

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CARBONO DE MATRIZ MISTA
CONTENDO NANOZEÓLITA FAUJASITA X MODIFICADA COM PRATA

LUCAS KIRSCH SCHINDEL

Porto Alegre

2022

LUCAS KIRSCH SCHINDEL

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CARBONO DE MATRIZ MISTA
CONTENDO NANOZEÓLITA FAUJASITA X MODIFICADA COM PRATA

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadoras: Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro
Prof.^a Dr.^a Liliane Damaris Pollo
Colaborador: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Preparo e Caracterização de Membranas de Carbono de Matriz Mista Contendo Nanozeólita Faujasita X Modificada com Prata*, elaborada por Lucas Kirsch Schindel, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Data de aprovação: ____ / ____ / ____.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Janice Botelho de Souza Hamm – Departamento de Engenharia Química/LaSalle

Dr.^a Anderson Joel Schwanke – Instituto de Química/UFRGS

Prof.^a Dr.^a Naira Maria Balzaretto – Instituto de Física/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos gigantes,

Em momentos como o que vivemos nos últimos dois anos, a colaboração entre as pessoas, a compaixão e a empatia se revelam imprescindíveis. A todos aqueles que se esforçaram para superação deste momento tão traumático para a nossa geração e a todos aqueles que não tiveram a sorte de chegar até aqui pela falta de vacinas ou de tratamento adequado.

À Tatiana Calvete e ao Eduardo Birnfeld, da central analítica do DEQUI, pela atenção e dedicação prestadas. À Márcia Correa Machado, do LACER, pelo auxílio com as análises de DRX. Ao Cláudio Radtke, do LAMAS, pelo auxílio com as análises de XPS. À Naira Maria Balzaretto pela presteza na realização das análises de Raman. Aos demais técnicos e servidores envolvidos direta ou indiretamente na realização deste trabalho;

À neurocientista cazaque Alexandra Elbakyan pela constante batalha em pró da democratização ao acesso à produção científica mundial.

Às minhas orientadoras, Isabel Tessaro e Liliane Pollo, e aos professores Nilson Marcilio e André Muniz, muito obrigado por embarcarem nessa jornada comigo e me proporcionar asas para voar cada vez mais longe. A Raiane Gonçalves, pelas conversas, auxílio e dedicação ao nosso projeto;

À minha irmã-colega Andressa Sobczyk, pela amizade e colaboração constante nesses (quase) nove anos juntos na universidade. A Sabryna Rotermund, tão presente em minha vida, mesmo estando do outro lado do Atlântico;

Ao meu grupo inseparável, Juliana Mutti, Renata Máximo e Priscila Zanini, companheiras desde o ensino médio;

A todos aqueles que se dedicam à ciência e tecnologia, mesmo em um país cujos cortes assolam as verbas destinadas ao setor.

A todos estes gigantes, que me emprestaram seus ombros, para que eu pudesse alcançar novos horizontes.

“Se pude ver mais longe, foi por estar de pé sobre o ombro de gigantes”

Sir. Isaac Newton

RESUMO

Insumos gasosos são de vital importância na cadeia produtiva mundial. Os processos tradicionais de obtenção destes insumos, como a destilação criogênica, demandam demasiada energia. Uma alternativa a estes processos são as separações de gases envolvendo peneiras moleculares de carbono. A obtenção destes elementos de separação, contudo, ainda carece de estudos visando a otimização de sua obtenção, bem como melhorias nas características de permeabilidade e seletividade. O uso de nanozeólitas Faujasita X modificadas com prata (AgX) possui potencial na melhoria destas propriedades. Neste trabalho, foram produzidas membranas de carbono (MC) com e sem a presença de nanozeólitas Faujasita X modificadas e não-modificadas com prata (NaX). As membranas poliméricas e de carbono foram analisadas via técnicas de microscopia, espectroscopia e difração, além de testes de permeação de gases. A formação de zeólitas NaX foi confirmada através de DRX e FRX. Foi observada a redução do número de poros e redução da superfície zeolítica após a troca iônica através de sorção e dessorção de nitrogênio. A termogravimetria (TGA) demonstrou a estabilidade térmica das zeólitas e a degradação da estrutura polimérica a temperaturas mais elevadas na presença de AgX. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) evidenciou a degradação incompleta do polímero no processo de pirólise pela presença de bandas relativas a grupamentos orgânicos, o que não foi observado na degradação de MC contendo AgX, nas quais se observou uma degradação mais robusta. A imobilização da prata em zeólitas Faujasita X pode ser observada pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, dado que o metal manteve seu estado de oxidação após o processo de aquecimento, na ausência de matriz polimérica. Contudo, na presença de polímero, a prata se reduziu, induzindo os efeitos de degradação reportados no FTIR e TGA. Não se constataram mudanças na estrutura de carbono após a adição de zeólitas, conforme demonstrado pela espectroscopia de Raman. Estudos de permeação não foram conclusivos, dado a grande variabilidade que as amostras apresentaram, contudo as amostras individuais apresentaram uma tendência a um aumento na permeabilidade do gás hélio. O presente trabalho demonstrou a possibilidade de aplicação de nanozeólitas Faujasita X como cargas em membranas de carbono e a estabilização do cátion prata em uma estrutura zeolítica.

Palavras-chave: membrana de carbono, zeólita, separação de gases, prata.

ABSTRACT

Gaseous inputs are of great importance in global supply chain. Traditional processes, as cryogenic distillation, demand too much energy. An alternative to these processes are the gas separation by carbon molecular sieves. These elements of separation, however, still lack studies aiming the optimization of its obtainment, as well as improvements in permeability and selectivity characteristics. The use of nanozeolites faujasite X modified with silver (AgX) have potential to improve these properties. On this work were produced carbon membranes (MC) with and without the presence of nanozeolites faujasite X modified and non-modified with silver (NaX). Polymeric and carbon membranes were analyzed by microscopy, spectroscopy and diffraction techniques, and by gas permeation tests. The formation of NaX zeolites were confirmed by DRX and FRX. A reduction of pore number and zeolitic surface were observed by sorption and desorption of nitrogen. The TGA attest the thermal stability of zeolites and the degradation of the polymeric structure in higher temperatures in the presence of AgX. The FTIR evidenced the incomplete degradation of polymer in pyrolysis process with the presence of bands relative to organic groups, which was not observed in the degradation of MC with AgX, in which a robust degradation was observed. The immobilization of silver in faujasite X zeolites can be observed by the XPS technique, given that the metal maintained its oxidation state after the heating process, in the absence of a polymeric matrix. However, in the presence of polymer, silver was reduced, inducing the degradation effects reported in FTIR and TGA. There were no changes in the carbon structure after the addition of zeolites, as demonstrated by Raman spectroscopy. Permeation studies were not conclusive, given the great variability that the samples presented, however the individual samples showed a tendency to an increase in the permeability of the helium gas. The present work demonstrated the possibility of applying faujasite X nanozeolites as fillers in carbon membranes and the stabilization of the silver cation in a zeolitic structure.

Palavras-chave: carbon membrane, zeolite, gas separation, silver.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xx
LISTA DE TABELAS	xxiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Os Processos de Separação de Gases	4
2.1.1. Destilação Criogênica	5
2.2 Membranas para Separação de Gases	6
2.2.1. Membranas Poliméricas	8
2.2.2. Membranas Inorgânicas	11
2.2.3. Membranas de Matriz Mista	12
2.3 Membranas de Carbono	13
2.3.1. Seleção do Polímero Precursor	13
2.3.2. Incorporação de Cargas.....	15
2.3.3. Técnicas de Recobrimento	17
2.3.4. Pirólise	20
2.4 Zeólitas	24
2.4.1. Síntese de Zeólitas	26
2.4.2. Troca Iônica	30
2.5 Mecanismos de Separação em Membranas.....	32
2.5.1. Sorção-Difusão	34
2.5.2. Escoamento Viscoso de Hagen-Poiseuille.....	36
2.5.3. Difusão de Knudsen.....	36
2.5.4. Peneiramento Molecular	38

2.5.5.	Transporte Facilitado	39
2.6	Considerações Acerca da Revisão.....	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Reagentes	46
3.2	Síntese da Zeólita Faujasita X.....	48
3.3	Troca Iônica.....	49
3.4	Preparação das Soluções Poliméricas	49
3.5	Condicionamento do Suporte	50
3.6	Preparação das Membranas Poliméricas Suportadas (MPS).....	50
3.7	Preparação das Membranas Poliméricas Não Suportadas (MPNS).....	51
3.8	Preparo das Membranas de Carbono Suportadas (MCS).....	51
3.9	Permeação de Gases Puros	52
3.10	Caracterização das Zeólitas e das Membranas	54
3.10.1.	Difração de Raios X	54
3.10.2.	Fluorescência de Raios X.....	55
3.10.3.	Microscopia Óptica	55
3.10.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
3.10.5.	Espectroscopia de Dispersão de Raios X	56
3.10.6.	Termogravimetria e Calorimetria Diferencial Exploratória.....	56
3.10.7.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	56
3.10.8.	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	57
3.10.9.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	57
3.10.10.	Espectroscopia de Raman.....	57
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	Difração de Raios X	59
4.2	Fluorescência de Raios X.....	63
4.3	Sorção e Dessorção de Nitrogênio	64

4.4	Microscopia Óptica	66
4.5	Análise Termogravimétrica.....	67
4.6	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	69
4.7	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	71
4.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	74
4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.10	Espectroscopia de Raman.....	81
4.11	Permeação de Gases	82
5.	CONCLUSÕES	87
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
	APÊNDICE A.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático de um processo de separação por membranas.....	6
Figura 2 - Estimativa de uso energético nos Estados Unidos da América, ao ano de 2016, e o potencial de economia energética com o uso de membranas na substituição de processos térmicos de separação.	7
Figura 3 - Linha do tempo ilustrando as principais aplicações de membranas de matriz polimérica na indústria de separação de gases entre os anos de 1980 e 2020.....	9
Figura 4 – Unidade repetitiva do polímero poli(éter imida).....	14
Figura 5 – Estrutura de carbono turbostrática: (a) abstração da estrutura turbostrática composta pela conjugação de microporos e ultramicroporos e (b) imagem de microscopia de transmissão de membrana de carbono de poli(éter imida) pirolisada a 600 °C sob atmosfera de nitrogênio.....	21
Figura 6 - Estrutura de uma zeólita Faujasita: os átomos de silício e alumínio estão representados em azul, os átomos de oxigênio em vermelho. Os números I, I', II e III referem-se à posição dos cátions de compensação Na ⁺ na estrutura zeolítica.....	26
Figura 7 – Isoterma de troca iônica, a 25 °C, para zeólitas Faujasita X em contato com soluções contendo (a) lítio, (b) rubídeo e (c) prata.....	32
Figura 8 - Desenho esquemático representativo dos principais mecanismos de separação de gases através de membranas de carbono e a sua correlação com o tamanho de poro da estrutura.....	33
Figura 9 – Liberdade translacional dos gases eteno e etano em um processo de permeação através de um poro com geometria de fenda.....	39
Figura 10 – Formação de um complexo pela interação entre a ligação π de olefinas e a prata em uma membrana de transporte facilitado (a) e o mecanismo de saltos moleculares em uma membrana polimérica contendo espécies carreadoras genéricas (b).....	40
Figura 11 – Fluxograma contendo a metodologia de produção das amostras de zeólitas e membranas poliméricas e de carbono.....	47
Figura 12- Esquema representando a configuração experimental utilizada no processo de síntese hidrotérmica das zeólitas Faujasita X.....	49
Figura 13 – (a) Figura esquemática do forno de pirólise utilizado na produção de MC suportadas e (b) do protocolo de aquecimento utilizado no processo de pirólise.....	52
Figura 14 - Figura esquemática tridimensional (a) e em corte (b) do módulo de permeação de gases utilizado neste trabalho.....	53
Figura 15 - Difratoograma dos reagentes aluminato de sódio (a) e sílica pirogênica (b), utilizados no processo de síntese hidrotérmica das zeólitas Faujasita X.	60

- Figura 16 – Difractogramas referentes aos materiais sintetizados neste trabalho, de (i) zeólita após a síntese hidrotérmica, (ii) zeólita após aquecimento a 500 °C sob atmosfera natural e (iii) zeólita após troca iônica com nitrato de prata.61
- Figura 17 – Difractogramas referentes a amostras de filmes de carbono gerados a partir (i) da pirólise de filmes poliméricos de poli(éter imida), (ii) de filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X e (iii) de filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata..... 63
- Figura 18 – (a) Isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para zeólitas Faujasita X e zeólitas Faujasita X modificadas com prata, (b) distribuição de tamanho de poros para zeólitas Faujasita X e (c) Faujasita X modificada com prata..... 65
- Figura 19 - Microscopias ópticas de filmes poliméricos com Faujasita X incorporada a partir de mistura não assistida por ultrassom e assistidas por ultrassom nas concentrações mássicas de (a) e (d) 0,5 %, (b) e (e) 0,25 % e (c) e (f) 0,1 %, respectivamente..... 67
- Figura 20 - Termogramas (a) da zeólita Faujasita X (preto) da zeólita Faujasita X modificada com prata (cinza), (b) do filme polimérico de poli(éter imida) (cinza escuro) do filme composto de poli(éter imida) e Faujasita X em uma fração mássica de 0,1 % (cinza claro) e do filme composto de poli(éter imida) e Faujasita X modificada com prata em uma fração mássica de 0,1 % (preto)..... 69
- Figura 21 – Calorimetria diferencial de varredura de amostras de filme polimérico de poli(éter imida) e de filme composto de poli(éter imida) e nanozeólitas Faujasita X, em uma fração mássica de 0,1 %.71
- Figura 22 - Espectros de FTIR (a) de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} das amostras de (i) Faujasita X, (ii) Faujasita X modificada com prata, (iii) filme polimérico de poli(éter imida), (iv) filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X, (v) filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata, (vi) filme de carbono em pó obtido pela pirólise de filmes poliméricos de poli(éter imida), (vii) filme de carbono em pó obtido pela pirólise de filmes compostos de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X e (viii) filme de carbono em pó obtido pela pirólise de filmes compostos de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata e (b) ampliação na região entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} 73
- Figura 23 – Espectros de FTIR de 800 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} das amostras de (i) Faujasita X, (ii) Faujasita X modificada com prata, (iii) filme polimérico de poli(éter imida), (iv) filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X, (v) filme composto de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata..... 74
- Figura 24 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X das amostras de (i) Faujasita X em pó, (ii) Faujasita X modificada com prata, em pó, (iii) Faujasita X modificada com prata, em pó, após

processo de pirólise sem a presença da matriz polimérica, (iv) filme compósito de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata e (v) filme de carbono em pó obtido pela pirólise de filmes compósitos de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata.	75
Figura 25 - XPS das amostras de (i) Faujasita X modificada com prata, (ii) Faujasita X modificada com prata após processo de aquecimento a 500 °C, (iii) filme de carbono em pó obtido pela pirólise de filmes compósitos de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata.	76
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 30000 vezes para (a) zeólitas Faujasita X e (b) zeólitas Faujasita X modificadas com prata.....	78
Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de (a) membrana polimérica de poli(éter imida) suportada em alumina com um aumento de 1250 vezes e (b) 10000 vezes e (c) membrana compósito não suportada de poli(éter imida) e zeólita Faujasita X com um aumento de 10000 vezes.....	79
Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de membranas de carbono suportadas obtidas (a) pela pirólise de um filme polimérico de poli(éter imida) com um aumento de 5000 vezes e (b) 10000 vezes, e (c) pela pirólise de um filme compósito de poli(éter imida) e zeólita Faujasita X com um aumento de 5000 vezes e (d) 10000 vezes.....	80
Figura 29 – Espectroscopia de Raman de filmes de carbono em pó obtidos pela pirólise (i) de filme polimérico de poli(éter imida), (ii) de filme compósito de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X, (iii) filme compósito de poli(éter imida) e 0,1% em massa de Faujasita X modificada com prata.	81
Figura 30 - Teste de Tukey para as médias das permeâncias das membranas de carbono.....	84
Figura 31 – Permeância média de diferentes amostras de membranas de carbono para cada os gases He, CO ₂ e N ₂	85
Figura 32 – Fluxo observado para os gases hélio, dióxido de carbono e nitrogênio em relação à pressão, para membranas de carbono suportadas em tubos de α -alumina, geradas pela pirólise de filme polimérico de poli(éter imida), (i-ii) e (iii-iv), pela pirólise de filme compósito de poli(éter imida) e zeólita Faujasita X, (v-vi) e (vii-viii) e pela pirólise de filme compósito de poli(éter imida) e zeólita Faujasita X modificada com prata (ix-x) e (xi-xii).....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Membranas poliméricas comercialmente disponíveis para os principais processos de separação de gases.....	10
Tabela 2 – Efeito das diferentes atmosferas de pirólise nas propriedades finais de membranas de carbono.....	23
Tabela 3 - Principais processos de síntese de zeólitas encontrados na literatura e suas características.	28
Tabela 4 – Trabalhos presentes na literatura científica, entre os anos de 2011 e 2021, abordando a produção de membranas de carbono de matriz mista contendo cargas inorgânicas.....	42
Tabela 5 – Resumo das siglas utilizadas na identificação das amostras	48
Tabela 6 - Caracterizações realizadas em cada amostra produzida neste trabalho.	58
Tabela 7 - Fluorescência de Raios X para as amostras de Faujasita sintetizadas após aquecimento a 120 °C	63
Tabela 8 – Identificação dos picos observados nos espectros de XPS.....	75
Tabela 9 – Permeância observada para os gases hélio, dióxido de carbono e nitrogênio para as membranas de carbono oriundas da pirólise de filme polimérico suportado de poli(éter imida), filme compósito de poli(éter imida) e zeólita Faujasita e filme compósito de poli(éter imida) e zeólita Faujasita modificada com prata; seletividade ideal observada para os pares de gases hélio/dióxido de carbono e hélio/nitrogênio.	82

1. INTRODUÇÃO

Diante das perspectivas nada animadoras para o cenário energético deste próximo século, é de vital importância o desenvolvimento de meios, industriais e civis, que permitam uma redução no consumo de combustíveis e energia elétrica. A separação de gases utilizando membranas de carbono permite uma redução de até 90 % no montante energético utilizado neste processo, quando comparado a meios tradicionais, como a destilação criogênica, que operam via processos que envolvem mudanças de fases (SHOLL; LIVELY, 2016). O desenvolvimento e escalonamento desta tecnologia emergente é, portanto, de vital importância ao âmbito industrial, podendo resultar em reduções significativas no montante de emissões de gases de efeito estufa, oriundos da queima de combustíveis para a obtenção de energia para o processo, bem como em reduções de ordem monetária, tornando a operação economicamente mais viável.

Fatores como o grau de separação resultante destes materiais, contudo, seguem sendo desafios bastante significativos à implementação desta tecnologia. Algumas separações em particular, como a separação de parafinas e olefinas leves, ainda não apresentam resultados promissores, dado a similaridade de propriedades físico-químicas entre estes dois grupos de moléculas. De grande relevância para a indústria química e petroquímica, a obtenção destes componentes de forma energeticamente menos ostensiva acarretaria em mudanças de extrema relevância no padrão energético de consumo da indústria em geral.

Membranas de carbono (MC) são obtidas a partir da decomposição térmica de um material polimérico sob atmosfera inerte ou vácuo, processo que resulta na formação de uma rede carbonácea essencialmente amorfa. Esta estrutura permite a separação de espécies gasosas de diâmetro cinético similar a partir da diferença de pressão parcial entre as superfícies interna e externa do material via mecanismo de peneiramento molecular. Estas membranas apresentam diversas vantagens frente aos materiais poliméricos tradicionalmente utilizados, podendo operar em condições mais severas de temperatura e pressão. Em conjunto com o uso de um suporte, de origem cerâmica ou metálica, estes elementos de separação ainda podem ser submetidos a um maior estresse mecânico, característica relevante ao seu uso em ambiente industrial.

O uso de cargas inorgânicas na estrutura polimérica precursora permite a inserção de propriedades desejáveis à membrana de carbono a ser formada. O uso de zeólitas acarreta em incrementos na permeabilidade destes materiais e a possibilidade de inserção de íons de interesse ao processo de separação. A inserção de cátion prata, por exemplo, pode acarretar em maiores seletividades na separação entre parafinas e olefinas, dado a interação preferencial da ligação dupla de olefinas com este cátion.

A reprodutibilidade na formação de membranas, de modo geral, ainda é um grande desafio a ser vencido. A formação de uma camada homogênea de recobrimento dos suportes, a correta dispersão de cargas e variações ambientais como a temperatura e umidade durante o processo de recobrimento, por exemplo, são fatores que podem influenciar significativamente nas propriedades finais de separação destes elementos. No âmbito desta dissertação, portanto, se busca compreender os mecanismos de formação de membranas de carbono de matriz mista pela modificação e adição de zeólitas Faujasita X (NaX) na estrutura carbonácea.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos: o primeiro apresenta uma contextualização da temática abordada na dissertação, justificativa e objetivos a ser perseguidos; o segundo aborda uma revisão bibliográfica da literatura científica, apreciando temas como os processos clássicos de separação de gases, os processos de separação via membranas, as técnicas de produção de membranas de carbono abordando suas principais etapas, a síntese das cargas zeolíticas, sua modificação e incorporação nas membranas de matriz mista e, por fim, os principais mecanismos de separação que atuam em MC; o terceiro versa sobre a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho; o quarto apresenta as discussões acerca dos resultados obtidos através das diversas técnicas de caracterização empregadas; o quinto abrange a conclusão do trabalho, considerando todo o aprendizado obtido ao longo de seu desenvolvimento.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação consiste no desenvolvimento de MCs de matriz mista suportadas em tubos cerâmicos comerciais. O trabalho visa a adição de zeólitas, NaX e NaX modificada com prata (AgX), na matriz polimérica precursora e estudo da influência destas cargas nas características físico-químicas e de transporte da MC formada.

1.2 Objetivos Específicos

- sintetizar zeólitas NaX através de síntese hidrotérmica a baixas temperatura e pressão;
- produzir zeólitas AgX a partir da troca iônica dos íons sódio por íons prata na zeólita NaX formada;
- caracterizar as zeólitas sintetizadas e modificadas quanto à sua estrutura e composição;
- definir a melhor concentração de zeólita NaX para a formação de uma dispersão homogênea em uma matriz polimérica de poli(éter imida) (PEI);
- produzir membranas poliméricas compostas com camada seletiva de matriz mista;
- produzir MC compostas contendo cargas zeolíticas na camada seletiva;

- caracterizar as membranas produzidas quanto a sua performance na separação dos gases hélio (He), dióxido de carbono (CO₂) e nitrogênio (N₂) quanto às suas características físicas e químicas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho demonstram que as zeólitas Faujasita X possuem potencial para aplicação em membranas de carbono, bem como o uso destas zeólitas modificadas com prata.

Foi efetiva a produção de zeólitas NaX a partir da síntese hidrotérmica, como observado na análise de DRX, sendo obtidas zeólitas de dimensões nanométricas com elevada fração de alumínio na estrutura, conforme análise de FRX. Constatou-se que a melhor concentração de zeólitas em uma matriz de PEI, nas condições de processamento utilizadas, foi de 0,1 %, dado a maior uniformidade do filme compósito obtido, conforme análise de microscopia óptica, sendo observada uma boa dispersão do material zeolítico na matriz polimérica. A interação entre zeólitas e a matriz polimérica é de origem puramente física, dado a ausência de deslocamentos de bandas observado na análise de FTIR. As zeólitas produzidas não apresentaram degradação estrutural com o aumento de temperatura, indicando a possibilidade de seu emprego em membranas de carbono obtidas via processo de pirólise a partir de temperaturas superiores, de até 800 °C, conforme TGA e DRX.

Foi efetiva a inserção de cátions prata nas zeólitas sintetizadas. Poucas alterações estruturais foram observadas, conforme as análises de DRX e MEV, que evidenciaram a preservação da morfologia. Houve, contudo, um decréscimo da área específica após o processo de troca. A substituição dos íons sódio por íons prata foi evidenciada por análise de XPS, que indicou um grau de substituição próximo a 100 %.

A inserção de zeólitas promoveu uma maior degradação estrutural do polímero durante o processo de pirólise, dado a redução de bandas orgânicas observadas na análise de FTIR em amostras de membranas de carbono, ocasionando melhor eliminação de heteroátomos da estrutura. A matriz de carbono formada ao final do processo de pirólise não foi alterada pela presença de zeólitas, dado a similaridade entre os espectros de Raman obtidos para as amostras de membranas de carbono.

O cátion prata foi efetivamente estabilizado pela estrutura zeolítica, não sendo observada mudança de estado de oxidação após o aquecimento da zeólita. A presença de matriz polimérica em contato com o material zeolítico, contudo, ocasionou a redução deste cátion a prata metálica, ao menos no que tange a prata disponível na superfície mais externa das zeólitas.

As análises de permeação de gases indicam que houve uma tendência de aumento na seletividade para os gases He e CO₂ ao se introduzirem zeólitas na matriz. Ocorreu o fenômeno de peneiramento molecular para a separação destes pares de gases. Já para os gases CO₂ e N₂, os

processos de permeação indicam que não houve separação efetiva. Estes resultados, contudo, ainda carecem de maiores investigações, dado a grande variabilidade experimental observada.

Estes resultados demonstram que a introdução de zeólitas Faujasita X tende a promover efeitos positivos na estrutura de membranas de carbono. Estudos complementares ainda deverão ser realizados de modo a identificar a estabilidade do íon prata localizado em regiões interiores às zeólitas, bem como a capacidade de seletividade destas membranas a misturas de parafinas e olefinas leves. Um maior número de amostras e testes de permeação devem ser realizados para que seja reduzido o erro experimental encontrado neste trabalho, além de melhorias no processo de recobrimento e pirólise das membranas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEWOLE, J.K. *et al.* Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 17, p. 46–65, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583613001692>.
- ALBERTINI, Beatrice *et al.* Effect of Aerosil® on the properties of lipid controlled release microparticles. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 100, n. 2, p. 233–246, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365904003943>.
- ANSARI, Mahdi *et al.* Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 722–727, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883113002227>.
- APRILE, E. *et al.* Removing krypton from xenon by cryogenic distillation to the ppq level. **The European Physical Journal C**, [s. l.], v. 77, n. 5, p. 275, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1140/epjc/s10052-017-4757-1>.
- BAKER, R. W. Overview of membrane science and technology. *In*: BAKER, R. W. (org.). **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. California: John Wiley and Sons, Ltd, 2004. p. 1–14.
- BELKHAIR, Sama *et al.* Silver zeolite-loaded silicone elastomers: a multidisciplinary approach to synthesis and antimicrobial assessment. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 51, p. 40932–40939, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA03856A>.
- BERA, Bapi *et al.* Origin of the Catalytic Activity Improvement of Electrochemically Treated Carbon: An Electrical and Electrochemical Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 39, p. 23773–23782, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b04224>.
- BERNARDO, Paola; CLARIZIA, Gabriele. 30 years of membrane technology for gas separation. **Icheap-11: 11th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-4**, [s. l.], v. 32, p. 1999–2004, 2013.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 10, p. 4638–4663, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie8019032>.
- BŁOŃSKI, Piotr *et al.* Structure of the Hydroxyl Groups and Adsorbed D₂O Sites in the DX Zeolite: DFT and Experimental NMR Data. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 33, p. 19548–19557, 2015.
- BRADLEY, Susan M.; HANNA, John V. 27Al and 23Na MAS NMR and Powder X-ray Diffraction

- Studies of Sodium Aluminate Speciation and the Mechanistics of Aluminum Hydroxide Precipitation upon Acid Hydrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 116, n. 17, p. 7771–7783, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00096a038>.
- BRICEÑO, Kelly *et al.* Fabrication variables affecting the structure and properties of supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 415–416, p. 288–297, 2012.
- BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy**. 1. ed. [S. l.]: Wiley, 1995.
- BRUNETTI, A. *et al.* Membrane Engineering: Progress and Potentialities in Gas Separations. In: YAMPOLSKII, Yuri; FREEMAN, Benny D. (org.). **Membrane Gas Separation**. 1. ed. West Sussex: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2010. p. 281–312.
- BÜRGER, A. *et al.* Polyimides as precursors for artificial carbon. **Carbon**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 149–157, 1975. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622375902250>.
- CAREY, Benjamin J. *et al.* Two solvent grinding sonication method for the synthesis of two-dimensional tungsten disulphide flakes. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 51, n. 18, p. 3770–3773, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC08399G>.
- CENTENO, T.A; VILAS, J.L; FUERTES, A.B. Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 228, n. 1, p. 45–54, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738803004575>.
- CHEN, Dan *et al.* Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 59–60, p. 148–151, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131712000671>.
- CHEN, Hsin-Lung; PORTER, Roger S. Phase and crystallization behavior of solution-blended poly(ether ether ketone) and poly(ether imide). **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 32, n. 24, p. 1870–1875, 1992. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760322410>.
- CHENG, Long; LIU, Gongping; JIN, Wanqin. Recent advances in facilitated transport membranes for olefin/paraffin separation. **Discover Chemical Engineering**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1, 2021. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s43938-020-00001-4>.
- CHU, Steven; CUI, Yi; LIU, Nian. The path towards sustainable energy. **Nature Materials**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 16–22, 2017. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nmat4834>.
- CHUAH, Chong Yang *et al.* Carbon Molecular Sieve Membranes Comprising Graphene Oxides and Porous Carbon for CO₂/N₂ Separation. **Membranes**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 284, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/11/4/284>.

CHUAH, Chong Yang *et al.* High-performance porous carbon-zeolite mixed-matrix membranes for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 622, p. 119031, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738820316033>.

COURVOISIER, Emilie; BICABA, Yoann; COLIN, Xavier. Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide). **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 147, p. 177–186, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391017303695>.

CUI, X. *et al.* Design and commissioning of the PandaX-4T cryogenic distillation system for krypton and radon removal. **Journal of Instrumentation**, [s. l.], v. 16, n. 07, p. P07046, 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-0221/16/07/P07046>.

CUNDY, Colin S. Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, [s. l.], v. 63, n. 11, p. 1699–1723, 1998. Disponível em: <http://cccc.uochb.cas.cz/63/11/1699/>.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105000934>.

EL-NAGGAR, M.R. *et al.* Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 154, n. 1–3, p. 963–972, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407016019>.

FERREIRA, Liliana *et al.* Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 160, p. 126–132, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.006>.

FU, Shilu *et al.* Effects of pyrolysis conditions on gas separation properties of 6FDA/DETDADA(3:2) derived carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 520, p. 699–711, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738816306895>.

FUKASAWA, Tomonori *et al.* Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 450–456, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883117304181>.

GALLUCCI, Fausto *et al.* Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 92, p. 40–66, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250913000109>.

GAVALAS, G. R. Zeolite membranes for gas and liquid separations. *In*: YAMPOLSKII, Yuri; PINNAU, Ingo; FREEMAN, Benny D. (org.). **Materials Science of membranes for Gas and Vapor**

Separaion. 1. ed. West Sussex: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2006. p. 307–336.

GEORGE, Gigi *et al.* Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 158, p. 333–356, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586615304020>.

GRAHAM, Thomas. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s. l.], v. 32, n. 218, p. 401–420, 1866. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786446608644207>.

GU, Cheng *et al.* Design and control of gas diffusion process in a nanoporous soft crystal. **Science**, [s. l.], v. 363, n. 6425, p. 387–391, 2019. Disponível em: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aar6833>.

GUNAWAN, Triyanda *et al.* P84/Zeolite-Carbon Composite Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation. **Indonesian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 650, 2019. Disponível em: <https://jurnal.ugm.ac.id/ijc/article/view/35727>.

HAMM, Janice B.S. *et al.* Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis. **Carbon**, [s. l.], v. 119, p. 21–29, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622317303688>.

HAMM, Janice B.S. **Membranas de Carbono Suportadas para Separação de Gases**. 2018. 157 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/183298/001078094.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

HAMM, Janice B.S. *et al.* Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 39, p. 24830–24845, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917332974>.

HAN, Yang; HO, W.S. Winston. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 628, p. 119244, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738821001940>.

HATORI, H. *et al.* The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage. **Carbon**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 201–208, 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622396001893>.

HATTORI, Hideshi; ONO, Yoshio. Catalysts and catalysis for acid–base reactions. *In: METAL OXIDES IN HETEROGENEOUS CATALYSIS*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 133–209.

HILDEBRANDO, E. A. *et al.* Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, [s. l.], v. 58, n. 348, p. 453–458, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-

69132012000400006&lng=pt&tlng=pt.

HOU, Junjun *et al.* Olefin/paraffin separation through membranes: From mechanisms to critical materials. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 7, n. 41, p. 23489–23511, 2019.

HUANG, Zhen *et al.* Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-Zeolite 4A mixed matrix membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 101, n. 6, p. 3800–3805, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.24041>.

HÜFNER, S.; WERTHEIM, G.K.; WERNICK, J.H. XPS core line asymmetries in metals. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 417–422, 1975. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109875904688>.

ISMAIL, A. F. *et al.* Preparation of Carbon Membranes. In: ISMAIL, A. F. *et al.* (org.). **Carbon-based Membranes for Separation Processes**. 1. ed. New York: Springer, 2011. p. 29–92.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; CHANDRA KHULBE, Kailash; MATSUURA, Takeshi. Introduction. In: GAS SEPARATION MEMBRANES: POLYMERIC AND INORGANIC. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 1–10. *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-01095-3>.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; KHULBE, Kailash Chandra; MATSUURA, Takeshi. Fundamentals of Gas Permeation Through Membranes. In: GAS SEPARATION MEMBRANES: POLYMERIC AND INORGANIC. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 11–35.

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. Gas Separation Membrane Materials and Structures. In: ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. (org.). **Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic**. 1. ed. New York: Springer, 2015. p. 37–192.

ISMAIL, nahla; TANTAWY, Hanan. Microwave synthesis of Nano/Micronized zeolites from natural source: Evaluation of energy storage capacities. **Egyptian Journal of Chemistry**, [s. l.], p. 0–0, 2020. Disponível em: https://ejchem.journals.ekb.eg/article_71927.html.

JAVOID, Asad. Membranes for solubility-based gas separation applications. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 112, n. 1–3, p. 219–226, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894705002548>.

KALAYCI, Taner; BARDAKÇI, Belgin. A spectroscopic investigation for the adsorption of 4-nitrophenol onto synthetic zeolites. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [s. l.], v. 50, n. 6, p. 709–714, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S2070205114060057>.

KHALEQUE, Abdul *et al.* Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. **Environmental Advances**, [s. l.], v. 2, p. 100019, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666765720300193>.

- KIM, Kyung-Hee *et al.* Centrifugal casting of alumina tube for membrane application. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 199, n. 1–2, p. 69–74, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738801006792>.
- KOROS, William J; MAHAJAN, Rajiv. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 175, n. 2, p. 181–196, 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880000418X>.
- KULAWONG, Sittichai *et al.* Magnesium Impregnated on NaX Zeolite Synthesized from Cogon Grass Silica for Fast Production of Fructose via Microwave-Assisted Catalytic Glucose Isomerization. **Catalysts**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 981, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/8/981>.
- KUSAKABE, Katsuki; YAMAMOTO, Masatake; MOROOKA, Shigeharu. Gas permeation and micropore structure of carbon molecular sieving membranes modified by oxidation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 149, n. 1, p. 59–67, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738898001562>.
- KUWAHARA, Yasutaka *et al.* A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 24, p. 5052, 2010. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm00518e>.
- LAKSHMI, Rakkapillai Thangamuthu Pillai Subramanian Muthu; BHATTACHARYA, Sanchita; VARMA, Indra Kumari. Effect of Sulfonation on Thermal Properties of Poly (ether imide) 2. **High Performance Polymers**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 115–126, 2006. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954008306056503>.
- LAN, Tianhao *et al.* Opportunities and critical factors of porous metal–organic frameworks for industrial light olefins separation. **Materials Chemistry Frontiers**, [s. l.], v. 4, n. 7, p. 1954–1984, 2020.
- LARSON, Ronald G.; REHG, Timothy J. Spin Coating. *In*: LIQUID FILM COATING. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 709–734. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-5342-3_20.
- LEI, Linfeng *et al.* Preparation of carbon molecular sieve membranes with remarkable CO₂/CH₄ selectivity for high-pressure natural gas sweetening. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 614, p. 118529, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738820311066>.
- LI, Lin *et al.* A high CO₂ permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO₂ separation. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 14, p. 5186–5195, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312005805>.

- LI, Wen *et al.* Mixed-matrix carbon molecular sieve membranes using hierarchical zeolite: A simple approach towards high CO₂ permeability enhancements. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 588, p. 117220, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738819306581>.
- LI, Wen *et al.* Nanosizing zeolite 5A fillers in mixed-matrix carbon molecular sieve membranes to improve gas separation performance. **Chemical Engineering Journal Advances**, [s. l.], v. 2, p. 100016, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821120300168>.
- LI, Lin *et al.* Preparation and enhanced gas separation performance of Carbon/Carbon nanotubes (C/CNTs) hybrid membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 188, p. 73–80, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586617314375>.
- LI, Lin *et al.* The preparation and gas separation properties of zeolite/carbon hybrid membranes. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 6, p. 2561–2570, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-015-8819-1>.
- LI, Gang *et al.* Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 374, n. 1–2, p. 83–92, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881100189X>.
- LI, Jing-Yi *et al.* Uniformity control and ultra-micropore development of tubular carbon membrane for light gas separation. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 66, n. 6, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.16226>.
- LIU, Qingling *et al.* Zeolite Married to Carbon: A New Family of Membrane Materials with Excellent Gas Separation Performance. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 18, n. 26, p. 6283–6288, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm061807e>.
- LOEB, SIDNEY; SOURIRAJAN, SRINIVASA. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In: [S. l.: s. n.], 1963. p. 117–132. *E-book*. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1963-0038.ch009>.
- LOUDON, Catherine; MCCULLOH, Katherine. Application of the Hagen–Poiseuille Equation to Fluid Feeding Through Short Tubes. **Annals of the entomological society of america**, [s. l.], n. 92, p. 153–158, 1999.
- LUA, Aik Chong; SU, Jincai. Effects of carbonisation on pore evolution and gas permeation properties of carbon membranes from Kapton® polyimide. **Carbon**, [s. l.], v. 44, n. 14, p. 2964–2972, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622306002958>.
- MA, Yunan *et al.* Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 495–499, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883113001672>.

- MERKEL, T. C. *et al.* Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 109–123, 2003. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm020672j>.
- MIANDOAB, Ehsan Soroodan *et al.* Xenon and Krypton separation by membranes at sub-ambient temperatures and its comparison with cryogenic distillation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 262, p. 118349, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586621000514>.
- MITCHELL, J. K. On the penetrativeness of fluids. **The Journal of the Royal Institution of Great Britain**, [s. l.], v. 2, n. 101, p. 307–321, 1831.
- OCKWIG, Nathan W.; NENOFF, Tina M. Membranes for Hydrogen Separation. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 107, n. 10, p. 4078–4110, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0501792>.
- PANDEY, Pratibha; CHAUHAN, R.S. Membranes for gas separation. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 853–893, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000090>.
- PAUL, Donald R. Creating New Types of Carbon-Based Membranes. **Science**, [s. l.], v. 335, n. 6067, p. 413–414, 2012. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1216923>.
- PETKOWICZ, Diego Ivan *et al.* Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 116, n. 1–3, p. 548–554, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181108002436>.
- POLYAKOV, I. V. *et al.* Investigation of Properties of Nanocomposite Polyimide Samples Obtained by Fused Deposition Modeling. **Mechanics of Composite Materials**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 33–40, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11029-018-9715-y>.
- QUADER, M. Abdul; RUFFORD, Thomas E.; SMART, Simon. Integration of hybrid membrane-distillation processes to recover helium from pre-treated natural gas in liquefied natural gas plants. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 263, p. 118355, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586621000575>.
- ROFFEL, B.; BETLEM, B.H.L.; DE RUIJTER, J.A.F. First principles dynamic modeling and multivariable control of a cryogenic distillation process. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 111–123, 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135400003136>.
- ROSENDAHL, S. *et al.* Determination of the separation efficiencies of a single-stage cryogenic distillation setup to remove krypton out of xenon by using a 83m Kr tracer method. **Review of Scientific Instruments**, [s. l.], v. 86, n. 11, p. 115104, 2015. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4934978>.

- ROY, Abhishek *et al.* Membranes for olefin–paraffin separation: An industrial perspective. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 118, n. 37, p. e2022194118, 2021. Disponível em: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.2022194118>.
- RUNGTA, Meha *et al.* Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. **Carbon**, [s. l.], v. 115, p. 237–248, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622317300258>.
- RUNGTA, Meha; XU, Liren; KOROS, William J. Carbon molecular sieve dense film membranes derived from Matrimid® for ethylene/ethane separation. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 1488–1502, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311009055>.
- SAFARIK, Douglas J.; ELDRIDGE, R. Bruce. Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 2571–2581, 1998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie970897h>.
- SAKAI, Motomu *et al.* Olefin Selective Ag-Exchanged X-Type Zeolite Membrane for Propylene/Propane and Ethylene/Ethane Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 4145–4151, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b20151>.
- SAKAI, Motomu *et al.* Preferential Adsorption of Propylene over Propane on a Ag-Exchanged X-Type Zeolite Membrane. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 21, p. 24086–24092, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c01461>.
- SALAVATI-NIASARI, Masoud. Synthesis and characterization of 18- and 20-membered hexaaza macrocycles containing pyridine manganese(II) complex nanoparticles dispersed within nanoreactors of zeolite-Y. **Polyhedron**, [s. l.], v. 28, n. 12, p. 2321–2328, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538709002290>.
- SALLEH, W. N. W. *et al.* Precursor Selection and Process Conditions in the Preparation of Carbon Membrane for Gas Separation: A Review. **Separation & Purification Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 261–311, 2011. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15422119.2011.555648>.
- SALLEH, W.N.W.; ISMAIL, A.F. Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 80, n. 3, p. 541–548, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586611003479>.
- SAUFI, S.M; ISMAIL, A.F. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622303005104>.
- SCHWALBE-KODA, Daniel; GÓMEZ-BOMBARELLI, Rafael. Benchmarking binding energy calculations for organic structure-directing agents in pure-silica zeolites. **The Journal of Chemical**

Physics, [s. l.], v. 154, n. 17, p. 174109, 2021. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0044927>.

SETTHAYA, Naruemon; CHINDAPRASIRT, Prinya; PIMRAKSA, Kedsarin. Preparation of Zeolite Nanocrystals via Hydrothermal and Solvothermal Synthesis Using of Rice Husk Ash and Metakaolin. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 872, p. 242–247, 2016. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.872.242>.

SHERRY, Howard S. Ion Exchange. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (org.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. [S. l.]: M. Dekker, 2003.

SHERRY, Howard S. The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 70, n. 4, p. 1158–1168, 1966. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100876a031>.

SHOLL, David S; LIVELY, Ryan P. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, [s. l.], v. 532, n. 435, p. 6–9, 2016.

SHOLL, David S.; LIVELY, Ryan P. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, [s. l.], v. 532, n. 7600, p. 435–437, 2016.

SILVA, S. E. **Desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista para Separação de O₂/N₂**. 2016. 167 f. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2016.

SINGH, Rachana; KOROS, William J. Carbon molecular sieve membrane performance tuning by dual temperature secondary oxygen doping (DTSOD). **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 427, p. 472–478, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881200748X>.

SMITH, J. V. Structural classification of zeolites. **International Mineralogical Association**, [s. l.], v. 1, p. 281–290, 1963.

SONDHI, Rishi; BHAVE, Ramesh; JUNG, Gary. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, [s. l.], v. 2003, n. 11, p. 5–8, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958211803110166>.

SONG, Chunfeng *et al.* Optimization of membrane-cryogenic hybrid propane recovery process: From molecular to process simulation. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 321, p. 129049, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621032388>.

SONG, Yingjun *et al.* Vacuum film etching effect of carbon alumina mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 541, p. 53–61, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881731222X>.

SU, Jincai; LUA, Aik Chong. Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton® polyimide. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 305, n. 1–2, p. 263–270, 2007. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738807005698>.

SWAIDAN, Ramy J.; MA, Xiaohua; PINNAU, Ingo. Spirobisindane-based polyimide as efficient precursor of thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes for enhanced propylene/propane separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 520, p. 983–989, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738816307621>.

TANCO, Margot A. L.; TANAKA, David A. P.; MENDES, Adélio. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part II: Effect of the carbonization temperature on the gas permeation properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 3485–3496, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914031036>.

TEIXEIRA, Miguel *et al.* Carbon–Al₂O₃–Ag composite molecular sieve membranes for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 2338–2345, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026387621200216X>.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>.

TIROUNI, Iman; SADEGHI, Morteza; PAKIZEH, Majid. Separation of C₃H₈ and C₂H₆ from CH₄ in polyurethane–zeolite 4Å and ZSM-5 mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 141, p. 394–402, 2015.

TREACY, Michael M.J.; HIGGINS, J. B. FAU. *In*: TREACY, Michael M.J.; HIGGINS, J. B. (org.). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 148–157.

TSENG, Hui-Hsin; SHIU, Pei-Ting; LIN, Yi-Shan. Effect of mesoporous silica modification on the structure of hybrid carbon membrane for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 23, p. 15352–15363, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911019793>.

URAGAMI, Tadashi. 2.10 Selective Membranes for Purification and Separation of Organic Liquid Mixtures. *In*: COMPREHENSIVE MEMBRANE SCIENCE AND ENGINEERING. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 256–331. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472122553>.

VALAPPIL, Riya Sidhikku Kandath; GHASEM, Nayef; AL-MARZOUQI, Mohamed. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 98, p. 103–129, 2021. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X21001532>.

VERBOEKEND, D. *et al.* Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 3331–3352, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00520E>.

WAJIMA, Takaaki. Synthesis of Zeolite from Blast Furnace Slag Using Alkali Fusion with Addition of EDTA. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 1044–1045, p. 124–127, 2014. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.1044-1045.124>.

WAJIMA, Takaaki *et al.* Synthesis of Zeolite X from Waste Sandstone Cake Using Alkali Fusion Method. **MATERIALS TRANSACTIONS**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 612–618, 2008. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/49/3/49_MRA2007250/_article.

WAJIMA, Takaaki; IKEGAMI, Yasuyuki. Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. **Ceramics International**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 2983–2986, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884209001175>.

WANG, Zhou *et al.* Design and construction of a cryogenic distillation device for removal of krypton for liquid xenon dark matter detectors. **Review of Scientific Instruments**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 015116, 2014. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4861537>.

WANG, Fei *et al.* Investigation of the attapulgite hybrid carbon molecular sieving membranes for permanent gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 151, p. 146–156, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876219304265>.

WANG, Yu *et al.* Selective Aerobic Oxidation of a Metal–Organic Framework Boosts Thermodynamic and Kinetic Propylene/Propane Selectivity. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 131, n. 23, p. 7774–7778, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201902209>.

WANG, Huanting; HOLMBERG, Brett A.; YAN, Yushan. Homogeneous polymer–zeolite nanocomposite membranes by incorporating dispersible template-removed zeolite nanocrystals. **J. Mater. Chem.**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 3640–3643, 2002. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B207394C>.

WANG, Yuxiang; PEH, Shing Bo; ZHAO, Dan. Alternatives to Cryogenic Distillation: Advanced Porous Materials in Adsorptive Light Olefin/Paraffin Separations. **Small**, [s. l.], v. 15, n. 25, p. 1900058, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201900058>.

WANG, Huanting; WANG, Zhengbao; YAN, Yushan. Colloidal suspensions of template-removed zeolite nanocrystals. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 23, p. 2333–2334, 2000. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b006518h>.

WANG, X. J.; YAN, C. L. Synthesis of nano-sized NaY zeolite composite from metakaolin by

ionothermal method with microwave assisted. **Inorganic Materials**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 517–521, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S0020168510050146>.

WEY, Ming-Yen *et al.* Interfacial interaction between CMS layer and substrate: Critical factors affecting membrane microstructure and H₂ and CO₂ separation performance from CH₄. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 580, p. 49–61, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738818330369>.

WIDIASTUTI, Nurul *et al.* Development of a P84/ZCC Composite Carbon Membrane for Gas Separation of H₂/CO₂ and H₂/CH₄. **ACS Omega**, [s. l.], v. 6, n. 24, p. 15637–15650, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c00512>.

WITTAYAKUN, Jatuporn; KHEMTHONG, Pongtanawat; PRAYOONPOKARACH, Sanchai. Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 861–864, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-008-0142-y>.

XIAO, Youchang *et al.* The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 561–580, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000203>.

XU, Liren *et al.* Olefins-selective asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes for hybrid membrane-distillation processes for olefin/paraffin separations. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 423–424, p. 314–323, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812006278>.

YANG, Chen *et al.* Highly permeable and selective sepiolite hybrid mixed matrix carbon membranes supported on plate carbon substrates for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 174, p. 319–330, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876221003300>.

YIN, Xiaoyan *et al.* Thin zeolite T/carbon composite membranes supported on the porous alumina tubes for CO₂ separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 15, p. 55–64, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583613000601>.

YOUSSEF, H. F.; ABDEL-AZIZ, M. S.; FOUUDA, F. K. Evaluation of antimicrobial activity of different silver-exchanged nano and micronized zeolites prepared by microwave technique. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 947–957, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10934-016-0334-5>.

YU ZHU; XINGGAO LIU; ZHIYONG ZHOU. Optimization of Cryogenic Air Separation Distillation Columns. *In:* , 2006. **2006 6th World Congress on Intelligent Control and**

Automation. [S. l.]: IEEE, 2006. p. 7702–7705. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1713466/>.

ZARCA, Raúl *et al.* Optimized distillation coupled with state-of-the-art membranes for propylene purification. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 556, p. 321–328, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738818303909>.

ZARSHENAS, Kiyoumars; RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 510, p. 270–283, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738816301168>.

ZHAN, Bi-Zeng *et al.* Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 3636–3642, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm011635f>.

ZHANG, Xiaoyong *et al.* Effect of carbon molecular sieve on phenol formaldehyde novolac resin based carbon membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 261–265, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358660600147X>.

ZHANG, Bing *et al.* The positive/negative effects of bentonite on O₂/N₂ permeation of carbon molecular sieving membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 285, p. 142–149, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181119302975>.

ZHANG, Bing *et al.* Towards the Preparation of Ordered Mesoporous Carbon/Carbon Composite Membranes for Gas Separation. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 171–178, 2014. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2013.838684>.