

Membranas Compósitas de Alumina e Óxido de Grafeno: Fabricação e Desempenho na Separação de Hidrogênio

¹ Italo B. Ribeiro, ² Guilherme G. Ascendino, ³ Miria H. M. Reis, ³ Carla E. Hori

¹ Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU (italo.ribeiro@ufu.br)

² Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química da UFU

³ Docente da Faculdade de Engenharia Química da UFU

1,2,3 Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG,
CEP 38408-100.

Resumo. O estudo de separação de gases é um tema de grande relevância para a sociedade, e a aplicação do óxido de grafeno (GO) no desenvolvimento de membranas para este fim surge como uma alternativa promissora. O presente estudo aborda a fabricação de membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno, as quais podem ser aplicadas em processos de separação de gases como purificação de hidrogênio e captura de dióxido de carbono. Neste contexto, as membranas se destacam como uma solução eficiente devido à sua seletividade e alta permeabilidade. O estudo envolve a fabricação das fibras ocas de alumina, a síntese do óxido de grafeno e sua deposição sobre as fibras, além da caracterização das membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicam que as membranas desenvolvidas apresentam propriedades compatíveis com a literatura, reforçando seu potencial para aplicações na separação de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE MEMBRANAS, ALUMINA, ÓXIDO DE GRAFENO, GASES

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível tem promovido o crescente uso do hidrogênio como vetor energético. Diante disso, torna-se essencial investigar métodos eficientes para a produção de hidrogênio com alta pureza, exigida por esse tipo de aplicação. Entre as alternativas disponíveis, destacam-se os processos de separação por membranas. Nesse contexto, o grafeno e seus derivados apresentam características vantajosas, como alta seletividade e permeabilidade a gases, o que os torna promissores para a fabricação de membranas. Sua estrutura bidimensional e ampla área superficial também contribuem significativamente para seu potencial em aplicações avançadas no setor energético (Ribeiro et al., 2022; Ascendino et al., 2024).

A metodologia para separação de gases é bastante diversificada e depende do nível de pureza exigido e da aplicação industrial. Conforme apresentado por (Naquash et al, 2023), um dos métodos mais utilizados é a separação por membranas, que atua com base na diferença de velocidade de difusão dos gases. Além da tecnologia de separação por membranas, a adsorção por variação de pressão (PSA) e a destilação criogênica também se destacam como tecnologias promissoras para purificação de gases.

Com o avanço dos estudos sobre membranas para separação de gases, diferentes modelos foram

desenvolvidos, cada um voltado para aplicações industriais específicas. De acordo com Paul & Yampolskii (1994), esses materiais podem ser classificados em três tipos principais, cada um com características distintas de estrutura e desempenho. Existem as densas que permitem a passagem de gases por difusão, as microporosas, as quais funcionam como filtros que separam moléculas pelo tamanho, e as membranas compósitas, que combinam uma camada fina seletiva com um suporte poroso, unindo eficiência e resistência.

Dessa forma, observa-se um aumento significativo na permeação de gases quando o óxido de grafeno é utilizado como camada seletiva, como demonstrado por (He et al, (2023)). Os autores destacam que a incorporação de GO em membranas compósitas resulta em ganhos expressivos tanto na permeabilidade quanto na seletividade para o hidrogênio, devido à formação de estruturas porosas otimizadas durante o processo de carbonização. Além disso, (Joshi et al, (2014)) explicam que as membranas de óxido de grafeno funcionam como peneiras moleculares ajustáveis, permitindo a passagem de moléculas pequenas, como o H₂, enquanto bloqueiam gases de maior tamanho molecular, como o CO₂ e o N₂. Essa seletividade está diretamente relacionada aos grupos funcionais oxigenados presentes entre as camadas do grafeno, os quais podem ser modificados por meio de tratamentos térmicos ou químicos, ajustando o espaçamento interlamelar. Esse

comportamento é especialmente vantajoso quando comparado a suportes sem revestimento, pois contribui de forma decisiva para o aumento da eficiência no processo de separação gasosa.

Com relação aos suportes utilizados, as fibras oca de alumina têm ganhado destaque como opção eficiente frente às membranas poliméricas, graças à sua elevada durabilidade química, térmica e estrutural. Quando organizadas em formato de fibras oca, essas membranas oferecem uma área superficial muito ampla em relação ao volume. Dessa forma, o revestimento de fibras oca com óxido de grafeno (OG) apresenta-se como uma excelente alternativa, tanto pela sua afinidade química com o material da fibra quanto pela formação de uma membrana de alta qualidade resultante da deposição do OG sobre a superfície da fibra (Ascendino et al., 2024).

Dessa forma, para que uma membrana seja considerada eficiente, ela deve se destacar em dois aspectos principais: a permeância aos gases e a seletividade do gás de interesse em relação aos demais. A literatura relata estudos bastante promissores sobre o desenvolvimento de membranas voltadas à purificação do hidrogênio. (Ribeiro et al. 2022) elaboraram membranas compósitas de óxido de grafeno com espinélio para a separação de hidrogênio, alcançando seletividades H_2/CO_2 de 11,4 e H_2/N_2 de 3,3. (Zhang et al. 2023) produziram membranas à base de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, obtendo seletividade H_2/CO_2 superior a 3000 em membranas de óxido de grafeno, resultado atribuído à redução do espaçamento intercamadas a 160 °C. Já (Ascendino et al. 2025) desenvolveram membranas compósitas de óxido de grafeno com paládio, que demonstraram seletividade H_2/N_2 considerada infinita.

Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver uma membrana compósita de óxido de grafeno depositado sobre fibra oca de alumina, além de avaliar sua morfologia por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e aplicar a membrana produzida em testes de permeação de gases.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia adotada neste trabalho engloba a produção de fibras oca cerâmicas, a síntese do óxido de grafeno, a deposição do óxido de grafeno sobre as fibras, a caracterização das membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a realização de testes de permeação de gases em diferentes pressões transmembranas.

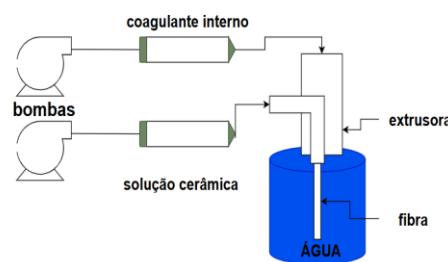
Fabricação das fibras ocas de alumina

A produção das fibras cerâmicas tem como base a metodologia descrita por (Terra et al, 2018) e

(Ascendino et al,2024), utilizando a técnica de inversão de fases. A formulação empregada é composta por quatro componentes principais, cada um com sua respectiva proporção mássica: 58% de pó cerâmico ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Alfa Aesar); 36,1% de dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil), utilizado como solvente; 5,5% de polietersulfona (PES, Veradel 3600P, Solvay) e 0,4% de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich). A preparação da solução começa com a dissolução da PES no DMSO, sob agitação magnética contínua a 500 rpm, até que se obtenha uma mistura homogênea. Em seguida, adiciona-se o pó cerâmico à solução, e o sistema é transferido para um moinho de bolas, onde permanece por 48 horas em rotação constante de 100 rpm, garantindo uma dispersão eficaz das partículas. Após esse tempo, o PVP é incorporado à mistura, que retorna ao moinho por mais 48 horas, assegurando uma distribuição uniforme de todos os componentes. Com a formulação completa, realiza-se a etapa de desgasificação, conduzida sob vácuo a uma pressão de 700 mmHg, durante pelo menos 40 minutos. Essa etapa é essencial para eliminar eventuais bolhas de ar presentes na mistura, as quais poderiam comprometer a integridade da fibra. Por fim, a solução preparada é direcionada ao equipamento de extrusão, onde ocorre a conformação das fibras oca.

O processo de extrusão da fibra ocorre como mostra na figura 1, a suspensão cerâmica previamente preparada é inserida em uma seringa acoplada a uma bomba extrusora, que a impulsiona em direção ao bico extrusor com uma vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Simultaneamente, uma segunda seringa, contendo uma solução composta por 70% de DMSO e 30% de etanol (base volumétrica), atua como coagulante interno e é bombeada à extrusora a uma vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As fibras formadas entram, então, em contato com um coagulante externo, constituído por água. Para garantir a formação adequada das fibras, é essencial que o sistema de tubos mantenha um air gap nulo em relação ao banho de coagulação, assegurando, dessa forma, a estabilidade e a uniformidade do processo.

Figura 1-Esquema teórico da extrusão da fibra cerâmica. Fonte: Os autores.



Após a extrusão, as fibras são mantidas em contato com o coagulante externo por 24 horas. Em seguida, são lavadas com água corrente e deixadas secar à temperatura ambiente por mais 24 horas. Para finalizar o processo, as fibras são sinterizadas em forno tubular seguindo a seguinte rampa de aquecimento: aquecimento a 2 °C/min até 300 °C, depois a 1 °C/min até 600 °C (mantendo por 1 hora), seguido de 5 °C/min até 1400 °C (mantendo por 5 horas), e resfriamento a 3 °C/min até 30 °C.

Síntese do óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno foi realizada com base no método de Hummers modificado, conforme apresentado no estudo de Ascendino et al. (2024). Inicialmente, 1 g de grafite em pó foi misturado com 0,5 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 23 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, sob agitação até obtenção de uma mistura homogênea. Em seguida, a solução foi resfriada em banho de gelo até atingir aproximadamente 5 °C. Nesse ponto, adicionaram-se 5 g de permanganato de potássio (KMnO_4) de forma gradual, mantendo-se a agitação constante por cerca de 2 horas. Após essa etapa, a mistura foi aquecida a 35 °C e mantida sob agitação por mais 30 minutos. Posteriormente, adicionaram-se lentamente 46 mL de água deionizada (Milli-Q®), o que elevou a temperatura da mistura para cerca de 95 °C. A solução foi mantida em agitação por mais 30 minutos, e então foram adicionados 140 mL adicionais de água deionizada, seguidos de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 a 30% v/v). O produto final foi lavado cinco vezes com 200 mL de ácido clorídrico (HCl a 5% v/v) e posteriormente submetido à diálise até que o pH da suspensão atingisse valores próximos à neutralidade.

Fabricação das membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno

Após a obtenção do óxido de grafeno, realizou-se sua deposição sobre fibras de alumina por meio da técnica de revestimento por imersão a vácuo, conforme descrito por Ascendino et al. (2024). Inicialmente, foi preparada uma solução diluída de óxido de grafeno a $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ a partir da suspensão previamente sintetizada. Essa solução passou por centrifugação a 5000 rpm durante 40 minutos, com o objetivo de remover impurezas e agregados.

Em seguida, uma das extremidades da fibra de alumina foi conectada a uma bomba de vácuo, enquanto a outra extremidade foi selada, promovendo a deposição preferencial do óxido de grafeno na superfície externa da fibra. A fibra foi então imersa na solução e submetida a uma pressão de vácuo de 100 mmHg por 5 minutos, favorecendo o revestimento uniforme das nanopartículas sobre o substrato

microporoso. Por fim, as membranas obtidas foram secas em estufa a 80 °C por 1 hora.

Permeação de gases

Para assegurar que o gás permeado atravesse exclusivamente a parede da membrana, uma das extremidades da fibra é vedada com esmalte cerâmico (glazing), enquanto a outra permanece aberta, permitindo a saída do gás permeado. Esse gás é então direcionado a um bolômetro, utilizado para a medição da vazão volumétrica dos diferentes gases.

Foram realizados testes individuais com hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e dióxido de carbono (CO_2). A partir dos dados experimentais, calcularam-se as permeâncias de cada componente com base na Equação 1, conforme apresentado por Ascendino et al. (2024).

$$P_i = \frac{Q_i}{v^G A \Delta P} \frac{T_{STD}}{T_{ACTUAL}} \quad (1)$$

Na equação, P_i representa a permeância do componente permeado, expressa em unidades de GPU (1 GPU = $3,35 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), Q_i corresponde à vazão volumétrica do gás no lado permeado, medida em $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, sob condições padrão de temperatura e pressão (298,15 K e 1 bar), v^G é o volume molar do gás nas condições padrão (22,4 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$), A refere-se à área efetiva de permeação da membrana (m^2), e ΔP é o gradiente de pressão entre o lado de alimentação e o permeado.

Além disso, T_{STD} representa a temperatura ambiente padrão (273,15 K), enquanto T_{ACTUAL} corresponde à temperatura real na qual ocorre a medição da vazão dos gases (298,15 K).

Assim por meio das permeâncias é possível obter a seletividade ideal conforme apresentado pela Equação 2.

$$SI = \frac{P_J}{P_I} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2(a) apresenta uma imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra oca de alumina sem o revestimento de óxido de grafeno, na qual é possível observar os poros e espaços onde os gases podem ficar retidos. Já a Figura 5(b) mostra a mesma fibra com o revestimento de óxido de grafeno sobre sua superfície porosa. Observa-se que a camada depositada é contínua, sem a presença de furos ou falhas visíveis, indicando que o processo de deposição foi eficaz e não gerou defeitos estruturais sobre a fibra de alumina.

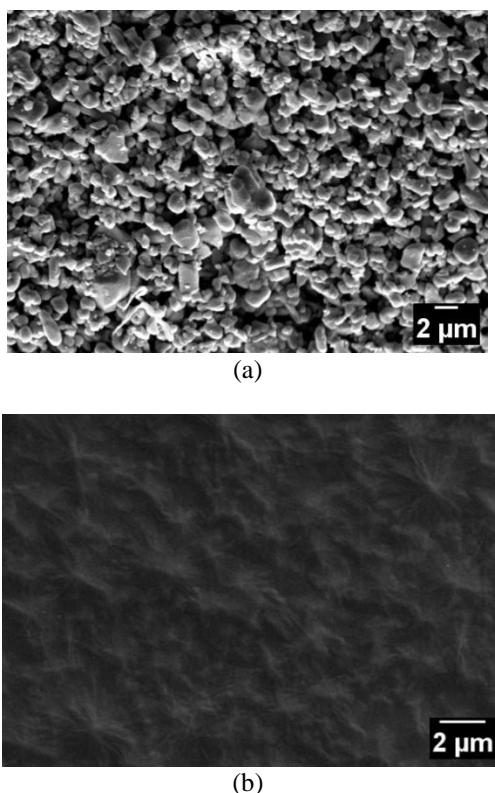


Figura 2 – Imagens MEV da superfície externa da fibra oca de alumina (a) antes da deposição de óxido de grafeno e (b) após a deposição do óxido de grafeno. Fonte: Os autores.

A Figura 3 apresenta a membrana compósita formada pela fibra de alumina recoberta com óxido de grafeno. Através da deposição, observa-se a formação de uma camada contínua de óxido de grafeno com espessura média de $(0,434 \pm 0,066)$ μm sobre o suporte. Esse valor está dentro da faixa de espessuras reportadas em outros estudos que utilizaram a mesma técnica de deposição para a formação de membranas de óxido de grafeno como o de (Ascendino et al., 2024; Ribeiro et al., 2022; Ma et al., 2019).

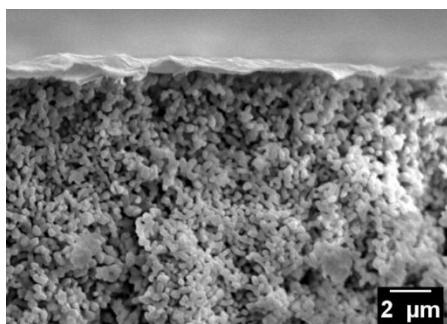


Figura 3 – Imagem MEV da membrana de óxido de grafeno depositada sobre a fibra oca de alumina. Fonte: Os autores.

A Figura 4- apresenta os valores de permeância da membrana compósita de alumina, obtidos em testes realizados nas pressões de 25, 50, 75 e 100 kPa.

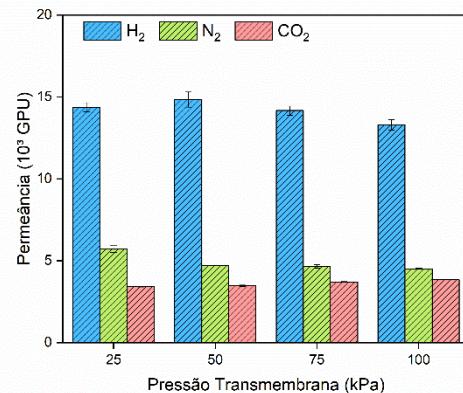


Figura 4 – Permeâncias dos gases em diferentes pressões transmembranas.

Como o objetivo principal da membrana é a separação de hidrogênio (H_2), observa-se que a condição mais favorável para a permeação ocorre a 50 kPa, com valor de permeância de $(14,84 \pm 0,47) \times 10^3$ GPU. Nessa mesma pressão, os fluxos de N_2 e CO_2 foram de $(4,70 \pm 0,02) \times 10^3$ GPU e $(3,48 \pm 0,04) \times 10^3$ GPU, respectivamente. É importante destacar que, a partir de 50 kPa, a permeação do H_2 passou a diminuir, comportamento que também foi observado para o N_2 . Já em relação ao CO_2 , houve um aumento com a variação da pressão

Esses resultados estão em consonância com os observados em estudos anteriores que utilizaram metodologias semelhantes, como o de Ascendino et al. (2024), o qual também reportou uma maior permeância do H_2 sob uma pressão de 40 kPa, além de apresentar variações nos valores de permeância dos outros dois gases. Isso reforça a consistência e a confiabilidade dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

A Figura 5 mostra a seletividade do hidrogênio em relação ao CO_2 e ao N_2 .

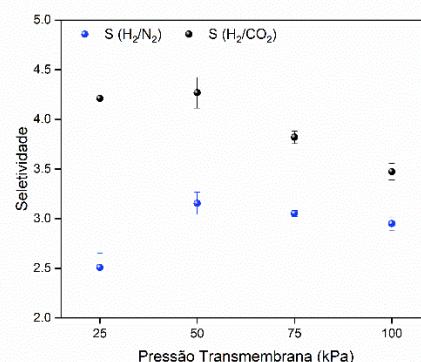


Figura 5 – Seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂ em diferentes pressões transmembranas.

Os pontos em azul representam a razão H₂/N₂, que é inferior à seletividade observada para H₂/CO₂. Esse comportamento é esperado, pois o CO₂ apresenta maior afinidade pelos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno, o que reduz sua mobilidade ao permearem entre as camadas do material (Ribeiro et al., 2022). Por outro lado, o N₂, por possuir menor interação com a membrana, atravessa as fibras com mais facilidade, diminuindo assim a seletividade da separação. Estudos recentes, como o de Sun et al. (2024), explicam essa diferença por meio de mecanismos como adsorção seletiva e peneiramento molecular.

Os resultados experimentais mostram que a melhor seletividade para ambas as razões ocorre a 50 kPa, sendo $3,15 \pm 0,11$ para H₂/N₂ e $4,27 \pm 0,15$ para H₂/CO₂. No caso do H₂/CO₂, a seletividade é mais eficiente em pressões mais baixas e tende a diminuir após os 50 kPa. Já para o par H₂/N₂, observa-se um desempenho mais estável entre 50 e 75 kPa, indicando que essa faixa de pressão favorece sua separação.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foi desenvolvida uma membrana compósita a partir de fibras ocas de alumina revestidas com óxido de grafeno (OG). Realizaram-se testes de permeação gasosa utilizando H₂, N₂ e CO₂, e, por meio de análise estatística dos dados experimentais, identificou-se que a faixa de pressão ideal para a separação foi de 50 kPa. Nessa condição, a membrana apresentou permeância de H₂ de $(14,84 \pm 0,47) \times 10^3$ GPU, com seletividades de $3,15 \pm 0,11$ para o par H₂/N₂ e $4,27 \pm 0,15$ para H₂/CO₂. Adicionalmente, análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilitaram comparar a morfologia superficial da fibra antes e após o revestimento com OG, além de medir a espessura da camada depositada, que foi de $(0,434 \pm 0,066)$ μm.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e dos Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia pela colaboração nas caracterizações.

REFERÊNCIAS

Ascendino, G. G.; Dias, W. A.; Reis, M. H. M.; Hori, C. E. Boosting the H₂/CO₂ and H₂/N₂ selectivities of a graphene oxide membrane by shrinking the membrane interlayer spacing via thermal treatment. International Journal of Hydrogen Energy, v. 86, p. 216–227, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.329>.

Ascendino, G. G.; Hori, C. E.; Reis, M. H. M.; Graphene oxide and palladium-coated ceramic hollow fiber membranes for effective hydrogen permeation. Separation & Purification Technology, v. 367, p. 11, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132883>

HE, Wen; DU, Jingcheng; LIU, Linghao; SUN, Qian; SONG, Ziye; MA, Ji; CAO, Dong; LIM, Weiwang; HASSAN, Shabi Ul; LIU, Jiangtao. Nanoarchitectonics of carbon molecular sieve membranes with graphene oxide and polyimide for hydrogen purification. RSC Advances, v. 13, p. 10168–10181, mar. 2023.

Joshi, R. K., Carbone, P., Wang, F. C., Kravets, V. G., Su, Y., Grigorieva, I. V., ... & Geim, A. K. (2014). Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, v.343, p.752-754, 2014.

Ma, S.; Tang, Z.; Fan, Y.; Zhao, J.; Meng, X.; Yang, N. Surfactant-modified graphene oxide membranes with tunable structure for gas separation. Carbon 152 ,p.144-150,2019 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.006>

Naquash, Ahmad; Qyyum, Muhammad Abdul; Chaniago, Yus Donald; RIAZ, Amjad; Yehia, Fatma; Lim, Hankwon; Lee, Moonyong.. Separation and purification of syngas-derived hydrogen: A comparative evaluation of membrane- and cryogenic-assisted approaches. Chemosphere 313,p. 13, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137420>

Ribeiro, S. R. F. L., Bessa, L.P, Cardoso, V.L, Reis, M.H., 2022. Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 16, 2022, Pages 9616-9626, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.049>

Sun, Shiyin; Li, Shuangde; Wang, Shikun; Chen, Yunfa. Design and development of highly selective and permeable membranes for H₂/CO₂ separation—A review. Chemical Engineering Journal, v. 494, p.19, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152972>

Terra, N. M., Lemos, C. O. T., Silva, F. B. d., Cardoso, V. L., & Reis, M. H. M. Characterisation of

asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v-33(3), p. 567-576. 2016 <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>

Yampolskii, Yuri P.; Paul, Donald R. Polymeric Gas Separation Membranes. (Editado por Donald R. Paul e Yuri P. Yampolskii). CRC Press, Boca Raton, 1994.

Zhang, X.; Wang, N.; Liu, T.; Wu, Y.; Wang, Z.; Wang, H. Precisely tailored graphene oxide membranes on glass fiber supports for efficient hydrogen separation. Journal of membrane science p. 7, 2023 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121529>.