



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



SEPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO COM MEMBRANAS DE
ÓXIDO DE GRAFENO

Fernanda Gomides Martins

UBERLÂNDIA - MG
2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Separação de Dióxido de Carbono com Membranas de Óxido de Grafeno

Fernanda Gomides Martins

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química.

**UBERLÂNDIA - MG
2021**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE FERNANDA GOMIDES MARTINS
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM
30/06/2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientador - FEQUI/UFU

Prof. Sarah Arvelos Altino
FEQUI/UFU

Doutoranda Stella Rodrigues Ferreira Lima Ribeiro
PPGEQ/UFU

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 EMISSÃO DE CO ₂	5
3.2 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO ₂	6
3.2.1 PÓS-COMBUSTÃO	6
3.2.2 PRÉ-COMBUSTÃO	7
3.2.3 OXICOMBUSTÍVEL.....	7
3.2.4 COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO PARA CAPTURA DE CO ₂	8
3.3 MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE CO ₂	10
3.4 ÓXIDO DE GRAFENO	13
3.4.1 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	13
3.4.2 APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO CO ₂	14
3.4.3 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO DE CO ₂	17
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
REFERÊNCIAS	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações sobre membranas de óxido de grafeno indexadas pela Scopus.....	12
Figura 2 – Estruturas químicas de (a) grafeno e (b) óxido de grafeno.	13
Figura 3 – Processo resumido para obter óxido de grafeno.	14
Figura 4 – Ilustração esquemática do processo de montagem LBL para separação de CO ₂	15
Figura 5 – Imagens das membranas poliméricas revestidas por GO (linha superior) e as morfologias da superfície e distribuições de espessura (linha inferior) de várias membranas poliméricas. PES, polietersulfona; PAN, poliacrilonitrila; PVDF, poli (fluoreto de vinilideno); PSF, polissulfona.....	17
Figura 6 – Valores de permeabilidade ao gás das membranas GO em função do peso molecular (método 1) em condições secas e umidificadas (linha tracejada representa a seletividade Knudsen ideal).....	18
Figura 7 – Valores de permeabilidade ao gás das membranas GO em função do diâmetro cinético (método 2) em condições secas e umidificadas.	19
Figura 8 – Relação entre a permeabilidade ao CO ₂ e a seletividade de CO ₂ /N ₂ das membranas GO preparadas pelo método 2 em condições secas e umidificadas.	19
Figura 9 – Comparação do desempenho da separação de gases entre membranas GO termicamente reduzidas e outras membranas na literatura.	20
Figura 10 – Comparação do desempenho da separação de gases entre membranas GO termicamente reduzidas e outras membranas na literatura.	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias de captura de CO ₂	8
Tabela 2 - Comparação de custos para diferentes processos de captura. Os custos incluem compressão de CO ₂ a 110 bar, mas excluem custos de armazenamento e transporte.	9
Tabela 3 - Comparação entre as diferentes tecnologias de separação.	11

RESUMO

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera é um dos grandes responsáveis pelo aquecimento global no mundo. Até o momento, muitas tecnologias foram investigadas para reduzir a concentração de CO_2 no meio ambiente, mas nenhuma tecnologia obteve sucessos significativos. Recentemente, a membrana à base de óxido de grafeno tem atraído cada vez mais atenção por suas potenciais aplicações na separação de gases, especialmente na separação de dióxido de carbono. O óxido de grafeno (GO) pode melhorar drasticamente o desempenho de separação em termos de permeabilidade e seletividade. As membranas de óxido de grafeno podem permitir fluxos extremamente altos devido à sua espessura e estrutura. Além disso, sua alta seletividade se deve ao efeito de peneira molecular ou difusão resultante de sua estreita distribuição de tamanho de poro. Neste trabalho foi apresentada uma revisão da literatura sobre membranas de óxido de grafeno para separação de CO_2 contido em mistura com outros gases. Diversos pesquisadores estudaram o desempenho das membranas a base de óxido de grafeno. A partir desses estudos foi analisado que a seleção adequada dos materiais de suporte da membrana é importante e que, embora muitas pesquisas tenham sido realizadas sobre os potenciais das membranas à base de grafeno para separação de CO_2 , ainda é necessário abordar várias questões para se obter uma membrana a base de grafeno que possa ser aplicada em larga escala. Por fim, a revisão termina com recomendações de como melhorar o desempenho das membranas de óxido de grafeno, sendo algumas delas: controlar o tamanho dos poros e o espaçamento das camadas de óxido de grafeno e apresenta também sugestões sobre a perspectiva futura de separação de CO_2 .

Palavras-chave: *separação, membranas, óxido de grafeno, dióxido de carbono (CO_2).*

ABSTRACT

The increase in the concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere is one of the main factors responsible for global warming in the world. To date, many technologies have been investigated to reduce the concentration of CO₂ in the environment, but no technology has achieved significant success. Recently, the graphene oxide-based membrane has attracted increasing attention for its potential applications in gas separation, especially in the separation of carbon dioxide. Graphene oxide (GO) can dramatically improve separation performance in terms of permeability and selectivity. Graphene oxide membranes can allow extremely high fluxes due to their thickness and structure. Furthermore, its high selectivity is due to the molecular sieve or diffusion effect resulting from its narrow pore size distribution. In this work, a review of the literature on graphene oxide membranes for separation of CO₂ contained in mixture with other gases was presented. Several researchers have studied the performance of graphene oxide-based membranes. From these studies, it was analyzed that the proper selection of membrane support materials is important and that, although much research has been carried out on the potentials of graphene-based membranes for CO₂ separation, it is still necessary to address several issues to obtain a graphene-based membrane that can be applied on a large scale. Finally, the review ends with recommendations on how to improve the performance of graphene oxide membranes, some of which are: control the pore size and spacing of graphene oxide layers and also presents suggestions on the future perspective of CO₂ separation.

Keywords: *separation, membranes, graphene oxide, carbon dioxide (CO₂).*

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o rápido crescimento econômico dos países industrializados e em desenvolvimento trouxe um aumento significativo da demanda global de energia, que geralmente é atendida pela queima de combustíveis fósseis. As emissões globais de CO₂, decorrentes da queima desses combustíveis fósseis, se tornou uma das questões ambientais mais críticas. Atualmente, todas as usinas a carvão existentes no mundo emitem cerca de 2 bilhões de toneladas de CO₂ por ano (BRUNETTI *et al.*, 2010). Consequentemente, CO₂ e outros gases de efeito estufa, foram acumulados na atmosfera sendo que de 1850 a 2017, a concentração média de CO₂ aumentou de 280 para 400 ppm, ocasionando o aumento da temperatura global (CASADEI *et al.*, 2019). Uma mudança para fontes de energia renováveis é considerada a melhor solução a longo prazo para reduzir esse problema, mas representa um processo longo e difícil. Assim, ações mais imediatas são necessárias para combater com eficiência o aquecimento global.

Conforme relatado por Brunetti *et al.* (2010), a regulamentação das emissões de dióxido de carbono implica o desenvolvimento de tecnologias específicas de captura de CO₂ que podem ser adaptadas às usinas existentes, bem como projetadas em novas usinas, com o objetivo de atingir 90% da captura de CO₂, limitando o aumento no custo da eletricidade a não mais que 35%. A captura e armazenamento de carbono (CCS) fornece uma opção para mitigar os gases de efeito estufa e retardar o aquecimento global (WANG *et al.*, 2017). Portanto, a recuperação de CO₂ de grandes fontes de emissão é um desafio tecnológico e científico que recebeu considerável atenção por vários anos. Em particular, a identificação de um processo de captura que atenda às necessidades de desempenho de separação, juntamente com uma penalidade mínima de energia, é uma questão fundamental.

Muitas tecnologias de CCS foram estudadas, tanto para aplicações de pré-combustão quanto pós-combustão, como absorção de solvente, adsorção em suportes porosos, separação por meio de membranas gasosas, mineralização e separação criogênica. Entre elas, a separação de gases por membranas apresenta resultados promissores como uma tecnologia futura, graças a uma série de vantagens, como baixos custos de instalação e gerenciamento, redução de requisitos de energia e menor impacto ambiental, devido à ausência de solventes químicos, em comparação com outras tecnologias (NORAHIM *et al.*, 2019). Além dessas vantagens, as técnicas de separação por membrana também possuem algumas limitações. Os principais parâmetros de desempenho, seletividade e permeabilidade, são dependentes um do outro:

geralmente membranas com alta permeabilidade mostra baixa seletividade para um dado par de gases e vice-versa (CASADEI *et al.*, 2019).

Até a presente data, vários materiais como polímeros, líquidos iônicos, zeólitas, sílica e estrutura metal-orgânica (MOFs) foram explorados para a separação de CO₂ tanto em laboratório quanto em aplicações de larga escala, mas apresentam algumas falhas devido ao custo significativo de energia e a vários problemas ambientais (ALI *et al.*, 2019). O desenvolvimento de tecnologias de captura de carbono altamente eficientes e acessíveis permanece como um dos maiores desafios da sociedade moderna. Uma abordagem possível para a separação de CO₂ por membranas microporosas é agora considerada como uma tecnologia de próxima geração. Recentemente, materiais em camadas bidimensionais (2D), especialmente materiais à base de grafeno, oferecem uma ampla gama de oportunidades na ciência e na tecnologia de nanomateriais por razões de espessura da membrana, alta proporção (> 1000), flexibilidade, estabilidade química, térmica e resistência mecânica. O grafeno ou o óxido de grafeno (GO) foram explorados como nanodomínios versáteis para membranas de matriz mista ou blocos para membranas de empilhamento de poucas camadas. Normalmente é usado na forma de grafeno nanoporoso, laminado de grafeno e compósitos à base de grafeno para a separação de componentes de gás único e misturas de gases (WANG *et al.*, 2017).

A utilização de óxido de grafeno para separação de CO₂ é relativamente recente. Alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura sobre esse assunto. Kim *et al.* (2013) analisaram o comportamento da permeabilidade de gás seletivo (isto é, CO₂ e H₂) através de laminados de GO. Para obter membranas de alta qualidade, os autores utilizaram o método de revestimento por rotação para obter membranas de óxido de grafeno finas e uniformes. Foram estimadas a permeabilidade de várias moléculas de gás e observou-se que a tendência varia na seguinte ordem: CO₂> H₂> He> CH₄> O₂> N₂, à temperatura ambiente. Este estudo sobre separação de gás CO₂ é certamente um dos pioneiros da tecnologia de GOMs. Shen *et al.* (2014) desenvolveram membranas de GO compostas (com espessura de 6 a 15 nm) em substratos de fluoreto de polivinilideno (PVDF). As membranas foram fabricadas dispersando o pó de GO em solvente etanol/água (70:30) com sonicação e seguido pela adição de poli (amida em bloco de éter) (PEBA) com agitação contínua. O PEBA é uma família de copolímeros, com grupos funcionais -N-H-, H-N=O e O-C=O. Verificou-se que o PEBA possui boa permeseletividade para pares de gases polares e não polares, como CO₂/N₂ e CO₂/H₂. Devido à presença desses grupos funcionais, foi observada alta seletividade de CO₂. Os mesmos fornecem vários locais ativos para a ligação de hidrogênio entre os grupos das cadeias GO e PEBA. Para melhorar este

trabalho, Li *et al.* (2015), utilizaram membranas de matriz mista (MMMs) fabricadas incorporando nanofolhas de GO. O GO foi funcionalizado com polietileno glicol e polietilenoimina (GO-PEG-PEI) e incorporado em um PEBAIX comercial. Essa reticulação desempenha vários papéis na eficiência da separação pela membrana com boa estabilidade química. De acordo com esses estudos, pode-se observar que os desempenhos de separação de CO₂ podem ser melhorados por meio do desenvolvimento ou introdução de ligações cruzadas adequadas de grupos funcionais nas camadas de óxido de grafeno. Portanto, é de fundamental importância o entendimento do preparo e aplicação de membranas de GO para separação de CO₂.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é apresentar uma revisão de literatura sobre os tipos de membranas baseadas em óxido de grafeno para a separação de dióxido de carbono.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Apresentar as vantagens do uso de membranas para a separação de dióxido de carbono em comparação com os métodos tradicionais de separação;
- Apresentar os meios de obtenção do óxido de grafeno;
- Por fim, apresentar os tipos de membranas baseadas em óxido de grafeno para a separação do dióxido de carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMISSÃO DE CO₂

O rápido desenvolvimento econômico mundial contribuiu para a crescente demanda por energia. Uma consequência disso é o aumento no uso de combustíveis, principalmente os combustíveis fósseis convencionais como o carvão, petróleo e gás natural que se tornaram fontes de energia essenciais desde a revolução industrial. No entanto, o uso desenfreado destes combustíveis tem sido um motivo de preocupação devido aos seus efeitos adversos ao meio ambiente, principalmente relacionados à emissão de dióxido de carbono CO₂, um dos principais gases causadores do efeito estufa (GEE) (LEUNG *et al.*, 2014).

De acordo com o Banco de Dados de Emissões para a Pesquisa Atmosférica Global (Emission Database for Global Atmospheric Research) ou EDGAR, a emissão global de CO₂ em 2011 foi de 33,4 bilhões de toneladas, 48% a mais do que há duas décadas. Ao longo do século passado, o nível de CO₂ atmosférico aumentou mais de 39%, passando de 280 ppm durante o tempo pré-industrial para o nível recorde de 400 ppm em maio de 2013, com um aumento de cerca de 0,8°C na temperatura da superfície global. Sem as políticas de mitigação das mudanças climáticas, estima-se que a emissão global de GEE em 2030 poderá aumentar em torno de 25 a 90% em relação ao nível do ano 2000, atingindo concentrações de CO₂ na atmosfera na faixa de 600 até 1550 ppm (LEUNG *et al.*, 2014).

O 5º Relatório de Avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), emitido em 2014, enfatiza que mudanças em grande escala nos sistemas energéticos globais durante as próximas décadas serão essenciais para reduzir os níveis de CO₂ atmosférico. Neste contexto, os cenários de redução profunda, ou seja, aqueles que atingirem abaixo de 450 ppm até 2100, exigirão melhorias de longo alcance na eficiência energética, bem como uma ampla implementação do fornecimento de energia com zero ou baixo carbono até 2050 (KEMPER, 2010).

Após a 21ª Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP21), em Paris no ano de 2015, uma nova referência foi estabelecida: limitar o aumento da temperatura média global a abaixo de 2°C, a fim de mobilizar a resposta política internacional e medidas para as mudanças climáticas (KOYTSOUMPA *et al.*, 2018).

As estratégias recomendadas pela COP 21 incluem a promoção da conservação e eficiência energética; o emprego de combustíveis renováveis e de baixo carbono incluindo gás

natural, hidrogênio ou energia nuclear; implantar o uso de energias renováveis como a solar, eólica, hidrelétrica e bioenergia; a adaptação de estratégias de geoengenharia como o reflorestamento e, o mais importante, o desenvolvimento de técnicas de captura e armazenamento de CO₂ (CCS). Consequentemente, o CCS é amplamente aceito como uma ferramenta promissora, senão ideal, na redução das emissões globais de CO₂ (ANWAR *et al.*, 2018).

3.2 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO₂

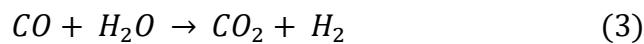
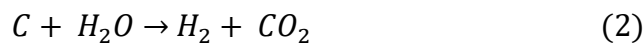
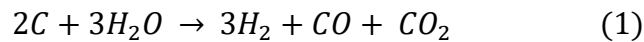
O CO₂ é formado durante a combustão e o tipo de processo de combustão afeta diretamente a escolha de uma tecnologia adequada para sua remoção. Diversas tecnologias de captura estão disponíveis no mercado, mas em geral são caras e contribuem com cerca de 70 a 80% do custo total de um sistema CCS completo, incluindo captura, transporte e armazenamento. Portanto, esforços significativos de P&D estão focados na redução de custos operacionais com penalidade mínima de energia. Existem três principais sistemas de captura de CO₂ associados a diferentes processos de combustão, sendo eles, pós-combustão, pré-combustão e oxicomustível (RAZA *et al.*, 2018). Essas três tecnologias serão discutidas a seguir.

3.2.1 PÓS-COMBUSTÃO

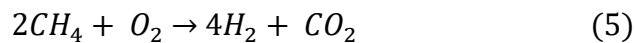
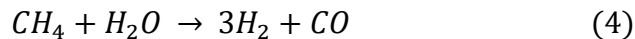
Este processo remove o CO₂ dos demais gases após a combustão completa. As tecnologias de pós-combustão são as preferidas para adaptar as usinas existentes. A tecnologia foi comprovada, em pequena escala, obtendo CO₂ recuperado em taxas de até 800 t/dia. No entanto, o maior desafio para a captura de CO₂ pós-combustão é sua grande carga parasitária. Uma vez que o nível de CO₂ no gás de combustão é normalmente baixo (ou seja, de 7 a 14% para carvão e tão baixo quanto 4% para gás), a penalidade de energia e os custos associados para a unidade de captura atingir a concentração de CO₂ (acima de 95,5%) necessários para transporte e armazenamento são elevados. O Laboratório de Tecnologia de Energia Nacional dos EUA estimou que a captura de CO₂ pós-combustão aumentaria o custo de produção de eletricidade em 70% (LEUNG *et al.*, 2014).

3.2.2 PRÉ-COMBUSTÃO

Neste método, o CO₂ é capturado antes da combustão e é considerado comparativamente mais viável do que a pós-combustão pois o sistema envolve um gaseificador e um reator catalítico. As seguintes equações explicam, primeiramente, a obtenção do gás de síntese puro (CO, H₂) que ocorre no gaseificador, sob baixa pressão de oxigênio. Em segundo lugar, o enriquecimento do gás de síntese por meio de um reator de deslocamento (ANWAR *et al.*, 2018):



Neste processo, o gás natural também pode ser usado para reforma a vapor. Uma reação endotérmica ocorre a 700–850 °C, na qual a conversão de CH₄ e H₂O produz gás de síntese (CO, H₂, CO₂). Posteriormente, a oxidação parcial envolve uma reação exotérmica (Eqs. (4) e (5)) na qual a passagem de CH₄ através do oxigênio produz CO₂.



3.2.3 OXICOMBUSTÍVEL

No processo oxicombustível, o oxigênio é usado para a combustão. Isso reduz a quantidade de nitrogênio presente no gás de exaustão, que afeta o processo de separação subsequente. A redução substancial do NO_x térmico é outra vantagem desse processo. Com o uso de oxigênio puro para a combustão, a maior composição dos gases de combustão é CO₂, água, particulados e SO₂ (WILBERFORCE *et al.*, 2019). De acordo com Leung *et al.* (2014), partículas e SO₂ podem ser removidos por métodos convencionais de precipitador eletrostático e dessulfurização de gás de combustão, respectivamente. Os gases restantes contêm alta concentração de CO₂ (cerca de 80 a 98% dependendo do combustível usado) e podem ser comprimidos, transportados e armazenados. Este processo é tecnicamente viável, mas consome grandes quantidades de oxigênio proveniente de uma unidade de separação de ar com uso intensivo de energia. Isso resulta em alto custo e a penalidade de energia pode chegar a mais de

7% em comparação com uma planta sem CCS. Além disso, a alta concentração de SO₂ no gás de combustão pode intensificar os problemas de corrosão do sistema.

3.2.4 COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO PARA CAPTURA DE CO₂

A Tabela 1 compara as três tecnologias de captura de CO₂ descritas acima. A pré-combustão é aplicada principalmente em usinas de gaseificação de carvão, enquanto a pós-combustão e o processo de oxi-combustão podem ser aplicados em usinas a carvão e a gás. A tecnologia de pós-combustão é atualmente o processo mais maduro para a captura de CO₂.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias de captura de CO₂.

Processo de Captura	Área de Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Pós-Combustão	Usinas a carvão e a gás	Tecnologia mais madura do que outras alternativas; pode ser facilmente adaptada em plantas existentes.	A baixa concentração de CO ₂ afeta a eficiência da captura. Problemas de transferência de calor associados à temperatura e problemas de queda de eficiência associados ao uso de combustível de turbina a gás rico em hidrogênio; alta necessidade de energia parasitária para regeneração de sorvente; experiência inadequada devido às poucas usinas de gaseificação atualmente em operação no mercado; altos custos de capital e operacionais para os sistemas de sorção atuais.
Pré-Combustão	Usinas de gaseificação a carvão	A alta concentração de CO ₂ aumenta a eficiência da sorção; tecnologia totalmente desenvolvida, implantada comercialmente na escala necessária em alguns setores industriais; possibilidade de adaptação para planta existente.	Queda de alta eficiência e penalidade de energia, a produção criogênica de O ₂ é cara; pode surgir problema de corrosão.
Oxicombustível	Usinas a carvão e a gás	Concentração muito alta de CO ₂ que aumenta a eficiência da absorção; tecnologias maduras de separação de ar disponíveis; redução do volume de gás a ser tratado, exigindo caldeira menor e outros equipamentos.	

Fonte: (LEUNG *et al.*, 2014).

Em termo de custos, Gibbins e Chalmers (2008) compararam as três tecnologias para usinas a gás e a carvão (Tabela 2). Eles relataram que para as usinas a carvão, a tecnologia de pré-combustão apresentou o menor custo por tonelada de CO₂ evitado, enquanto as tecnologias de pós-combustão e oxicombustível possuem custos semelhantes. No entanto, para as usinas a gás, o custo por tonelada de CO₂ evitado para a captura pós-combustão foi quase 50% menor do que as outras duas tecnologias de captura. Além disso, a captura de CO₂ pós-combustão é normalmente a opção menos eficiente, com uma penalidade de energia de cerca de 8% e 6% para as usinas a carvão e a gás, respectivamente.

Tabela 2 - Comparação de custos para diferentes processos de captura. Os custos incluem compressão de CO₂ a 110 bar, mas excluem custos de armazenamento e transporte.

Tipo de Combustível	Parâmetro	Tecnologias de Captura			
		Sem captura	Pós-Combustão	Pré-Combustão	Oxicombustível
A Carvão	Eficiência Térmica (%LHV)	44.0	34.8	31.5	35.4
	Custo de Capital (\$/KJ)	1410	1980	1820	2210
	Custo de Eletricidade (c/KWh)	5.4	7.5	6.9	7.8
	Custo de CO ₂ evitado (\$/ t CO ₂)		34	23	36
A Gás	Eficiência Térmica (%LHV)	55.6	47.4	41.5	44.7
	Custo de Capital (\$/KJ)	500	870	1180	1530
	Custo de Eletricidade (c/KWh)	6.2	8.0	9.7	10.0
	Custo de CO ₂ evitado (\$/ t CO ₂)		58	112	102

Fonte: (GIBBINS & CHALMERS, 2008).

3.3 MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂

A separação por membranas é uma tecnologia avançada na separação de fluidos e oferece diversas vantagens, como simplicidade de operação, baixo consumo de energia, *design* de processo compacto e baixo custo operacional, o que a torna uma alternativa promissora às tecnologias convencionais em processos industriais. Portanto, essa tecnologia tem sido amplamente adotada na indústria, como, por exemplo, no tratamento de água, purificação de produtos, conversão de energia e na separação de gases (ZUNITA *et al.*, 2018). Em processos de separação por membrana, o material da membrana deve ter integridade mecânica, estabilidade térmica e boa seletividade, especialmente ao encontrar condições de processo intensas. Além disso, a viabilidade econômica também é um fator a ser considerado durante a fabricação da membrana (ZUNITA *et al.*, 2018).

Com a melhoria da seletividade e permeabilidade, a viabilidade do desenvolvimento de processos de separação de CO₂ por membrana está aumentando (XU *et al.*, 2018). As vantagens e desvantagens dos diferentes processos de separação de CO₂ foram resumidas na Tabela 3.

A separação de gases por membranas é um processo orientado por pressão, no qual a diferença de pressão entre a montante e a jusante atua como uma força motriz para a separação. Os processos industriais de separação de gases por membranas têm sido usados principalmente na produção de nitrogênio e tratamento de gás natural. Para separação de CO₂, a remoção dele como uma impureza do metano (separação de CO₂/CH₄) é a maior aplicação no processamento de gás natural, recuperação de biogás de aterro e recuperação aprimorada de petróleo. Recentemente, a separação de CO₂ foi estudada como um processo de tratamento de gases de efeito estufa para combater o aquecimento global. A principal fonte de emissão de CO₂ é de usinas termelétricas a carvão, como resultado da combustão de combustível (pós-combustão, separação de CO₂/N₂) e da reação de deslocamento de gás de água (WGS) no processo de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) (pré-combustão, separação H₂/CO₂) (KIM & LEE, 2013).

No processo de pós-combustão os gases são liberados de geradores de energia em temperaturas moderadas (50–100°C) e baixa pressão (inferior a 1,5 bar). Assim, na baixa pressão de alimentação, são necessárias membranas altamente permeáveis. Enquanto isso, os processos de pré-combustão de separação de CO₂ são normalmente operados em alta pressão (20 bar) e alta temperatura (até 900°C). Embora o processo de separação de gases por membrana tenha o benefício de alto fluxo, o uso de materiais de membrana é bastante limitado devido à operação em alta temperatura (KIM & LEE, 2013).

Tabela 3 - Comparação entre as diferentes tecnologias de separação.

Tecnologia	Vantagem	Desvantagem
Absorção	Alta eficiência de absorção (>90%);	A eficiência de absorção depende da concentração de CO ₂ ;
	Os sorventes podem ser regenerados por aquecimento e/ou despressurização;	Quantidades significativas de calor para regeneração do adsorvente são necessárias;
	Processo mais maduro para separação de CO ₂ .	Os impactos ambientais relacionados à degradação do sorvente devem ser compreendidos.
Adsorção	O processo é reversível e o adsorvente pode ser reciclado;	Requer adsorvente de alta temperatura;
	Alta eficiência de adsorção alcançável (>85%).	Alta energia necessária para dessorção de CO ₂ .
Combustão em Circuito Químico	O CO ₂ é o principal produto da combustão, que permanece sem misturar com o N ₂ , evitando assim a separação do ar com uso intensivo de energia.	Processo ainda em desenvolvimento e não há experiência operacional em larga escala.
Separação por Membranas	Processo foi adotado para separação de outros gases; Alta eficiência de separação alcançável (>80%).	Problemas operacionais incluem baixos fluxos e incrustação.
Separação à base de Hidrato	Penalidade de energia pequena.	Tecnologia nova, mais pesquisas e desenvolvimento são necessários.
Destilação Criogênica	Tecnologia madura;	Viável apenas para concentração muito altas de CO ₂ >90% v.v;
	Adotada por muitos anos na indústria para recuperação de CO ₂ .	Deve ser conduzida a temperaturas muito baixas; O processo consome muita energia.

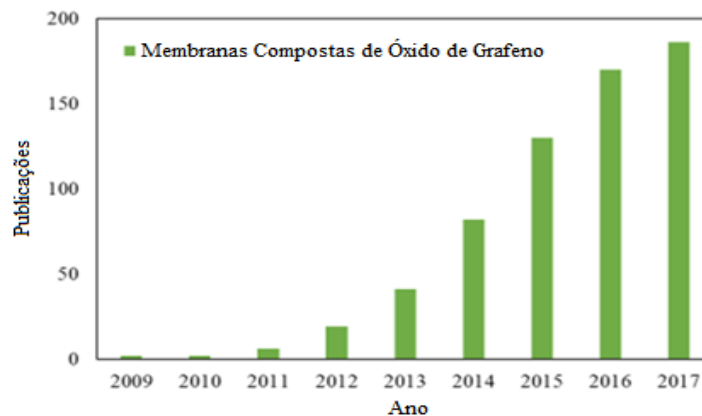
Fonte: (LEUNG *et al.*, 2014).

A tecnologia de separação por membranas é uma das mais promissoras para a captura de CO₂ de gases de combustão, levando em consideração as vantagens dos processos. No entanto, ainda não foi totalmente explorada, uma vez que as metas de separação propostas pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE) exigem pureza do produto superior a 95% e recuperação superior a 90%, as quais são muito difíceis de serem atingidas com baixo consumo de energia e baixo custo de captura. A baixa concentração de CO₂ e a baixa pressão nos gases de combustão são responsáveis pela dificuldade do processo de separação, alto consumo de energia e alto custo de captura. Muitos pesquisadores estão otimizando os processos de captura de CO₂ com base em membranas e pretendem encontrar os materiais e as condições operacionais ideais com o menor consumo de energia e custo de captura (XU *et al.*, 2018).

A fim de resolver os problemas citados acima, o óxido de grafeno (GO) foi descoberto como um material promissor que tem atraído inúmeros pesquisadores a fim de melhorar as propriedades da membrana e o desempenho de separação. Isso ocorre porque o GO tem propriedades físico-químicas excepcionais, incluindo resistência mecânica, estabilidade térmica e robustez química. Essas propriedades são vantajosas, uma vez que uma membrana baseada em GO pode ser fabricada em uma membrana suporte, a qual geralmente sofre problemas de incrustação, defeitos, trade-off de permeseletividade tornando-a inadequada para aplicação industrial. Assim, espera-se que a membrana composta resultante, à base de GO, possa ter uma propriedade excepcional adequada para aplicação industrial (ZUNITA *et al.*, 2018).

De acordo com Zunita *et al.* (2018), o número de pesquisas relacionadas à membrana de óxido de grafeno aumentou significativamente desde sua introdução em 2009, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Número de publicações sobre membranas de óxido de grafeno indexadas pela Scopus.



Fonte: (ZUNITA *et al.*, 2018).

3.4 ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno é um material bidimensional formado por ligações de carbono que constituem uma matriz hexagonal. Sua estrutura se assemelha a um favo de mel, é um material finíssimo pois possui apenas um átomo de espessura, além disso, é flexível e altamente resistente (SONG *et al.*, 2018). Enquanto isso, o óxido de grafeno (GO) é um derivado químico do grafeno que contém funcionalidades de oxigênio, como grupos carboxila, carbonila, epóxi e hidroxila, conforme ilustrado na Figura 2. Esses grupos funcionais se localizam nas bordas e na base da estrutura e são responsáveis por tornar o GO atraente para ser aplicado como membrana, devido a sua microestrutura, propriedades químicas e físicas (LIU *et al.*, 2015).

Figura 2 – Estruturas químicas de (a) grafeno e (b) óxido de grafeno.

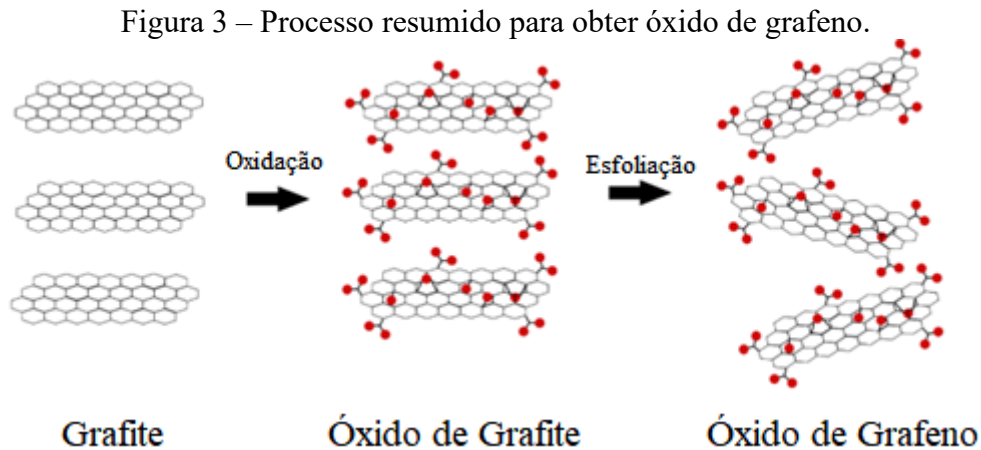


Fonte: (ZUNITA *et al.*, 2018).

3.4.1 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Geralmente, o GO pode ser sintetizado através de duas etapas consecutivas: oxidação do grafite seguida pela esfoliação do óxido de grafite, como mostra a Figura 3. O GO foi sintetizado pela primeira vez por Brodie em 1859 usando o grafite como material inicial, o qual foi oxidado usando ácido nítrico fumegante e clorato de potássio (ZUNITA *et al.*, 2018). Staudenmeier e Hummers também desenvolveram procedimentos para a síntese de GO os quais ainda permanecem em uso hoje com apenas algumas modificações (COMPTON *et al.*, 2010). A extensão da oxidação do grafite, conforme quantificada pela razão atômica C:O, depende da técnica sintética, bem como da duração da reação. O método de Staudenmaier normalmente produz o GO mais oxidado, embora a síntese seja demorada, podendo levar vários dias. Infelizmente, tanto ele quanto o método de Brodie geram gás ClO_2 , que deve ser manuseado com cautela devido à sua alta toxicidade e tendência a se decompor no ar produzindo explosões.

Assim, o método de Hummers, com seu tempo de reação relativamente mais curto e ausência de ClO_2 , tem sido mais usado na pesquisa atual (COMPTON *et al.*, 2010).



Fonte: (ZUNITA *et al.*, 2018).

Durante o século 20, o processo de produção do GO foi significativamente melhorado. Em termos químicos, o ácido nítrico fumegante não era mais necessário. Hummers e Offeman (1958) aprimoraram o método usando uma mistura de permanganato de potássio, ácido sulfúrico e nitrato de sódio. Uma desvantagem do método de Hummers é a contaminação potencial por excesso de íons permanganato, que deve ser removido por tratamento com H_2O_2 , seguido por lavagem e diálise completa.

Vários outros métodos também foram desenvolvidos posteriormente, sendo estes novos métodos basicamente modificações dos métodos principais. Por exemplo, Luo *et al.* (2018) propuseram o uso do método de aquecimento por micro-ondas antes da esfoliação do grafite. O objetivo do aquecimento por micro-ondas é expandir o grafite e reduzir sua espessura. Ao fazer isso, eles foram capazes de produzir uma membrana GO de tamanho macroscópico com a área resultante de até $2.000 \mu\text{m}^2$. Mas, o objetivo principal ainda é como produzir em grande parte um GO para que ele possa ser industrialmente atraente e ambientalmente correto.

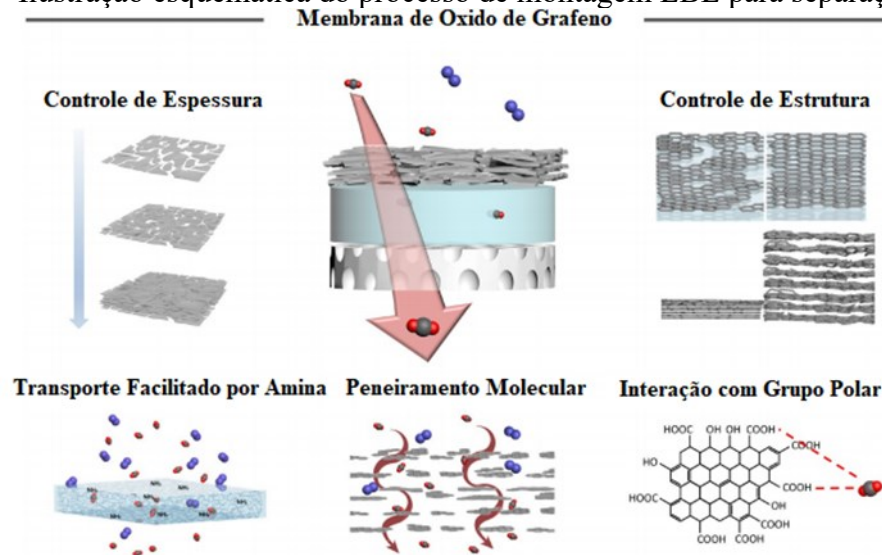
3.4.2 APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO CO_2

Na literatura existem diversos exemplos de preparação de membranas GO para aplicações de separação de gases. Kim *et al.* (2013), por exemplo, relataram o preparo de uma membrana GO sobre um suporte de polietersulfona (PES) usando o método de revestimento

por rotação. A membrana preparada teve um desempenho superior de separação em comparação com as membranas de separação de gases existentes.

As membranas de óxido de grafeno desenvolvidas pela montagem camada a camada (*Layer-By-Layer* - LBL) podem melhorar o processo de separação de CO₂ devido à forte afinidade do CO₂ com vários grupos polares e à facilitação do transporte de CO₂ por grupos amina nas camadas de polieletrólitos. Heo *et al.* (2017) propuseram um método de automontagem LBL para melhorar o desempenho da separação de CO₂ (Figura 4). O processo consiste na deposição multicamada capaz de fornecer controle preciso da espessura do filme e da estrutura interna por meio de interações complementares, como interações eletrostáticas, covalentes e ligação de hidrogênio.

Figura 4 – Ilustração esquemática do processo de montagem LBL para separação de CO₂.



Fonte: (HEO *et al.*, 2017).

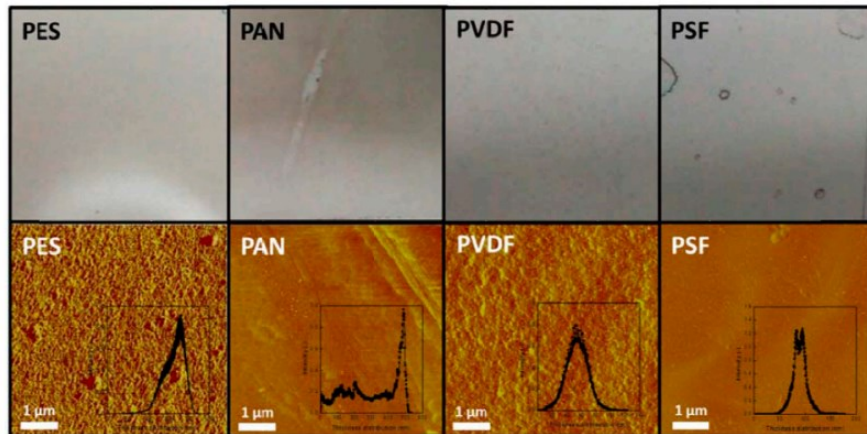
Além dos métodos convencionais de preparação de membranas GO mencionados acima, os pesquisadores propuseram pequenas modificações para obter a espessura desejada e o desempenho aprimorado da separação de gases. Kim *et al.* (2013) prepararam membranas GO ultrafinas (3–10 nm) suportadas por PES usando duas abordagens diferentes do método de revestimento por rotação. Em sua primeira abordagem, antes do estágio de revestimento por rotação, eles fizeram com que a superfície da membrana de suporte entrasse em contato com a interface ar-líquido da solução GO, criando uma membrana GO com várias camadas sobre a membrana PES. Em outra abordagem, eles adotaram a fundição por rotação direta da solução GO na parte superior da membrana PES, que forneceu camadas finas GO altamente interligadas. Isso ocorreu porque os grupos carboxílicos formam uma carga negativa nas bordas

das folhas GO, o que cria uma montagem semelhante a uma ilha de folhas GO resultante da interação repulsiva nas bordas. Durante o *spin-coating*, essa interação repulsiva de ponta a ponta é superada pela atraente força capilar face a face, que resulta em camadas GO altamente interligadas. O método *spin-coating* consiste em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresente um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados, quando em contato com a umidade do ambiente. Nesta técnica, a viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação são parâmetros importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo.

Da mesma forma, Li *et al.* (2013) modificaram o método assistido por filtração usando duas abordagens diferentes para preparar membranas GO ultrafinas (~1,8nm) sobre um suporte de óxido de alumínio anódico (AAO). Em uma abordagem, eles prepararam membranas GO pelo método de filtração a vácuo e descobriram que a centrifugação e diluição das dispersões GO eram parâmetros importantes de controle para obter membranas GO de alta qualidade. Na segunda abordagem, eles prepararam membranas compostas de filme fino GO introduzindo um volume constante de solução GO diretamente em um suporte de polímero giratório, o que resultou em um modelo altamente interligado com um número relativamente maior de moléculas de água intercaladas entre as camadas GO.

A seleção adequada do material de suporte é outro fator extremamente importante para o desenvolvimento de membranas suportadas por GO adequadas. Para ilustrar, Kim *et al.* (2013) apresentaram imagens de membranas poliméricas revestidas com GO e mostraram suas morfologias superficiais juntamente com suas distribuições de espessura (Figura 5). Um revestimento GO homogêneo na superfície da membrana é favorável quando a superfície é menos hidrofóbica e comparativamente lisa. Podemos observar pelas imagens na Figura 5 que os polímeros PES e polissulfona (PSF) fornecem menos rugosidade da superfície em comparação com outros materiais de suporte já testados. Destas duas membranas, o PES (com um ângulo de contato com a água [WCA] de $45^\circ \pm 2^\circ$) é comparativamente menos hidrofóbico que o PSF (com uma WCA de $75^\circ \pm 5^\circ$), o que cria melhores condições para a umedecimento da membrana e a deposição de nanopartículas hidrofílicas GO no material de suporte. Portanto, a membrana GO suportada por PES parece não apresentar nenhuma uniformidade e defeitos visíveis. Além disso, o PES pode suportar uma temperatura muito mais alta (130°C), o que o torna adequado para qualquer aplicação de membrana a alta temperatura.

Figura 5 – Imagens das membranas poliméricas revestidas por GO (linha superior) e as morfologias da superfície e distribuições de espessura (linha inferior) de várias membranas poliméricas. PES, polietersulfona; PAN, poliacrilonitrila; PVDF, poli (fluoreto de vinilideno); PSF, polissulfona.



Fonte: (KIM *et al.*, 2013).

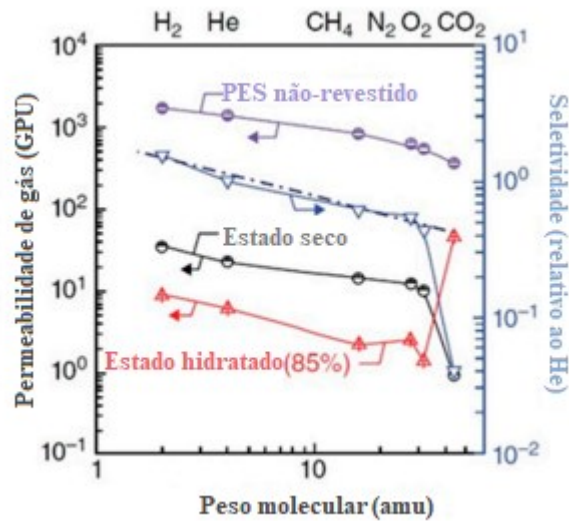
3.4.3 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO DE CO₂

O desempenho da separação de gases das membranas baseadas em GO tem sido superior ao das membranas poliméricas e nanoporosas, devido às características extraordinárias das membranas GO discutidas anteriormente.

Devido à natureza hidrofílica do GO, causada pelos grupos funcionais que contêm oxigênio, o espaçamento entre camadas das folhas do GO aumenta com o aumento da umidade resultante do aumento da intercalação das moléculas de água. O espaçamento entre camadas entre as folhas GO pode variar, variando o grau de oxidação e a quantidade de água intercalada, o que, por sua vez, permite a difusão de moléculas de gás seletivas menores que os nanocanais 2D entre as folhas GO vizinhas (ALEN *et. al.*, 2019).

O grau em que as camadas GO intertravam afeta o mecanismo dominante de transporte de gás das membranas GO. Além disso, o método usado para preparar uma membrana GO sobre um suporte de polímero tem um impacto considerável na permeabilidade e seletividade de gás da membrana. Por exemplo, transporte de gás através de membranas preparadas pelo primeiro método de Kim *et al.* (2013) pode ser explicado pela difusão de Knudsen dos gases nas membranas nanoporosas, conforme apresentado na Figura 6.

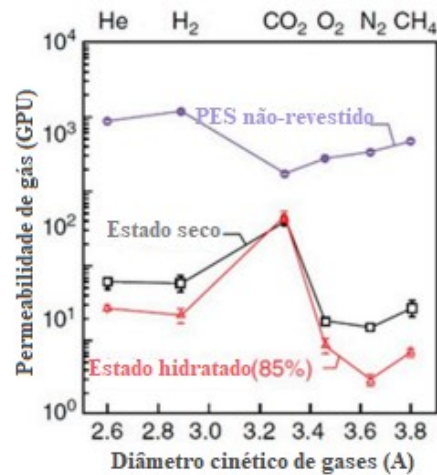
Figura 6 – Valores de permeabilidade ao gás das membranas GO em função do peso molecular (método 1) em condições secas e umidificadas (linha tracejada representa a seletividade Knudsen ideal).



Fonte: (KIM *et al*, 2013).

No entanto, a seletividade do CO₂ é significativamente diferente do valor previsto pelo modelo de Knudsen. Esse resultado provavelmente ocorre devido à presença de grupos carboxílicos polares nas bordas do GO, que fornecem um local preferencial para a interação do CO₂. A permeseletividade medida (a permeação preferencial de CO₂) de H₂/CO₂ para membranas GO é tão alta quanto 30, enquanto a seletividade Knudsen de H₂/CO₂ é 4,67. Quando Kim *et al.* (2013) prepararam a membrana GO por fundição por gota direta de uma solução GO, eles observaram um conjunto completamente diferente de comportamentos na ordem da permeabilidade ao gás (CO₂ > H₂ ≥ He > CH₄ > O₂ > N₂), semelhante ao de polímeros vítreos de alto volume livre, conforme mostrado na Figura 7.

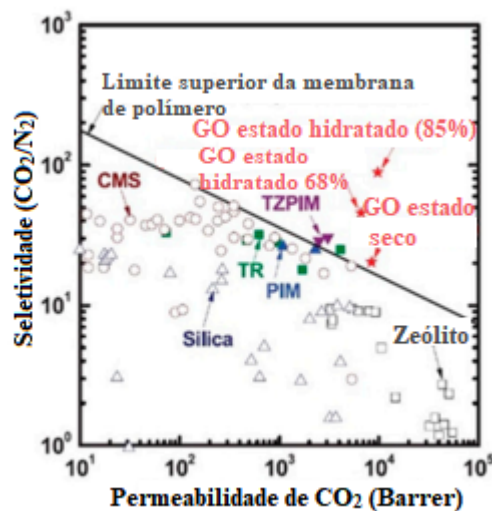
Figura 7 – Valores de permeabilidade ao gás das membranas GO em função do diâmetro cinético (método 2) em condições secas e umidificadas.



Fonte: (KIM *et al*, 2013).

Este método produziu membranas com maior seletividade e menor permeabilidade, exibindo diferentes vias de difusão efetivas devido à estrutura da camada GO intertravada fechada, formada pela moldagem por gota direta da solução GO. Kim *et al.* (2013) também observaram permeabilidade de CO₂ excepcionalmente alta (~8500 barrer), como mostrado na Figura 8, para membranas GO ultrafinas (<10nm) com uma seletividade de CO₂/N₂ de ~20 aumentando a umidade da membrana GO.

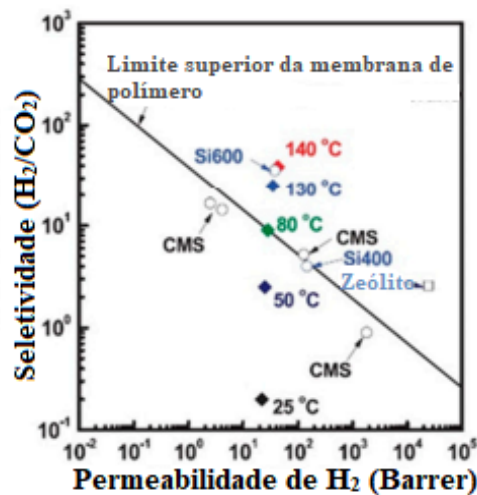
Figura 8 – Relação entre a permeabilidade ao CO₂ e a seletividade de CO₂/N₂ das membranas GO preparadas pelo método 2 em condições secas e umidificadas.



Fonte: (KIM *et al*, 2013).

Além disso, eles propuseram que o tratamento térmico das membranas ultrafinas de GO, que cria poros no plano basal da camada GO, pode resultar em uma permeseletividade extremamente alta de H_2/CO_2 (a $\sim 140^\circ C$), como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Comparação do desempenho da separação de gases entre membranas GO termicamente reduzidas e outras membranas na literatura.



Fonte: (KIM *et al.*, 2013).

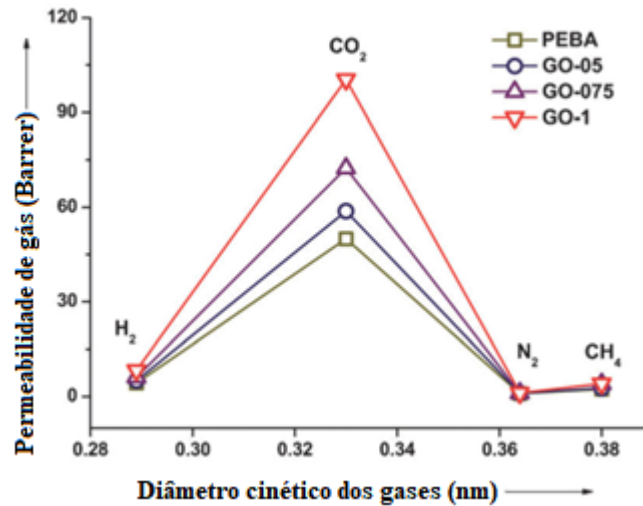
As membranas ultrafinas GO podem fornecer fluxo extremamente alto e alta seletividade para a separação da mistura de gases. Li *et al.* (2013) relataram uma membrana GO de 18 nm de espessura sobre um material de suporte AAO com um tamanho de poro de 20 nm que demonstrou uma seletividade de H_2/CO_2 de 3400, mas com permeabilidade de CO_2 substancialmente baixa.

Shen *et al.* (2015) desenvolveram membranas compostas GO (espessura de 6–15 nm) em substratos de fluoreto de polivinilideno (PVDF). As membranas foram fabricadas dispersando o pó GO em solvente etanol/água (70:30) com sonicação e posterior adição de poliéter-poliâmida (PEBA) sob agitação contínua. O PEBA é uma família de copolímeros, possuindo os grupos funcionais -N-H-, H-N=O e O-C=O. Verificou-se que o PEBA apresenta boa permeseletividade para pares de gases polares e apolares, como CO_2/N_2 e CO_2/H_2 . Devido à presença desses diferentes funcionais, foi observada alta seletividade de CO_2 . Tais grupos funcionais fornecem vários sítios ativos para ligações de hidrogênio entre grupos funcionais de GO e cadeia PEBA.

Os autores estudaram os canais seletivos de transporte de gás das membranas de óxido de grafeno medindo as propriedades de permeação do gás. As moléculas de CO_2 apresentaram transporte muito maior do que outras moléculas de gás, tais como H_2 , CH_4 , N_2 . A

permeabilidade desses gases segue a seguinte ordem: $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ assim como ilustra a figura 10.

Figura 10 – Comparação do desempenho da separação de gases entre membranas GO termicamente reduzidas e outras membranas na literatura.



Fonte: (SHEN *et al*, 2015).

A partir desses estudos, fica claro que os desempenhos de separação de CO_2 podem ser aumentados pelo desenvolvimento ou introdução de reticulação adequada de grupos funcionais dentro das camadas de GO e, sem dúvida, a escolha do substrato deve ser prioritária.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A separação de CO₂ tem se tornado um dos problemas mais sérios do mundo. Há uma grande necessidade de capturar e reduzir o CO₂ do meio ambiente, a fim de desacelerar o aquecimento global e amenizar as mudanças climáticas. Com isso, as membranas de óxido de grafeno têm chamado bastante a atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e extraordinária permeação de gases e pequenas moléculas.

A seleção adequada dos materiais de suporte da membrana, levando em consideração sua porosidade, espessura, estabilidade térmica, molhabilidade e compatibilidade com o ambiente de aplicação, é extremamente importante. A polietersulfona está entre os melhores materiais de suporte polimérico poroso flexível identificados nesta revisão. No entanto, as espessuras relativamente grandes desses materiais de suporte podem representar um limite para o fluxo de transporte de gás através da membrana.

Embora muitos estudos tenham sido realizados sobre os potenciais das membranas à base de grafeno para separação de CO₂, ainda é necessário abordar várias questões para se obter uma membrana a base de grafeno com excelente permeabilidade e seletividade de CO₂ sob práticas condições de operação, que possua vida útil de pelo menos um ano, resistência química contra impurezas, resistência contra defeitos, oscilações de pressão e temperatura. Os métodos de fabricação, materiais e equipamentos atuais são caros, dificultando a aplicação industrial.

O custo de fabricação do grafeno e seu pré-tratamento antes de sua aplicação pode impor um custo significativo ao processo de separação. Além disso, a incorporação de materiais funcionais em membranas de grande área e a medição das propriedades de transporte são os principais obstáculos. Contudo, acredita-se que, com mais estudos, esses problemas serão solucionados.

Além dessas questões, muito esforço também deve ser feito para controlar com precisão o tamanho dos poros e o espaçamento entre camadas, especialmente para realizar canais sub-nanométricos dentro das membranas. Esforços também devem ser feitos para projetar e fabricar membranas autônomas à base de grafeno ou para identificar algum substrato adequado que forneça uma melhor separação.

A umidade também é um dos fatores que afetam a seletividade na separação do CO₂ devido problemas de plastificação da membrana. As propriedades microestruturais das membranas são intensamente afetadas devido à absorção das moléculas de água, que dificulta

o transporte do gás CO₂. Portanto, o efeito da umidade deve ser investigado para entender o comportamento de permeação das membranas de óxido de grafeno.

Tais fatores são muito importantes para melhorar o projeto atual da membrana de separação de CO₂, a fim de aumentar a escala do processo e usá-la para aplicações comerciais. Teoricamente e experimentalmente, ainda é necessário muito trabalho para compreender completamente o papel e o mecanismo das membranas a base de grafeno. Estudos e pesquisas estão em andamento para solucionar esses obstáculos de engenharia com o objetivo de se alcançar uma separação considerável para aplicações práticas.

REFERÊNCIAS

ALEN, S. K.; NAM, S.; DASTGHEIB, S. A. Recent Advances in Graphene Oxide Membranes for Gas Separation Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 20, n. 22, p. 5609-5612, 9 nov. 2019. DOI 10.3390/ijms20225609. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6888465/>. Acesso em: 18 jun. 2021.

ALI, A *et al.* Graphene-based membranes for CO₂ separation. **Materials Science for Energy Technologies**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 83-88, 1 abr. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299118301216>. Acesso em: 12 ago. 2020.

ANWAR, M N *et al.* CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 226, p. 131-144, 15 nov. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718308788>. Acesso em: 25 ago. 2020.

BRUNETTI, A *et al.* Membrane technologies for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 359, n. 1-2, p. 115-125, 1 set. 2010. DOI <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.040>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738809008540>. Acesso em: 12 ago. 2020.

CASADEI, R *et al.* Polyvinylamine Membranes Containing Graphene-Based Nanofillers for Carbon Capture Applications. **Membranes**, [S. l.], Italy, ano 131, v. 9, n. 9, 12 set. 2019. 2D Materials based Membranes, p. 1-20. DOI <https://doi.org/10.3390/membranes9090119>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/9/9/119/htm>. Acesso em: 12 ago. 2020.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. **Small**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 711-723, 22 mar. 2010. DOI <https://doi.org/10.1002/sml.200901934>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.200901934>. Acesso em: 15 jun. 2021.

GIBBINS, J; CHALMERS, H. Carbon capture and storage. **Energy Policy**, [S. l.], v. 36, n. 12, p. 4317-4322, dez. 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.058>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421508004436>. Acesso em: 31 ago. 2020.

HEO, J *et al.* Highly Permeable Graphene Oxide/Polyelectrolytes Hybrid Thin Films for Enhanced CO₂/N₂ Separation Performance. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 7, p. 1-8, 28 mar. 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-00433-z>. Acesso em: 21 jun. 2021.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958. DOI <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017>. Acesso em: 29 out. 2020.

KEMPER, J. Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 40, p. 401-430, set. 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583615002650>. Acesso em: 25 ago. 2020.

KIM, H W *et al.* Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes. **Science**, [S. l.], v. 342, n. 6154, p. 91-95, 4 out. 2013. DOI [10.1126/Science.1236098](https://doi.org/10.1126/Science.1236098). Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/342/6154/91.full>. Acesso em: 14 ago. 2020.

KIM, S; LEE, Y. High performance polymer membranes for CO₂ separation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 238-244, maio 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.03.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211339813000300>. Acesso em: 31 ago. 2020.

KOYTSOUMPA, E I *et al.* The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 132, p. 3-16, fev. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844617300694>. Acesso em: 25 ago. 2020.

LEUNG, D Y C *et al.* An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 39, p. 426-443, nov. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114005450>. Acesso em: 25 ago. 2020.

LI, H *et al.* Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. **Science**, [S. l.], v. 342, n. 6154, p. 95-98, 4 out. 2013. DOI 10.1126/Science.1236686. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/342/6154/95.abstract>. Acesso em: 31 out. 2020.

LIU, G *et al.* Graphene-based membranes. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, p. 5016-5030, 18 maio 2015. DOI 10.1039/c4cs00423j. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/CS/C4CS00423J#!divAbstract>. Acesso em: 26 out. 2020.

LUO, Z *et al.* High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 131, n. 3, p. 898–9, 28 jan. 2009. DOI 10.1021/ja807934n. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19128004/>. Acesso em: 29 out. 2020.

NORAHIM, N *et al.* Composite Membranes of Graphene Oxide for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 94, n. 9, p. 2783-2791, 7 mar. 2019. DOI <https://doi.org/10.1002/jctb.5999>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5999>. Acesso em: 12 ago. 2020.

RAZA, A *et al.* Significant aspects of carbon capture and storage – A review. **Petroleum**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 335-340, dez. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405656118301366>. Acesso em: 27 ago. 2020.

SHEN, J *et al.* Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Lamellar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture. **Angewandte Chemie**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 578-582, 7 jan. 2015. DOI <https://doi.org/10.1002/anie.201409563>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201409563>. Acesso em: 14 ago. 2020.

LI, X *et al.* Efficient CO₂ Capture by Functionalized Graphene Oxide Nanosheets as Fillers To Fabricate Multi-Permsselective Mixed Matrix Membranes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [*S. l.*], v. 7, n. 9, p. 5528–5537, 25 fev. 2015. DOI <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00106>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b00106>. Acesso em: 14 ago. 2020.

SONG, N *et al.* A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications. **Desalination**, [*S. l.*], v. 437, p. 59-72, 1 jul. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916417310974>. Acesso em: 26 out. 2020.

WANG, S *et al.* Graphene Oxide Membranes with Heterogeneous Nanodomains for Efficient CO₂ Separations. **Angewandte Chemie**, [*S. l.*], v. 56, n. 45, p. 14246-14251, 6 nov. 2017. DOI <https://doi.org/10.1002/anie.201708048>. Disponível em: <https://online.library.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201708048>. Acesso em: 12 ago. 2020.

WILBERFORCE, T *et al.* Outlook of carbon capture technology and challenges. **Science of the Total Environment**, [*S. l.*], v. 657, p. 56-72, 20 mar. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.424>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896971834779X>. Acesso em: 27 ago. 2020.

XU, J *et al.* Recent advances on the membrane processes for CO₂ separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [*S. l.*], v. 26, n. 11, p. 2280-2291, nov. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.08.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1004954118304592>. Acesso em: 31 ago. 2020.

ZUNITA, M *et al.* Graphene Oxide-Inorganic Composite Membrane: A Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [*S. l.*], v. 395, p. 012005, ago. 2018. DOI [10.1088/1757-899X/395/1/012005](https://doi.org/10.1088/1757-899X/395/1/012005). Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/395/1/012005>. Acesso em: 31 ago. 2020.