

EFEITO DA TÉCNICA DE *SPRAY COATING* NO CONTROLE DA ESPESSURA DA CAMADA DENSA DE MICROGÉIS POR MEIO DO PREPARO DE MEMBRANAS PARA A PERMEAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO¹

Effect of the spray coating method on the regulation of dense microgel layer thickness in the fabrication of membranes for carbon dioxide permeation

Felipe Brandão de Souza Mendes¹ , Cristina Cardoso Pereira² , Cristiano Piacsek Borges³ , Priscila Simões Teixeira Amaral⁴ 

Resumo: O trabalho investigou o efeito da espessura da camada densa de microgéis funcionalizados com aminas primárias aplicados sobre suportes porosos de poliacrilonitrila utilizando a técnica de *spray coating*. Os microgéis, obtidos por síntese contínua em reator de fluxo laminar, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) quanto à espessura das camadas de microgel formadas e quanto às propriedades de transporte por meio de ensaios de permeação de CO₂ e N₂ puros. As análises de MEV mostraram aumento progressivo da espessura da camada seletiva com a maior densidade mássica, variando de nanômetros a micrômetros. Os testes revelaram que a permeância ao gás diminui com o aumento da espessura do microgel, por conta da maior resistência difusiva, enquanto a seletividade CO₂/N₂ melhora em camadas mais espessas, revelando uma faixa ótima de deposição, que inibe a presença de defeitos, utilizando a técnica de *spray coating*.

Palavras-chave: Dióxido de carbono. Permeação de gás. Microgel. Recobrimento com *spray*.

Abstract: This study evaluated the effect of dense layer thickness of primary amine-functionalized microgels deposited on porous polyacrylonitrile supports using ultrasonic spray coating. The microgels, synthesized in a continuous laminar flow reactor, were used to form selective layers and tested in pure CO₂ and N₂ permeation experiments. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a progressive increase in selective layer thickness with higher mass density, ranging from nanometers to micrometers. Gas permeation results demonstrated that CO₂ permeance decreased as thickness increased, due to enhanced diffusional resistance, while CO₂/N₂ selectivity improved in thicker layers, that ensure integrity and higher selectivity, indicating an optimal deposition range, which inhibit the presence of defects, by using the spray coating technique.

Keywords: Carbon dioxide. Gas permeation. Microgel. Spray coating.

1. Capitão de Corveta. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ajudante da Divisão de Processos Químicos do Instituto de Pesquisas da Marinha, Ilha do Governador, RJ - Brasil. E-mail: felipe.mendes@marinha.mil.br

2. Capitão de Corveta RM3. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Encarregada da Divisão de Processos Químicos do Instituto de Pesquisas da Marinha, Ilha do Governador, RJ - Brasil. E-mail: cristina.cardoso@marinha.mil.br

3. Professor associado. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Encarregado do Laboratório de Processos de Separação com Membranas do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia/UFRJ, Ilha do Fundão, RJ - Brasil. E-mail: cristiano@peq.coppe.ufrj.br

4. Capitão de Corveta. Doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Encarregada do Grupo de Tecnologia de Materiais e Química do Instituto de Pesquisas da Marinha, Ilha do Governador, RJ - Brasil. E-mail: priscila.simoies@marinha.mil.br

¹Este artigo apresenta dados não publicados do trabalho realizado pelo autor na RWTH Universidade de Aachen e no DWI, durante doutorado sanduíche na Alemanha, cuja pesquisa foi parcialmente publicada em MENDES, F. B. S. *et al.* Scalable fabrication of amine-functionalized microgel composite membranes and their gas permeation characteristics. *Journal of Membrane Science*, v. 692, p. 122315, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122315>.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO₂) constitui um dos principais desafios ambientais da atualidade, impulsionando esforços na busca de tecnologias mais eficientes para a captura e separação de gases. Os processos convencionais de absorção química em solventes contendo aminas, apesar de amplamente empregados, apresentam elevados custos energéticos associados à regeneração e aos riscos de degradação química em condições operacionais severas. Nesse cenário, a separação por membranas surge como uma alternativa promissora, oferecendo vantagens como menor demanda energética, modularidade e possibilidade de integração direta a correntes industriais (ZHU *et al.*, 2023).

Usualmente, assume-se que o transporte de permeantes através de membranas densas poliméricas se baseia no mecanismo de sorção-difusão, no qual a permeabilidade é governada pela solubilidade e difusividade dos gases na matriz polimérica. Entretanto, tais sistemas enfrentam a limitação entre permeabilidade e seletividade, descrita pelo limite de Robeson. Para superar esse desafio, pesquisas recentes têm explorado novas arquiteturas e materiais funcionais capazes de promover o transporte facilitado. Um exemplo são as membranas baseadas em camadas ultrafinas de polietileno óxido (PEO), cujo elevado caráter CO₂-fílico decorre das interações quadrupolares entre os grupos éter e as moléculas de CO₂. Embora promissoras, tais membranas ainda apresentam restrições quanto ao volume livre disponível e à estabilidade mecânica em operação contínua (CHEN *et al.*, 2023).

Outra linha de investigação relevante envolve o desenvolvimento de peneiras moleculares poliméricas com funcionalização após a síntese da membrana. Lee e Bae (2024) demonstraram que membranas microporosas obtidas por reação de hiper-reticulação podem ser funcionalizadas com diferentes carreadores contendo grupamentos amino, resultando em seletividade elevada para CO₂/N₂ sem comprometer a estabilidade mecânica. Essa estratégia revela o potencial do controle de poros nanométricos aliado à funcionalização química para alcançar desempenhos comparáveis ou superiores a peneiras moleculares de carbono, porém com maior processabilidade.

Nesse contexto, os microgéis vêm ganhando destaque como blocos de construção para membranas de separação de gases. Trata-se de partículas poliméricas reticuladas com elevada hidroflicidade, volume livre ajustável e capacidade de incorporação de grupos amino. Sua deformabilidade favorece a formação de

camadas contínuas e livres de defeitos sobre suportes porosos adequados. Hoshino *et al.* (2021) mostraram que a auto-organização de microgéis funcionalizados pode resultar em nanomembranas densas com espessuras de 30 a 50 nm, exibindo permeâncias de CO₂ superiores a 800 GPU e seletividades acima de 200 para a separação CO₂/N₂. Tais resultados confirmam a relevância do transporte facilitado associado à presença de aminas e da água na matriz, que potencializa o transporte do CO₂ pela membrana.

A morfologia e a espessura da camada seletiva também têm sido objeto de investigações. Aki *et al.* (2024) propuseram o uso de suportes micropadronizados obtidos por micromoldagem, sobre os quais suspensões de microgéis contendo grupamentos amino foram depositadas por *spray coating*. A micropadronização ampliou a área efetiva de permeação, resultando em permeância de CO₂ de 835,8 GPU e seletividade de 58,7, superiores às membranas em suportes planos. Este trabalho reforça a importância do desenho racional da interface entre suporte e camada seletiva para maximizar o desempenho.

O desenvolvimento de géis e compósitos híbridos também tem ampliado os limites de desempenho. Zhu *et al.* (2023) relataram a obtenção de membranas de gel ultrapermeáveis compostas de moléculas CO₂-fílicas, capazes de atingir permeabilidade recorde de 5608 Barrer sem comprometer a seletividade. Esse resultado decorreu da introdução de aditivos que aumentaram o volume livre da matriz, promovendo ganhos significativos de difusão. Embora promissoras, tais membranas enfrentam desafios de robustez mecânica e de operação em ambientes de elevada umidade.

Particular atenção deve ser dada aos avanços mais recentes envolvendo a síntese escalável de microgéis funcionalizados com aminas primárias. Mendes *et al.* (2024) apresentaram a produção de microgéis de poli(N-isopropilacrilamida) contendo até 50% molar de 2-aminoetil metacrilato (AEMA) em reatores de fluxo laminar, superando limitações de processos em batelada. Esses microgéis foram depositados sobre suportes de poliácilonitrila por *spray coating*, formando camadas densas contínuas. Nos testes de permeação com misturas CO₂/N₂, observou-se que o teor de amina e, principalmente, a presença de umidade relativa de até 95% aumentaram significativamente a permeância de CO₂, que passou de 38 para 100 GPU quando a incorporação de AEMA variou entre 0 e 48%. Esses resultados demonstram que a funcionalização com aminas primárias não apenas potencializa o transporte facilitado, mas também interage de forma sinérgica com a água, ampliando a seletividade perante o N₂.

Apesar desses avanços, permanece em aberto a questão de como a espessura da camada densa afeta o balanço entre fluxo permeado e seletividade. Camadas muito finas oferecem fluxos elevados, mas são mais suscetíveis a defeitos e perdas de seletividade. Por outro lado, camadas espessas garantem maior robustez estrutural e inibem o efeito da presença de defeitos, garantindo a seletividade, mas penalizam a permeabilidade em função do aumento da resistência difusiva. Esse dilema reflete-se evidenciando a necessidade de atingir uma faixa ótima de deposição que iniba a presença de defeitos, sem oferecer elevada resistência ao fluxo permeado, mantendo a resistência mecânica e a seletividade da membrana ao componente de interesse (AKI *et al.*, 2024; MENDES *et al.*, 2024).

Diante desse cenário, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de deposição de microgéis funcionalizados com aminas primárias sobre suportes de poliacrilonitrila, com ênfase no impacto da espessura da camada densa formada pela técnica de *spray coating* no desempenho de permeação de CO₂ puro e seco. Ao estabelecer correlações entre densidade mássica de deposição, permeância e seletividade, pretende-se contribuir para o avanço no desenvolvimento de membranas escaláveis, robustas e energeticamente eficientes, alinhadas às demandas estratégicas de captura de carbono em larga escala.

2. OBJETIVO

Avaliar o processo de deposição de microgéis funcionalizados com aminas primárias em suporte poroso de poliacrilonitrila para a formação de membrana composta com aplicação na permeação de gás seletiva de dióxido de carbono (CO₂).

3. METODOLOGIA MATERIAIS

O suporte microporoso utilizado como base para as membranas foi constituído de poli(acrilonitrila) (PAN), fornecido pelo Helmholtz-Zentrum Hereon (Alemanha), caracterizado por elevada estabilidade química e tamanho médio de poro inferior a 10 nm. Esse suporte foi selecionado por sua capacidade de conferir resistência mecânica ao compósito sem comprometer a formação da camada seletiva.

A solução de microgéis funcionais foi preparada com partículas poliméricas sintetizadas previamente em reator de fluxo laminar, conforme metodologia consolidada em trabalho anterior (MENDES *et al.*, 2024), contendo unidades de N-isopropilacrilamida (NIPAM) e 2-aminoetil metacrilato (AEMA).

A Figura 1 apresenta uma representação ilustrativa da reação de formação dos microgéis funcionalizados com aminas primárias.

Após a síntese e purificação, as dispersões de microgéis foram diluídas em água ultrapura até concentrações de 0,5 a 1,0 mg·mL⁻¹, sob agitação magnética, garantindo a homogeneidade e prevenindo aglomeração.

3.1. RECOBRIMENTO DA CAMADA Densa

As membranas foram preparadas por recobrimento do suporte de PAN com microgéis por meio da técnica de *spray coating* ultrassônico. O equipamento utilizado foi o PRISM-400 (Ultrasonic Systems Inc.), que possui uma ponteira ultrassônica, conforme ilustrado na Figura 2, que auxilia na dispersão da solução polimérica, garantindo recobrimento mais homogêneo.

O equipamento foi operado sob as seguintes condições: vazão da suspensão de 0,1 mL·min⁻¹, altura do bico de 10 cm em relação à superfície do suporte, *pitch* de 2,5 mm e velocidade

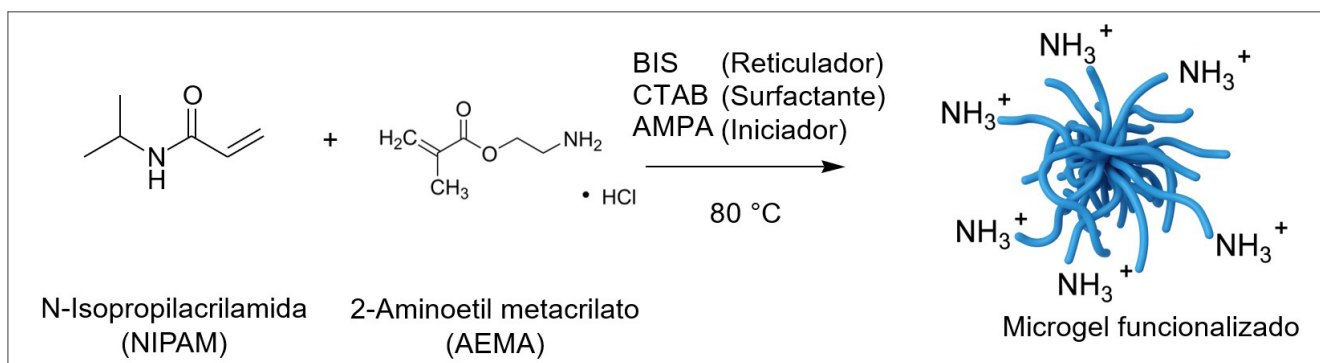


Figura 1. Reação de formação dos microgéis funcionalizados com aminas primárias.

de varredura de $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. A deposição foi realizada em ciclos de varredura ortogonais (direções x e y), de modo a assegurar recobrimento homogêneo. A variável experimental central consistiu no número de ciclos de deposição, empregado como parâmetro de controle da espessura da camada densa formada, e que pode ser traduzida pela densidade mássica depositada na área da membrana, expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Após o recobrimento, as membranas foram submetidas a secagem em estufa ventilada a temperatura ambiente por 12 horas, promovendo o colapso parcial dos microgéis e a consolidação da camada contínua seletiva.

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A espessura da camada densa foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em cortes transversais obtidos por fratura criogênica. As imagens foram analisadas utilizando *software* de processamento digital, com medidas realizadas em, pelo menos, três regiões distintas de cada amostra. Além da espessura média, avaliaram-se a homogeneidade e a eventual presença de defeitos ou descontinuidades na camada seletiva.

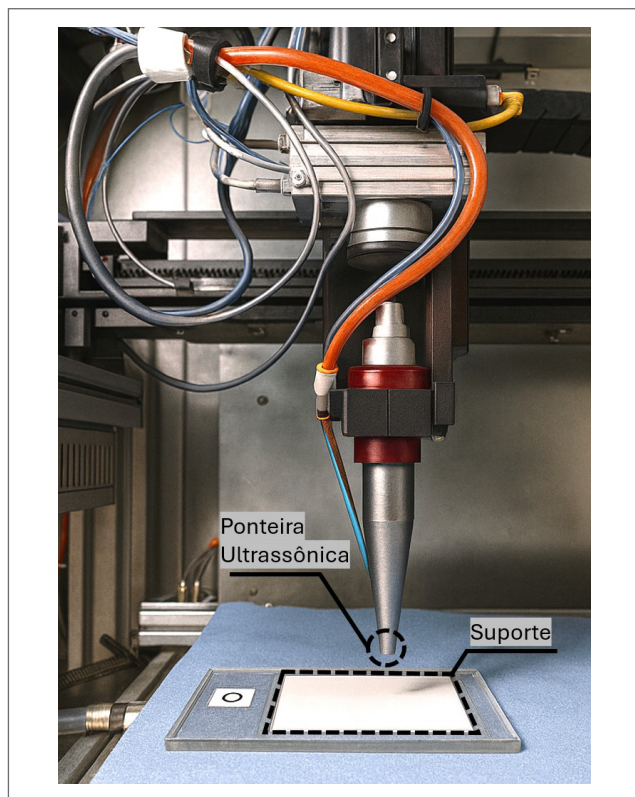


Figura 2. Ponteira ultrasônica do equipamento de recobrimento *spray*.

3.3. PERMEAÇÃO DE GÁS PURO

Os testes de permeação de gás puro foram realizados com o objetivo de correlacionar a espessura da camada densa das membranas com o número de ciclos de *spray-coating*. Para tal, empregou-se um sistema de permeação de múltiplas membranas (Multi-Membrane Gas Permeation Setup — MMGPS), operado pelo método de volume constante/pressão variável. O arranjo experimental permitiu a avaliação simultânea de quatro membranas, cada uma acondicionada em módulo de aço inoxidável posicionado em câmara termostatzada (Memmert GmbH), mantida a temperatura ambiente.

O ensaio consistiu na alimentação de CO_2 puro no lado de alimentação do módulo, enquanto a pressão no lado do permeado era monitorada ao longo do tempo até atingir um valor predeterminado, momento em que a bomba de vácuo era acionada para reiniciar o ciclo. A permeância foi calculada pela Equação 1:

$$Q_i = \left(\frac{V}{RT}\right) \cdot \left(\frac{1}{A_m(t_i - t)}\right) \cdot \ln\left(\frac{p_F - p_P(t)}{p_F - p_P(t_i)}\right) \quad (1)$$

em que:

Q_i : a permeância do gás (GPU);

V : o volume da câmara de acumulação do permeado;

R : a constante universal dos gases;

T : a temperatura absoluta;

A_m : a área efetiva da membrana;

$(t_i - t)$: o intervalo de tempo entre duas medições;

p_F : a pressão no lado da alimentação;

$p_p(t)$ e $p_p(t_i)$: as pressões registradas no lado do permeado em dois instantes distintos.

Antes de cada ensaio, o sistema era purgado com CO_2 por 5 minutos, assegurando a eliminação de traços de outros gases. Durante a medição, a pressão do lado do permeado foi ajustada entre 150 e 350 mbar, sendo considerados válidos apenas os ensaios em que cada membrana completava no mínimo seis ciclos de pressão. Amostras que atingiram 350 mbar em menos de 20 s foram descartadas por apresentarem defeitos ou cobertura inadequada.

4. RESULTADOS

A Figura 3 mostra o comportamento conjunto da permeância de CO_2 e da seletividade CO_2/N_2 em função da densidade mássica

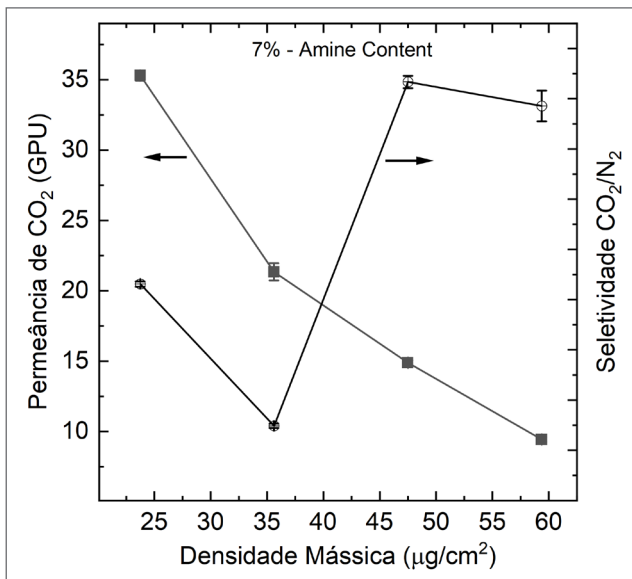


Figura 3. Efeito da densidade mássica da camada densa de microgéis na permeância de CO_2 puro.

da camada densa de microgéis com 7% de amina. Observa-se que, à medida que a densidade aumenta de 25 para $60 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, a permeância decai continuamente de cerca de 35 GPU para aproximadamente 10 GPU, confirmando o efeito da maior espessura da camada seletiva na introdução de resistência difusiva. Em contrapartida, a seletividade apresenta uma evolução distinta, com valores iniciais em torno de 20, queda acentuada para aproximadamente 10 na região intermediária ($\sim 35 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), e subsequente elevação até 33–35 em densidades mais elevadas.

Esse comportamento indica a existência de um *trade-off* característico entre fluxo permeado e seletividade. Em camadas mais finas, a permeância é elevada, mas a seletividade permanece limitada, possivelmente em razão da presença de discontinuidades ou microdefeitos que permitem o transporte não seletivo de N_2 . Em densidades intermediárias, a combinação de menor espessura e cobertura ainda incompleta resulta em desempenho inferior em ambos os parâmetros, sugerindo um

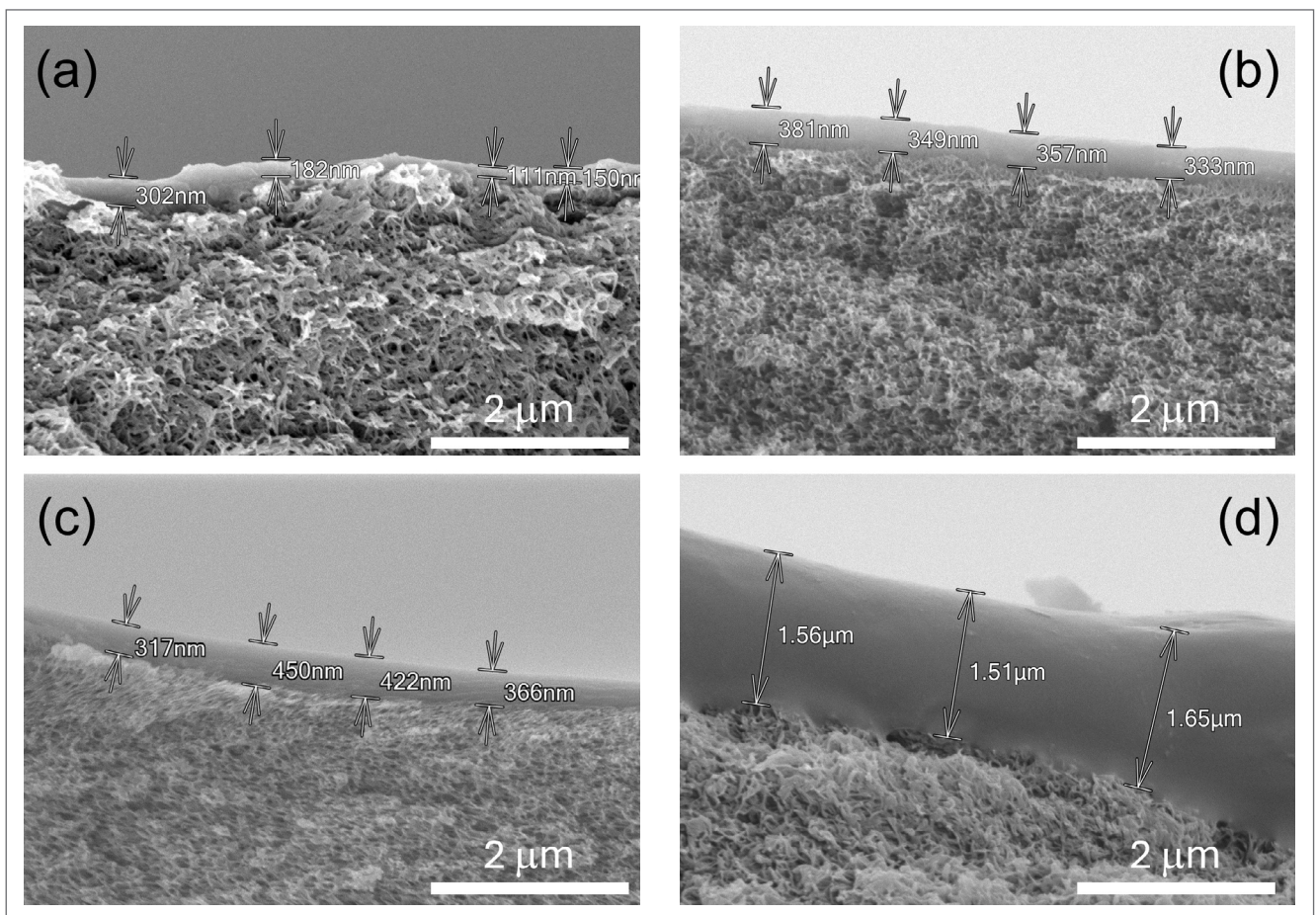


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV): aumento da espessura com o aumento da densidade mássica (a) $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, (b) $35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, (c) $47,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e (d) $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

regime de deposição em que a camada ainda não se consolidou adequadamente. A partir de densidades mais altas, a maior compactação da matriz de microgéis elimina caminhos preferenciais, conferindo maior integridade estrutural e promovendo forte rejeição de N_2 , o que se traduz em seletividades superiores, embora acompanhadas de perda de permeância.

Os resultados demonstram que o ajuste da densidade mássica da camada densa é determinante para equilibrar desempenho em permeação e capacidade de separação. Camadas muito finas favorecem fluxo, mas comprometem a seletividade, enquanto camadas muito espessas garantem elevada rejeição de N_2 , mas impõem barreiras difusivas que reduzem o fluxo de CO_2 . Dessa forma, o controle da deposição permite explorar uma faixa ótima em que a membrana combina integridade estrutural com valores de seletividade adequados, ainda mantendo níveis aceitáveis de permeância.

A Figura 4 apresenta imagens de MEV em corte transversal de membranas compostas obtidas por *spray coating* de microgéis funcionalizados com aminas sobre suporte de poliacrilonitrila, revelando o aumento progressivo da espessura da camada densa em função da maior densidade mássica depositada. Na Figura 4a, observa-se uma camada relativamente delgada, de 111 a 302 nm, enquanto em Figura 4b e Figura 4c a espessura cresce para a faixa de 317 a 450 nm. Já na Figura 4d, a camada atinge valores acima de 1,5 μm , configurando um filme contínuo e homogêneo. Esse aumento da espessura impacta diretamente a permeação de CO_2 , pois a maior resistência difusiva reduz a permeância, em concordância com os resultados experimentais de transporte gasoso. Embora as camadas mais finas favoreçam fluxos elevados, elas são mais suscetíveis a defeitos e perdas de seletividade,

ao passo que as mais espessas garantem maior integridade estrutural e seletividade, mas penalizam o desempenho em termos de fluxo, confirmando o equilíbrio clássico entre fluxo permeado e seletividade observado nos testes de permeação.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou, de forma inédita, a influência da espessura da camada densa de microgéis funcionalizados com aminas primárias sobre a permeação seletiva de CO_2 em membranas compósitas preparadas por *spray coating*. Os resultados evidenciaram o impacto direto da densidade mássica no equilíbrio entre permeância e seletividade, revelando uma faixa ótima de deposição que concilia integridade estrutural e desempenho funcional. A metodologia empregada, baseada em síntese contínua e técnicas escalonáveis, reforça o potencial de aplicação industrial e a relevância estratégica para a captura de carbono em larga escala. Dessa forma, o estudo representa um avanço científico e tecnológico que consolida o conhecimento científico nacional.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Professor Matthias Wessling a hospitalidade durante o período do doutorado sanduíche realizado na Universidade de Aachen. Além disso, o autor agradece aos seus colegas Pabitra Saha, Francisca F. Mendez, Dunia Zafar, Jens Rubner e Hannah Roth todo o apoio no desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

AKI, S.; IKEDA, Y.; IMAMURA, K.; HONDA, R.; MIURA, Y.; HOSHINO, Y. Design rationale for CO_2 separation membranes with micropatterned surface structures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 16, n. 6, p. 7709-7720, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15966>

CHEN, Y.; HE, M.; ZHANG, J.; SU, Y.; XUE, Z.; HE, C.; JI, Y.; GUAN, K.; ZHAO, J.; MATSUYAMA, H.; JIN, W. Design of ultrathin cross-linked poly(ethylene oxide) selective layer for high-performance CO_2 capture. *Chemical Engineering Journal*, v. 478, p. 147530, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147530>

HOSHINO, Y.; GYOBU, T.; IMAMURA, K.; HAMASAKI, A.; HONDA, R.; HORII, R.; YAMASHITA, C.; TERAYAMA, Y.; WATANABE, T.; AKI, S.; LIU, Y.; MATSUDA, J.; MIURA, Y.; TANIGUCHI, I. Assembly of defect-free microgel nanomembranes for CO_2 separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 25, p. 30030-30038, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06447>

LEE, H.; BAE, T. Mechanically stable polymer molecular sieve membranes with switchable functionality designed for high CO_2 separation performance. *Science Advances*, v. 10, n. 15, ead12787, 2024. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adl2787>

MENDES, F. B. S.; SAHA, P.; MENDEZ, F. M.; ZAFAR, D.; RUBNER, J.; WESSLING, M.; BORGES, C. P.; ROTH, H. Scalable fabrication of amine-functionalized microgel composite membranes and their gas permeation characteristics. *Journal of Membrane Science*, v. 692, p. 122315, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122315>

ZHU, B.; YANG, Y.; GUO, L.; WANG, K.; LU, Y.; HE, X.; ZHANG, S.; SHAO, L. Ultraporous gel membranes enabling superior carbon capture. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 63, n. 1, e202315607, 2023. <https://doi.org/10.1002/anie.202315607>