás, diferente dos materiais microporosos, como mostra o baixo valor de adsorção para CO<sub>2</sub>, de 0,07 mmol/g e 0,87 mmol/g em pressões de 760 e 7427 mmHg respectivamente. Além disso, devido a liberdade de rotação das ligações Si–O e às fracas forças intermoleculares entre grupos metil apolares, o PDMS possui maior permeabilidade a gases condensáveis como o CO<sub>2</sub>. Outra questão observada no gráfico, é que a adsorção de CO<sub>2</sub> em PDMS puro é pouco dependente do aumento da pressão (REZAKAZEMI *et al.* 2012). A isoterma praticamente linear e com angulação indica que a permeabilidade de CO<sub>2</sub> é consequência da sua solubilidade crescente em PDMS com o aumento da pressão, ao contrário do N<sub>2</sub> que é menos solúvel (MERKEL *et al.*, 2000). Assim como o favorecimento da permeação do CO<sub>2</sub> em relação ao N<sub>2</sub> através dos pequenos vazios entre as cadeias poliméricas emaranhadas, é consequência do seu menor diâmetro cinético (YOUNAS *et al.*, 2020). Outra questão é a fraca interação de N<sub>2</sub> com o PDMS, ocasionando rápida saturação. O gráfico de

sorção de N<sub>2</sub> em PDMS apresentou-se ligeiramente convexo na adsorção e concavo da dessorção; esse comportamento peculiar não foi encontrado na literatura.

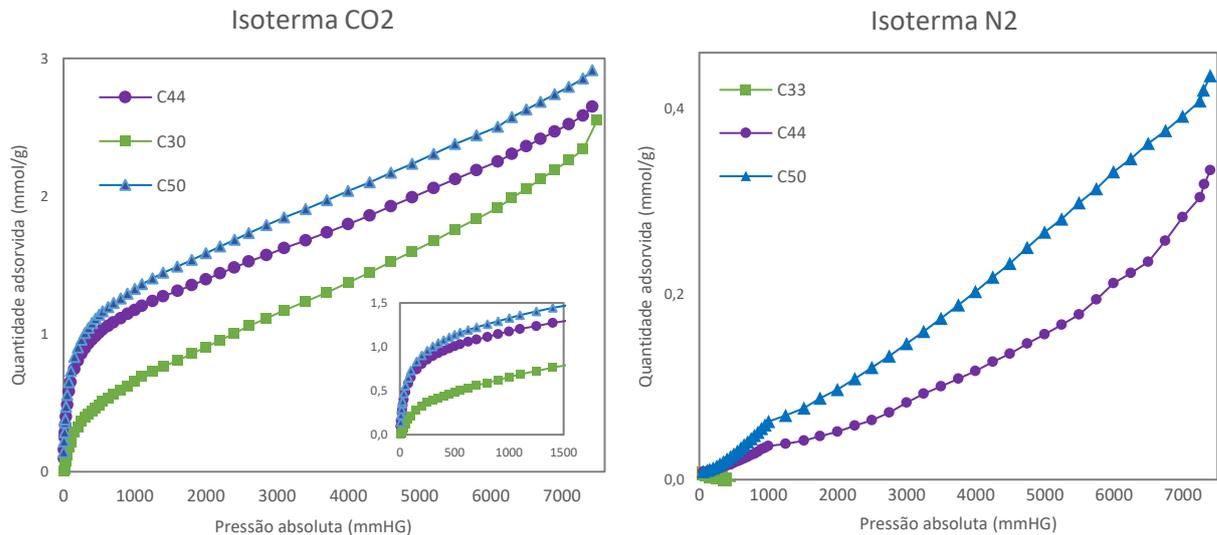
#### 4.7.2 Adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em compósitos NaLTA/PDMS

Esta seção será dividida em três subseções onde serão apresentadas e discutidas as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e dos os compósitos produzidos nesta pesquisa.

##### 4.7.2.1 *Análise de adsorção dos compósitos com aumento na proporção de carga*

Os compósitos produzidos, com o aumento do volume de zeólita inseridos no PDMS, submetidos à análise de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e apresentados na Figura 42 são: C30 (30% de carga), C44 (44% de carga) e C50 (52% de carga).

Figura 43: Gráficos das isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em C33, C44 e C50.



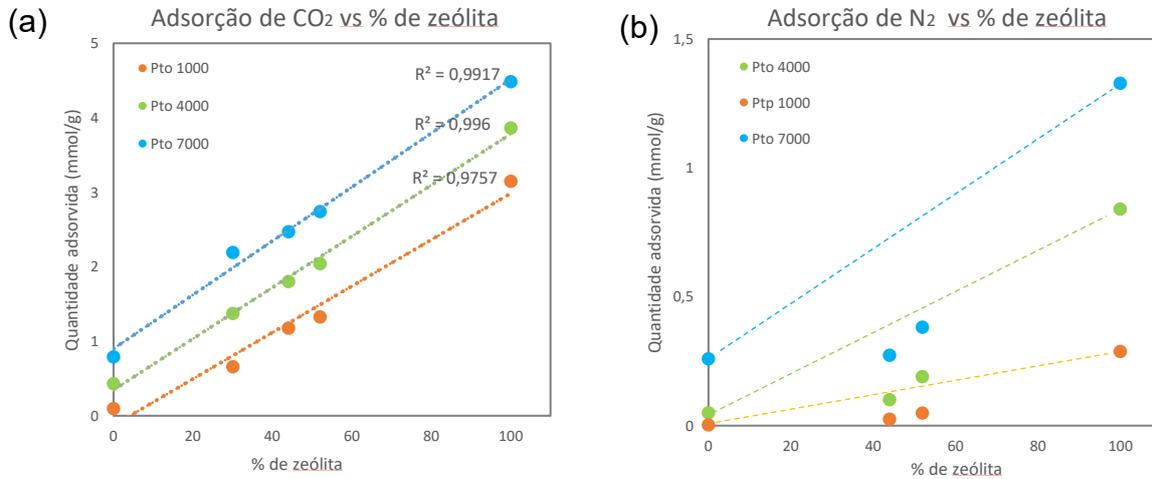
Fonte: elaborado pela autora

As isotermas de adsorção do CO<sub>2</sub> apresentam a evidente relação entre o aumento da proporção de carga no compósito com maior quantidade adsorvida. Em máxima pressão (~7500 mmHg) os compósitos C30, C44 e C50 alcançaram adsorção de 2,55 mmol/g, 2,65 mmol/g e 2,91 mmol/g, respectivamente. Essa relação está bem

documentada na literatura para materiais híbridos aplicados em separação gasosa (HAIDER *et al.* 2020; CLARIZIA *et al.* 2004; HUSSAIN; KÖNIG, 2011; LI *et al.* 2005). Em pressões de 1000 e 7000 mmHg a adsorção de CO<sub>2</sub> no C50 teve incremento de até 600% e 300%, respectivamente, em relação ao PDMS puro. Já a zeólita Zt, nos mesmos parâmetros de comparação, teve um decaimento na adsorção de CO<sub>2</sub> de 55% e 35%, respectivamente, em relação à zeólita pura. A zeólita, no papel de reforço dentro da matriz polimérica, causa ligações cruzadas adicionais no PDMS, o que pode influenciar na permeação de gás (REZAKAZEMI *et al.* 2012).

A mudança nos valores de adsorção dos componentes puros em relação ao compósito é esperada devido à sinergia entre os materiais. A zeólita confere ao compósito o efeito de peneira molecular, ao passo que o polímero atua como barreira ao transporte de gás (HUSSAIN; KÖNIG, 2011). Portanto, a quantidade adsorvida de gás pelo compósito é proveniente da zeólita Zt inserida na matriz, e o PDMS atua como uma barreira seletiva (SOUZA 2021). Os dados de adsorção dos gases nas pressões de 1000, 4000 e 7000 mmHg, apresentados na Tabela 10 para os compósitos analisados nesta seção, levaram a elaboração dos seguintes gráficos: (a) adsorção de CO<sub>2</sub> vs % de zeólita e (b) adsorção de N<sub>2</sub> vs % de zeólita (Figura 43), onde o ponto zero representa o PDMS e ponto 100 representa a zeólita. A linearidade entre os pontos do gráfico (a), indica para o CO<sub>2</sub> que a adsorção específica no sítio ativo da zeólita não está mudando com a presença do PDMS, ou seja, a propriedade intrínseca de peneira molecular da zeólita se mantém no sistema, mesmo em diferentes proporções. Já no gráfico (b), ao traçar uma linha reta entre os pontos 0 e 100, se observa que para o N<sub>2</sub> o comportamento é diferente, ou seja, a zeólita não adsorve na mesma proporção em que se encontra no sistema, confirmando que o PDMS atua como barreira seletiva nos compósitos.

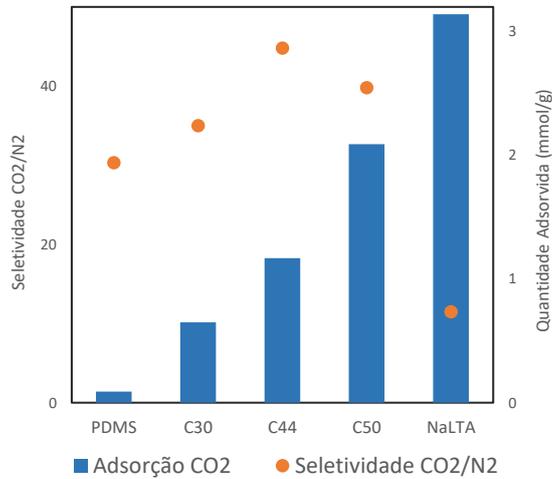
Figura 44: gráfico (a) adsorção de CO<sub>2</sub> vs % de zeólita e gráfico (b) adsorção de N<sub>2</sub> vs % de zeólita.



Fonte: elaborado pela autora

Na Tabela 10 os valores dispostos para seletividade em pressões de 1000, 4000 e 7000 mmHg são respectivamente 58,5; 18 e 9,26 para o C44, e respectivamente 26,4; 10,74 e 7,32 para o C50. Os dados indicam que em pressões mais baixas a seletividade é maior em ambos os compósitos, ou seja, o mesmo comportamento seletivo CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> da zeólita Zt. Isso corrobora com o fato de que a zeólita é a responsável pela adsorção dos gases no compósito (HUSSAIN; KÖNIG, 2011; SOUZA 2021). Com relação ao teor de carga, o compósito C44 em comparação com o C50, mantém maior valor de seletividade em todas as pressões. Também foi observado entre os compósitos o efeito trad-off, representado na Figura 44, introduzido por Robeson em 1991, ou seja, o C50 apresenta maiores valores de adsorção em comparação ao C44, entretanto o C44 apresenta maiores valores de seletividade (ROBESON, 1991, 2008). Esse efeito em materiais híbridos zeólita/PDMS também é relato por outros autores (CLARIZIA *et al.* 2004; REZAKAZEMI *et al.* 2012, HAIDER *et al.* 2020).

Figura 45: Adsorção de CO<sub>2</sub> em pressão de 1000 mmHg e seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para PDMS, C30, C44, C50 e zeólita NaLTA – Zt.

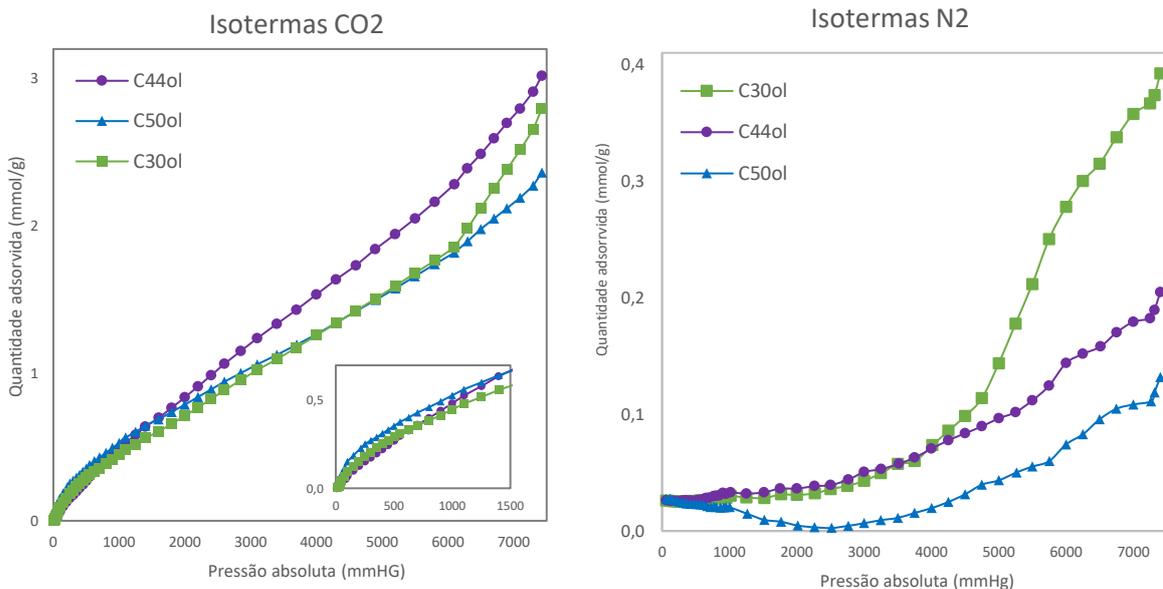


Fonte: elaborado pela autora

4.7.2.2 *Análise de adsorção dos compósitos com diluição do PDMS em álcool isopropílico*

Os compósitos produzidos, por produção em solução de PDMS, submetidos à análise de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e apresentados na Figura 45 são: C30ol (30% de carga), C44ol (44% de carga) e C50ol (52% de carga).

Figura 46: Gráficos das isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em C33ol, C44ol e C50ol.



Fonte: elaborado pela autora

Em geral, os compósitos produzidos em solução PDMS/álcool isopropílico exibiram menores valores de adsorção de CO<sub>2</sub> e com isotermas tendentes para comportamento linearizado, típico de material polimérico. Tal fato pode ter ocorrido em função da oclusão parcial dos poros da zeólita, devido ao estado de menor viscosidade do PDMS (CLARIZIA *et al.* 2004; REZAKAZEMI *et al.* 2012). A adsorção de N<sub>2</sub> também foi reduzida nos compósitos, e as isotermas com comportamento estranho e desformes parecem evidenciar a fraca interação do N<sub>2</sub> com o PDMS. Entretanto, como é visto nos dados da Tabela 10, a seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> possui valores maiores em comparação com os compósitos C44 e C50, evidenciando o efeito trade-off entre permeabilidade e seletividade.

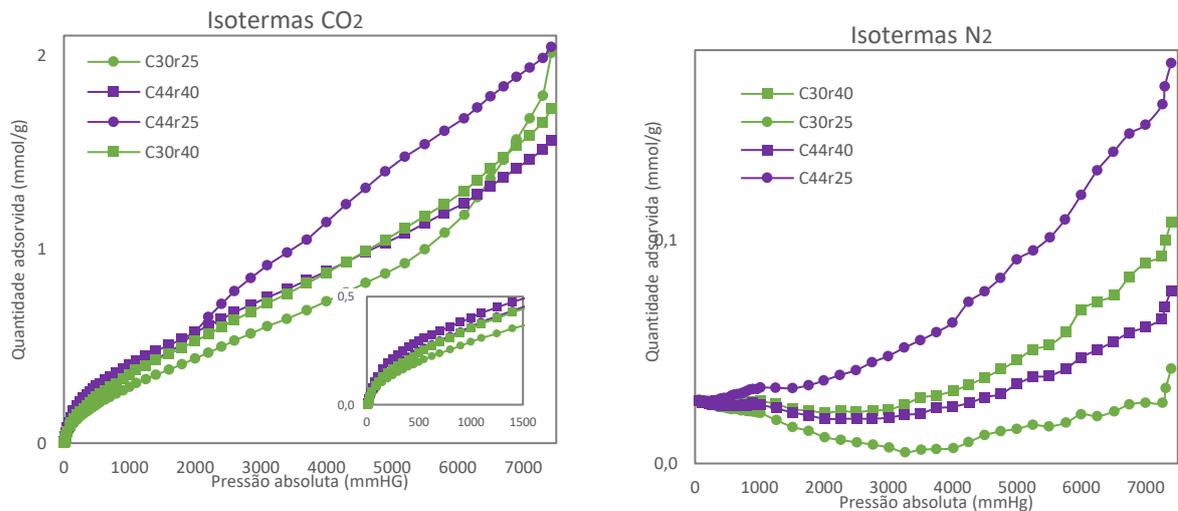
O objetivo da produção de compósito em solução PDMS/álcool foi possibilitar a análise de compósito, de estrutura coesa, com carga maior que 44%. No caso, os valores de adsorção (Tabela 10) do compósito C50ol (52% de carga) demonstraram que o aumento de carga não beneficiou o desempenho de adsorção dos gases, corroborando com a premissa de que todo material híbrido possui um equilíbrio adequado das proporções entre zeólita e matriz, de acordo com o propósito de sua aplicabilidade (HUSSAIN; KÖNIG (2011; HAIDER *et al.* 2020; AHMAD *et al.* 2023)

Outra situação que pode ter influenciado no comportamento das isotermas é a formação de alguns vazios interfaciais observados no C30ol e a possível condição “peneira-em-gaiola” no C50ol, observados nos resultados de MEV na seção 4.5.2.2. Esses efeitos não ideais, criam canais entre as interfaces orgânico-inorgânico dos compósitos, e parece ter um efeito significativo no desempenho adsorativo dos mesmos, pois influenciam no mecanismo de transporte por difusão gasosa (MOORE; KOROS, 2005). Na Tabela 10 são apresentados dados interessantes sobre os valores de adsorção do PDMSol (PDMS puro produzido em solução com 30% de álcool isopropílico). A comparação entre os valores de adsorção do PDMS e do PDMSol, indicam que o PDMSol adsorveu maior quantidade de CO<sub>2</sub> e menor quantidade de N<sub>2</sub> em todas as pressões, e conseqüentemente com maior seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Portanto o caminho para o entendimento do decaimento no desempenho dos compósitos discutidos nessa seção, parece ser o efeito da interação zeólita/polímero, ocasionando os vazios interfaciais e/ou a oclusão parcial dos poros.

#### 4.7.2.3 Compósitos com alteração nas proporções dos componentes A e B

Os compósitos produzidos, por alteração nas proporções dos componentes A e B, submetidos à análise de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e apresentados na Figura 46 são: C30r40 (30% de carga e 38% do componente B), C30r25 (30% de carga e 25% do componente B) e C44r40 (44% de carga e 38% do componente B) C44r25. (44% de carga e 25% do componente B).

Figura 47: Gráficos das isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em C30r40, C30r25, C44r40 e C44r25.



Fonte: elaborado pela autora

O efeito da variação por mudança na taxa de mistura dos componentes A e B do PDMS, foi o de compósitos com menor eficiência de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Baseada na pesquisa de Adnadjevic e Jovanovic (2000), tem-se a teoria de que com menor quantidade de componente reticulante as interações específicas entre zeólita e PDMS - por meio da ligação  $\pi$  de grupos vinílicos terminais do PDMS com o cátion Na da zeólita - seriam potencializadas beneficiando a adsorção, o que nesta pesquisa não foi evidenciado. Entretanto, no compósito com maior teor de carga (44%), foi observado que os valores de adsorção dos gases (nas pressões de 4000 e 7000 mmHg - Tabela 10), são maiores no compósito com menor quantidade do componente B (25%). Já no compósito com menor teor de carga (30%) o efeito foi oposto, ou seja, os valores de adsorção dos gases (nas pressões de 1000 e 4000 mmHg - Tabela 10), são menores no compósito com menor quantidade do componente B (25%). Esse comportamento pode sugerir que, em certo nível, as cadeias poliméricas não

reticuladas formaram interações específicas com a zeólita Zt, como proposto por Adnadjevic e Jovanovic (2000).

Tabela 10: Dados de adsorção e seletividade de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em pressões de 1000, 4000, e 7000 mmHg, do PDMS, zeólita NaLTA – Zt – e compósitos.

Materiais	Quantidade Adsorvida em mmol/g e seletividade em pressões de:								
	1000 mmHg			4000 mmHg			7000 mmHg		
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PDMS	0,09	0,00	-	0,39	0,04	9,75	0,79	0,26	3,04
PDMSol	0,10	0,00	-	0,45	0,01	45	0,99	0,05	19,8
NaLTA	3,14	0,27	11,63	3,86	0,80	4,82	4,50	1,20	3,75
C30	0,65	-	-	1,37	-	-	2,25	-	-
C44	1,17	0,02	58,5	1,80	0,10	18	2,50	0,27	9,26
C50	1,32	0,05	26,4	2,04	0,19	10,74	2,78	0,38	7,32
C30ol	0,44	0,00	-	1,25	0,04	31,25	2,50	0,33	7,57
C44ol	0,48	0,00	-	1,54	0,04	38,5	2,79	0,15	18,6
C50ol	0,52	0,01	52	1,27	0,01	127	2,19	0,08	27,37
C30r40	0,35	0,00	-	0,88	0,00	-	1,57	0,06	26,17
C30r25	0,29	0,00	-	0,73	0,02	36,5	1,66	0,00	-
C44r40	0,40	0,00	-	0,88	0,00	-	1,45	0,03	48,33
C44r25	0,35	0,00	-	1,14	0,03	38	1,90	0,12	15,83

Fonte: elaborado pela autora

Dentre as variações na produção dos compósitos NaLTA/PDMS realizadas nesta pesquisa, a de aumento de carga foi a que obteve melhores resultados, nos parâmetros de adsorção de CO<sub>2</sub> e estrutura morfológica. Considerando os resultados baseados nesses parâmetros, a Tabela 12 apresenta comparação de seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dessa pesquisa com a de outros autores, citados nesse manuscrito, que produziram materiais pela inserção de peneiras moleculares em uma matriz polimérica de PDMS. Os dados comparativos indicam que o compósito C44, escolhido como material dessa pesquisa para comparação, tem desempenho de seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> superior aos das referências usadas no trabalho.

Tabela 11: Comparação de seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> entre os compósitos C30 e C50 com materiais de outros autores produzidos pela inserção de peneiras moleculares em matriz polimérica de PDMS.

Materiais híbridos PDMS/Peneira molecular				
Estrutura do material	Tipo de carga	% de carga	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Referência
Membrana de matriz mista	Zeólita ZSM-5	30	11.3	Hussaing; König, (2011)
		38	12.4	
		56	11.9	
Membrana híbrida	MOF (UiO-66-NH <sub>2</sub> )	40	18	Wang <i>et al.</i> (2021)
Compósito coeso em formato de pellet	Zeólita NaA	30	87,7	Souza (2021)
Membrana de matriz mista	D-MXenes 2D	1	13.6	Ahmad <i>et al.</i> (2023)
		3	13	
		5	11..5	
	ML-MXene 2D	1	12.3	
		3	12.5	
		5	11.3	
Compósito coeso em formato de pellet	Zeólita NaA	44	58,5	Esta pesquisa

Fonte: elaborado pela autora

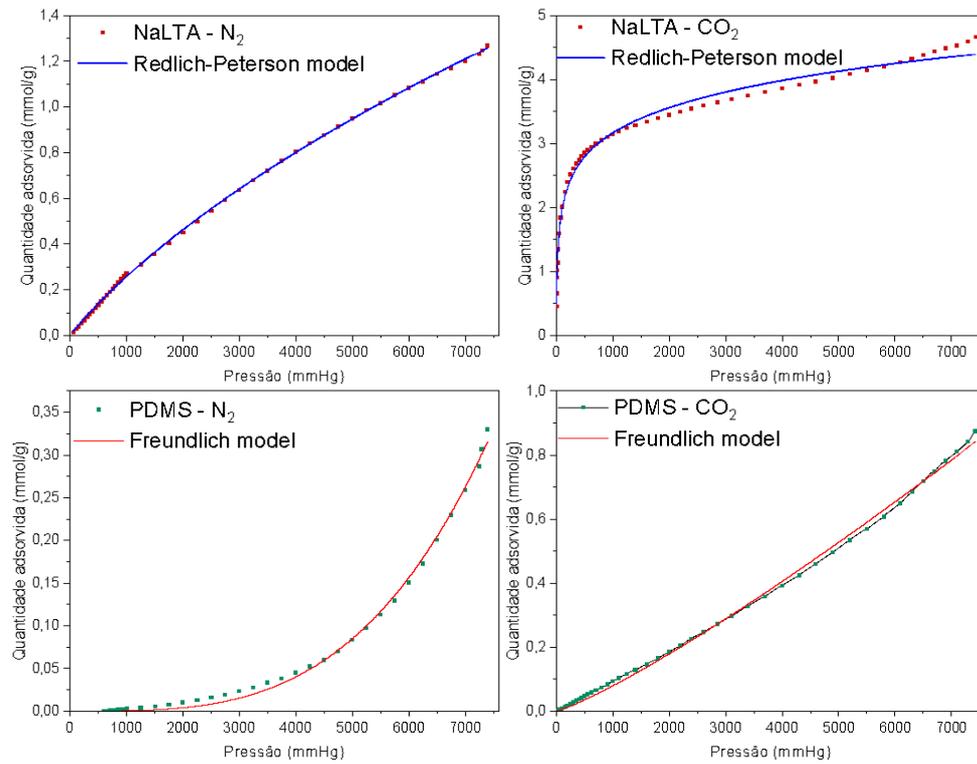
#### 4.8 MODELOS DE ISOTERMAS

Os materiais precursores dos compósitos - zeólita NaLTA sintetizada – Zt – e PDMS – e os compósitos C30, C44 e C50, da variação de parâmetro vista como a de melhor resultados, serão analisadas por modelos matemáticos de isotermas. Nas Figuras 47 e 48 estão representadas as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. As amostras de zeólita e dos três compósitos apresentaram isotermas favoráveis para adsorção de CO<sub>2</sub>, entretanto o PDMS se mostrou um pouco desfavorável. Para a adsorção de N<sub>2</sub>, todas as amostras apresentaram isotermas desfavoráveis, e o compósito C30 não apresentou adsorção significativa (KYZAS *et al.*, 2017).

Diferentes modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson) foram aplicados para análise dos dados experimentais. Os parâmetros para os modelos que melhor se adequaram às isotermas estão na Tabela 11, e foram de Redlich-Peterson para as amostras NaLTA-N<sub>2</sub> e NaLTA-CO<sub>2</sub> e de

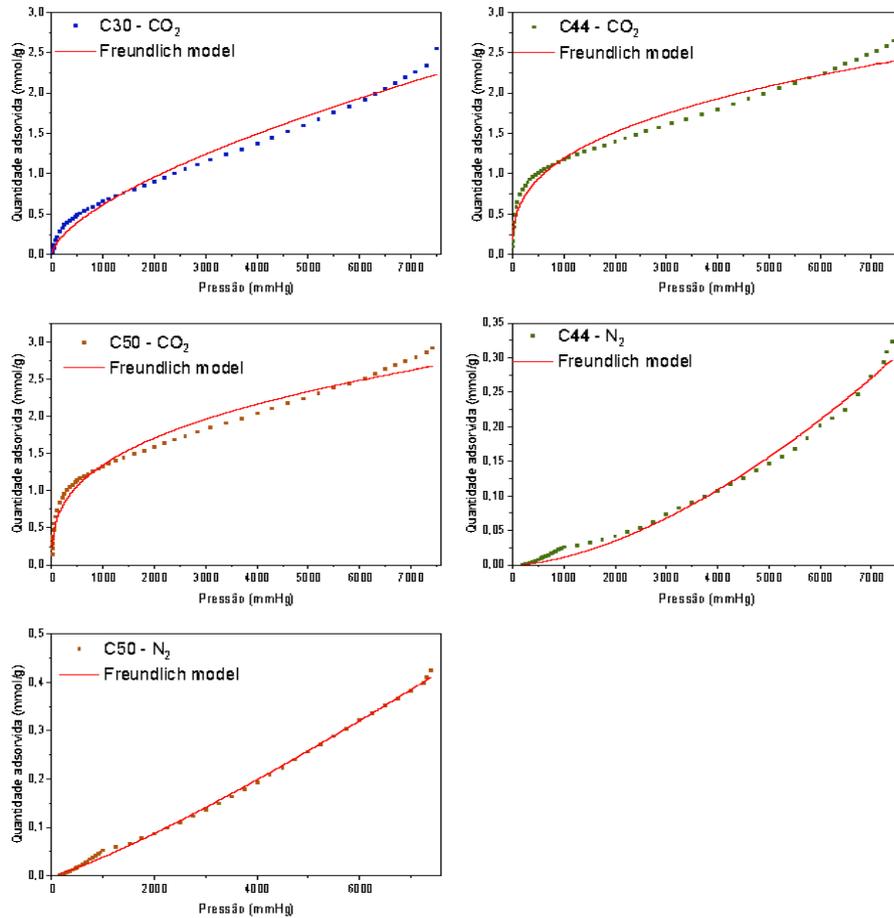
Freundlich para o PDMS e os compósitos C30, C44 e C50, apresentando coeficientes entre 0,977 e 0,999.

Figura 48: Isotermas de Redlich-Peterson para as amostras NaLTA e de Freundlich e de Freundlich para o PDMS.



Fonte: elaborado pela autora

Figura 49: isotermas de Freundlich para os compósitos C30, C44 e C50.



Fonte: elaborado pela autora

Os parâmetros obtidos ao aplicar os modelos de Redlich-Peterson para as amostras Na-LTA-N<sub>2</sub> e Na-LTA-CO<sub>2</sub> e de Freundlich para o PDMS e os compósitos C30, C44 e C50, estão apresentados na Tabela 11:

Tabela 12: Parâmetros obtidos ao aplicar os modelos de Redlich-Peterson.

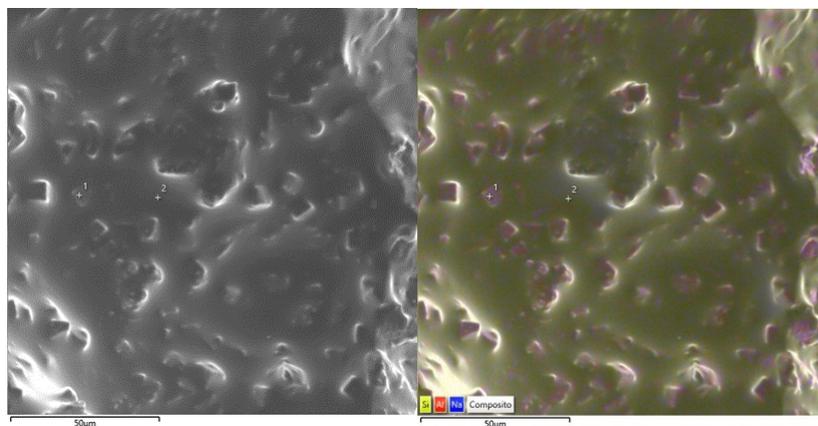
Amostra	Modelo						
	Freundlich			Redlich-Peterson			
	$K_F$	$n$	$R^2$	$K$	$a$	$n$	$R^2$
NaLTA-N <sub>2</sub>	-	-	-	3,248	0,004	0,613	0,999
NaLTA-CO <sub>2</sub>	-	-	-	0,136	0,122	0,845	0,992
PDMS-N <sub>2</sub>	3,291E-14	3,355	0,997	-	-	-	-
PDMS-CO <sub>2</sub>	2,254 E-5	1,181	0,998	-	-	-	-
C30-CO <sub>2</sub>	0,007	0,639	0,985	-	-	-	-
C44-N <sub>2</sub>	1,409E-7	1,634	0,990	-	-	-	-
C44-CO <sub>2</sub>	0,106	2,860	0,977	-	-	-	-
C50-N <sub>2</sub>	1,090E-5	0,846	0,998	-	-	-	-
C50-CO <sub>2</sub>	0,127	0,341	0,982	-	-	-	-

Fonte: elaborado pela autora

#### 4.9 CICLO DE SORÇÃO EM COMPÓSITO DE MELHOR DESEMPENHO

Com base nas análises e resultados, apresentados nas seções 4.52, 4.6 e 4.72, o compósito C44 (44% de carga) foi elencado o de melhor performance. Aqui, a confirmação da boa interação interfacial e da distribuição homogênea dos cristais zeolíticos na matriz polimérica será apresentada na Figura 49, por meio de mapeamento do corte transversal por criofratura.

Figura 50: Mapeamento elementar do compósito C44.

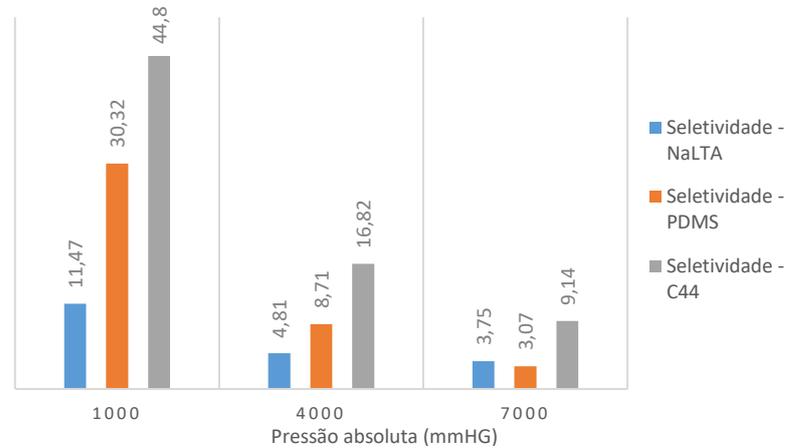


Fonte: elaborado pela autora

A comparação da seletividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> entre a zeólita Zt, PDMS e o compósito C44, em pressões de 1000, 4000 e 7000 mmHg, é exibida na Figura 50. O resultado sinaliza que a sinergia entre os componentes do compósito resultou em aumento da seletividade ao comparar com seus estados puros (SOUZA, 2021). O comportamento da seletividade em função da pressão também pode ser observado. Os percentuais de perda com o aumento da pressão de 1000 para 4000 mmHg e de 4000 para 7000 mmHg são, respectivamente, 58% e 22% para a zeólita, 71% e 65% para o PDMS e 62% e 45% para o compósito C44, que teve perda intermediária ao comparar com seus materiais precursores. A zeólita apresentou menor perda seletiva com o aumento da pressão, 58% de 1000 para 4000 mmHg, e 22% de 4000 para 7000 mmHg. O PDMS teve a maior perda seletiva, 71% de 1000 para 4000 mmHg e 65% de 4000 para 7000 mmHg. O compósito ficou entre os seus componentes precursores, 62% de 1000 para 4000 mmHg e 45% de 4000 para 7000 mmHg.

Os pesquisadores Hussain e König (2012) estudaram o efeito da pressão em material híbrido de zeólita ZSM-5/PDMS. Seus dados experimentais indicaram o esperado, que o aumento da pressão de alimentação provocou aumento na permeância de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, assim como o correspondente aumento no conteúdo de zeólita no PDMS. E segundo suas deduções, a maior concentração das moléculas permeantes na solução de alimentação resulta em maior força motriz para os componentes permeantes. Assim como, o aumento da mobilidade das moléculas permeantes dentro do material híbrido facilitará a difusão dos componentes, considerando que a variação da interface polímero-zeólita devido ao aumento da pressão também pode influenciar o processo.

Figura 51: Seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  da zeólita NaLTA sintetizada – Zt –, PDMS e C44.

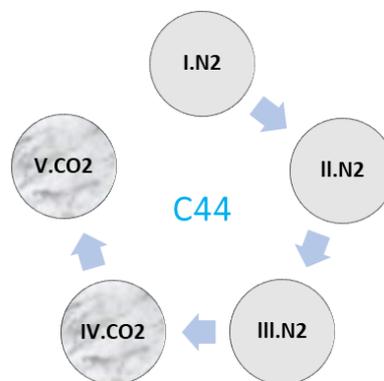


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.9.1 Ciclos de adsorção

Para avaliar a aplicabilidade do material produzido nesta pesquisa, o compósito C44 foi utilizado como corpo de prova em análise de ciclo de sorção. O termo “ciclo de sorção” é usado nesta pesquisa para designar sorções subsequentes, em uma única amostra, com alternância entre os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ . Nesse ensaio, representado na Figura 51, o C44 foi submetido a três sorções consecutivas de  $\text{N}_2$ , seguido de duas consecutivas de  $\text{CO}_2$ .

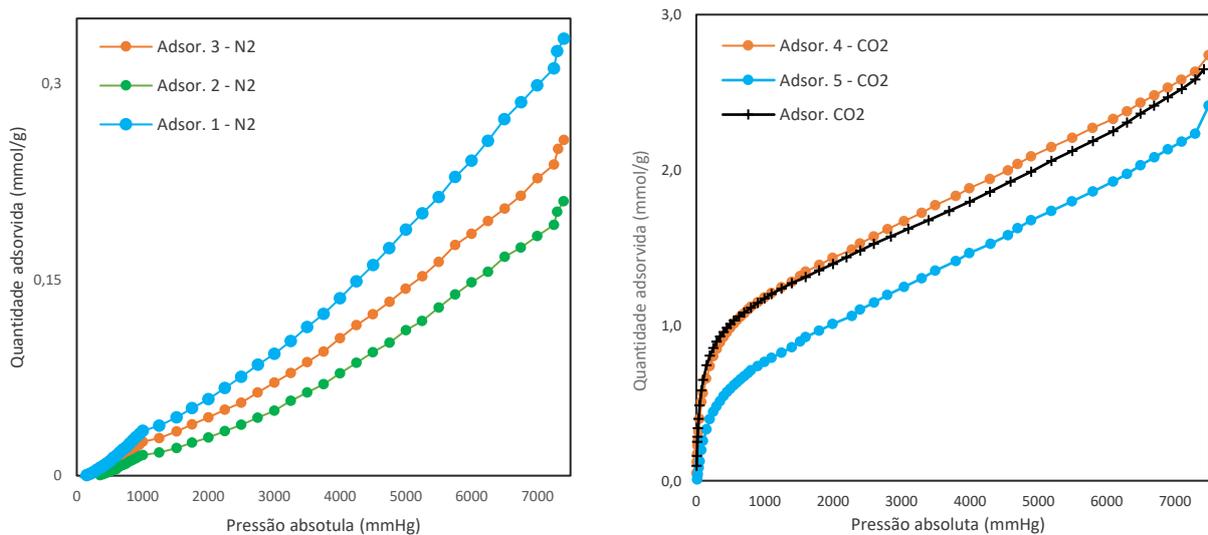
Figura 52: Representação gráfica das etapas do ciclo de sorção aplicado no compósito C44.



Fonte: elaborado pela autora

O resultado do ciclo de sorção está apresentado na Figura 52, onde em (a) estão as três primeiras isotermas de adsorção referente ao  $N_2$  (I. $N_2$ , II. $N_2$  e III. $N_2$ ), e em (b) as duas seguintes referentes ao  $CO_2$  (IV. $CO_2$  e V. $CO_2$ ). Para melhor comparação dos resultados, em (b) está incluída a isoterma de C44 em único ensaio de sorção.

Figura 53: Gráficos das isotermas do ciclo de sorção do compósito C44.



Fonte: elaborado pela autora

As isotermas pós ciclo de sorção apresentam comportamento similar da isoterma do C44 quando submetido ao ensaio único, tanto para  $N_2$  quanto para  $CO_2$ . Ao comparar a IV. $CO_2$ , após as três etapas consecutivas de sorção de  $N_2$ , observa-se comportamento praticamente idêntico à isoterma de  $CO_2$  em único ensaio de sorção. Tal comportamento sinaliza que o  $N_2$  não interfere na atribuição de peneira molecular do compósito para  $CO_2$ . Outro fator importante sugerido a partir do resultado do ciclo, é a estabilidade do compósito quando submetido à estresse de pressão contínua. Esses fatores dão indícios da possibilidade de uso do compósito em processos cíclicos de adsorção (TAKAMURA *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2012).

Entretando, no gráfico (b) assim como na Tabela 12, é observada uma redução na capacidade de adsorção da seção IV. $CO_2$  para a V. $CO_2$ . O fato pode estar vinculado aos processos de quimissorção, que mesmo após o alto vácuo de uma hora não é regenerado. E de acordo com o que já foi abordado, a quimissorção se manifesta pela retirada de alguns átomos de oxigênio da estrutura zeolítica, resultando na formação de bicarbonatos bidentados (AMARI *et al.*, 1992; RZEPKA *et al.*, 2018).

Tabela 13: Resultados do ciclo de sorção do C44 em diferentes pressões.

Etapas do ciclo	Quantidade Adsorvida em mmol/g em pressões de:					
	1000 mmHg		4000 mmHg		7000 mmHg	
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
I.N <sub>2</sub>	-	0,03	-	0,14	-	0,30
II.N <sub>2</sub>	-	0,01	-	0,08	-	0,18
III.N <sub>2</sub>	-	0,02	-	0,10	-	0,23
IV.CO <sub>2</sub>	1,18	-	1,88	-	2,57	-
V.CO <sub>2</sub>	0,76	-	1,47	-	2,18	-
*C44	1,17	0,02	1,80	0,10	2,50	0,27

\*C44 em único ensaio de sorção.

Fonte: elaborado pela autora

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÃO

Os compósitos adsorventes de zeólita NaLTA/PDMS produzidos demonstraram capacidade em ampliar as seletividades para CO<sub>2</sub>, com relação ao N<sub>2</sub>, e o indicativo de que a zeólita é a responsável pela adsorção dos gases no compósito foi confirmada nesta pesquisa. Amostras de zeólita NaLTA, sintetizadas a partir de metacaulim, obtiveram êxito na confirmação da reprodutibilidade da metodologia seguida.

Entre os três procedimentos de variação nos parâmetros de produção – i) aumento da proporção em peso de zeólita NaLTA inseridas no PDMS; ii) solução de PDMS diluído em álcool isopropílico; e iii) diminuição do componente B (agente de crosslinking) – o aumento na proporção de carga do compósito foi o que obteve melhor resultado, tanto no quesito morfológico, como na capacidade adsortiva de CO<sub>2</sub>.

A boa interação interfacial entre zeólita e matriz polimérica manteve-se boa na maioria dos compósitos, com dispersão homogênea e sem agregação de zeólitas na matriz. Esse fato indica uma mistura de polímero e peneira molecular com morfologia interfásica ideal. Porém, foram observadas na morfologia interfacial do compósito C44ol algumas formações de vazios entre polímero e uma das faces do cristal, e no C50ol a chamada estrutura do tipo “peneira-em-gaiola.

Os compósitos com maior capacidade adsortiva de CO<sub>2</sub>, a pressão de 7000 mmHg, foram o C44ol, C50 e C44 com 2,79, 2,78 e 2,50 mmol/g, respectivamente; os de menor capacidade adsortiva foram os C30r25, C30r40 e C44r40 com 1,66, 1,57 e 1,45 respectivamente. O compósito C44 foi elencado como o de melhor performance, tendo em consideração parâmetros de constituição morfológica, adsorção de CO<sub>2</sub> e seletividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Nesse sentido, ele é o compósito em que se realizou o ensaio de ciclo de sorção, indicando que o N<sub>2</sub> não interfere na atribuição de peneira molecular do compósito para CO<sub>2</sub> e sugerindo possibilidade de uso do compósito em processos cíclicos de adsorção

Ao comparar o comportamento de seletividade em função da pressão entre o C44 e os seus materiais precursores têm-se, para os percentuais de perda com o aumento da pressão de 1000 para 4000 mmHg e de 4000 para 7000 mmHg, resultados de, respectivamente, 58% e 22% para a zeólita, 71% e 65% para o PDMS

e 62% e 45% para o compósito C44, que teve perda intermediária na comparação com seus materiais percussores. A zeólita apresentou menor perda seletiva com o aumento da pressão, 58% de 1000 para 4000 mmHg, e 22% de 4000 para 7000 mmHg. Já o PDMS teve a maior perda seletiva, 71% de 1000 para 4000 mmHg e 65% de 4000 para 7000 mmHg. O compósito ficou entre os seus componentes precursores, 62% de 1000 para 4000 mmHg e 45% de 4000 para 7000 mmHg.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embasando-se nos resultados deste estudo, considera-se as seguintes sugestões para investigação em trabalhos futuros:

- Investigar resultados de adsorção para compósitos fabricados com zeólitas LTA com cátion de cálcio.
- Avaliar a aplicação dos compósitos em protótipo de adsorção e dessorção.
- Explorar o uso destes compósitos para separação de outros conjuntos de gases.
- Testar compósitos sintetizados com outros materiais adsorventes e poliméricos, que apresentem indícios de propriedades semelhantes.
- Realizar estudo sobre capacidade de escalonamento do material compósito.

## REFERÊNCIAS

ADNADJEVIS, B.; JOVANOVIĆ, J. Investigation of the effects of NaA-Type zeolite on PDMS composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1171-1176, 2000.

<https://dSPACE.fh.bg.ac.rs/handle/123456789/1515>

AHMAD, I.; JEE, H.; SONG, S.H.; KIM, M.J.; EISA, T.; JANG, J.K.; CHAE, K.-J.; CHUAH, C.Y.; YANG, E. Delaminated or multilayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX-MXene-incorporated polydimethylsiloxane mixed-matrix membrane for enhancing CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Materials Today Sustainability**, v. 23, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100410>

ANDERSON, T. R.; HAWKINS, E.; JONES, P. D. CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. **Endeavour**, v. 40(3), p. 178–187, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>

BASTANI, D.; ESMAEILI, N.; ASADOLLAHI, M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 375-393, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.019>

CAETANO, M. (S.D.). **CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha**.

[www.ctborracha.com](http://www.ctborracha.com)

CAO, Q.; DING, X.; ZHAO, H.; ZHANG, L.; XIN, Q.; ZHANG, Y. Improving gas permeation performance of PDMS by incorporating hollow polyimide nanoparticles with microporous shells and preparing defect-free composite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 635, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119508>

CAO, X.; XU, H.; DONG, S.; XU, J.; QIAO, Z.; ZHAO, S.; WANG, J.; WANG, Z. Preparation of high-performance and pressure-resistant mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation by modifying COF surfaces with the groups or segments of the polymer matrix. **Journal of Membrane Science**, v. 601, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117882>

CHAKRABORTY, A.; DAS, S.; GUPTA, S. Evidence for two-stage mullite formation during thermal decomposition of kaolinite. **British Ceramic Transactions & Journal**, v. 102, p. 153-157, 2003.

CHEN, C.; AHN, W. S. CO<sub>2</sub> adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 107–109, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.218>

CHO, K.; CHO, H. C.; DE MÉNORVAL; R.; RYOO, R. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 5664 – 5673, 2009.  
DOI:10.1021/cm902861y

CLARIZIA, G.; ARGÉLI, C.; DRIOLI, E. Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. **Polymer**, v. 45, p. 5671-5681, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.06.001>

CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>

DODIUK, H.; GOODMAN, S. H. (Eds.). **Handbook of Thermoset Plastics**. Terceira edição, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/C2011-0-09694-1>

DONG, K.; DONG, X.; JIANGI, Q.; ZHAO, J. Assessing energy resilience and its greenhouse effect: A global perspective. **Energy Economics**, v. 104, n. April, p. 105659, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.105659>.

DONG, S.; WANG, Z.; SHENG, M.; QIAO, Z.; & WANG, J. High-performance multi-layer composite membrane with enhanced interlayer compatibility and surface crosslinking for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 610, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118221>

DYBALLA, M.; OBENAU, U.; LANG, S.; GEHRING, B.; TRAA, Y.; KOLLER, H.; HUNGER, M. Bronsted sites and structural stabilization effect of acidic low-silica zeolite A prepared by partial ammonium exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. I.], v. 212, p. 110–116, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.030>

ETTOUNEY, H.; MAJEED, U. Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition. **In Journal of Membrane Science**, v. 135, 1997.

ELKEM. Welcome to your journey throughout silicone chemistry. Noruega: **Elkem Silicones**, 2021.

ETXEBERRIA-BENAVIDES, M.; JOHNSON, T.; CAO, S.; ZORNOZA, B.; CORONAS, J.; SANCHEZ-LAINEZ, J.; SABETGHADAM, A.; LIU, X.; ANDRES-GARCIA, E.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J.; DAVID, O. PBI mixed matrix hollow fiber membrane: Influence of ZIF-8 filler over H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation performance at high temperature and pressure. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116347>

FINK, J. K. Reactive polymers: Fundamentals and applications. **Oxford: William**

**Andrew Publishing**, 2017.

FREEMAN, B. D., PINNAU, I. Polymeric Materials for Gas Separations. **ACS Publications**, 1999.  
<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

FREIRE, A. L. Application of geopolymers in CO<sub>2</sub> adsorption at low temperature. Florianópolis: **Dissertação de Mestrado**. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

GAO, S.; PENG, H.; BINGO, S.; ZHANG, J.; WU, W.; VAUGHAN, J.; ZARDO, P.; VOGRIN, J.; TULLOCH, S.; ZHU, Z. Synthesis of zeolites from low-cost feeds and its sustainable environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 11, 2023.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108995>

GOTTARDI, G.; GALLI, E. Natural zeolites. **Berlin: Springer Science & Business Media**, 2012.

GRUSHEVENKO, E. A.; BORISOV, I. L.; BAKHTIN, D. S., BONDARENKO, G. N.; LEVIN, I. S.; VOLKOV, A. Silicone rubbers with alkyl side groups for C<sub>3</sub>+ hydrocarbon separation. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, p. 156–165, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013>

GRUSHEVENKO, E. A., BORISOV, I. L., KNYAZEVA, A. A., VOLKOV, V. V.; VOLKOV, A. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties. **Separation and Purification Technology**, v. 241, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116696>

HAIDER, B.; DILSHAD, M. R.; REHMAN, A. U.; SCHMITZ, J. VARGAS; KASPEREIT, M. Highly permeable novel PDMS coated asymmetric polyethersulfone membranes loaded with SAPO-34 zeolite for carbon dioxide separation. **Separation and Purification Technology**, v. 248, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116899>

HUSSAIN, M.; KÖNIG, A. Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite. **Chemical Engineering Technology**, v. 35, n. 3, p. 561–569, 2012.  
<https://doi.org/10.1002/ceat.201100419>

**IZA - Website da Associação Internacional de Zeólita (International Zeolite Association)**. Disponível em: <http://www.iza-online.org>. Acessado em: maio, 2022.

JOHNSON, L. M.; GAO, L.; SHIELDS, C. W.; SMITH, M.; EFIMENKO, K.; CUSHING, K.; GENZER, J.; LÓPEZ, G. P. Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 11, 2013.  
<https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-22>

KAMBLE, R. A.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, 2921.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111062>

KIM, J. H.; VIJAYAKUMAR, V.; KIM, D. J.; NAM, S. Y. Preparation and characterization of POSS-PEG high-performance membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 606, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118115>

KLJAJEVIĆ, L. M.; NENADOVIĆ, S. S.; NENADOVIĆ, M. T.; BUNDALESKI, N. K.; TODOROVIĆ, B.; PAVLOVIĆ, V. B.; & RAKOČEVIĆ, Z. L. Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples. **Ceramics International**, v. 43(9), p. 6700–6708, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.066>

KRAMER, R. J., HE, H., SODEN, B. J., OREOPOULOS, L., MYHRE, G., FORSTER, P. M., SMITH, C. J. Observational evidence of increasing global radiative forcing. **Geophysical Research Letters**, v. 48, n. 7, p. 91585, 2021.

KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W. (2016). IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, p. 200–206, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.027>

KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; MITROPOULOS, A. C. Chitosan adsorbents for dye removal: a review. **Polymer International**, v. 66(12), p. 1800–1811, 2017.  
<https://doi.org/10.1002/pi.5467>

LI, Y.; GUAN, H.-M.; CHUNG, T.-S.; KULPRATHIPANJA, S. Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 275, p. 17–28, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.08.015>

LIMA, R. C.; BIESEKI, L.; MELGUIZO, P. V.; PERGHER, PERGHER, S. B. C. **Environmentally Friendly Zeolites**, 2019.  
<http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-19970-8>.

LIU, X. D.; WANG, Y. P.; CUI, X. M.; HE, Y.; MAO, J. Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 243, p. 184–193, 2013.  
DOI: 10.1016/j.powtec.03.048.

MOORE, T. T.; KOROS, G. J. Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes. **Journal of Molecular Structure**, v. 739, p. 87–98, 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.043>

MOREIRA, J. C.; SANTA, R. A. A. B.; NONES, J.; RIELLA, H. G. Synthesis of zeolite 4A for obtaining zeolite 5A by ionic exchange for full utilization of waste from paper industry. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 623–630, 2018.

MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite: Some observations on nucleation and growth. **Clay Minerals**, v. 27, n. 1, p. 119–130, 1992.  
<https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.1.12>

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. **Clays and Clay Minerals**, 2006.

NENOFF, T. M.; PARISE, J. B.; JONES, G. A.; GALYA, L. G.; CORBIN, D. R.; STUCKY, G. D. Flexibility of the zeolite RHO framework. In situ X-ray and neutron powder structural characterization of cation-exchanged BePO and BeAsO RHO analogs. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 33, p. 14256–14264, 1996.  
DOI: 10.1021/jp9604296.

PASABEYOGLU, P.; MOUMIN, G.; DE OLIVEIRA, L.; ROEB, M.; AKATA, B. (2023). Solarization of the zeolite production: Calcination of kaolin as proof-of-concept. **Journal of Cleaner Production**, v. 414, p. 137611, 2023.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137611>

PRADO; L.A.S.A.; SFORÇA, M.L., A.G.; YOSHIDA, I.V.P.; OLIVEIRA, A.G. Poly(dimethylsiloxane) networks modified with poly(phenylsilsesquioxane)s: Synthesis, structural characterisation and evaluation of the thermal stability and gas permeability. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3080-3086, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.002>

RAMLI, M. R.; OTHMAN, M. B. H.; ARIFIN, A.; AHMAD, Z. Cross-link network of polydimethylsiloxane via addition and condensation (RTV) mechanisms. Part I: Synthesis and thermal. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 2064-2070, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.001>

REYES, C. A. R.; WILLIAMS, C.; ALARCÓN, O. M. C. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. **Materials Research**, v. 16, p. 424–438, 2013.

REZAEI, S., LIU, A.; HOVINGTON, P. Emerging technologies in post-combustion carbon dioxide capture & removal. **Catalysis Today**, v. 423, 2023.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114286>

REZAKAZEMI, M.; SHAHIDI, K.; MOHAMMAD, T. (2012). Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS/zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14576-14589, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.104>

RIGO, R. T.; PROGOL, C.; ANTUNES, A.; SANTOS, J. H. Z.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater.

**Materials Letters**, v. 102–103, p. 87-90, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.120>

ROBESON, L. M., Liu, Q., Freeman, B. D., & Paul, D. R. Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relationship. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 421–431, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.058>

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

ROBESON, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, Volume 320(1–2), 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>

RZEPKA, P.; BACSÍK, Z.; PELL, A. J.; HEDIN, N.; JAWORSKI, A. (2019). Nature of Chemisorbed CO<sub>2</sub> in Zeolite A. The **Journal of Physical Chemistry**, v. 123(35), p. 21497-21503, 2019.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04142>

SALIMKHAN, S.; SIAHCHESHM, K.; KADKHODAIE, A.; SALIMKHANI, H. Structural analysis and the effect of chromium on LTA (Na) zeolite synthesized from kaolin. **Materials Chemistry and Physics**, v. 271, p. 124957, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124957>

SILVA, A. **Síntese de zeólitas LTA para adsorção de CO<sub>2</sub>**. Ponta Negra: Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.

SOUZA, G. S. **Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado para separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por adsorção**. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

STARKE, A.; PASEL, C.; BLÄKER, C.; ECKARDT, T.; ZIMMERMANN, J.; BATHEN, D. Impact of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> Cations on the Adsorption of H<sub>2</sub>S on Binder-Free LTA Zeolites. **Adsorption Science and Technology**, 2021.  
<https://doi.org/10.1155/2021/5531974>

STRICHER, A. M., RINALDI, R. G., BARRÈS, C., GANACHAUD, F., & CHAZEAU, L. How I met your elastomers: from network topology to mechanical behaviours of conventional silicone materials. **RSC Advances**, v. 5(66), p. 53713–53725, 2015.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra06965c>

TAKAMURA, Y.; NARITA, S.; AOKI, J.; HIRONAKA, S.; UCHIDA, S. Evaluation of dual-bed pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub> recovery from boiler exhaust gas. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 3, p. 519–528, 2001.  
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00151-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00151-4)

THAKKAR, H.; LAWSON, S.; ROWNAGHI, A. A.; REZAEI, F. Development of 3D-printed polymer-zeolite composite monoliths for gas separation. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 348, p. 109-116, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.178>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

VAZ JR. S.; SOUZA, A. P. R.; BAETA, B. E. L. Technologies for carbon dioxide capture: A review applied to energy sectors. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 8, p.100456, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100456>

VEGERE, K.; KRAVCEVICA, R.; KRAUKLIS, A. E.; JUHNA, T. Comparative study of hydrothermal synthesis routes of zeolite A. *Materials Today: Proceedings*, v. 33, p. 1984-1987, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.326>

VINACHES, P.; SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; SOUZA, I. M. S.; VILLARROEL-ROCHA, J.; SAPAG, K.; PERGHER, Sibeles B. C. Incorporation of Brazilian diatomite in the synthesis of an MFI zeolite. **Molecules**, v. 24, n. 10, p. 1–13, 2019.  
DOI:10.3390/molecules24101980.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure. **Singapore: John Wiley & Sons**, 2009.

WANG, H.; NI, Y.; DONG, Z.; ZHAO, Q. A mechanically enhanced metal-organic framework/PDMS membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Reactive and Functional Polymers**, v.160, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104825>

WANG, L.; LIU, Z.; LI, P.; YU, J.; RODRIGUES, A. E. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 151–161, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.017>

Wang, Y.; Du, T.; Jia, H.; Qiu, Z.; Song, Y. Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> adsorption of NaA, NaX and NaZSM-5 from rice husk ash. **Solid State Sciences**, v. 86, p. 24-33, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.003>

WIJMANS, J. G., & BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **In Journal of Membrane Science**, v. 107, 1995.

YANG, P., CHEN, G., LIU, J., LI, J., CHEN, X., ZHU, H., LIU, G., ZHANG, G., & JIN, W. PDMS thin-film composite membrane fabricated by ultraviolet crosslinking acryloyloxy-terminated monomers. **Journal of Membrane Science**, p. 658, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120763>

YEOM, C. K., LEE, S. H., LEE, J. M. Study of transport of pure and mixed CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases through polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78(1), p. 179–189, 2000.

[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001003\)78:1<179::AID-APP220>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001003)78:1<179::AID-APP220>3.0.CO;2-Z)

YILGOR, E.; ATILLA, G.E.; EKIN, A.; KURT, P.; YILGOR, I. Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone–urea copolymers with high urea contents. **Polymer**, v. 44, p. 7787-7793, 2003.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.048>

YILGOR, I.; WARD, T.C.; YILGOR, E.; ATILLA, G.E. Anomalous dilute solution properties of segmented polydimethylsiloxane–polyurea copolymers in isopropyl alcohol. **Polymer**, v. 47, p. 1179-1186, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.008>

YOUNAS, M.; TAHIR, T.; WU, C.; FARRUKH, S.; SOHAIB, Q.; MUHAMMAD, A.; REZAKAZEMI, M.; LI, J. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with sweep gas in thin film composite (TFC) hollow fiber membrane (HFM) contactor. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 40, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101266>

ZAGHO, M.M.; HASSAN, M.K.; KHRAISHEH, M.; NAZARENKO, S. A review on recent advances in CO<sub>2</sub> separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 6, p.100091, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100091>