

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

**MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES**

TESE DE DOUTORADO

JANICE BOTELHO SOUZA HAMM

**Porto Alegre  
2018**

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

**MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES**

Janice Botelho Souza Hamm

Tese de Doutorado apresentada como requisito para  
obtenção do título de Doutor em Engenharia  
Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e  
Operações Unitárias

Orientador:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Coorientador:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre  
2018

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES, elaborada por Janice Botelho Souza Hamm como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Rafael Aislan Amaral

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Naira Maria Balzaretto

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mara Zeni Andrade

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por iluminar o meu caminho.

Aos meus meninos, minha família, Tauê e Inácio, pelo amor e companheirismo nesta caminhada, vocês foram fontes de inspiração e refúgio nas horas difíceis. Obrigada pela força, dedicação, paciência nos momentos de ausência, capacidade de compreensão, enfim, pela presença em minha vida.

Aos meus pais, Sideni e Geni, com todo o amor e gratidão, por terem dado a mim uma base sólida para meu amadurecimento pessoal e profissional, e pelos conselhos sábios e amorosos nos momentos mais oportunos. Agradeço também, aos meus irmãos Anderson e Sidi pela amizade, apoio e carinho.

Minha experiência no programa de pós-graduação, PPGEQ, foi absolutamente incrível. Gostaria de reconhecer os meus orientadores Nilson, Isabel e Liliane. Eles tem sido mentores e amigos. O entusiasmo, energia incansável, dedicação e ética de trabalho de ambos, sempre continuarão a me inspirar na minha vida pessoal e profissional.

Ao prof. André Muniz, colaborador deste trabalho, com o qual aprendi muito, além das boas risadas extraclasse. Um exemplo como profissional e pessoa.

Ao meu amigo e colega de trabalho Alan Ambrosi, pela dedicação, companheirismo e por estar sempre disposto em auxiliar com a tese. Obrigada pelos cafés, por me ouvir e me passar serenidade nos momentos de crises nervosas ou de angústia. Aos bolsistas e amigos Júlia, Kirstin e Lucas pelo comprometimento e auxílio na realização dos experimentos e da pesquisa de forma geral.

Aos colegas do LPR e do LASEM pelas contribuições e sorrisos no decorrer desta tese.

Eu me considero afortunada de ter sido sempre abençoado com os amigos mais incríveis, em especial, Patrícia, Kelin, Adriene, Fernanda, Ana Katiuce, Renata e Camila, por estarem sempre ao meu lado nos bons e maus momentos. Pelas discussões que contribuíram para meu trabalho, formação profissional e pessoal.

À Deizi minha amiga/irmã, pelo apoio infinito. Muito obrigada por ser tão dedicada ao nosso “boleto”, por me escutar, pelas aventuras e pelos muitos abraços.

Aos meus sogros e amigos, Rosele e Afonso pelas palavras de incentivo e ajuda com Inácio.

Aos professores, técnicos e funcionários, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa. Em especial, ao Bruno Flores e Tao Hasse, o qual nunca mediram esforços para me auxiliar na execução de muitas análises.

Ao prof. André Felkl pelos ensinamentos e confiança depositada em mim, no início de minha formação.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano continua misterioso diante de meus olhos.”

(Isaac Newton)

## RESUMO

A separação de gases é um processo que está presente na grande maioria das indústrias e a utilização de membranas vem ganhando cada vez mais importância e destaque. Neste trabalho foram fabricadas membranas de carbono suportadas em um tubo cerâmico de alumina TCB99 (99 % de alumina) a partir da pirólise (atmosfera inerte de  $N_2$ ) do polímero poli(éter imida) (PEI). A técnica de recobrimento por imersão foi utilizada para formar uma camada de solução polimérica sobre o suporte. Os filmes poliméricos e de carbono e as membranas de carbono suportadas foram caracterizados em relação à estrutura utilizando diferentes técnicas morfológicas, químicas e de estrutura. Além disso, foram realizados testes de sorção nos filmes de carbono e permeação de gases nas membranas de carbono. Também foram realizadas simulações de dinâmica molecular para obter um melhor entendimento das etapas de degradação do polímero, da conformação das cadeias poliméricas e formação da estrutura de carbono durante o processo de pirólise. As membranas de carbono suportadas apresentaram uma camada seletiva bem definida e com pouca ou nenhuma intrusão nos poros do suporte. Os resultados das análises estruturais mostraram que as membranas de carbono são constituídas em sua maior parte por carbono amorfo, podendo conter carbono grafite. Foi observado pelos resultados de FTIR, CNS e DRX que o polímero precursor, poli(éter imida), não foi totalmente pirolisado na temperatura máxima empregada, contendo possivelmente grupamentos de amida e anéis benzênicos. Através de simulação de dinâmica molecular foi possível obter um melhor entendimento sobre o processo de formação e composição da membrana de carbono, confirmando os resultados obtidos experimentalmente em relação à morfologia e estrutura destas, isto é, a formação de uma estrutura amorfa contendo nanodomínios de grafite. A sorção dos gases pelo material da membrana de carbono (MC) seguiu um padrão prescrito pela literatura, onde o gás  $CO_2$  apresentou maior sorção, seguido pelos gases  $CH_4$ ,  $N_2$  e He. Além disso, verificou-se que para as membranas produzidas em maior temperatura obtiveram um aumento na sorção dos gases He e  $N_2$ , o qual atribui-se a formação de uma estrutura mais porosa. Os testes de desempenho de permeação de gases (He,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$  e  $C_3H_8$ ) para as membranas de carbono nas diferentes concentrações de polímero (10, 15 e 20 % (m/m)) indicaram a formação de uma estrutura porosa, onde os mecanismos de permeação predominantes foram difusão de Knudsen e difusão superficial, indicando a presença de poros maiores e/ou defeitos na estrutura da membrana, possivelmente causado pela grande área de suporte utilizada. Ainda foi observado que um aumento na concentração de polímero, acarretou em um aumento da permeância para todos os gases, o que pode estar relacionado com o aumento

de volume livre no polímero precursor quando submetido à pirólise. Os resultados obtidos demonstram que as membranas de carbono desenvolvidas neste trabalho apresentam potencial para serem aplicadas em processos de separação de gases.

**Palavras - chave:** membrana de carbono, sorção, separação de gás, dinâmica molecular

## ABSTRACT

The gas separation is a process that is present in the vast majority of industries and the membranes use is gaining more and more importance and prominence. In this work carbon membranes supported on a TCB99 alumina ceramic tube (99 % alumina) were manufactured from the pyrolysis ( $N_2$  inert atmosphere) of the poly(imid ether) (PEI) polymer. The immersion coating technique was used to form a layer of polymer solution on the support. The polymer and carbon films and the supported carbon membranes were characterized in relation to the structure using techniques of microscopy and spectroscopy, among others. In addition, sorption tests were performed on carbon films and gas permeation on carbon membranes. Molecular dynamics simulations were also performed to obtain a better understanding of polymer degradation steps, polymer chain conformation and carbon structure formation during the pyrolysis process. The supported carbon membranes presented a well defined selective layer with little or no intrusion into the pores of the support. The results of the structural analyzes showed that the carbon membranes are composed mostly of amorphous carbon and may contain graphite carbon. It was observed by the FTIR, CNS and XRD results that the precursor polymer, poly(imide ether), was not completely pyrolyzed at the maximum temperature employed, possibly containing amide groups and benzene rings. By means of molecular dynamics simulation it was possible to obtain a better understanding of the formation and composition of the carbon membrane, confirming the results obtained experimentally in relation to the morphology and structure of these, this is, the formation of an amorphous structure containing graphite nanodomains. The gases sorption by the MC material followed a standard prescribed in the literature, where the  $CO_2$  gas presented higher sorption, followed by  $CH_4$ ,  $N_2$  and He gases. In addition, it was observed that for the gases He and  $N_2$ , the membranes produced at higher temperature obtained an increase in the sorption, which is attributed to the formation of a more porous structure. The gas permeation tests (He,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$  and  $C_3H_8$ ) for the carbon membranes at the different polymer concentrations (10, 15 and 20 % (m/m)) indicated the formation of a porous structure, where the predominant permeation mechanisms were Knudsen diffusion and surface diffusion, indicating the presence of larger pores and/or defects in the membrane structure, possibly caused by the large support area used. It was further noted that an increase in polymer concentration resulted in increased permeability for all gases, which may be related to the increase in free volume in the precursor polymer when subjected to pyrolysis. The results obtained demonstrate that the carbon membranes developed in this work have the potential to be applied in gas separation/adjustment processes.

**Keywords:** carbon membrane, sorption, gas separation, molecular dynamics

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	10
LISTA DE FIGURAS .....	13
LISTA DE SÍMBOLOS .....	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	20
LISTA DE TABELAS .....	22
LISTA DE QUADROS .....	23
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>24</b>
Introdução.....	24
1.1 Objetivos da tese .....	25
1.2 Estrutura do trabalho .....	26
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>27</b>
Revisão Bibliográfica.....	27
2.1 Separação e Purificação de Gases .....	27
2.2 Processo de Separação de Gases por Membranas.....	29
2.3 Membranas Inorgânicas .....	33
2.3.1 Membranas de Carbono.....	36
2.3.1.1 Membranas de Peneira Molecular (CMSM) e Adsorção Seletiva (ASCM).....	38
2.4 Mecanismos de Transporte de Gases através das Membranas de Carbono .....	41
2.5 Sorção.....	45
2.5.1 Sorção em Polímeros Vítreos .....	46
2.5.2 Sorção em Peneiras Moleculares .....	47
2.6 Classificação das Membranas de Carbono quanto à Configuração .....	48
2.6.1 Produção de Membranas de Carbono Suportadas.....	49
2.6.1.1 Métodos de Preparo das Membranas de Carbono de Peneira Molecular Suportadas .....	50
2.7 Caracterização das Membranas de Carbono.....	57
2.8 Método de Simulação de Dinâmica Molecular.....	65
2.9 Considerações Finais da Revisão Bibliográfica.....	66
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>68</b>
Materiais e Métodos.....	68
3.1 Materiais .....	70
3.2 Preparo da Solução Polimérica .....	71
3.3 Preparo dos Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono .....	71
3.3.1 Preparo dos Filmes Poliméricos e o Recobrimento dos Tubos Cerâmicos .....	72

3.3.2	Preparo das Membranas de Carbono.....	72
3.4	Caracterizações dos Tubos Cerâmicos, Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono .....	74
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	76
3.4.2	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	76
3.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	77
3.4.4	Microscopia de Aquecimento .....	77
3.4.5	Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	78
3.4.6	Análise Elementar CNS.....	78
3.4.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	79
3.4.8	Espectroscopia Raman.....	79
3.4.9	Difração de Raios - X (DRX) .....	79
3.5	Sorção em Filmes de Carbono .....	80
3.6	Permeação de gases.....	81
3.6.1	Sistema de Permeação .....	81
3.6.2	Testes de Permeação .....	83
3.7	Simulações de Dinâmica Molecular.....	84
	<b>Capítulo 4.....</b>	<b>86</b>
	Resultados e Discussão .....	86
4.1	Testes Preliminares .....	88
4.1.1	Seleção do Suporte Cerâmico .....	88
4.1.2	Condições de Pirólise .....	91
4.2	Caracterização do Tubo Cerâmico TCB99.....	93
4.3	Caracterização das membranas e dos filmes .....	94
4.3.1	Microscopia de Aquecimento .....	94
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	96
4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	100
4.3.4	Análise Elementar CNS.....	101
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	102
4.3.6	Espectroscopia Raman.....	104
4.3.7	Difração de Raios-X.....	106
4.3.8	Análise Termogravimétrica em Presença de Oxigênio .....	108
4.4	Simulações de Dinâmica Molecular.....	110
4.5	Testes de Sorção .....	116
4.6	Testes de Permeação de Gases Puros.....	120
	<b>Capítulo 5.....</b>	<b>128</b>

Conclusões.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
APÊNDICE A.....	146
APÊNDICE B.....	147
APÊNDICE C.....	149
APÊNDICE D.....	151
ANEXO 1.....	154
PUBLICAÇÕES.....	156

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma representativo da relação entre os principais fatores que definem o desempenho e o desenvolvimento de membranas. Adaptado de Bernardo; Clarizia, 2013. ...	29
Figura 2.2 - Classificação das membranas inorgânicas de acordo com a morfologia (Adaptado de ISMAIL et al., 2011a). .....	34
Figura 2.3 - Representação esquemática de uma membrana assimétrica porosa de multicamadas para a separação de gases (adaptado de Khatib e Oyama, 2013). .....	35
Figura 2.4 - Configurações moleculares da estrutura do (a) carbono amorfo e (b) grafite.....	37
Figura 2.5 - Representação da estrutura de grafite turboestrática. Adaptado de HAMM et al., 2017a. ....	38
Figura 2.6 - Diagrama de ROBESON para membranas poliméricas com limite superior de separação H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (ROBESON, 2008). .....	39
Figura 2.7 - Distribuição do tamanho de poro idealizada para membranas de carbono. Adaptado de Kiyono, Williams e Koros (2010). ....	40
Figura 2.8 - Mecanismos de transporte que regem as membranas de carbono. Adaptado de Hamm et al., 2017a. ....	41
Figura 2.9 - Representação esquemática do transporte de gás pelo mecanismo de sorção- difusão através da membrana polimérica com espessura (L). Adaptado de Singh e Koros (2013). ....	44
Figura 2.10 - Isotermas de sorção de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> da MC de 6FDA/DETDA: DABA (3:2) a 35, 42,5 e 50 °C (FU et al., 2015). ....	48
Figura 2.11 - Fluxograma das configurações das membranas de carbono não suportadas e suportadas. Adaptado de Ismail <i>et al.</i> (2011). ....	48
Figura 2.12 - Micrografias da seção transversal das membranas de carbono (a) amorfo, (b) turboestrática e (c) carbono cristalino. Adaptado de Wollbrink et al., (2016). ....	59
Figura 2.13 - Espectro Raman da MC derivada da poliimida a 550 °C (adaptado de RUNGTA, 2012). .....	62
Figura 2.14 - Difratoograma para o grafite. Adaptado de RUNGTA, 2012. ....	63
Figura 2.15 - Padrões de difração típicos (a) material amorfo, (b) monocristalino e (c) policristalino (adaptado de WILLIAMS; CARTER, 2009). ....	64
Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas realizadas. ....	69
Figura 3.2 - Fórmulas estruturais das unidades monoméricas do polímero (PEI) e do solvente (NMP) empregados no preparo das soluções poliméricas. ....	70

Figura 3.3 - Fotografia dos tubos cerâmicos TCB99 (a) e TCB60 (b), utilizados como suporte. .....	71
Figura 3.4 - Fluxograma simplificado das etapas envolvidas nos processos de fabricação dos filmes poliméricos e de carbono e para as membranas de carbono suportadas.....	72
Figura 3.5 - Representação esquemática (a) e fotografia (b) do sistema empregado na etapa de pirólise.....	73
Figura 3.6 - Protocolo de aquecimento para a etapa de pirólise sob atmosfera de N <sub>2</sub> para a produção de membranas de carbono suportadas e em filme. ....	74
Figura 3.7 - Fluxograma da unidade experimental para avaliação visual da etapa de pirólise do filme polimérico.....	78
Figura 3.8 - Representação esquemática do sistema de sorção pelo método de decaimento da pressão.....	80
Figura 3.9 - Representação esquemática (a) e fotografia (b) do sistema de permeação de gases. .....	83
Figura 4.1 - Micrografias dos tubos cerâmicos TCB60 (superfície externa (a), superfície interna (c) e seção transversal (e)) e TCB99 (superfície externa (b), superfície interna (d) e seção transversal (f)) com ampliação de 5000 x. ....	89
Figura 4.2 - Difratograma da amostra do tubo cerâmico TCB99.....	90
Figura 4.3 - Difratograma da amostra do tubo cerâmico TCB60.....	90
Figura 4.4 - Análise termogravimétrica do filme polimérico FP10 e do polímero em pó (PEI-pó). ....	92
Figura 4.5 - Micrografias do tubo de alumina TCB99 (seção transversal (a), superfície externa (b) e superfície interna (c)), pirolisado a 600 °C (seção transversal (d), superfície externa (e) e superfície interna (f)) e a 800 °C (seção transversal (g), superfície externa (h) e superfície interna (i)), com ampliação de 5000 x. ....	93
Figura 4.6 - Imagens da microscopia de aquecimento do filme polimérico FP10 durante a formação da membrana de carbono, até a temperatura de 800 °C. As partes circundadas ressaltam as bolhas formadas durante o processo de aquecimento. ....	95
Figura 4.7 - Fotografias e micrografias da superfície externa do tubo cerâmico TCB99 (a) (magnitude de 3000x), da superfície externa do tubo recoberto com o filme polimérico (b) (ampliação 500 x) e da membrana 15MC600 e 15MC800 (c), com ampliação de 5000 x. ....	96
Figura 4.8 - Micrografias da seção transversal dos tubos recobertos pelo filme polimérico FPS15 (a) e pela membrana de carbono 15MC600 (b), com ampliação de 1250 x. ....	97
Figura 4.9 - Fotomicrografias associadas à análise de EDS para as seções transversais do tubo cerâmico recoberto com o filme polimérico FPS15 e da membrana de carbono suportada 15MC600, com ampliação de 1250x. ....	98

Figura 4.10 - Micrografia e mapeamento da secção transversal da membrana de carbono suportada 15MC600, com ampliação de 1250x. ....	99
Figura 4.11 - Espectros de FTIR para o solvente NMP (a), filme polimérico (FP10) (b), dos filmes de carbono 10FC600 (c), 10FC700 (d), 10FC800 (e) e para o precursor polimérico (PEI-pó) (f). ....	100
Figura 4.12 - Imagens de MET (a) e (b), das aproximações das imagens de MET (ii) e difração de elétrons (iii) do filme de carbono 10FC600. ....	103
Figura 4.13 - Imagem ampliada de MET do filme de carbono 10FC600. ....	104
Figura 4.14 - Espectros de Raman de duas regiões distintas (a) carbono amorfo e grafite e (b) material polimérico, da amostra da membrana de carbono 10MC600. ....	105
Figura 4.15 - Espectros de Raman para as membranas (a) 10FC700 e (b) 10FC800. ....	106
Figura 4.16 - Difratoograma dos filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10FC800. ....	107
Figura 4.17 - Análise termogravimétrica para os filmes 15FC600, 15FC700 e 15FC800, na presença de oxigênio. ....	109
Figura 4.18 - Estrutura atômica do (a) monômero e (b) polímero com 8 unidades repetitivas da PEI. As esferas cinzas, brancas, vermelhas e azuis correspondem a átomos de C, H, O e N, respectivamente. ....	110
Figura 4.19 - Estrutura (a) inicial e (b) após o processo de relaxação sob temperatura ambiente (300 K). ....	111
Figura 4.20 - Estrutura (a) inicial e (b) após o processo de relaxação sob temperatura ambiente (300 K). ....	112
Figura 4.21 - Exemplo de estrutura formada a partir do polímero mostrado na Figura 4.20 (b), sendo mostrado somente parte do sistema. Em (a) a amostra é visualizada de forma completa, e em (b) os átomos de H, O e N foram removidos de forma a melhorar a visualização da estrutura formada. ....	112
Figura 4.22 - Exemplo de estrutura formada a partir do polímero mostrado na Figura 4.20 (b). Em (a) a amostra é mostrada de forma completa, e em (b) os átomos de H, O e N foram removidos de forma a melhorar a visualização da estrutura formada. ....	113
Figura 4.23 - Estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estruturas gráficas. A estrutura mostrada em (a) foi extraída da parte destacada (amarela) na estrutura total mostrada em (b). ....	114
Figura 4.24 - Imagens de estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estrutura gráfica. A estrutura mostrada em (a) foi extraída da parte destacada (amarela) na estrutura total mostrada em (b). ....	114
Figura 4.25 - Imagens de estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estrutura gráfica com empilhamento entre as camadas em formação. ....	115

Figura 4.26 - Distribuição do tamanho dos poros da estrutura formada através das simulações de DM.....	116
Figura 4.27 - Isotermas de sorção da amostra 15FC600 para os gases CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> e He na temperatura ambiente (~23 °C). .....	117
Figura 4.28 - Isotermas de sorção da amostra 15FC800 para os gases CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> e He na temperatura ambiente (~23 °C). .....	118
Figura 4.29 -Isotermas de sorção das amostras 15FC600 e 15FC800 para os gases (a) CO <sub>2</sub> , (b) CH <sub>4</sub> , (c) N <sub>2</sub> e (d) He na temperatura ambiente (~23 °C). .....	119
Figura 4.30 - Permeância em função da pressão para as membranas 15MC600 (a), 15MC800 (b). As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância para a mesma membrana. ....	121
Figura 4.31 - Permeância em função da pressão para o gás N <sub>2</sub> , nas membranas 10MC600, 15MC600 e 20MC600, à temperatura de 25 °C. ....	122
Figura 4.32 - Permeância em função da pressão para o gás N <sub>2</sub> , nas membranas 10MC800, 15MC800 e 20MC800, à temperatura de 25 °C. ....	122
Figura A.1 - Comprovante de solicitação de patente.....	146
Figura B.1 - Micrografias da seção transversal da membrana 10MC600, com magnitude de 1250 x.....	147
Figura B.2 - Micrografias da seção transversal da membrana 15MC800, com magnitude de 1250 x.....	148
Figura B.3 - Micrografias da seção transversal da membrana 20MC800, com magnitude de 1250 x.....	148
Figura B.4 - Micrografias da seção transversal da membrana 20MC800, com magnitude de 1250 x.....	148
Figura C.1 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	149
Figura C.2 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	149
Figura C.3 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	150
Figura C.4 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	150

Figura D.1 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	151
Figura D.2 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 15MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	151
Figura D.3 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	152
Figura D.4 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	152
Figura D.5 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 15MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	153
Figura D.6 - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana .....	153

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área de permeação da membrana
$\theta$	Ângulo de Bragg
$C'_{H,A}$	Capacidade de preenchimento do espaço vazio
$D_i$	Coefficiente de difusividade
$S_i$	Coefficiente de sorção
$\lambda$	Comprimento de onda do raio X
$L$	Comprimento útil da membrana
$b_A$	Constante de afinidade de Langmuir
$R$	Constante universal dos gases
$C_A$	Concentração de gás em A
$C$	Concentração de gás sorvido na CNTP
$k_{D,A}$	Constante da Lei de Henry
$\frac{d^2r}{dt^2}$	Derivada segunda da posição em relação ao tempo
$d_e$	Diâmetro externo
$d_i$	Diâmetro interno
$\emptyset_{cinético}$	Diâmetro cinético
$l$	Espessura da membrana
$E_a$	Energia de ativação
$d$	Espaçamento entre as camadas
$P_o$	Fator pré-exponencial
$Z_{V_1}$	Fator de compressibilidade na câmara 1
$Z_{V_2}$	Fator de compressibilidade na câmara 2
$\alpha_{Kd}$	Fator de separação de Knudsen
$F_{ij}$	Forças de interação entre os átomos i e j
$N_A$	Fluxo do componente A
$y$	Frações molares entre os gases A e B
$M_A$	massa molecular para o componente A
$M_B$	massa molecular para o componente B
$t_{médio}$	Média dos tempos experimentais
$m$	Número de pontos coletados
$N_i$	Número de constrições

$N$	Número de átomos no sistema
$P$	Permeabilidade
$P_A$	Permeabilidade de um componente A
$P_B$	Permeabilidade de um componente B
$P_i$	Pressão
$P_{V1}$	Pressão inicial na câmara C1
$P_{V2}$	Pressão inicial na câmara C2
$p_A$	Pressão no equilíbrio
$P_e$	Pressão de saída do sistema
$p_{CNTP}$	Pressão na CNTP
$U(r)$	Potencial de interação interatômica
$\alpha_{A/B}$	Seletividade entre os gases A e B
$\alpha$	Seletividade ideal
$\emptyset_P$	Tamanho de poros em membranas inorgânicas
$\frac{dP}{dt}$	Taxa de aumento da pressão
$\frac{dQ}{dT}$	Taxa de aumento da vazão de gás
$r_i(t)$	Trajectoria atômica do sistema
$T_{amb}$	Temperatura ambiente
$T_{CNTP}$	Temperatura nas condições normais de temperatura e pressão
$T_{max}$	Temperatura final de pirólise
$T_i$	Temperatura de início de degradação
$T_p$	Temperatura máxima de degradação
$\Delta P$	Varição da pressão
$Q$	Vazão
$v_i(t)$	velocidade no tempo t
$V_{FC}$	Volume do filme de carbono
$V_1$	Volume da câmara de gás 1
$V_2$	Volume da câmara de gás 2
$V_{sist}$	Volume do compartimento
$V_m$	Volume percorrido pela bolha de sabão

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASCM	Membranas de carbono de adsorção seletiva
ATR	Reflexão total atenuada
CNT	Membranas de carbono de nanotubo
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CNS	Análise elementar de carbono, nitrogênio e enxofre
CME	Centro de Microscopia e Microanálise
CMSM	Membranas de carbono de peneira molecular
CNANO	Centro de Nanociência e Nanotecnologia
CVD	Deposição de vapor químico
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
DMCa	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raio-X
DTG	Termogravimetria derivada
DU	Deposição ultrassônica
EDS	Detector de raio-X por dispersão em energia
FC	Filme de carbono
FP	Filme polimérico
FPS	Filme polimérico suportado
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
fs	Fentosegundos
GPU	<i>Gas Permeation Unit</i>
LAMAT	Laboratório Multiusuário de Análise Térmica
LaSid	Laboratório de Siderurgia
MC	Membrana de carbono
MCC	Celulose microcristalina
MCS	Membrana de carbono suportada
MD	Dinâmica Molecular
MET	Microscopia eletrônica de transição
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NG	Nanolâminas de grafeno

NMP	N-metil-2-pirrolidona
NCC	Celulose nanocristalina
ns	Nanosegundos
PAI	Poliamida-imida
PEI	Poli(éter imida)
PEI-pó	Poli(éter imida) em pó
PEI-15 %	Amostra com 15 % (m/m) do polímero poli(éter imida)
PEI-10 %	Amostra com 10 % (m/m) do polímero poli(éter imida)
ps	Picosegundos
PSM	Processo de separação por membrana
PVP	Polivinilpirrolidona
Reaxff	Reactive Force Field
TCB60	Tubo cerâmico com 60 % de alumina
TCB99	Tubo cerâmico com 99 % de alumina
TGA	Análise termogravimétrica

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Diâmetro cinético de Lennard - Jones ( $\sigma$ cinético) dos principais gases encontrados em correntes de reforma do gás natural (Breck, 1975).....	45
Tabela 3.1 - Técnicas de caracterização utilizadas para as diferentes amostras: suporte cerâmico, PEI, NMP, filme polimérico, membrana de carbono.....	75
Tabela 4.1 - Resultados de FRX para as amostras dos tubos cerâmicos TCB60 e TCB99 analisados em quatro pontos da amostra.....	91
Tabela 4.2 - Análise elementar CNS dos filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10 FC800.....	102
Tabela 4.3 - Valores de seletividade ideal para diferentes pares de gases, na pressão de 1 bar, para as membranas 10MC600, 15MC600 e 20MC600.....	123
Tabela 4.4 - Valores de seletividade ideal para diferentes pares de gases, na pressão de 1 bar, nas membranas 10MC800, 15MC800 e 20M800.....	123
Tabela 4.5 - Valores de difusividade e solubilidade dos gases CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , He para as membranas 15MC600 e 15MC800, na pressão de 2 bar e temperatura de 25 °C.....	124
Tabela 1.A - Fator de compressibilidade para o gás CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões.....	154
Tabela 2.A - Fator de compressibilidade para o gás CH <sub>4</sub> em diferentes temperaturas e pressões.....	154
Tabela 3.A - Fator de compressibilidade para o gás N <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões..	154
Tabela 4.A - Fator de compressibilidade para o gás He em diferentes temperaturas e pressão...	155

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Legenda dos filmes poliméricos e de carbono e para as membranas de carbono suportadas.....	87
---	----

# Capítulo 1

## Introdução

A crescente demanda por gases industriais e especiais em diferentes setores da indústria e o aumento do nível de pureza dos mesmos são fatores que têm impulsionado o mercado de gases. Ainda, as preocupações com o meio ambiente, em relação às emissões gasosas, onde há um aumento da concentração de alguns componentes indesejáveis na atmosfera, principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e materiais particulados, têm motivado a busca por processos mais eficientes e inovadores, como por exemplo, os processos de separação por membranas (PSM).

A separação por membranas apresenta inúmeras vantagens como menor gasto de energia e geração de resíduos/efluentes, facilidade de operação, versatilidade no escalonamento, dentre outras. As membranas poliméricas são as mais utilizadas nos processos de separação, porém esta classe de membranas apresenta limitações quanto à baixa relação seletividade/permeabilidade, além de não serem adequadas para operações de elevadas temperaturas e pressões. Neste contexto, as membranas de carbono (MC) surgem como uma alternativa promissora, por apresentarem, principalmente, elevada seletividade/permeabilidade se comparadas às membranas poliméricas e, possibilidade de utilização em condições adversas de temperatura e pressão, situações reais de diversos processos de produção, como por exemplo, separação do gás de síntese, produção de biogás, purificação de ar, entre outros.

Geralmente, as MC são obtidas por decomposição térmica (pirólise) de filmes poliméricos e sua estrutura final permite que a separação de gases ocorra pelo mecanismo de peneira molecular, separando gases com diâmetros cinéticos muito próximos como, por exemplo, misturas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, olefinas/parafinas, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, entre outros (ISMAIL; DAVID, 2001; ISMAIL et al., 2018a; SU; LUA, 2007). Estas membranas ainda podem ser produzidas em conjunto com um suporte, normalmente cerâmico ou metálico. O suporte proporciona à membrana maior resistência mecânica, característica esta, adequada para os processos de separação de gases em condições mais severas de temperatura e pressão (PARSLEY *et al.*, 2014).

No entanto, as membranas de carbono apresentam como limitações a formação de uma camada heterogênea, falta de reprodutibilidade e carência no entendimento dos fenômenos que regem a formação dos poros, na ordem nanométrica, e o processo de separação dos gases. Tendo em vista os avanços da nanotecnologia nos diversos setores de energia e meio ambiente,

verifica-se a importância desta pesquisa, que busca elucidar os mecanismos de separação através da relação entre a estrutura da membrana formada e suas propriedades, abrangendo tanto o lado científico como o tecnológico. Em vista disto, este estudo apresenta os objetivos que estão descritos a seguir.

### 1.1 Objetivos da tese

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos, através do processo de pirólise controlada da matriz de poli(éter imida) para a aplicação na separação de gases. Para isto, são traçados os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar os suportes de alumina em relação à morfologia, estrutura química e resistência mecânica à permeação de gases;
- produzir membranas de carbono suportadas utilizando a poli(éter imida) como polímero precursor em diferentes concentrações e em diferentes condições de pirólise;
- caracterizar a matriz polimérica de poli(éter imida), os filmes poliméricos e de carbono e as membranas de carbono em relação à morfologia, estrutura química e à decomposição térmica;
- avaliar a estabilidade dos filmes de carbono em elevadas temperaturas;
- realizar a simulação de dinâmica molecular para obter um melhor entendimento das etapas de degradação do polímero, da conformação das cadeias poliméricas e formação da estrutura de carbono durante o processo de pirólise;
- analisar a influência da sorção dos gases He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> nos filmes de carbono.
- avaliar o desempenho das membranas de carbono na permeação dos gases puros He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, em diferentes pressões de operação;
- avaliar o desempenho das membranas de carbono quanto à seletividade à diferentes pares de gases;
- analisar a influência de diferentes temperaturas de pirólise no desempenho (permeância e seletividade) das membranas de carbono.

## 1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho está estruturado em cinco capítulos, o primeiro apresenta a contextualização geral do tema da pesquisa, justificativa e objetivos a serem alcançados. O segundo capítulo apresenta os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos principais trabalhos diretamente relacionados a esta pesquisa, incluindo os temas separação e purificação de gases, membranas inorgânicas e de carbono, mecanismos de transporte, configurações das MC, técnicas de preparação, caracterização das membranas de carbono e, por fim, métodos de simulações de dinâmica molecular.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados na fabricação e caracterização dos filmes poliméricos e de carbono e das membranas de carbono. Os detalhes da construção do sistema de permeação, dos testes de sorção e de permeação também são abordados neste capítulo.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados relacionados à definição do solvente, polímero, suporte e condição de pirólise, caracterização dos tubos cerâmicos, dos filmes poliméricos e de carbono e das membranas de carbono suportadas. Neste capítulo também são discutidos os resultados das simulações de dinâmica molecular, bem como o desempenho dos testes de sorção para os filmes de carbono e de permeação de gases nas membranas de carbono suportadas.

O Capítulo 5 apresenta as considerações finais sobre os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros, levando em consideração todo o aprendizado obtido ao longo da realização desta tese.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos tópicos relevantes para o entendimento e discussão do trabalho realizado. Inicialmente, são abordados os processos de separação de gases, com ênfase para a tecnologia de membranas. Na sequência são apresentados os materiais e os tipos de membranas utilizados nesse processo, especialmente as membranas inorgânicas, que incluem as membranas de carbono. Adicionalmente, uma breve discussão sobre os mecanismos de transporte através de membranas de carbono é realizada. Alguns trabalhos publicados sobre membranas de carbono suportadas, tipos de suportes e as técnicas de preparação das membranas de carbono são exibidos. Finalmente é apresentada a revisão sobre simulação de dinâmica molecular, com trabalhos relacionados a estruturas de carbono.

#### 2.1 Separação e Purificação de Gases

A crescente demanda por energia, combustíveis, produtos químicos, leva o setor industrial a buscar tecnologias de separação/purificação de gases mais eficientes e econômicas. Além disso, o interesse na utilização de diferentes gases, como insumo, em processos mais sustentáveis, tais como a separação e/ou purificação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  (HOUGHTON JT et al., 2001; LIEMBERGER et al., 2017; SONG et al., 2017a) vem aumentando nos últimos anos. Além das preocupações ambientais decorrentes das mudanças climáticas, também representam um incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias, que possibilitem a diminuição do impacto ambiental provocado pelas indústrias.

Na purificação do gás natural, um dos principais contaminantes é o  $\text{CO}_2$ , pois este reduz o poder calorífico do gás, aumentando a resistência à detonação (no caso do uso veicular) e, na presença de umidade, pode gerar a corrosão de equipamentos e tubulações, comprometendo a integridade física das unidades de produção e distribuição (DALANE et al., 2017; KIYONO, 2010; RUFFORD et al., 2012). Da mesma forma, a produção de  $\text{O}_2$  enriquecido e/ou purificado está intimamente ligada a aspectos energéticos e ambientais. O gás  $\text{O}_2$  pode ser utilizado em vários processos da indústria química, petroquímica e metalúrgica, como na combustão do gás natural, na liquefação e gaseificação do carvão, na produção de peróxidos, no tratamento de efluentes, na soldagem, em processos fermentativos, entre outros. No processo de combustão,

por exemplo, o  $N_2$  representa, em base molar, 79 % dos constituintes do ar atmosférico, dificultando a combustão, e formando monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa e também pela formação de chuva ácida (SILVA, 2016). Desta forma, quanto maior a fração de oxigênio na corrente de gás utilizada na alimentação do processo de combustão, mais eficiente será o processo e, como consequência, maiores são os benefícios obtidos nos setores econômico e ambiental.

Da mesma forma, a separação de propano/propeno na indústria petroquímica é de notável relevância, uma vez que o propeno é utilizado na produção de polipropileno e outros compostos, tais como: os oxo - álcoois, o óxido de propileno e outros produtos de alto valor agregado (HESS; STAUDT-BICKEL; LICHTENTHALER, 2006; REZENDE, 2016). Neste sentido, processos de separação de gases tradicionais, com tecnologias consolidadas, têm sido reportados na literatura e são aplicados em escala industrial. Estes incluem a destilação, a adsorção com oscilação de pressão e a separação criogênica, no entanto, apresentam elevado custo relacionado ao consumo de energia, instalação e operação do sistema. Assim, a busca por processos de separação de gases mais econômicos, eficientes e com menor consumo de energia tem sido constante nas últimas décadas (BASU; CANO-ODENA; VANKELECOM, 2011; FIGUEIREDO et al., 2005; FU et al., 2011; KOROS; MAHAJAN, 2001).

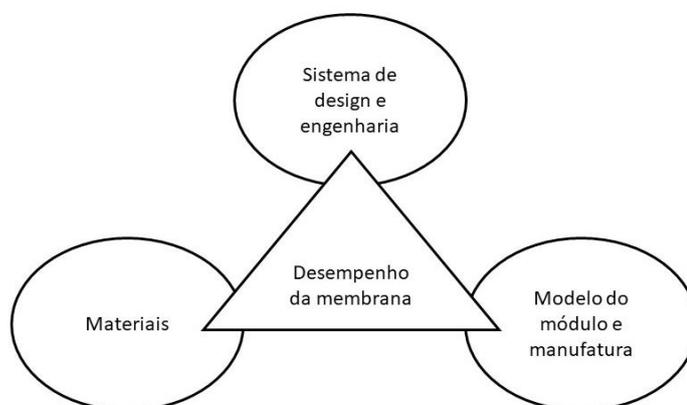
A tecnologia de separação de gases por membranas surge como uma alternativa aos processos tradicionais, apresentando como vantagens menor investimento de capital, melhor eficiência energética, facilidade de operação e instalação do processo, alta flexibilidade das unidades de permeação, equipamentos compactos com uma reduzida área de operação, operação em regime contínuo, facilidade de *scale-up*, possibilidade de incorporação de novas membranas nas instalações existentes e de combinação com outros processos (FU et al., 2011; PORCIÚNCULA, 2007; SAUFI; ISMAIL, 2004).

Os processos utilizando separação por membranas estão em crescente expansão e vêm sendo empregados em vários setores industriais para separação de gases, tais como, a produção de oxigênio enriquecido do ar, a produção de nitrogênio a partir do ar, a separação de  $CO_2$  e  $H_2O$  do gás natural, recuperação de hidrogênio a partir do gás de purga no processo de produção da amônia, recuperação dos vapores de gases de exaustão da indústria petrolífera, recuperação de monômeros em unidades de polimerização, dentre outros (GRAHAM, 1995; ISMAIL; DAVID, 2001; KOROS, 2002; YAMPOLSKII, 2012; BERNARDO; CLARIZIA, 2013). A seguir o processo de separação de gases com membranas será apresentado com maiores detalhes.

## 2.2 Processo de Separação de Gases por Membranas

Os processos de separação por membranas estão sendo investigados há mais de 150 anos e, desde 1980, membranas para a separação de gases têm sido utilizadas comercialmente, sendo a empresa americana *Monsanto* a pioneira na fabricação deste tipo de membrana (GRAHAM, 1995; BAKER, 2001; ISMAIL; DAVID, 2001).

Diferentes fatores contribuem para o rápido crescimento da tecnologia de membranas para separação de gases, tais como, o projeto de módulos com melhores características de escoamento e com maiores densidades de empacotamento, aperfeiçoamento das técnicas de manufatura de membranas associado ao desenvolvimento de novos materiais, que resultam em membranas mais robustas. Na Figura 2.1 está apresentado um fluxograma representativo da relação entre esses fatores. Do ponto de vista comercial, um impulso significativo foi fornecido pelas principais empresas que operam no setor de separação e/ou purificação de gases, as quais, através de investimentos em pesquisas, obtiveram maior domínio sobre a tecnologia (BAKER, 2001; BERNARDO; CLARIZIA, 2013; MATSON; LOPEZ; QUINN, 1983).



**Figura 2.1** - Fluxograma representativo da relação entre os principais fatores que definem o desempenho e o desenvolvimento de membranas. Adaptado de Bernardo; Clarizia, 2013.

Na separação de gases por membranas a força motriz para que ocorra o transporte das moléculas através da membrana é o gradiente de potencial químico. De um modo geral, a membrana representa uma barreira física seletiva que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases gasosas. A eficiência do processo de separação de gases por uma determinada membrana vai depender das características da membrana (material, estrutura, espessura), do tipo de módulo da membrana, da configuração do processo, do modo e das condições de operação. A fim de se avaliar o

desempenho do processo, dois parâmetros devem ser considerados: a permeabilidade, que determina o fluxo de um componente específico através da membrana e a seletividade, que é a capacidade da membrana em permitir a passagem de um componente em detrimento dos outros.

Os critérios de seleção de uma determinada membrana, para uma dada aplicação, são complexos e devem ser estabelecidos de acordo com objetivo da separação. De um modo geral, estão relacionados com a eficiência da separação, isto é, a seletividade e o fluxo de permeado, que por sua vez dependem das características intrínsecas da membrana (estrutura e resistências mecânica, química e térmica) e das condições de operação (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2008).

A permeabilidade ( $P_A$ ) de um componente A é o parâmetro mais comumente utilizado para descrever o transporte de massa através da espessura da membrana,  $l$ , na qual uma força motriz,  $\Delta P$ , é aplicada, expressa através da Equação 2.1:

$$P_A = \frac{N_A \times l}{\Delta P} \quad (2.1)$$

sendo  $N_A$  o fluxo do componente A ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Além disso, a mesma pode ser escrita em termos de parâmetros cinéticos ( $D_i$ ) e termodinâmicos ( $S_i$ ), conforme a Equação 2.2.

$$P_A = D_i \times S_i \quad (2.2)$$

Sendo  $D_i$  o coeficiente de difusividade mássica do componente i ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $S_i$  o coeficiente de sorção ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ).

A seletividade ou fator de separação ( $\alpha_{A/B}$ ), é o parâmetro que descreve a capacidade de determinada membrana separar dois componentes de uma mistura, em determinadas condições, e quantificar o enriquecimento de um componente depois de permear a membrana. Ela pode ser definida como uma relação entre a razão das frações molares ( $y$ ) do gás mais permeável (A) pelo gás menos permeável (B) na corrente de permeado, e a razão das frações molares ( $x$ ) do gás (A) pela do (B) na corrente de alimentação, conforme a Equação 2.3 (NING; KOROS, 2014a; PERRY, 2007).

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{y_A}{y_B} (\text{permeado})}{\frac{x_A}{x_B} (\text{alimentação})} \quad (2.3)$$

Quando se utilizam gases puros para avaliar a seletividade das membranas, o fator de separação pode ser representado como a razão entre a permeabilidade do gás mais permeável e a permeabilidade do gás menos permeável, conforme a Equação 2.4.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.4)$$

Os métodos experimentais para as medidas de permeabilidade e solubilidade de gases apresentam relativamente poucas inovações (PLOEHN; R.; CHEN, 2013; REZENDE, 2016). A permeabilidade de gases em membranas é usualmente medida por meio de duas técnicas: método integral e método diferencial (REZENDE, 2016).

O método integral afere a quantidade de gás que permeia através da membrana, operando comumente em regime permanente, a partir de dois modos diferentes de operação: o manométrico (volume constante) e o volumétrico (volume variável). No modo manométrico, primeiramente o gás é alimentado em uma determinada pressão, logo após, permeia através da membrana e se concentra em um compartimento de volume fixo. À medida que o gás permeia através da membrana, o aumento da pressão é detectado em um transdutor de pressão no lado do permeado (CZICHOS; SAITO; SMITH, 2006; FELDER, 1978). Esse aumento da pressão permite realizar o cálculo da permeabilidade, através da Equação 2.5.

$$P = \frac{lV_{sist}}{A \times \Delta P} \times \frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \times P_{CNTP}} \times \frac{dP}{dt} \quad (2.5)$$

Sendo  $P$  é a permeabilidade ( $\text{cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg}$  ou em GPU– Unidade de Permeação de Gás:  $1 \text{ GPU} = 1.10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ )),  $V_{sist}$  é o volume do compartimento ( $\text{cm}^3$ ),  $A$  é a área de permeação da membrana ( $\text{cm}^2$ ),  $T_{CNTP}$  é a temperatura nas condições normais de temperatura e pressão (K),  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente (K) e  $\frac{dP}{dt}$  é a taxa de aumento da pressão no permeado ( $\text{cmHg/s}$ ).

No modo volumétrico, o gás é alimentado a uma pressão constante sobre a superfície da membrana, sendo que o fluxo de permeado no estado estacionário é medido no lado do permeado, usando um medidor de vazão, que pode ser um medidor eletrônico ou um bolhometro (CZICHOS; SAITO; SMITH, 2006). Nos testes de permeação quando é utilizado o fluxímetro de bolhas, a vazão ( $Q$ , em  $\text{cm}^3/\text{s}$ ) do gás permeado, na temperatura do experimento ( $T_{amb}$ , em K), é calculada pela Equação 2.6.

$$Q = \frac{V_m}{t_{\text{médio}}} \quad (2.6)$$

sendo  $V_m$  o volume ( $\text{cm}^3$ ) percorrido pela bolha de sabão no fluxímetro de bolhas,  $t_{\text{médio}}$  é a média dos tempos experimentais ( $t_i$ , em s) obtidos durante o experimento e  $m$  é o número de pontos coletados durante o experimento. Assim, a permeância obtida por esta técnica é dada pela Equação (2.7), nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

$$\frac{P}{l} = \frac{22,414}{R \times T_{\text{amb}}} \times \frac{V_m}{t_{\text{médio}} \times A} \times \frac{P_{\text{CNTP}}}{\Delta P} \quad (2.7)$$

Onde 22,414 é o volume molar do gás ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $82,05 \text{ cm}^3 \text{ atm}/(\text{kgmol K})$ ),  $A$  é a área de permeação ( $\text{cm}^2$ ) e  $\Delta P$  é variação da pressão.

O método diferencial envolve o arraste de gás permeado através da membrana por uma corrente de gás inerte, o qual é posteriormente analisado para a determinação da concentração do gás permeado. A concentração de gás é geralmente determinada por espectrometria de massas (PLOEHN; R.; CHEN, 2013) ou cromatografia gasosa (CZICHOS; SAITO; SMITH, 2006). Neste método o gás permeia parte em regime transiente e outra em regime permanente. A parte transiente apresenta um aumento não linear da pressão com o tempo, já no regime estacionário, a pressão varia de modo linear com o tempo. Existe um intervalo, chamado de *time lag*, entre o momento no qual se inicia a permeação e o momento em que o processo atinge o regime permanente, que pode ser usado para o cálculo do coeficiente de difusão (CZICHOS; SAITO; SMITH, 2006; FELDER, 1978; PLOEHN; R.; CHEN, 2013). O coeficiente de permeabilidade é obtido a partir do coeficiente angular da reta que define a região do regime estabelecido, levando em consideração a Equação 2.7, a qual correlaciona o fluxo de permeado e o gradiente de pressão, sendo expressa pela Equação 2.8:

$$P = \frac{dQ_t}{dt} \times \frac{l}{A \times \Delta P} \quad (2.8)$$

onde  $\frac{dQ_t}{dt}$  é a taxa de aumento da vazão de gás que permeia ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

No processo de permeação de gases que utiliza membranas poliméricas densas, o desempenho depende muito da afinidade entre o polímero e a molécula de gás que se deseja permear, portanto a escolha adequada do material para a preparação das membranas é uma etapa importante. Na maioria dos casos, as membranas de separação de gases são produzidas a partir

de polímeros amorfos vítreos (polissulfonas, policarbonatos, poliimidas, poli(éter imidas)). Porém, as membranas poliméricas vítreas apesar de possuírem uma boa combinação de permeabilidade e seletividade, apresentam uma diminuição do seu desempenho com o tempo, devido ao envelhecimento ou à plastificação em condições de operação específicas (BAKER, 2002; BAKER; LOKHANDWALA, 2008). Além disso, a temperatura máxima aplicada em processos com membranas poliméricas é de cerca de 100 °C, enquanto que as temperaturas de muitos processos industriais são superiores a este valor (NNE, 2004). Outra limitação das membranas poliméricas é a dificuldade em separar moléculas gasosas de tamanhos similares, como O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e olefinas/parafinas, por exemplo (FU et al., 2011; ISMAIL; DAVID, 2001; SU; LUA, 2007).

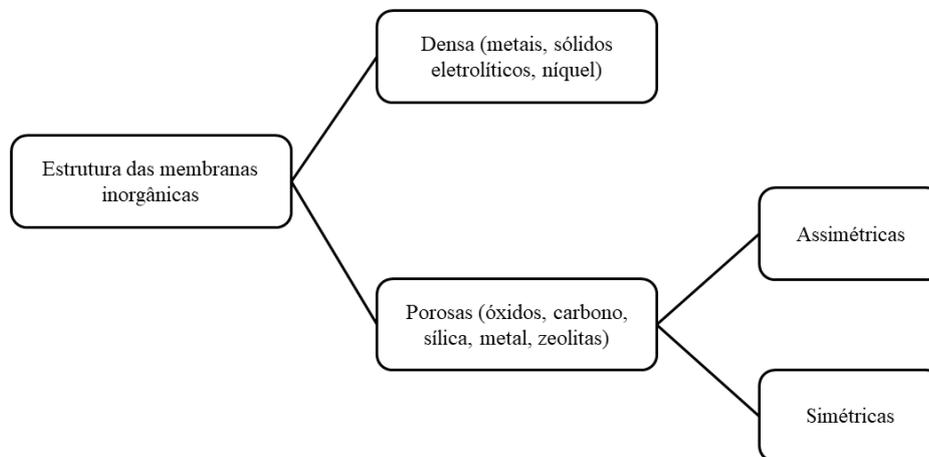
Neste sentido, o desenvolvimento de tecnologias de separação de gases com materiais alternativos aos poliméricos se faz necessário. Dentre estes materiais destacam-se os inorgânicos, que se mostram atraentes devido ao elevado desempenho, com permeabilidades e seletividades cerca de 10 vezes maiores do que as obtidas para materiais poliméricos convencionais, além da alta estabilidade em condições adversas, como altas temperaturas e pressões (ISMAIL; DAVID, 2001; KOROS; MAHAJAN, 2001; SU; LUA, 2007; ANDERSON et al., 2008, FUERTES; CENTENO, 1998; KHATIB; OYAMA, 2013; SJÖBERG et al., 2015). A seguir serão apresentados com maiores detalhes os fundamentos teóricos e a revisão sobre o desenvolvimento de membranas inorgânicas, com ênfase para as membranas de carbono.

### 2.3 Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas, constituídas por uma classe relativamente nova de materiais, são cada vez mais exploradas para separar componentes de misturas de gases. Tais membranas apresentam geralmente elevados fluxos de gás, alta estabilidade térmica e química, resistência a solventes, estrutura de poro estável e bem definida, e a possibilidade de esterilização do sistema de filtração (ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015; VERWEIJ, 2012).

Esta classe de membranas é preparada através de materiais como cerâmicos, carbono, sílica, zeólitas, vários óxidos (alumina, titânia, zircônia) e metais (paládio, prata e suas ligas) (ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015; NNE, 2004; VERWEIJ, 2012). Elas podem ser classificadas, com base na sua estrutura, em duas categorias principais, membranas inorgânicas porosas e membranas densas (não porosas). As membranas inorgânicas porosas apresentam diferentes estruturas, simétricas e assimétricas; e incluem membranas tanto amorfas quanto

crystalinas (BURGGRAAF, 1996; ISMAIL et al., 2011a; VERWEIJ, 2012). Na Figura 2.2 está apresentada a classificação das membranas inorgânicas de acordo com a estrutura.



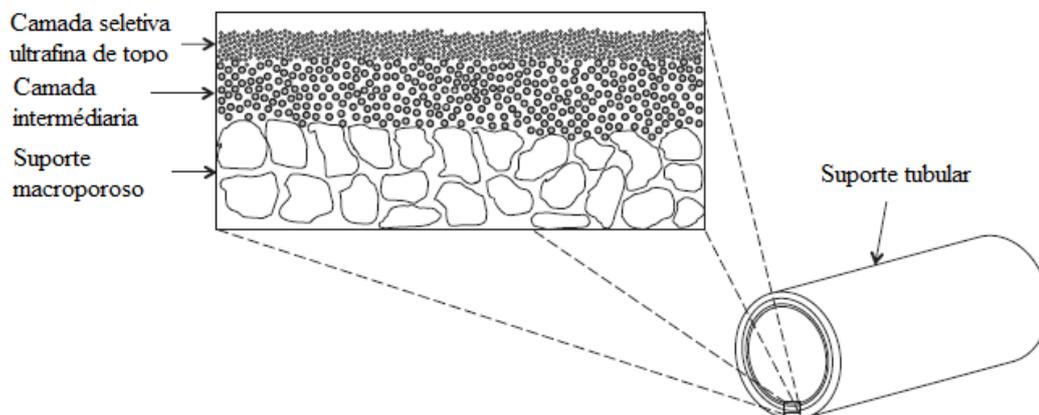
**Figura 2.2** - Classificação das membranas inorgânicas de acordo com a morfologia (Adaptado de ISMAIL et al., 2011a).

As membranas inorgânicas também podem ser classificadas de acordo com o tamanho de poros ( $\phi_p$ ), como: densa:  $\phi_p < 0,5$  nm, microporosa:  $0,5 < \phi_p < 2$  nm, mesoporosa:  $2 < \phi_p < 50$  nm, e macroporosa:  $\phi_p > 50$  nm (COT et al., 2000; GEISZLER; KOROS, 1996).

As membranas inorgânicas densas são aplicadas, principalmente, para a separação altamente seletiva de gases, tais como hidrogênio e oxigênio, sendo ideais para transportar apenas uma molécula. No entanto, este tipo de membrana apresenta limitações quanto à aplicação industrial, devido à sua baixa permeabilidade em relação às membranas inorgânicas porosas. Por este motivo, o mercado comercial de membranas inorgânicas é dominado por membranas porosas (LANKHORST; BOUWMEESTER; VERWEIJ, 1997; VERWEIJ, 2012).

As membranas inorgânicas porosas com poros superiores a  $0,3 \text{ \AA}$ , geralmente atuam como peneiras para grandes moléculas, sendo que as mais utilizadas são compostas por sílica, metal, alumina, zircônia, zeólitas e carbono (ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015; PETERSEN; MATSUDA; HARAYA, 1997; RAO; SIRCAR, 1993). No entanto, outros materiais inorgânicos, tais como, carboneto de silício, nitreto de silício, óxido de titânio, mulita, óxido de estanho e mica também podem ser utilizados para produzir membranas, que podem variar em tamanho de poro, material de suporte e configuração. Na Figura 2.3 está apresentada de forma esquemática a estrutura de uma membrana assimétrica porosa de multicamadas utilizada para a separação de gases (COT et al., 2000; FUERTES; CENTENO, 1998). A

membrana é composta por diferentes camadas: camada seletiva ultrafina de topo, camada intermediária e suporte macroporoso.



**Figura 2.3** - Representação esquemática de uma membrana assimétrica porosa de multicamadas para a separação de gases (adaptado de Khatib e Oyama, 2013).

Dentre os materiais inorgânicos candidatos à preparação de membranas, destacam-se principalmente aqueles que exibem propriedades de peneira molecular, tais como sílica (KIM *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2015; WANG; DINIZ DA COSTA; SMART, 2014), zeólitas (ORDOMSKY *et al.*, 2014; RABIEE *et al.*, 2015; SJÖBERG *et al.*, 2015) e carbono (FUERTES; CENTENO, 1998).

As membranas à base de sílica são consideradas propícias para a separação de  $H_2$  sob elevadas temperaturas, apesar da baixa estabilidade hidrotérmica. Geralmente, este tipo de membrana é preparado por processos sol-gel ou deposição de vapor químico (CVD), técnicas que serão abordadas com maiores detalhes no item 2.4.1.1 (DABIR *et al.*, 2017; DE VOS; VERWEIJ, 1998; KHATIB; OYAMA, 2013). Alguns materiais, como óxidos metálicos, alumina (CHERAITIA *et al.*, 2010; TRAN *et al.*, 2011), óxido de titânio (GU; OYAMA, 2009), óxido de níquel (IKUHARA *et al.*, 2007; KANEZASHI; ASAEDA, 2005) e óxido de cobalto (SMART; VENTE; DINIZ DA COSTA, 2012; YACOU; SMART; WANG; DINIZ DA COSTA; SMART, 2014), podem ser incorporados neste tipo de membrana, visando melhorar o desempenho e a estabilidade.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados com poros de tamanho uniforme, variáveis entre 3 e 10 Å, com cavidades internas regulares e canais de dimensões e formas reduzidas (FEDOSOV *et al.*, 2011; GASCON *et al.*, 2012). Dependendo do tipo da zeólita, estas podem apresentar uma gama descontínua e limitada de tamanho de poros disponível, que não são adequados para a separação de misturas de gases de determinados diâmetros cinéticos.

Além disso, membranas produzidas a partir de zeólitas apresentam elevados custos de produção e limitação na estabilidade química, que inviabiliza aplicações mais amplas para a separação de gases (CARO *et al.*, 2000; CHOI *et al.*, 2009).

As membranas de carbono de peneira molecular (CMSM), candidatas promissoras para a separação de gases, são definidas como sólidos porosos que contêm aberturas/constricções que se aproximam das dimensões moleculares dos gases. Desta maneira, moléculas com pequenas diferenças de tamanho podem ser separadas eficientemente por meio do mecanismo de peneira molecular, (HAYASHI *et al.*, 1995; ISMAIL *et al.*, 2011a; JONES; KOROS, 1994; XU *et al.*, 2017).

Devido à grande flexibilidade de obtenção e o bom desempenho das membranas de carbono em condições de operação adversas, tais como, altas temperaturas e pressões, estas se apresentam como alternativas para a aplicação industrial em processos onde há a necessidade da separação de gases em tais condições (LLOSA TANCO *et al.*, 2015; SAUFI; ISMAIL, 2004). Neste contexto, a seguir, devido à relevância das membranas de carbono para este trabalho, estão apresentados com mais detalhes a definição, a classificação, as formas de obtenção, os mecanismos de transporte e as técnicas de caracterização para as membranas de carbono.

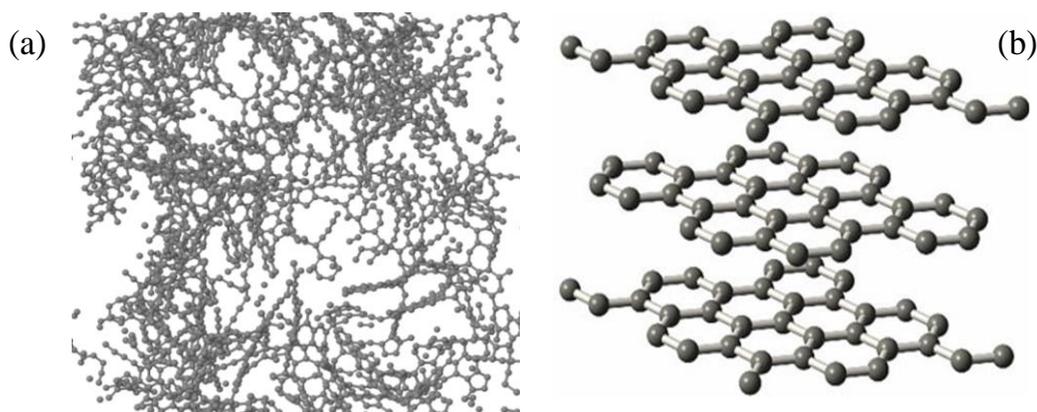
### 2.3.1 Membranas de Carbono

As membranas de carbono podem ser obtidas pela decomposição térmica (pirólise), em atmosfera inerte ou vácuo, de membranas poliméricas preparadas a partir de alguns precursores, tais como poli(álcool furfurílico), resinas fenólicas, poliacrilonitrila, alcatrão de hulha, poli(éter imida), poliimididas, entre outros. Estas membranas foram primeiramente produzidas, no início de 1970 por Koresh e Soffer (1980), a partir da pirólise de materiais orgânicos termoestáveis e foram utilizadas para a separação de gases. A obtenção de membranas com uma grande variedade de morfologias e propriedades de transporte é possível através da seleção adequada de um precursor polimérico, das condições de preparo do filme polimérico, do processo de pirólise e do pós-tratamento empregado (LLOSA TANCO *et al.*, 2015; NING; KOROS, 2014b; PETERSEN; MATSUDA; HARAYA, 1997; YOSHINO, 2003).

Ao selecionar precursores poliméricos para a preparação das membranas de carbono, um dos fatores de preferência é para os polímeros que demonstrem comportamento de grafitação (BASILE, 2013). Por exemplo, as poliimididas comerciais são escolhidas como precursores para a membrana de carbono, porque podem se transformar em filmes de grafite

altamente cristalizados após a carbonização. Além disso, conforme já mencionado, diversos polímeros podem ser utilizados para formação das MC, porém, suas características em comum são a elevada temperatura de transição vítrea, o que mantém sua forma e estrutura originais durante o processo de aquecimento térmico e de decomposição, não modificando abruptamente sua estrutura (BASILE, 2013; SHIFLETT; FOLEY, 1999). Além disso, como os precursores devem ser a fonte de carbono, este elemento deve estar presente em um elevado percentual.

As membranas de carbono, geralmente, são formadas por carbonos alótropos, isto é, estabilizados em várias estruturas multiatômicas com diferentes configurações moleculares. Os alótropos mais conhecidos são carbono amorfo, grafite, nanotubos de carbono, dentre outros. Embora a maioria dos alótropos de carbono possa ser usado como material para a preparação de membranas de carbono, as configurações moleculares do carbono amorfo e grafite vêm sendo mais amplamente investigadas (BASILE, 2013; WOLLBRINK et al., 2016). Na Figura 2.4 as configurações moleculares do carbono amorfo e do grafite estão apresentadas.



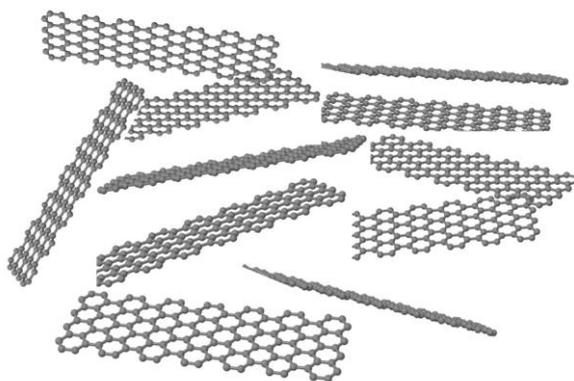
**Figura 2.4** - Configurações moleculares da estrutura do (a) carbono amorfo e (b) grafite.

O carbono amorfo (Figura 2.4 (a)) é formado por uma variedade de átomos de carbono em um estado não cristalino, irregular e vítreo. Nele tem-se uma mistura de hibridizações do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  e pode ser observada uma ordem de curto alcance (HATORI; YAMADA; SHIRAIISHI, 1993; HISHIYAMA et al., 1992; INAGAKI; HISHIYAMA, 1992). Já o grafite (Figura 2.4 (b)) tem uma estrutura planar, na qual, em cada camada, os átomos de carbono estão dispostos em uma rede hexagonal com separação de 0,142 nm, com uma distância entre os planos de 0,335 nm. Ainda pode-se dizer que o grafite é a composição de várias lâminas de grafeno (BASILE, 2013).

O grafeno é composto por uma folha de carbono em uma rede cristalina com espessura de um átomo, constituída somente por átomos de carbono dispostos como um mosaico

hexagonal regular, semelhante à estrutura do grafite, porém com uma camada de espessura mais fina e leve (GEIM; NOVOSELOV, 2010, 2007; MEYER et al., 2007).

Adicionalmente, as membranas de carbono podem apresentar uma estrutura turboestrática, conforme apresentado na Figura 2.5. Nesta estrutura considera-se que existem blocos de construção fundamentais dos chamados domínios de carbono amorfo e microcristalino, onde os planos hexagonais não estão alinhados, mas deslocados uns dos outros ou se sobrepõem, dando um carácter altamente desordenado (MARTÍN MARTÍNEZ, 1990).



**Figura 2.5** - Representação da estrutura de grafite turboestrática. Adaptado de HAMM et al., 2017a.

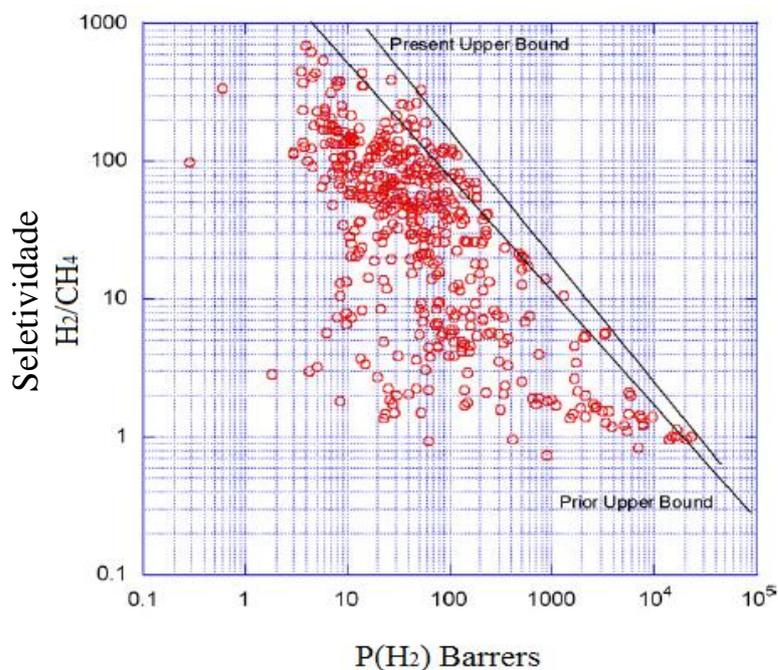
As membranas à base de carbono podem ser classificadas em três categorias (ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015): nanotubos de carbono (CNT), grafeno e peneira molecular (CMSM) e adsorção seletiva (ASCM).

### 2.3.1.1 Membranas de Peneira Molecular (CMSM) e Adsorção Seletiva (ASCM)

As membranas de carbono de peneira molecular e adsorção seletiva são classificadas de acordo com as aplicações a que se destinam e/ou com os mecanismos de separação. As membranas do tipo peneira molecular (CMSM) apresentam poros menores que 4 Å e são capazes de separar gases com pequena diferença de diâmetro cinético (HAYASHI et al., 1995; JONES; KOROS, 1994). Este tipo de membrana vem se mostrando eficaz na separação de misturas gasosas, tais como O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (FUERTES, 2000). Já as membranas de carbono de adsorção seletiva atuam na adsorção de certos componentes da mistura gasosa na superfície dos poros, seguida pela difusão da superfície das moléculas adsorvidas através do poro. Elas apresentam microporos na faixa de 5 e 6 Å e separam gases não condensáveis ou pouco condensáveis (H<sub>2</sub>, ar, N<sub>2</sub>, dentre outros) de gases mais facilmente condensáveis

(hidrocarbonetos, clorofluorcarbonos, dentre outros) (FUERTES, 2000; ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015; NISHIYAMA et al., 2006; RAO; SIRCAR, 1993).

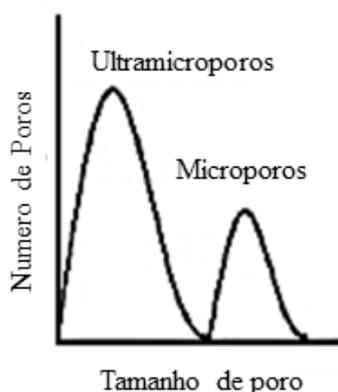
As CMSM têm atraído atenção devido à sua alta permeabilidade e seletividade, além da possibilidade de operação em altas temperaturas no processo de permeação de gases (ISMAIL; KHULBE; MAKESHI, 2015; NISHIYAMA et al., 2006). Esta relação de desempenho de seletividade/permeabilidade pode ser observada por uma curva limite destes parâmetros, chamada de curva limite de Robeson (ROBESON, 2008), que embora tenha sido construída para membranas poliméricas, tem sido muito utilizada para avaliar e comparar o desempenho das membranas de carbono. Este limite relaciona dois parâmetros, *log* do fator de separação versus o *log* da permeabilidade do gás mais permeável, para diferentes materiais poliméricos, onde uma linha virtual é observada, chamada de limite superior, acima da qual se encontram poucas membranas. O objetivo é atingir a região superior direita, ou seja, maior fator de separação e maior fluxo permeado do gás de interesse. Na Figura 2.6 é apresentado o diagrama de permeabilidade de H<sub>2</sub> em função da seletividade H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para membranas poliméricas (ROBESON, 2008).



**Figura 2.6** - Diagrama de ROBESON para membranas poliméricas com limite superior de separação H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (ROBESON, 2008).

As CMSM apresentam geralmente uma estrutura porosa amorfa, turbostrática com anéis hexagonais, resultante da remoção de grupos e átomos durante a pirólise dos precursores poliméricos, gerando gases de combustão (HISHIYAMA et al., 1992; PIERSON, 1993). Esta

estrutura pode apresentar resquícios dos grupamentos da cadeia do precursor polimérico (HATORI; YAMADA; SHIRAIISHI, 1993; HISHIYAMA et al., 1992; INAGAKI; HISHIYAMA, 1992). Quanto maior for a temperatura e o tempo de pirólise, menor será a similaridade entre a matriz de carbono final (após pirólise) e a estrutura inicial do precursor polimérico. Para altas temperaturas de pirólise, dependendo do precursor polimérico, a estrutura final de carbono da membrana é composta por camadas de grafeno e/ou grafite (HATORI; YAMADA; SHIRAIISHI, 1993; HISHIYAMA et al., 1992; MARIWALAT; FOLEY, 1994). Nessas membranas, os poros são formados a partir de imperfeições entre as regiões microcristalinas do material polimérico durante a pirólise. Elas apresentam estrutura de poros em forma de ranhuras, com distribuição de tamanhos bimodal, o que proporciona uma única rede de combinação de ultramicroporos (menores que 0,6 nm) e microporos (0,6-2 nm) (RODRIGUES; WHITLEY; MENDES, 2014; SAUFI; ISMAIL, 2004; TSENG et al., 2012). Na Figura 2.7 está apresentada a distribuição idealizada do tamanho de poro bimodal para membranas de carbono.

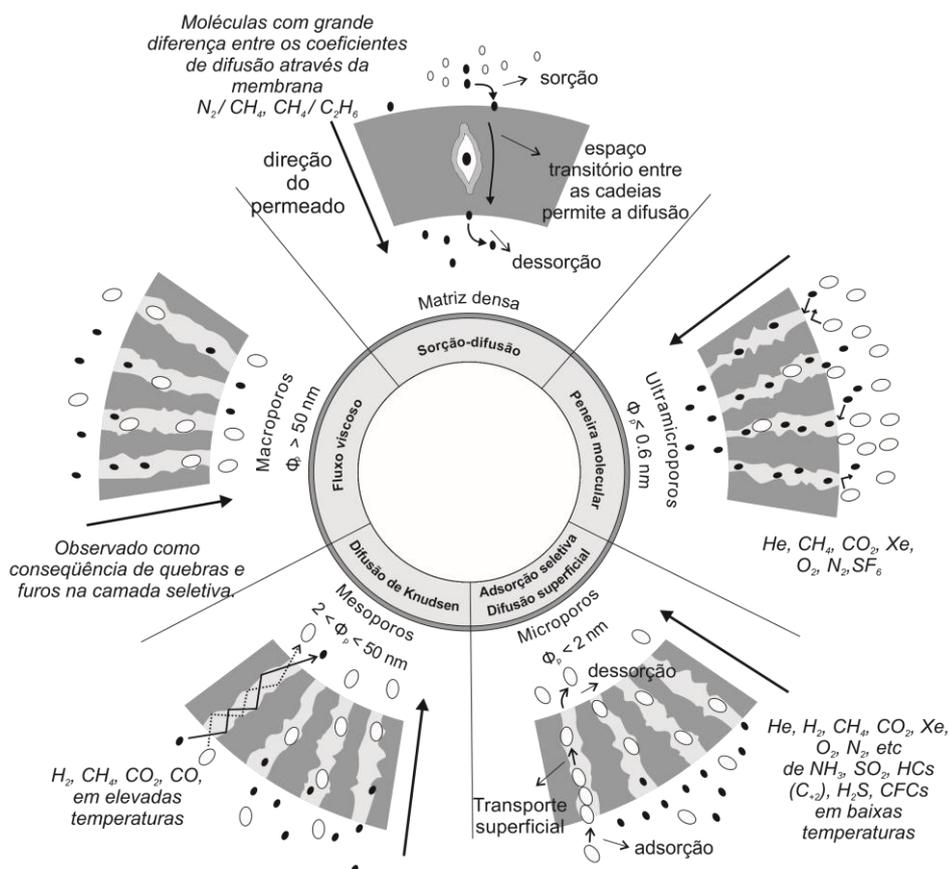


**Figura 2.7** - Distribuição do tamanho de poro idealizada para membranas de carbono. Adaptado de Kiyono, Williams e Koros (2010).

Os microporos são responsáveis pela sorção dos gases e os ultramicroporos pelo mecanismo de peneira molecular, uma vez que estes se aproximam das dimensões das moléculas de gás e, conseqüentemente, permitem a passagem de espécies de gases menores (FUERTES; CENTENO, 1998; ISMAIL; DAVID, 2001). Os microporos podem melhorar a capacidade de difusão do gás na membrana e os ultramicroporos podem garantir a alta seletividade (ITTA; TSENG, 2011; LEE et al., 2006a).

## 2.4 Mecanismos de Transporte de Gases através das Membranas de Carbono

Existem diferentes mecanismos de transporte de gases que podem ocorrer em membranas de carbono porosas. Os fatores que determinam o(s) tipo(s) de mecanismos dependem da proporção entre o tamanho dos poros, do comprimento do percurso livre médio das moléculas do gás e da interação química entre as espécies de gases difusivos e o material da membrana (FUERTES, 2001; KOROS; MAHAJAN, 2001). Segundo a literatura, os mecanismos de transporte presentes em membranas porosas são escoamento viscoso, difusão de Knudsen, difusão superficial ou adsorção seletiva, peneira molecular e sorção-difusão (HAMM et al., 2017a; ISMAIL; DAVID, 2001; JULBE; FARRUSSENG; GUIZARD, 2001; PARK et al., 2004; RAO; SIRCAR, 1993; SINGH; KOROS, 2013). Uma representação gráfica dos diferentes tipos de mecanismos em membranas porosas pode ser observada na Figura 2.8. A contribuição dos diferentes mecanismos é dependente das características das membranas, da natureza dos gases e das condições de operação do sistema de permeação, como temperatura e pressão do sistema (JULBE; FARRUSSENG; GUIZARD, 2001). Esses mecanismos serão discutidos brevemente a seguir.



**Figura 2.8** - Mecanismos de transporte que regem as membranas de carbono. Adaptado de Hamm et al., 2017a.

Na separação de gases pelas membranas de carbono, o mecanismo de **escoamento viscoso** (Poiseuille) possui aplicabilidade prática para explicar a alta permeabilidade e a baixa seletividade apresentada por membranas com fissuras ou orifícios na camada seletiva. Esses defeitos, geralmente gerados durante as etapas de fabricação, não são facilmente observáveis na estrutura da membrana, mas podem ser detectados pelo aumento contínuo da permeabilidade ao gás com a pressão a montante e/ou a falta de seletividade, evidência do escoamento viscoso através dos meso/macroporos ( $\phi_p > 20$  nm) (BURGGRAAF, 1996; HAMM et al., 2017a). Neste tipo de mecanismo, o número de colisões intermoleculares é fortemente dominante.

Quando o diâmetro do poro é menor (2-50 nm) e o percurso livre médio das moléculas do gás é maior do que o tamanho dos poros, ocorre o mecanismo de **difusão de Knudsen**. Em tais situações, as colisões das moléculas com as paredes dos poros são mais frequentes que a colisão entre moléculas, ocorrendo principalmente em membranas macroporosas e microporosas (ISMAIL *et al.*, 2011a). A discriminação entre os gases penetrantes pode ser obtida com base em suas massas molares, de acordo com a Equação 2.9:

$$\alpha_{A/B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (2.9)$$

onde,  $\alpha_{A/B}$  representa a seletividade do componente A em relação ao B,  $M_A$  e  $M_B$  são as massas molares dos componentes A e B, respectivamente ( $\text{kg kgmol}^{-1}$ ). Sendo assim, na difusão de Knudsen a seletividade é baixa para moléculas com massas molares similares, tais como  $\text{O}_2/\text{N}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , (VU, 2001).

No mecanismo de **difusão superficial ou adsorção seletiva**, o transporte de espécies geralmente ocorre quando os gases que são permeados possuem forte afinidade pela superfície da membrana e adsorvem ao longo das paredes dos poros (FUERTES; MENENDEZ, 2002; RAO; SIRCAR, 1996). Nele, a natureza físico-química da superfície e do tamanho dos poros regem a eficácia deste mecanismo e a exclusão do penetrante dos locais de sorção pode ser um fator limitante para determinadas aplicações. Adicionalmente, os gases adsorventes apresentam uma permeabilidade mais expressiva que a esperada na difusão de Knudsen, acontecendo, principalmente, para diâmetros cinéticos menores que 2 nm (ELYASSI; SAHIMI; TSOTSIS, 2008). Este mecanismo também pode vir a ocorrer em paralelo com outros mecanismos de transporte, tais como difusão de Knudsen ou peneira molecular (HAMM et al., 2017a; ISMAIL et al., 2011a). Neste mecanismo, as altas permeabilidades e seletividades das espécies podem

ser observadas devido ao seu efeito de preenchimento dos poros na estrutura porosa da membrana (LEE et al., 2006b).

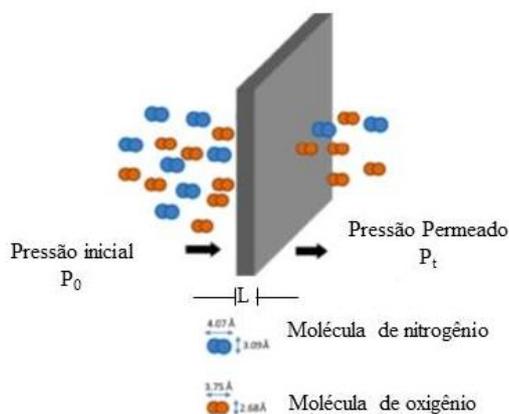
No mecanismo de **peneira molecular**, que ocorre predominantemente nas membranas de carbono, a separação de gases de uma mistura é causada pela passagem das moléculas de menor tamanho através dos poros, enquanto que as maiores são retidas (RAO; SIRKAR, 1993; ISMAIL; DAVID, 2001). Peneiras moleculares de carbono são sólidos porosos que contêm aberturas restritas, denominadas constrições, que se aproximam das dimensões moleculares das moléculas de gás a ser separado. Nessas constrições, a energia de interação entre a molécula e o carbono é composta por interações dispersivas e repulsivas. Quando a abertura se torna suficientemente pequena em relação ao tamanho da molécula difusora, as forças repulsivas dominam e a molécula requer energia de ativação para se submeter as constrições. Nesta região de difusão ativada, moléculas com apenas pequenas diferenças de tamanho podem ser efetivamente separadas por peneiração molecular (ISMAIL; DAVID, 2001; KORESH; SOFFER, 1987 JONES; KOROS, 1994).

Diversos autores, tais como Lagorsse, Magalhães e Mendes (2004), Li et al. (2014a), Song *et al.* (2008a), Park *et al.*(2004), Tseng e Kumar (2012), Wei *et al.*, 2007, Rodrigues, Whitley e Mendes (2014), Tseng *et al.* (2012b), Centeno, Vilas e Fuertes (2004), Zhang *et al.*(2007), Lee *et al.* (2006a) e Yin *et al.* (2013) relataram este tipo de mecanismo de transporte como predominante em membranas de carbono de peneira molecular (CMSM), pois as membranas estudadas apresentaram como poros seletivos, os ultramicroporos, que por sua vez, causaram um aumento na resistência ao transporte de massa.

Ademais, o transporte de gás nas membranas CMSM depende da combinação de tamanho e forma (difusividade) e condensabilidade (solubilidade) dos componentes na matriz, baseado no mecanismo de sorção-difusão, mesmo utilizado para membranas poliméricas (XU; RUNGTA; KOROS, 2011). Os microporos fornecem locais de sorção para as moléculas de gás e longos comprimentos para a difusão, resultando em uma alta permeabilidade. Os ultramicroporos, por outro lado, restringem a difusão, induzindo as moléculas penetrantes a superarem as interações repulsivas das paredes dos poros. Isso permite uma discriminação efetiva entre as moléculas de gás de tamanhos semelhantes através do mecanismo de peneira molecular (ISMAIL et al., 2011b; XU; RUNGTA; KOROS, 2011).

No mecanismo de **sorção-difusão**, as moléculas de gás, a uma determinada pressão  $P_0$ , sorvem na membrana no lado da alimentação e, em seguida, difundem-se com uma pressão inferior,  $P_e$ , e, finalmente desorvem à jusante da membrana devido à diferença de pressão parcial do componente entre os dois lados da membrana, que é a força motriz deste processo

(CHEN et al., 2012; WIJMANS; BAKER, 1995). Na Figura 2.11 está apresentado, de forma esquemática, o mecanismo de transporte de sorção-difusão (ISMAIL et al., 2011a; KIYONO; WILLIAMS; KOROS, 2010; SINGH; KOROS, 2013).



**Figura 2.9** - Representação esquemática do transporte de gás pelo mecanismo de sorção- difusão através da membrana polimérica com espessura (L). Adaptado de Singh e Koros (2013).

Cabe ressaltar que o coeficiente de difusão do gás no polímero diminui com o aumento no tamanho das moléculas do gás penetrante e o coeficiente de solubilidade aumenta com a condensabilidade do mesmo.

Para as membranas de carbono, consideradas como polímeros vítreos rígidos, o coeficiente de difusão do permeante é predominante frente ao coeficiente de solubilidade, uma vez que a separação ocorre pela diferença de tamanho entre os poros da membrana e o gás penetrante. Portanto, para os gases não condensáveis, como  $H_2$  e  $CH_4$ , há preferência de permeação se comparados com gases condensáveis maiores,  $C_3H_8$  e  $CO$ , por exemplo (PRABHAKAR; FREEMAN; ROMAN, 2004; PRABHAKAR *et al.*, 2005). Assim, os parâmetros de permeabilidade e de seletividade são determinados para avaliar o desempenho da permeação dos gases na membrana. A equação que descreve o mecanismo de sorção-difusão relacionam o fluxo do permeado com a diferença de pressão através do coeficiente de permeabilidade, uma medida de produtividade intrínseca do material da membrana, conforme já descrito na Equação 2.2 (GEISZLER; KOROS, 1996; HATORI; YAMADA; SHIRAISHI, 1993; ITTA; TSENG; WEY, 2010; KIYONO; WILLIAMS; KOROS, 2010; MARIWALAT; FOLEY, 1994; PIERSON, 1993).

Nas membranas que atuam como peneiras moleculares, o mecanismo cinético-estatístico deve ser responsável pela habilidade específica de diferenciar as moléculas. Este mecanismo,

postulado por Koresh e Soffer (1980), propõe que cada constrição contribui para a probabilidade total da molécula passar através da camada seletiva, contendo  $N_i$  constrições. Em termos da teoria cinética, a probabilidade de a molécula atravessar a constrição é dada pela Equação 2. 10:

$$P = P_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

onde  $P_0$  é o fator pré-exponencial e  $-E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é a energia de ativação (relacionada a parte repulsiva do potencial de adsorção durante a aproximação da molécula à constrição).

Dessa forma, uma pequena diferença entre as energias de ativação, depois de multiplicada  $N_i$  vezes, resulta em uma variação significativa. Este comportamento explica o porquê da membrana de peneira molecular, com ampla distribuição de tamanho de poros, ser capaz de separar com eficiência moléculas com diâmetros cinéticos tão similares. Diversos pesquisadores (CHENG et al., 2014; GARCIA-VALLS et al., 2012a; ITTA; TSENG, 2011; SINGH; KOROS, 2013) atribuem a este mecanismo a explicação para o comportamento da separação de gases com diâmetros cinéticos muito próximos, tais como,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Na Tabela 2.1 estão apresentados os diâmetros cinéticos dos principais gases encontrados em correntes de reforma do gás natural e também outros de interesse da indústria.

**Tabela 2.1** - Diâmetro cinético de Lennard - Jones ( $\phi_{\text{cinético}}$ ) dos principais gases encontrados em correntes de reforma do gás natural (Breck, 1975).

Gás	He	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
$\phi_{\text{cinético}}$ (Å)	2,60	2,89	3,30	3,40	3,46	3,60	3,64	3,70	3,80

## 2.5 Sorção

Conforme apresentado anteriormente, no mecanismo de sorção-difusão o gás é primeiramente sorvido no material da membrana. Embora a sorção de um gás em um determinado material dependa das propriedades do gás, como por exemplo, sua condensabilidade e das suas interações com o material da membrana, o coeficiente de sorção tem o mesmo significado para qualquer material. Em particular, o coeficiente de sorção de um gás A é a quantidade ou concentração de gás ( $C_A$ ) sorvida pelo material a uma dada pressão

( $p_A$ ) em equilíbrio, e pode ser representado pela Equação 2.11 (FU et al., 2017a; NING; KOROS, 2014a).

$$S_A = \frac{C_A}{p_A} \quad (2.11)$$

### 2.5.1 Sorção em Polímeros Vítreos

O modelo mais comum usado para descrever a sorção de um gás (não muito condensável) em sistemas poliméricos é o de dupla sorção. Ele oferece uma descrição satisfatória da absorção de gás de equilíbrio e da dependência da concentração com o penetrante. Este modelo postula que o gás pode ser sorvido em um polímero vítreo de dois modos distintos: (i) moléculas sorvidas no polímero por um processo de dissolução comum na matriz polimérica densa, e (ii) moléculas sorvidas em um número limitado de cavidades (“buracos”) na matriz de polímero, correspondente ao volume livre em excesso em polímeros vítreos, descrito pela isoterma de Langmuir (ROBESON, 2008; RUNGTA, 2012).

Nas regiões onde o gás se encontra dissolvido na matriz polimérica, a sorção segue a Lei de Henry à medida que as moléculas deslocam as cadeias de polímero para ocupar o espaço que de outra forma seria preenchido pelo polímero (PAUL; KOROS, 1976). A concentração de gás no polímero apresenta comportamento linear com a pressão que está sendo aplicada. Esta lei é expressa pela Equação 2.12:

$$C_A = k_{D,A} \times p_A \quad (2.12)$$

onde  $k_{D,A}$  ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) é a constante da lei de Henry e  $p_A$  (atm) é a pressão de equilíbrio do gás.

Este comportamento é observado em polímeros elastoméricos (“rubber”), onde a mobilidade da cadeia permite que o sistema mantenha o volume específico de equilíbrio (FU et al., 2015; PAUL; KOROS, 1976). Para descrever a concentração de moléculas dissolvidas nas cavidades da matriz polimérica, o modelo de Langmuir é mais adequado, conforme Equação 2.13:

$$C_A = \frac{C'_{H,A} \times b_A \times p_A}{1 + b_A \times p_A} \quad (2.13)$$

onde  $C'_{H,A}$  ( $\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{atm}^{-1}$ ) é a capacidade de preenchimento do espaço vazio (“buraco”) e  $b_A$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) é a constante de afinidade de Langmuir (KOROS; CHAN; PAUL, 1977; VIETH; HOWELL; HSIEH, 1976). A soma destes dois mecanismos de sorção leva ao modelo de dupla sorção, utilizado para polímeros vítreos, Equação 2.14.

$$C_A = k_{D,A} \times p_A + \frac{C'_{H,A} \times b_A \times p_A}{1 + b_A \times p_A} \quad (2.14)$$

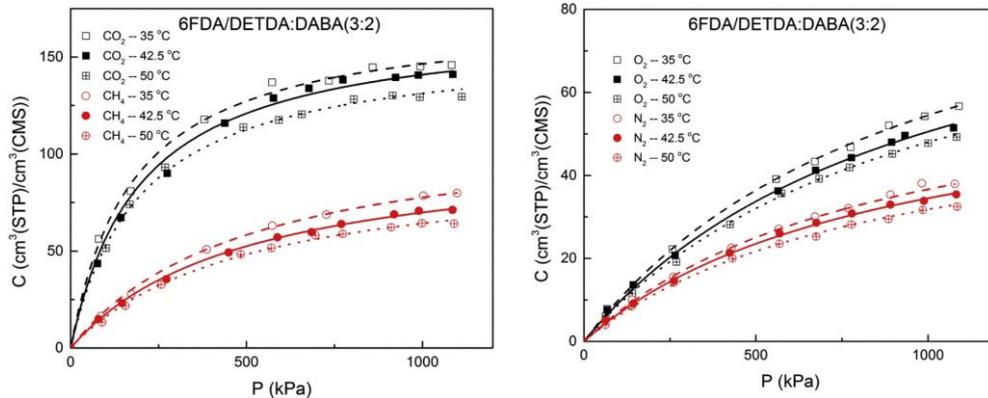
### 2.5.2 Sorção em Peneiras Moleculares

Em peneiras moleculares, a absorção só ocorre em locais específicos, uma vez que não possuem a mobilidade necessária para permitir que as moléculas de gás ocupem espaços que não sejam predefinidos pela estrutura do material. Isto é, existe um número finito de locais de sorção e capacidades rígidas saturáveis. Como resultado, a sorção em peneiras moleculares pode ser modelada pela descrição de dupla sorção com apenas o termo de Langmuir (ISMAIL et al., 2011a; PRABHAKAR; FREEMAN; ROMAN, 2004).

Todavia, muitas vezes é necessário explicar a heterogeneidade entre os locais de sorção em peneira molecular. Para isto, aplica-se múltiplos modos do modelo de Langmuir, por exemplo, com diferentes constantes de afinidade dentro do mesmo material. Esta é a explicação para as membranas de carbono, que possuem natureza amorfa do material e distribuição de tamanhos de poros relativamente ampla, apresentarem energias de adsorção significativamente diferentes para os poros (MOORE, 2004).

Cabe ainda destacar que as membranas de carbono não apresentam a mesma sensibilidade à plastificação que se observa em polímeros, porque, mesmo com altas concentrações de moléculas sorventes, geralmente, não ocorrem alterações na sua estrutura rígida.

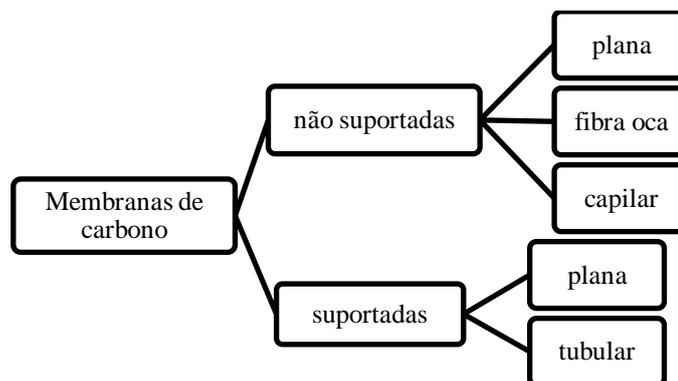
FU et al., 2015 estudaram a sorção dos gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , em diferentes temperaturas, nas membranas de carbono a partir do precursor polimérico poliimida 6FDA. Eles encontraram um perfil de sorção típico do modelo de Langmuir, conforme apresentado na Figura 2.10. A natureza não-linear do modelo de Langmuir determina que o coeficiente de sorção varie pouco com a pressão. Além disso, os autores observaram que ocorreu uma diminuição na sorção com o aumento da temperatura de teste. Este fato está atrelado a diminuição da massa específica dos gases penetrantes.



**Figura 2.10** - Isotermas de sorção de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  da MC de 6FDA/DETDA: DABA (3:2) a 35, 42,5 e 50 °C (FU et al., 2015).

## 2.6 Classificação das Membranas de Carbono quanto à Configuração

As membranas de carbono podem ser produzidas em duas principais configurações: suportadas ou não-suportadas (ISMAIL; DAVID, 2001; LI et al., 2014; SAUFI; ISMAIL, 2004; SONG et al., 2008; WANG; CHAU-NAN HONG, 2005). As não suportadas consistem em membranas nas configurações plana, fibra oca e capilar e as suportadas são geralmente planas e tubulares. Na Figura 2.11 está apresentado um fluxograma das configurações das membranas de carbono.



**Figura 2.11** - Fluxograma das configurações das membranas de carbono não suportadas e suportadas. Adaptado de Ismail et al. (2011).

As membranas de carbono não suportadas são fáceis de fabricar e a qualidade da membrana é fácil de controlar e reproduzir. No entanto, apresentam baixa resistência mecânica, limitando consideravelmente suas aplicações. Por outro lado, as membranas de carbono suportadas focam principalmente na formação de uma camada de separação de carbono fina,

suportada em um suporte poroso com alta resistência mecânica e sem composições de carbono, como cerâmicos, metálicos, de carbono, entre outros.

As membranas de carbono suportadas serão detalhadas a seguir visto que este é o objetivo principal desta tese.

### 2.6.1 Produção de Membranas de Carbono Suportadas

As membranas de carbono suportadas consistem em uma fina camada de carbono formada sobre um suporte que proporciona elevada estabilidade mecânica, permitindo a aplicação deste tipo de membrana em processos industriais que operam a elevadas pressões (GALLUCCI et al., 2013; WEI et al., 2011). Estas membranas podem ainda oferecer maior flexibilidade quanto aos processos utilizados, pois o desenvolvimento de materiais e/ou tecnologias para diferentes suportes e camadas seletivas pode ser otimizado (PINNAU; FREEMAN, 2000; WEI *et al.*, 2011). Em geral, estas membranas são preparadas através do recobrimento de um suporte cerâmico ou metálico com uma solução polimérica adequada e, posteriormente, esse suporte recoberto é submetido a etapa de pirólise sob condições controladas (FUERTES; CENTENO, 1998; LI et al., 2014; NING; KOROS, 2014b; WEI et al., 2007).

Os suportes cerâmicos, quando comparados aos metálicos, geralmente apresentam uma superfície com qualidade superior, devido a sua maior rugosidade, facilitando a aderência do precursor ao suporte (GALLUCCI et al., 2013; GARCIA-VALLS et al., 2012b; ISMAIL et al., 2011a). Salienta-se ainda, que a uniformidade da superfície do suporte, o grau de penetração da solução polimérica nos poros do suporte e a adesão das camadas poliméricas ao suporte são os principais fatores para a obtenção de membranas de carbono adequadas para a separação de gases (SONG et al., 2017b; WEI et al., 2010, 2011).

As características do suporte, tais como rugosidade superficial e caráter hidrofílico são importantes para a formação da membrana. As interações entre o suporte e a solução polimérica desempenham um papel importante nas características estruturais das membranas de carbono suportadas (distribuição dos poros, estrutura e espessura da camada seletiva) e, conseqüentemente, interferem na seletividade e na permeabilidade das membranas (TSENG et al., 2012). À medida que a rugosidade do suporte cerâmico aumenta, ocorre um aumento da espessura da camada seletiva. Uma vez que, a fobicidade de um sólido molhante é reforçada com o aumento da rugosidade, impedindo, assim, que a solução polimérica penetre facilmente no volume de poros do suporte, devido às interações repulsivas entre o suporte cerâmico

(normalmente polar) e a solução polimérica (geralmente não-polar). Desta forma, uma quantidade em excesso de solução é deixada na superfície, aumentando a espessura da camada seletiva. Além disso, uma baixa rugosidade da superfície do suporte cerâmico reduz o número de falhas, pois induz a uma melhor organização das cadeias poliméricas, levando à diminuição dos espaçamentos (d) da camada de carbono (TSENG et al., 2012; TSENG; SHIU; LIN, 2011; WEI et al., 2010).

Para esta classe de membranas, é imprescindível o uso de um suporte com poros pequenos, distribuídos sobre uma faixa de valor médio, normalmente micro ou mesoporosos, garantindo a redução de falhas e a adesão interfacial do recobrimento (LIU et al., 2008; MERRITT; RAJAGOPALAN; FOLEY, 2007; PINNAU; FREEMAN, 2000).

### **2.6.1.1 Métodos de Preparo das Membranas de Carbono de Peneira Molecular Suportadas**

Vários métodos de fabricação de membranas de carbono suportadas para a separação de gases têm sido reportados na literatura (FU et al., 2017b; FUERTES; CENTENO, 1998; ISMAIL et al., 2018a, 2018b; SAZALI et al., 2017; SONG et al., 2017b; WILLIAMS, 2006), os quais muitas vezes requerem a combinação de diferentes etapas no processo, tais como: modificação do suporte, aplicação de diferentes métodos de revestimento polimérico, diferentes condições de pirólise e, ainda, aplicação de diferentes pós-tratamentos na membrana de carbono. Nos próximos itens são descritas as etapas e condições envolvidas nos métodos de preparo destas membranas.

#### **Modificação do Suporte**

Nos estudos de preparo das membranas de carbono suportadas, diversos autores investigaram a modificação do suporte antes da aplicação do precursor polimérico, buscando obter uma membrana com superfície homogênea e sem defeitos. Liu *et al.* (2008) estudaram a modificação da estrutura do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  visando um recobrimento mais homogêneo das membranas de carbono obtidas a partir do precursor polimérico poliamida-imida (PAI). Esses autores observaram que, após a modificação do suporte, por diversas imersões em solução de boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), a superfície apresentou tamanho médio de poros menores (4 nm), quando comparado com o suporte comercial (0,8 - 1  $\mu\text{m}$ ). A redução do tamanho de poros pode facilitar a obtenção de uma estrutura de carbono homogênea e sem fissuras ou outras imperfeições.

A influência da incorporação de nanopartículas de sílica em suportes porosos de aço inoxidável na formação de membrana de carbono foi avaliada por Nishiyama *et al.* (2006b). Os pesquisadores observaram uma redução no tamanho médio dos poros do suporte e uma superfície mais lisa. Além disso, constataram uma melhoria nas propriedades de transporte de oxigênio, de quase duas ordens de grandeza, quando comparado com membranas fabricadas em suportes não modificados. Este aperfeiçoamento se deve à presença das nanopartículas de sílica que preenchem os macroporos do suporte de aço inoxidável e, como consequência, ocorre a formação de uma camada seletiva de carbono com menor espessura.

Wey; Tseng; Chiang (2014) propuseram desenvolver um método de preparo com baixo custo e de alta produtividade a partir da modificação das propriedades físicas do suporte de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizando a técnica de sinterização, para fabricação de membranas de carbono com precursor polimérico de poli (éter imida) - PEI. No trabalho também foram avaliados os efeitos da variação de temperatura na estrutura do suporte e sua influência na MC. Com o aumento da temperatura de sinterização de 1373 para 1673 K, foi observado um aumento na rugosidade de superfície. Este resultado é atribuído a um possível aumento e densificação das partículas de alumina. Os autores constataram que a rugosidade de superfície exerce influência considerável nos valores de espaçamento  $d$  (distância entre as camadas de carbono). Quando a superfície do suporte cerâmico é mais rugosa, as cadeias poliméricas se dobram de forma mais irregular e proeminente, levando a uma maior distância intercalar após a etapa de pirólise. Assim, com maior aumento dos espaçamentos  $d$ , tem-se um aumento na permeabilidade. Por fim, os autores indicaram a utilização da temperatura de 1573 K, na qual se obtém uma razão melhor entre a permeabilidade/seletividade nas MC.

Com base nos estudos citados verifica-se que a modificação dos suportes para determinadas aplicações, pode ser considerada uma etapa importante no preparo das membranas de carbono. Estas modificações permitem o melhoramento da aderência e uniformidade da camada de topo na membrana. Outra vantagem da modificação do suporte é a possibilidade de tornar viável a aplicação de suportes com custos mais acessíveis, como por exemplo, suportes com poros maiores ou superfícies rugosas.

### **Técnicas de Deposição Polimérica**

Para a realização da deposição da solução polimérica nos suportes, em forma de filmes finos, diversos estudos são reportados na literatura, dentre eles destacam-se: deposição por ultrassom (DU) (SHIFLETT; FOLEY, 2000), deposição por vapor químico (CVD) (WANG;

CHAU-NAN HONG, 2005; WANG; HONG, 2005; XIE et al., 2015), revestimento por imersão (LLOSA TANCO et al., 2015; SONG et al., 2008; TANAKA et al., 2011; WANG et al., 2014), revestimento por rotação (FUERTES, 2000; GARCIA-VALLS et al., 2012b; ITTA; TSENG, 2011; LI et al., 2014; NISHIYAMA et al., 2006; ZHOU et al., 2003), e revestimento por pulverização (JONES; KOROS, 1994; KUMAR; TSENG; WEY, 2010; SONG et al., 2008).

A técnica de deposição por ultrassom consiste em atomizar a solução polimérica através de uma seringa gerando uma névoa fina, com gotículas micronizadas, que se depositam sobre a superfície do suporte. A DU produz películas altamente finas e reproduzíveis, com uma velocidade de pulverização baixa, tamanho de gota entre 10-102 micra e deposição extremamente precisa do precursor (MILLINGTON; WHIPPLE; POLLET, 2012; SHIFLETT; FOLEY, 2000). Porém, os trabalhos encontrados na literatura utilizando esta técnica são anteriores aos últimos dez anos, possivelmente devido ao elevado custo e complexidade do processo e a possibilidade de obtenção de membranas com características semelhantes a partir de metodologias de deposição mais simples.

A técnica de deposição de vapor químico (CVD) é utilizada para produzir membranas de carbono suportadas de alta qualidade e de alto desempenho. Neste método, o substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis, que reagem e/ou se decompõem sobre a superfície do substrato para produzir a camada que constituirá a membrana. O processo de aquecimento do tratamento tradicional de CVD ocorre através de duas etapas: redução do precursor e deposição de carbono. Uma desvantagem desta técnica, é que a mesma tem uma produtividade relativamente baixa e de custo elevado (LI, 2007; SONG et al., 2008; WANG; HONG, 2005; XIE et al., 2015). Wang e Hong (2005) utilizaram a técnica CVD para recobrir discos de alumina porosos (substrato) com filmes a base de carbono. Nesta metodologia, ainda foram bombardeados íons na camada seletiva, antes do processo de pirólise. Foi verificado que após variar o tempo de bombardeio dos íons (5-60 s), foram obtidos diferentes resultados de permeação e seletividade. Além disso, os autores identificaram diferentes mecanismos de transporte para os gases  $H_2$  e  $N_2$ . Para bombardeios de íons entre 5-15 s ocorreu a formação de uma fina camada de carbono, e como resultado foram obtidas melhores seletividades e permeabilidades e o mecanismo de separação identificado foi o de peneira molecular. Acredita-se que este resultado esteja vinculado ao tratamento térmico, onde os íons deixam a estrutura mais organizada e, com isso, tem-se um menor número de defeitos. Para tempos de bombardeio acima de 20 s, ocorreu a formação de uma camada densa, reduzindo assim, a permeabilidade/seletividade e o mecanismo de separação foi o de difusão de Knudsen.

A obtenção de membrana polimérica suportada pela técnica de recobrimento por imersão consiste na inserção do suporte na solução polimérica seguida da evaporação do solvente. Ainda, nesta técnica, pode-se aplicar vácuo ao sistema para auxiliar e facilitar a aderência da solução polimérica ao suporte (CARRETERO *et al.*, 2006; TANAKA *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2014). Diversos autores utilizaram esta técnica para a fabricação de membranas poliméricas suportadas (CARRETERO *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2006a; ZHANG *et al.*, 2007; ELYASSI; SAHIMI; TSOTSIS, 2008; SONG *et al.*, 2008; TANAKA *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2014; HAMM *et al.*, 2017b). Teixeira *et al.* (2014a) recobriram um tubo cerâmico poroso de  $Al_2O_3$ , apoiado em um tubo cerâmico não poroso, com uma solução de 10 % (m/m) de resina fenólica em N-metil-2-pirrolidona (NMP) através da técnica de revestimento por imersão com o auxílio de vácuo. Estes pesquisadores observaram a formação de uma membrana polimérica homogênea, bem aderida à superfície e sem falhas. Tanaka *et al.* (2011) realizaram dois recobrimentos de um tubo cerâmico de  $\alpha$ -alumina com solução de resorcinol, formaldeído, etanol e NaOH e obtiveram uma membrana com superfície lisa, homogênea e sem falhas ou defeitos.

Jiao *et al.*, 2017 recobriram discos de  $\alpha$ -alumina com solução polimérica contendo poli[2, 2'-(p-oxidifenileno)-5, 5'-bibenzimidazole] (OPBI) em solvente dimetilacetamida (DMAc) através da técnica de recobrimento por imersão. Porém, os autores automatizaram a retirada do suporte da solução pelo controle da sua velocidade de saída. Eles verificaram que um aumento na velocidade de retirada do suporte, após imersão, resultou em uma camada seletiva mais fina e revelou uma melhoria notável da permeância.

Outra técnica utilizada por diversos autores é o recobrimento por rotação, que consiste em depositar uma quantidade pré-determinada do precursor polimérico no substrato dentro de um mandril, submetido a vácuo, em velocidade constante de rotação por um determinado período de tempo (LARSON, 1997; GHOSH, 1996). Nesta técnica a evaporação do solvente é acelerada pelo fluxo de ar induzido a partir das elevadas velocidades de rotação. A vantagem desta técnica é que a aplicação, o recobrimento e a secagem de uma membrana suportada podem ser realizadas simultaneamente em um reduzido período de tempo (<1 min) (GHOSH, 1996). Muitos pesquisadores têm utilizado a técnica de recobrimento por rotação para a obtenção de membranas suportadas devido à eficiência de recobrimento e ao tempo de produção (CENTENO; VILAS; FUERTES, 2004; FU *et al.*, 2017b; FUERTES, 2000; GARCIA-VALLS *et al.*, 2012b; LI *et al.*, 2014; NISHIYAMA *et al.*, 2006; TSENG; KUMAR, 2012). Fu *et al.*, 2017 aplicaram este método de recobrimento em discos de  $\alpha$ -alumina com diferentes concentrações e blendas de solução poliméricas contendo poli(éter imida) e poliimida. Os

autores observaram que o aumento da concentração de poliimida resultou em membranas com tamanho de poros maiores, existindo, portanto, uma estreita relação entre as microestruturas dos precursores poliméricos e a formação das membranas de carbono. Esta correlação se deve a quantidade de volume livre, também chamados de microporos, que aumenta com o aumento da concentração do polímero precursor. O tamanho dos microporos no polímero, normalmente, é pequeno e as flutuações devido a vibrações durante o tratamento térmico podem afetar significativamente o tamanho médio dos microporos e, portanto, a permeabilidade e a seletividade. A frequência e a amplitude dessas flutuações podem ser afetadas pela rigidez das cadeias de polímero precursor (ITTA; TSENG; WEY, 2011; RAO et al., 2008).

Garcia-Valls *et al.* (2012a) utilizaram a mesma técnica para recobrir tubos cerâmicos com soluções poliméricas de poliimida em NMP, em diferentes concentrações de polímero/solvente (m/m). Os autores relataram a obtenção de membranas poliméricas livres de defeitos apenas com uma etapa de revestimento por centrifugação. Segundo os autores, este fato se deve à elevada massa molar do polímero utilizado, o que o torna adequado como precursor para a fabricação de membranas de carbono suportadas de elevada qualidade. A massa molar do polímero e a sua interação com o solvente determinam o volume hidrodinâmico das moléculas de polímero solvatadas. Quando as moléculas de polímero solvatadas têm um diâmetro pequeno ou o polímero tem uma larga distribuição de massas molares, a solução polimérica tende a entrar para o interior dos poros do suporte devido às forças capilares, interrompendo, assim, a camada de revestimento (REZAC, KOROS, 2003). Desta forma, a poliimida, por possuir massa molar elevada quando dissolvida em solventes, resulta em soluções poliméricas de elevada viscosidade, mesmo em baixas concentrações de polímero. A viscosidade da solução polimérica está diretamente relacionada com as alterações na conformação das cadeias de polímero durante a sua deposição sobre o suporte cerâmico e a penetração na estrutura porosa.

Garcia-Valls *et al.*, (2012a) relataram que em soluções poliméricas de poliimida (Matrimid) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) com baixas concentrações do polímero (3-10 % (m/m)) não foi possível obter a formação de um filme polimérico regular. Já na concentração de 13 % (m/m), os autores observaram a formação de um filme com espessura regular e lisa. Aumentando a concentração de 16 para 20 % (m/m) de polímero em solvente, foram produzidos filmes poliméricos com uma superfície irregular.

Por fim, a técnica de revestimento por pulverização consiste na pulverização da solução polimérica no suporte através de um orifício com diâmetro pequeno. As soluções poliméricas utilizadas geralmente apresentam viscosidade muito baixa, o que garante a formação de gotas

finas, e por consequência, a formação de uma membrana uniforme, tornando a técnica ideal para a formação de filmes de carbono (ACHARYA; FOLEY, 1999; AZIZ; ISMAIL, 2015). No entanto, não foram encontrados estudos com a aplicação desta técnica de recobrimento para a obtenção de membranas de carbono suportadas na última década. Dentre as aplicações que se utilizam desta técnica, cabe destacar a fabricação de células solares de polímeros, além da fabricação de membranas poliméricas suportadas para separação de gases (ACHARYA; FOLEY, 1999; ZHANG *et al.*, 2007).

### Processo de Pirólise

A pirólise consiste em um processo lento em que um precursor (polímero, carvão, resinas, dentre outros), é aquecido a temperaturas entre 673 K a 1673 K sob atmosfera geralmente controlada (vácuo ou inerte), a uma determinada taxa de aquecimento, que irá depender da natureza particular do precursor (JONES; KOROS, 1994). A temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de exposição ao patamar de temperatura, bem como a atmosfera da câmara de pirólise, a vazão do gás, a pressão e a concentração de polímero são parâmetros que afetam significativamente a estrutura da membrana obtida. Uma pequena mudança nesses parâmetros tem grande impacto nas propriedades finais da membrana de carbono (JONES; KOROS, 1995; OGAWA; NAKANO, 1999; SAUFI; ISMAIL, 2004).

Durante a pirólise, ocorre a cisão e a reorganização das cadeias do polímero, com pequenas moléculas de gás sendo liberadas e radicais livres sendo formados. Este processo remove a maior parte dos heteroátomos originalmente presentes nas macromoléculas do precursor. Esses subprodutos de diferentes volatilidades são liberados causando uma grande perda de massa (JONES; KOROS, 1994; STEEL; KOROS, 2003). Entre esses subprodutos destacam-se: amônia ( $\text{NH}_3$ ), ácido cianídrico ( $\text{HCN}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), dependendo da natureza do polímero (GEISZLER E KOROS, 1996).

Após a pirólise, tem-se uma matriz de carbono amorfa, rígida, reticulada e porosa (JONES; KOROS, 1994; STEEL; KOROS, 2003). Além disso, os radicais livres podem formar reticulados ou tornarem-se reticulados, dando origem a possíveis estruturas de grafeno e/ou grafite.

A matriz composta por carbono amorfo possui uma distribuição de dimensões microporosas de tamanhos de poros específicos. Estes poros maiores se ligam com os ultramicroporos e, assim, tem-se as propriedades de peneira molecular, permitindo elevada

eficiência na separação de gases (VU; KOROS; MILLER, 2002). Como dito anteriormente, a temperatura de pirólise apresenta influência direta sobre as propriedades das membranas de carbono em termos de estrutura da membrana, desempenho na separação (permeabilidade e seletividade) e do mecanismo de transporte para a separação de gases (KIM; PARK; LEE, 2005). Diversos autores salientam que um aumento na temperatura de pirólise reduz a permeabilidade e aumenta a seletividade da membrana de carbono, pois existe a tendência de formação de poros menores (GEISZLER; KOROS, 1996; SUDA; HARAYA, 1997; VU; KOROS, 2002; ISMAIL *et al.*, 2011b). Ao mesmo tempo, taxas de aquecimento elevadas podem conduzir à formação de pequenos orifícios, fissuras, bolhas microscópicas e distorções, que em casos extremos, podem restringir o uso da membrana (LI, 2008).

Diversos autores estudaram diferentes taxas de aquecimento na pirólise de membranas de carbono suportadas, com o objetivo de separar diferentes misturas binárias de gases (DONG *et al.*, 2010; FUERTES; MENENDEZ, 2002; ITTA; TSENG; WEY, 2010, 2011; KONG *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2013; MERRITT; RAJAGOPALAN; FOLEY, 2007; SONG *et al.*, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2003). Song *et al.*, (2008) aplicaram o processo de pirólise com taxa de aquecimento segmentada, isto é, em determinadas temperaturas foi inserido patamares de isoterma, os quais servem para a amostra se rearranjar e assim, prevenir a formação de defeitos na estrutura. Este protocolo de aquecimento foi realizado em atmosfera de argônio e com temperatura até 1173 K para produzir membranas de carbono suportadas em tubos de carbono, a partir do precursor poli (álcool furfurílico). Os autores obtiveram uma membrana compósita uniforme, com uma camada superior fina e livre de defeitos. Eles ainda ressaltam que esta membrana apresentou excelentes propriedades de separação de gases para os seguintes pares:  $H_2/N_2$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $O_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ , obtendo a seletividade de 465, 58,8, 13,2 e 160,5, respectivamente. Os autores também salientam que a seletividade aumenta à medida que aumenta a temperatura de pirólise, conforme discutido anteriormente. Teixeira *et al.* (2014b) realizaram a pirólise em uma taxa de aquecimento direta, em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento até 1173 K, para produzir membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos a partir de soluções de resina fenólica com nanopartículas de boemita. Os pesquisadores relataram que o desempenho das CMSM suportadas ficou acima da curva limite de Robeson, obtendo uma membrana com boas características de permeabilidade e seletividade. Para a separação dos gases propano ( $C_3H_8$ ) e propeno ( $C_3H_6$ ), os autores obtiveram permeabilidade do  $C_3H_6$  de 420 Barrer e seletividade de 18,1 para uma CMSM com relação  $Al_2O_3/C$  de 4,4.

No trabalho de Ma *et al.* (2013) a pirólise foi realizada em taxa de aquecimento direta e segmentada, em atmosfera de nitrogênio, com temperatura máxima na taxa de aquecimento direta de 1073 K e na segmentada de 903 K, para produzir membranas de carbono suportadas a partir do precursor poliimida, em um anel de aço inoxidável. De acordo com os autores, a membrana de carbono grafítico, obtida após pirólise a 903 K, apresentou excelentes propriedades de separação para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, obtendo permeabilidade de CO<sub>2</sub> de 5040 Barrer e elevada seletividade em relação ao CH<sub>4</sub>, igual a 38. Os mesmos autores também salientam que acima de 873 K ocorreu a formação de uma maior quantidade de ultramicroporos (<6 Å), resultando em uma membrana de carbono com desempenho de separação de gases bem acima das curvas limites de Robeson para os pares de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

## 2.7 Caracterização das Membranas de Carbono

Para a compreensão a respeito da estrutura dos suportes cerâmicos, das propriedades dos filmes poliméricos e da transformação deste material em membrana de carbono no processo de pirólise, é de suma importância a caracterização dos mesmos quanto à sua morfologia, propriedades físico-químicas, estruturais e térmicas. A seguir são apresentados alguns trabalhos relacionados à caracterização de membranas de carbono, ressaltando as técnicas mais utilizadas, suas potencialidades e limitações.

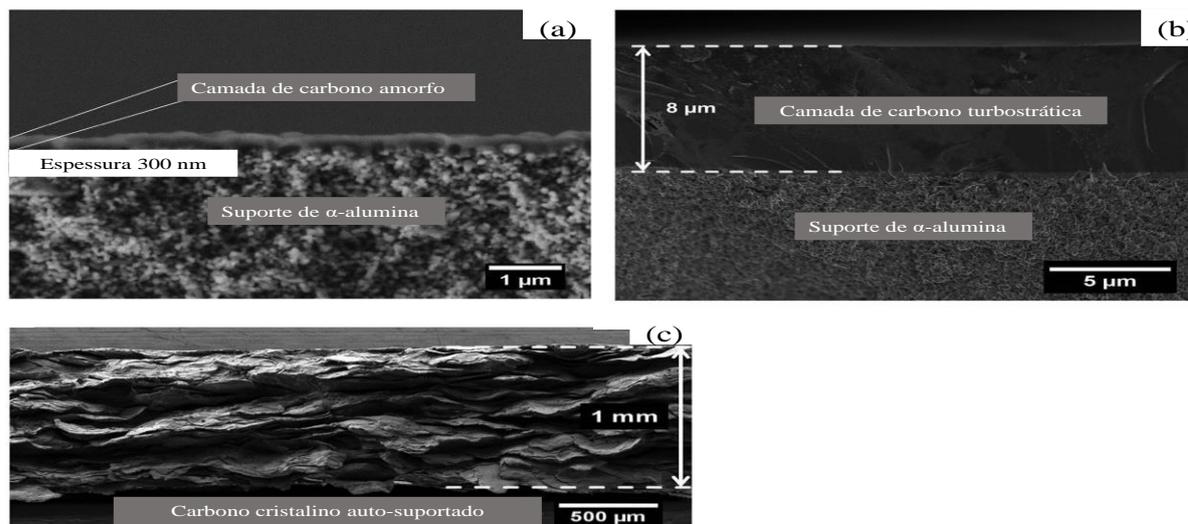
Dentre as formas de monitorar a qualidade das estruturas superficiais ou subsuperfícies de amostras, costuma-se utilizar técnicas de inspeção morfológica, destacando-se aqui a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as membranas de carbono esta técnica é comumente empregada para identificar possíveis defeitos, topografia superficial, espessura da camada seletiva e a aderência (ITTA; TSENG, 2011; JIAO *et al.*, 2017; MAHDYARFAR; MOHAMMADI; MOHAJERI, 2013; SONG *et al.*, 2017b; TEIXEIRA *et al.*, 2014; WOLLBRINK *et al.*, 2016). No entanto, para materiais como as membranas de carbono, onde cada vez mais os cientistas têm a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem em escala nanométrica, o MEV apresenta como uma limitação sua resolução, onde pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados, como por exemplo, tamanho de poros. Além disso, esta análise é realizada pontualmente, pois leva em consideração somente uma área do material muito pequena.

A análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao MEV é uma ferramenta muito importante para a caracterização de materiais, pois permite identificar qualitativamente a composição elementar da amostra, em pontos específicos da imagem

(HAMM et al., 2017a; ISMAIL et al., 2018a; JIAO et al., 2017; RODRIGUES; WHITLEY; MENDES, 2014; TANAKA et al., 2011; WEI et al., 2011).

Jiao et al., (2017) caracterizaram o filme polimérico e as membranas de carbono suportadas em um tubo cerâmico a partir do precursor polimérico Poly[2, 2'-(p-oxydiphenylene)-5, 5'-bibenzimidazole] (OPBI) através da técnica de E. O estudo também considerou diferentes temperaturas de pirólise para a formação das MC. Através da análise, os pesquisadores observaram uma superfície aparentemente lisa e sem defeito para o filme polimérico de OPBI. Além disso, para as MC, foi possível visualizar uma boa aderência entre a camada seletiva de carbono e o suporte de alumina. Também foi constatado através do mapa de EDS que o precursor polimérico penetrou no suporte cerâmico. Por fim, ainda foi estimada a espessura da MC, a qual é de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  mais fina que a do filme polímero.

O desenvolvimento de membranas de carbono amorfas, turbostrática e cristalina, para separação de hidrogênio, foi avaliado por Wollbrink et al., 2016. Os pesquisadores utilizaram MEV para avaliar as diferentes morfologias das MC produzidas. As micrografias da seção transversal das membranas de carbono (a) amorfo, (b) turbostrática e (c) carbono cristalino estão apresentadas na Figura 2.12. A partir da análise das imagens foi possível visualizar que todas as membranas diferem em espessura e forma. Este resultado é atribuído aos diferentes procedimentos de preparação. A membrana de carbono amorfo suportada em discos de alumina (Figura 2.12 a) foi gerada por deposição física de vapor, a qual resultou em uma camada de carbono livre de fissuras, com espessura de aproximadamente 300 nm. Já a MC turbostrática suportada em discos cerâmicos, também apresentou uma estrutura aparentemente livre de defeitos e camada seletiva com cerca de 8  $\mu\text{m}$ , (Figura 2.12 b). Por fim, a membrana de carbono cristalino foi obtida pressionando cristais de grafite e gerando um carbono de auto-suporte de aproximadamente 1 mm (Figura 2.12 c). Nela é possível observar visualmente o empilhamento de camadas de carbono, diferindo das outras estruturas avaliadas.



**Figura 2.12** - Micrografias da seção transversal das membranas de carbono (a) amorfo, (b) turbostrática e (c) carbono cristalino. Adaptado de Wollbrink et al., (2016).

Com base nos estudos citados, nota-se que técnicas de MEV e EDS são importantes ferramentas utilizadas para caracterizar mesmo que pontualmente as estruturas, auxiliando no melhor entendimento do material formado de maneira simples. Além disso, o preparo das amostras também é rápido e fácil, o qual, depende do objetivo da pesquisa.

Para verificar os efeitos do aquecimento em diferentes amostras, como a perda de massa das substâncias, a(s) temperatura(s) em que a amostra se decompõe e as etapas do processo de combustão e decomposição dos materiais, dentre outras; a técnica de análise térmica (TGA) é comumente utilizada (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; MOTHÉ; ARAUJO, 2004). A TGA é empregada por diversos pesquisadores para a caracterização de MC, (ABD JALIL et al., 2017; GARCIA-VALLS et al., 2012b; LEE et al., 2006a; SAZALI et al., 2018; SWAIDAN et al., 2013; WANG et al., 2014), revelando-se uma importante técnica, uma vez que, para a etapa de pirólise é necessário conhecer o perfil de degradação do precursor polimérico, como também a estabilidade da membrana.

Sazali et al., (2018) utilizaram a análise térmica a fim de investigar a estabilidade dos filmes poliméricos, para posterior formação das membranas de carbono. Os filmes poliméricos foram preparados utilizando 15 % (m/m) poliimida e, adicionando separadamente, 7 % (m/m) de celulose nanocristalina (NCC), 7 % (m/m) de celulose microcristalina (MCC) e 9 % (m/m) de polivinilpirrolidona (PVP). Os autores relataram que devido à diferença de composição dos filmes poliméricos, todos foram decompostos em temperaturas diferentes. Também foi observado que a poliimida apresenta uma resistência térmica elevada quando utilizada sozinha. As diferenças das propriedades térmicas dos polímeros mostraram significância sobre os efeitos da estabilidade térmica na membrana final. Já Abd Jalil et al., 2017 analisaram o efeito de um

método assistido por vácuo em diferentes tempos de exposição como pré-tratamento de filmes finos de carbono usando resina fenólica, antes da cura e pirólise. Para isto, os autores utilizaram a técnica TGA com o intuito de verificar a influência deste método na estabilidade do polímero. Os resultados de TGA indicaram que não há variações significativas entre as amostras de resina fenólica preparadas em tempos de vácuo diferentes. Através da análise também foi possível verificar as etapas de decomposição e obter uma estimativa do percentual final de massa do material.

Em vista dos estudos mencionados, percebe-se a fundamental importância da técnica de TGA, no que tange os estudos preliminares para a formação das membranas de carbono. No entanto, uma das limitações desta técnica é a não identificação dos compostos voláteis gerados durante a etapa de pirólise. Sendo assim, é necessário a utilização de outras técnicas consorciadas, tal como, espectrometria de massas.

A espectroscopia na região do infravermelho permite identificar grupamentos funcionais presentes em alguns materiais. A técnica está fundamentada em vibrações moleculares, acompanhadas por mudanças no momento dipolar na região do IR médio ( $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) (MAI, 2011). Especificamente, para a formação das membranas de carbono esta técnica é utilizada por uma gama de pesquisadores (CHENG et al., 2014; FU et al., 2011, 2017b; ISMAIL et al., 2018a; SWAIDAN et al., 2013; WANG et al., 2014; WEY; TSENG; CHIANG, 2013) para investigar os grupamentos presentes antes e após a etapa de pirólise. Para as estruturas de carbono, as bandas relacionadas aos grupos que contenham carbono, oxigênio e hidrogênio destacam-se na análise do espectro deste material.

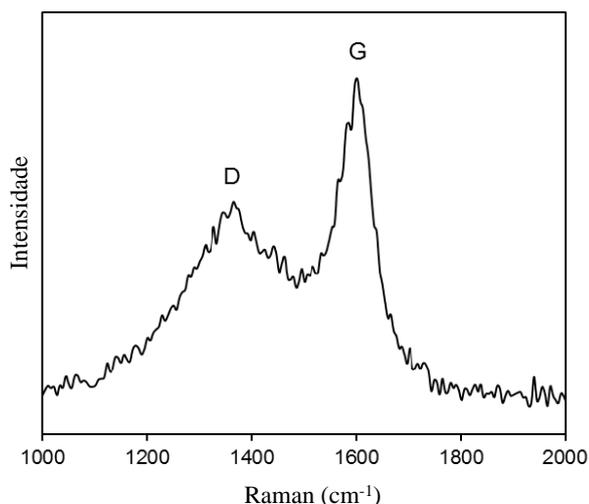
A avaliação qualitativa do grau de carbonização do precursor polimérico poliimida através da técnica de FTIR foi realizada pelos pesquisadores Fu et al., (2017b). Através da análise os autores observaram a evolução das alterações químicas dos precursores e das membranas de carbono suportadas. Estes resultados demonstram que a maioria das estruturas de polímero se reorganizaram e formaram novas matrizes, geralmente carbono amorfo, durante o processo de pirólise. Este resultado pode ser comprovado ao se correlacionar com os resultados da análise de TGA, onde obtém-se os dados de decomposição do polímero. Ismail et al., (2017) propuseram desenvolver membranas de carbono suportadas em discos cerâmicos a partir do precursor polimérico poliimida em um único passo revestimento-pirólise. Para verificar a composição química antes e depois da pirólise, foi realizada a análise de FTIR. Com base nos resultados, foram observados picos característicos de grupos funcionais do precursor polimérico, já descritos na literatura por outros pesquisadores. No entanto, após o processo de pirólise, a maioria dos picos desapareceu para todas as membranas de carbono. Isto

provavelmente ocorreu, devido à elevada temperatura de pirólise, que induziu à ruptura das ligações presentes nos filmes poliméricos, resultando em novas ligações à medida que os grupos remanescentes são rearranjados.

Levando em consideração os trabalhos citados relacionados à técnica de FTIR, percebe-se que esta técnica auxilia na identificação das ligações químicas presentes. Porém, nota-se que não foi possível caracterizar alguns compostos voláteis como CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, os quais são geralmente formados durante a etapa de pirólise.

Para identificação das características vibracionais dos materiais carbonosos, a análise de espectroscopia por Raman é frequentemente realizada (GARCIA-VALLS et al., 2012b; GOH et al., 2012; HAMM et al., 2017b; ISMAIL et al., 2018b; JIAO et al., 2016; RUNGTA, 2012; TANAKA et al., 2011). Esta técnica permite ressonâncias distintas das regiões ordenadas e desordenadas do material. As moléculas e redes cristalinas exibem constantes movimentos vibracionais e rotacionais entre as ligações dos íons ou átomos. Dependendo da massa e do tipo de ligação química da molécula as oscilações ocorrem em frequências bem determinadas. Cada um dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula corresponderá a um determinado valor de energia molecular. As bandas Raman surgem a partir de uma mudança na polarizabilidade da molécula. Com variações na frequência e na intensidade, por exemplo, a especificação Raman fornece informações importantes como qualidade cristalina, pureza de fase e composição química do material (CARVALHO, 2009; FANTINI et al., 2007). Além disso, esta técnica apresenta como vantagem a análise direta, rápida e não destrutiva.

De um modo geral, a análise de Raman pode fornecer informações úteis sobre os defeitos, banda D, a vibração no plano de átomos de carbono sp<sup>2</sup> (banda G, característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp<sup>2</sup>) e ordem de empilhamento (banda 2D ou G')(FANTINI et al., 2007; LIU et al., 2008). As camadas gráficas ordenadas mostram ressonância entre 1580 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup>, banda G. Pode ocorrer um segundo pico de ressonância, centrado em torno de 1330-1380 cm<sup>-1</sup>, e é atribuído como a banda D, conforme o espectro apresentado na Figura 2.13.



**Figura 2.13** - Espectro Raman da MC derivada da poliimida a 550 °C (adaptado de RUNGTA, 2012).

Ismail et al., 2018b utilizaram a espectroscopia Raman para auxiliar na identificação do tipo de estrutura formada na membrana de carbono suportada, a partir do polímero poliimida. Foi observada a presença de duas bandas, D em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , característica de carbono amorfo e da banda G em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de carbono grafite. Os autores concluíram que um novo rearranjo foi estabelecido durante o processo de pirólise.

Tendo em vista os estudos abordados sobre espectroscopia de Raman, percebe-se que a mesma se apresenta como uma excelente ferramenta no auxílio da identificação do tipo de estrutura carbonosa. Porém, ela é uma técnica pontual e considera uma área muito pequena de análise, não oferecendo uma representatividade.

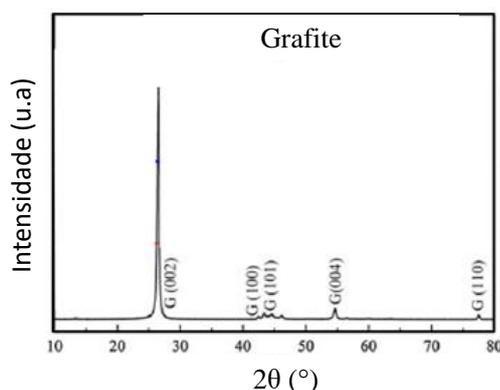
Uma das técnicas mais adequadas para poder afirmar o tipo de estrutura presente no material de carbono como um todo e que vêm sendo constantemente utilizada é a difração de raios X (DRX) (FU et al., 2011; GARCIA-VALLS et al., 2012b; LI et al., 2014; SALINAS et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012; ZHANG et al., 2015).

A difração de raios X é uma das únicas técnicas para a determinação precisa de estruturas cristalinas e amorfas, mesmo para o caso de estruturas inorgânicas complexas, na visualização direta de imperfeições de planos atômicos, na quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos de transformações de fases, crescimento de cristais e geração de defeitos. Ela pode fornecer uma medida da quantidade de ordem presente em materiais de carbono e do tamanho dos cristalitos que compõem a estrutura ordenada. O espaçamento entre camadas ( $d$ ) pode ser determinado utilizando a lei de Bragg, segundo a Equação 2.15:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.15)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  para a radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Um exemplo de padrão de DRX do grafite é apresentado na Figura 2.14. Ele mostra um pico fino e bem definido a  $3,35 \text{ \AA}$ , em  $26,7^\circ$ , resultante da reflexão do plano (002).

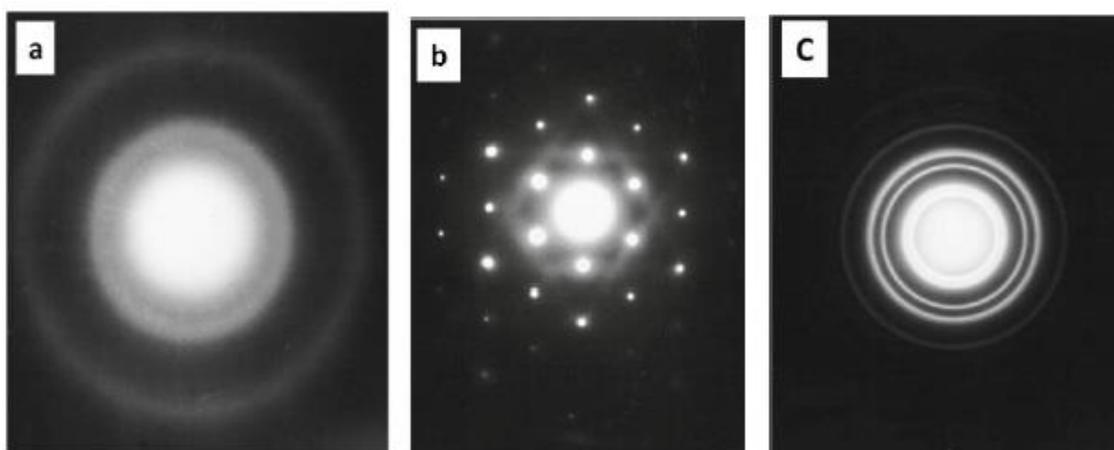


**Figura 2.14** - Difratograma para o grafite. Adaptado de RUNGTA, 2012.

Zhang et al., (2015) prepararam membranas de carbono através de um processo de pré-oxidação, utilizando como precursor polimérico a poli(éter imida) e investigaram sua estrutura através da técnica de DRX. Os autores observaram picos largos em aproximadamente  $23^\circ$ , plano (002) típico de estrutura amorfa. Além disso, também foi calculada a distância entre as camadas pela equação de Bragg, de  $0,413 \text{ nm}$ . Ainda foi verificado que à medida que a temperatura de pré-oxidação aumentou, a distância intercalar também aumentou. Este fato ocorre devido à construção e expansão sucessivas de redes reticuladas na microestrutura. Salinas et al., 2016 produziram membranas de carbono à base do precursor PIM-6FDA-OH e variaram a temperatura final de pirólise ( $500, 600$  e  $800^\circ\text{C}$ ). Os pesquisadores utilizaram a técnica de DRX para identificar as estruturas presentes e observaram que na pirólise acima de  $600^\circ\text{C}$  foram obtidas estruturas mais ordenadas, isto é, a presença de carbono grafite. Também foi identificada a presença de carbono amorfo para todas as membranas de carbono fabricadas.

Em vista do apresentado para a análise de DRX, fica evidente que a mesma é uma ferramenta de suma importância para a caracterização de membranas de carbono, sendo capaz de fornecer dados valiosos. A técnica apresenta como uma desvantagem, a medida dos padrões das amostras, que normalmente é em pó. Além disso, também é necessário uma quantidade mais elevada de amostra ( $\sim 1 \text{ g}$ ), quando comparada ao Raman e ou a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A MET também é uma técnica utilizada por diversos pesquisadores para caracterização de materiais de carbono em escala nanométrica e/ou subatômica, com capacidade de resolução na ordem de angstroms ( $\text{\AA}$ ) (FU et al., 2011; HAMM et al., 2017b; TEIXEIRA et al., 2012; WOLLBRINK et al., 2016). Esta técnica é bastante versátil, pois pode ser aplicada para estudos morfológicos, químicos e cristalográficos (MOTHÉ; ARAUJO, 2004; NAVARRO, 2013). Nela podem ser obtidos padrões de difração, os quais são característicos da estrutura da amostra. As características básicas dos padrões de difração estão apresentadas na Figura 2.15 (WILLIAMS; CARTER, 2009).



**Figura 2.15** - Padrões de difração típicos (a) material amorfo, (b) monocristalino e (c) policristalino (adaptado de WILLIAMS; CARTER, 2009).

Na Figura 2.15 (a) é apresentado um padrão característico de um material amorfo, que devido à desorganização da estrutura atômica, o feixe incidente é difratado aleatoriamente, produzindo anéis difusos. Nas Figuras 2.15 (b) e (c) são apresentados padrões mono e policristalinos, respectivamente. Na Figura 2.15 (b) é possível observar que os *spots* (pontos definidos pela convergência de feixes difratados especificamente) refletem uma estrutura cristalina perfeitamente ordenada. Quando vários monocristais contribuem para a formação padrão, a sobreposição de vários padrões monocristalinos resulta em um padrão de anéis, que é característico de materiais policristalinos (WILLIAMS; CARTER, 2009; CANEVARELO, 2007).

Em vista dos trabalhos apresentados, percebe-se que a MET é uma técnica que pode fornecer detalhes mais refinados. Porém, a mesma apresenta como uma limitação o preparo da amostra, o qual é bastante trabalhoso e exige muito cuidado. Além disso, a estrutura da amostra pode ser modificada durante a transmissão dos elétrons através da amostra e ainda, a área observada é pequena, podendo não ser representativa.

## 2.8 Método de Simulação de Dinâmica Molecular

Simulação de dinâmica molecular (*Molecular Dynamics* ou simplesmente MD) é um método de simulação em nível molecular, que como o próprio nome diz, analisa a dinâmica de sistemas em escala molecular (angstroms ( $10^{-10}$  m) a nanômetros ( $10^{-9}$  m) no espaço e femtossegundos ( $10^{-15}$  s) a nanossegundos ( $10^{-9}$  s) na escala de tempo). O método de dinâmica molecular clássico é baseado no conceito de que cada átomo no sistema é um corpo de massa “m” sujeito a interações interatômicas (intra e intermoleculares) com seus vizinhos, expresso por um potencial  $U(r)$ , formando um sistema de N corpos, onde N é o número de átomos no sistema (RAPAPORT, 2004).

Dada uma configuração inicial (posição e velocidade de cada átomo), integram-se as equações do movimento, expressa pela Equação 2.16:

$$m_i \frac{d^2 r}{dt^2} = \sum_j^N F_{ij} \text{ e } F = -\nabla U(r) \quad (2.16)$$

onde  $\frac{d^2 r}{dt^2}$  é a derivada segunda da posição em relação ao tempo,  $F_{ij}$  as forças de interação entre os átomos i e j e  $U(r)$  o potencial de interação interatômica. A partir de então, obtém-se como resultado as trajetórias atômicas do sistema  $r_i(t)$  e velocidades  $v_i(t)$ .

Com estas informações, pode-se analisar diretamente a evolução temporal do sistema e também mensurar propriedades do sistema via relações da mecânica estatística (temperatura, pressão, energia interna, tensões, fluxos de propriedades, entre outros). Este método é tradicionalmente usado para estudar propriedades termodinâmicas de sólidos e fluidos, equilíbrio de fases, determinação de propriedades mecânicas, térmicas, de transporte, mecanismos de reação e de difusão (RAPAPORT, 2004).

A descrição do sistema de forma correta passa pela seleção de um potencial interatômico adequado, que descreve de forma precisa interações intramoleculares (ligações químicas) e intermoleculares (van der Waals, eletrostáticas, etc). Estes potenciais são funções matemáticas que descrevem como a energia do sistema depende da configuração atômica, que contém parâmetros estimados usando dados experimentais e cálculos baseados em estudos anteriores. Existe uma grande variedade de dados de potenciais interatômicos disponíveis na literatura, usados para modelar diferentes sistemas que vão de sólidos cristalinos a biomoléculas. Alguns potenciais permitem, também, avaliar a formação e a quebra de ligações químicas de forma empírica, chamados de *potenciais reativos*. Dentre esta classe de potenciais reativos, destaca-

se o ReaxFF (Reactive Force Field), introduzido por Van Duin *et al.*, 2001. Este potencial vem sendo utilizado com sucesso na descrição de diversos sistemas reativos, com precisão similar a de cálculos quânticos, mas com um custo computacional bem inferior, típico de simulações de MD convencionais (BUDZIEN; THOMPSON; ZYBIN, 2009; CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008; LIU *et al.*, 2011).

Especificamente, para as membranas de carbono, os avanços na síntese de nanomateriais acarretaram novas possibilidades de criação de diferentes estruturas nanoporosas a partir de diversas matrizes poliméricas (GOH *et al.*, 2016; HAMM *et al.*, 2017a). Assim, as simulações de dinâmica molecular reativa podem ser aplicadas para investigar a transformação dos mecanismos no nível atômico, permitindo identificar etapas importantes do processo e analisar em detalhes a estrutura final do material de carbono. Esse tipo de informação é difícil (se não impossível) obter em experimentos convencionais.

## 2.9 Considerações Finais da Revisão Bibliográfica

Nesta seção foi apresentada uma revisão bibliográfica contextualizando a importância da separação/purificação de gases através do desenvolvimento de novas tecnologias, que sejam capazes de agir de forma eficiente e com menor gasto energético. Assim, foi realizado um aprofundamento na fundamentação teórica acerca de membranas inorgânicas, dando enfoque à classe das membranas de carbono, objeto de estudo no desenvolvimento deste trabalho.

Durante a pesquisa, constatou-se a importância em concentrar esforços na investigação de nanomateriais para a formação de membranas de carbono, que possam vir a ser utilizadas em escala industrial na separação/purificação de gases. Além disso, observou-se que a comunidade científica ainda busca elucidar, através de análises e predições, as estruturas dos nanomateriais formados baseado em suas propriedades físicas e químicas e como essas estruturas influenciam nos mecanismos de transporte envolvidos no processo de separação.

Ademais, percebeu-se que já existe uma gama de trabalhos mostrando a viabilidade das membranas de carbono, no que se refere à separação de misturas de gases com diâmetros cinéticos muito próximos. Porém, majoritariamente, estes estudos utilizaram membranas com áreas de permeação muito reduzidas. Também, não apresentam estudos estatísticos do desempenho dessas membranas, talvez devido à baixa reprodutibilidade desta classe de membranas, indicando a falta de domínio e entendimento do processo de formação destas estruturas. Assim, percebe-se que ainda há dificuldades que devem ser superadas em relação ao

escalonamento e à reprodutibilidade na produção de membranas que possam vir a ser utilizadas em escala industrial.

Também se verificou que há diversos relatos de diferentes mecanismos de transporte de gás para as membranas de carbono, estando estes relacionados, principalmente, ao tamanho de poros da membrana e a fatores termodinâmicos. De um modo geral, estes mecanismos de permeação já estão bem-conceituados, mas o entendimento do processo de permeação nas diferentes estruturas, ainda é incipiente, visto que a literatura ainda é deficiente em relação a influência dos fatores termodinâmicos, para diferentes configurações de membranas de carbono.

Neste contexto este trabalho, que trata do desenvolvimento de membranas de carbono suportadas, pretende contribuir no entendimento do processo de formação das membranas pela técnica de recobrimento por imersão e como as características das membranas influenciam no processo de separação de gases, identificando possíveis mecanismos.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Este capítulo contém a descrição dos diferentes materiais e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Ainda, estão apresentadas as metodologias experimentais de preparação dos filmes poliméricos e das membranas de carbono, bem como as técnicas de caracterização do suporte cerâmico, do polímero precursor, dos filmes poliméricos e das membranas de carbono. Também estão descritas as metodologias utilizadas nos experimentos de permeação e de sorção de gases. Por fim, a metodologia utilizada para as simulações de dinâmica molecular é apresentada.

Para melhor entendimento da sequência e da divisão do trabalho é apresentado um fluxograma, conforme Figura 3.1.

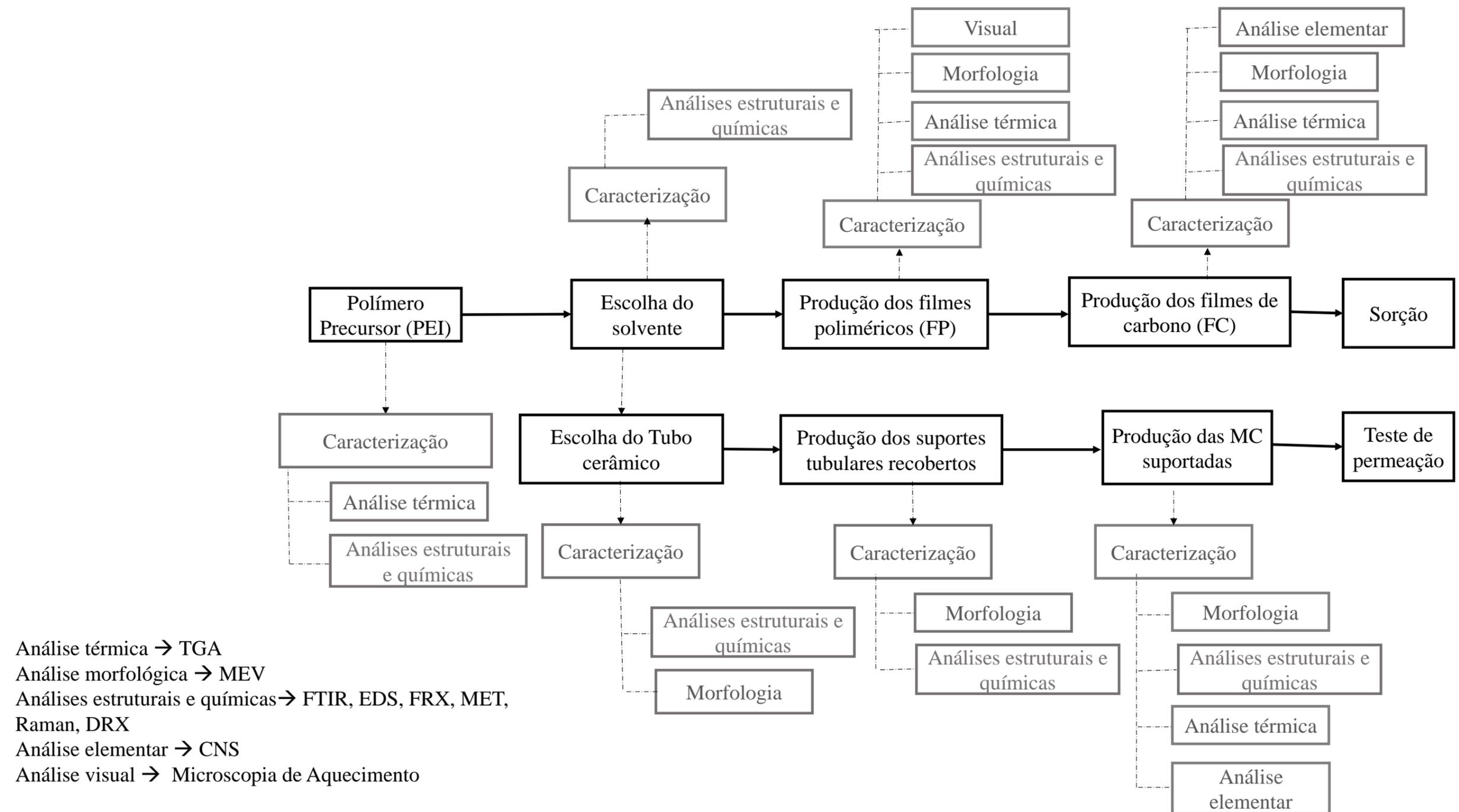
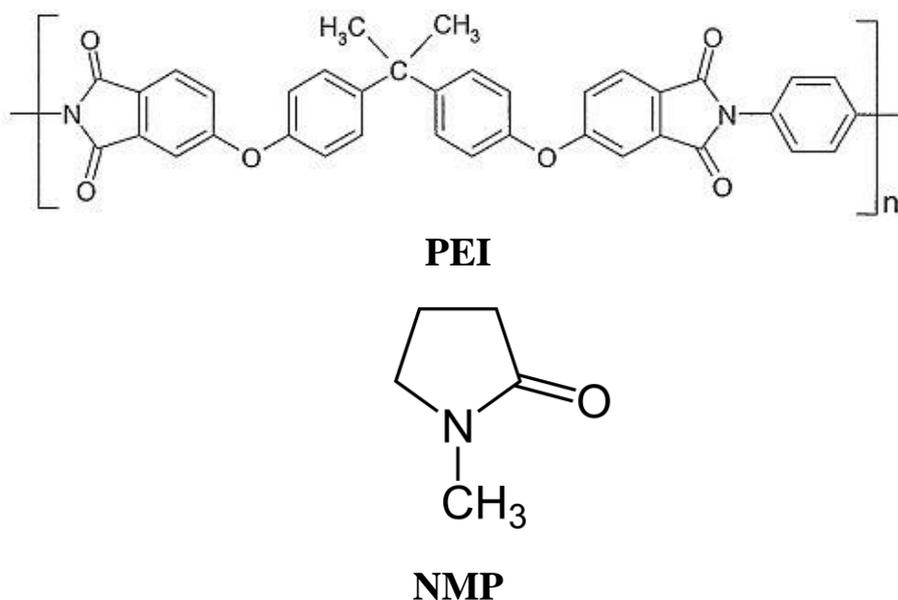


Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas realizadas.

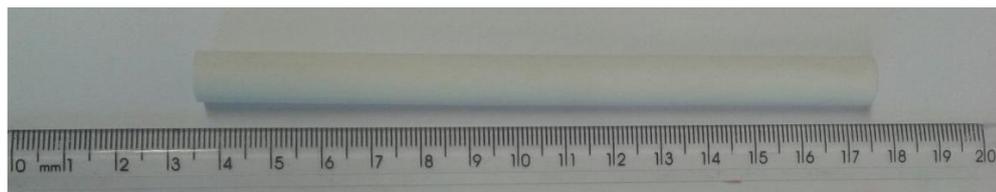
### 3.1 Materiais

No preparo dos filmes poliméricos foi utilizado como polímero precursor a poli (éter imida) – PEI (Ultem® 1000) cedido pela empresa SABIC (Arábia Saudita). Como solvente foi utilizado o N-metil-2-pirrolidona – NMP (99,92 % de pureza – Neon) – substância que apresenta alta afinidade com a água e elevada temperatura de ebulição (202 °C a 760 mmHg). A Figura 3.2 apresenta a estrutura química da PEI e do solvente NMP.

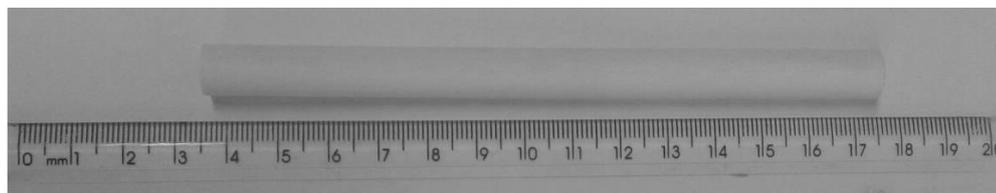


**Figura 3.2** - Fórmulas estruturais das unidades monoméricas do polímero (PEI) e do solvente (NMP) empregados no preparo das soluções poliméricas.

Como suportes foram utilizados tubos cerâmicos com 60 % (m/m) e 99 % (m/m) de alumina, denominados TCB60 e TCB99 (Tecnicer Cerâmica – Brasil), respectivamente. Os tubos cerâmicos apresentam 13,6 cm de comprimento, 1 cm de diâmetro externo ( $d_e$ ) e 0,7 cm de diâmetro interno ( $d_i$ ) em média. Na Figura 3.3, estão apresentadas as fotografias dos tubos cerâmicos (a) TCB99 e (b) TCB60, respectivamente.



(a)



(b)

**Figura 3.3** - Fotografia dos tubos cerâmicos TCB99 (a) e TCB60 (b), utilizados como suporte.

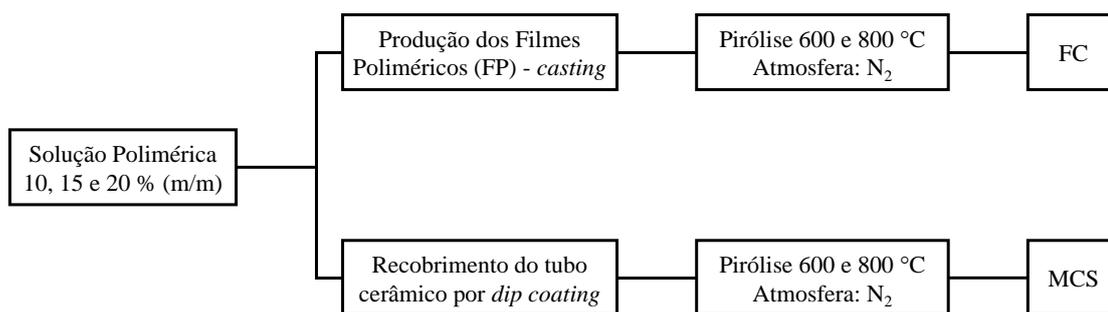
A etapa de pirólise foi realizada em atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) (White Martins, 99,7 %), um gás inerte, e para os testes de permeação e sorção de gases foram empregados nitrogênio ( $N_2$ ), hélio (He), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e propeno ( $C_3H_6$ ) (Linde, 99,7 %).

### 3.2 Preparo da Solução Polimérica

Para o preparo da solução polimérica foram utilizadas diferentes concentrações do precursor polimérico PEI, 10, 15 e 20 % (m/m), o qual foi solubilizado em solvente NMP. A solução polimérica foi mantida sob agitação e aquecimento (30 rpm e 60 °C) por 12 h, utilizando um agitador magnético (Fisatom – Brasil). Após a completa solubilização, as soluções obtidas foram empregadas para a preparação dos filmes poliméricos (FP) e para o recobrimento dos tubos cerâmicos.

### 3.3 Preparo dos Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono

O fluxograma apresentado na Figura 3.4 mostra as etapas envolvidas no processo de preparo dos filmes poliméricos (FP), filmes de carbono (FC) e as membranas de carbono suportadas (MCS). As diferentes configurações das membranas, planas e tubulares, foram produzidas a partir da mesma solução polimérica. As membranas planas obtidas por espalhamento (*casting*) foram utilizadas para a caracterização da camada seletiva.



**Figura 3.4** - Fluxograma simplificado das etapas envolvidas nos processos de fabricação dos filmes poliméricos e de carbono e para as membranas de carbono suportadas.

### 3.3.1 Preparo dos Filmes Poliméricos e o Recobrimento dos Tubos Cerâmicos

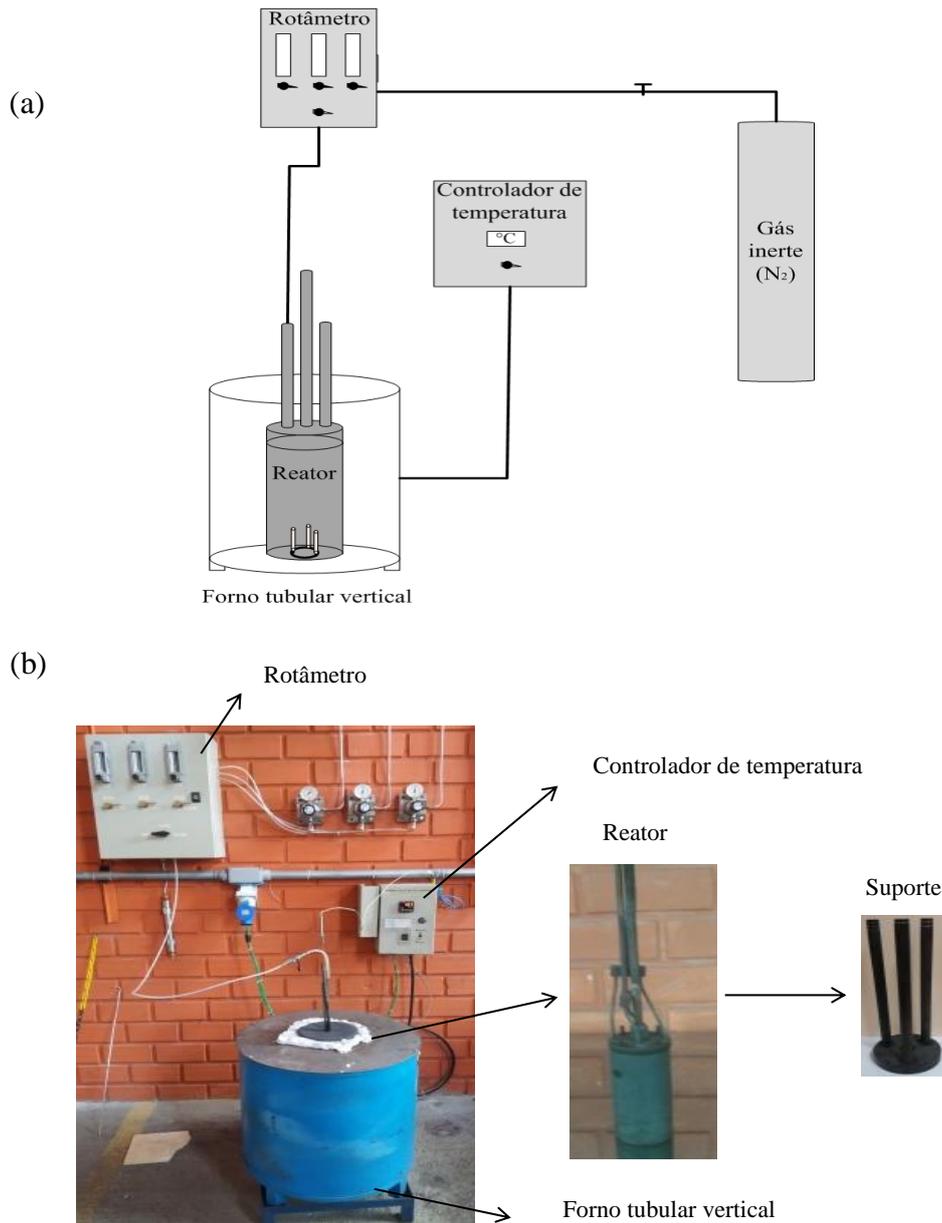
Os filmes poliméricos foram produzidos através do espalhamento de um volume conhecido (5 mL) da solução polimérica em placas de Petry. Posteriormente, os mesmos foram submetidos ao aquecimento em uma estufa a 60 °C durante 2 h. Este procedimento foi adotado para evitar a rápida liberação de solvente e, desta forma, prevenir a formação de bolhas e defeitos. Por fim, o processo de secagem prosseguiu à temperatura de 90 °C durante 12 h.

Os FP suportados foram obtidos através da técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*), utilizando como suporte tubos cerâmicos de alumina (TCB60 e TCB99), recobertos em diferentes concentrações de polímero precursor (10, 15 e 20 % (m/m)). Os detalhes do recobrimento dos tubos não serão apresentados, pois a técnica utilizada está em processo de obtenção de patente. O comprovante de solicitação de patente está apresentado no Anexo 1.

### 3.3.2 Preparo das Membranas de Carbono

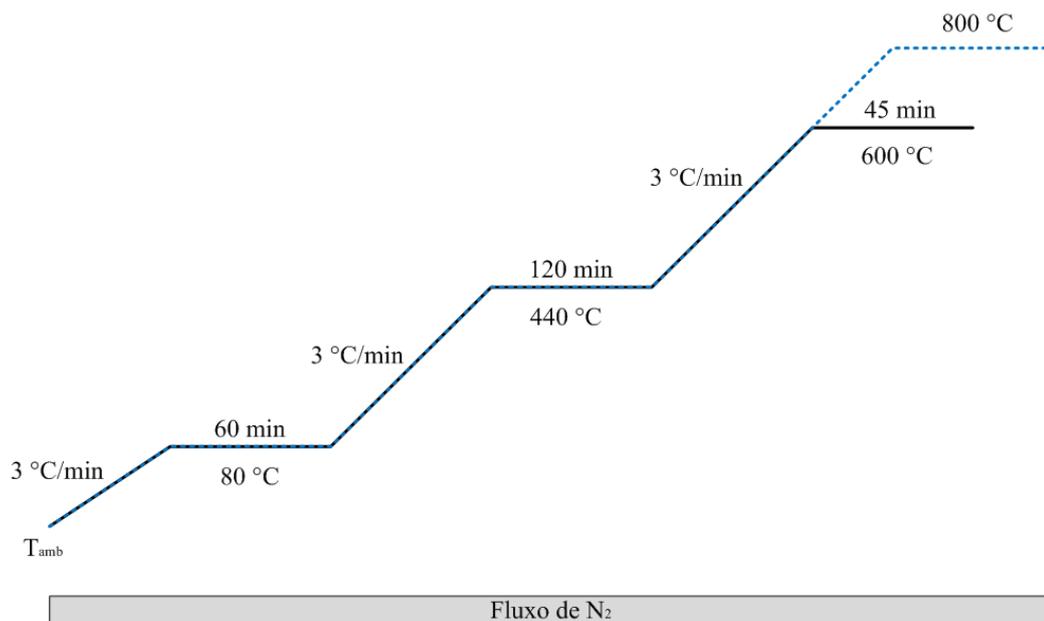
Os filmes de carbono e as membranas de carbono suportadas foram obtidas através do processo de pirólise dos filmes poliméricos e dos suportes recobertos previamente preparados.

Os suportes recobertos com polímero suportados foram fixados em uma base de apoio e inseridos em um reator tubular de 14,5 cm de comprimento, 0,2 cm de espessura e 5 cm de diâmetro, ambos de aço inoxidável 310. O reator foi introduzido em um forno tubular vertical da marca Sanchis-ESP (48 cm de comprimento e 55 cm de diâmetro externo) acoplado a um controlador de temperatura (Novus - Brasil). Na Figura 3.5 é apresentado um desenho esquemático (a) e a fotografia do sistema empregado na pirólise (b), com detalhe do reator e do suporte.



**Figura 3.5** - Representação esquemática (a) e fotografia (b) do sistema empregado na etapa de pirólise.

O reator é composto por três extremidades: uma para alimentação de nitrogênio, com vazão de 2 L/min ajustada por um rotâmetro (Omel/P - Brasil), a segunda para exaustão dos gases da pirólise e a terceira para inserção do termopar. O tempo de purga, antes do início da pirólise, foi de 15 min e a taxa de aquecimento de 3 °C/min (MA *et al.*, 2013). As temperaturas finais de pirólise ( $T_{\max}$ ) foram de 600 e 800 °C para todas as concentrações testadas. Os protocolos de aquecimento utilizados estão apresentados na Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Protocolo de aquecimento para a etapa de pirólise sob atmosfera de  $N_2$  para a produção de membranas de carbono suportadas e em filme.

Para o preparo dos filmes de carbono seguiu-se a mesma metodologia anterior. Neste caso, o filme polimérico foi enrolado e colocado no interior de um cadinho de alumina e inserido dentro do reator.

Após a pirólise, as membranas de carbono suportadas e os filmes de carbono foram retirados do forno tubular vertical quando a temperatura se encontrava abaixo de  $80\text{ °C}$ . As MC e os FC foram armazenados em dessecador até a sua utilização.

Com a finalidade de avaliar possíveis modificações na morfologia dos tubos cerâmicos, estes foram submetidos à pirólise nas mesmas condições utilizadas para as membranas de carbono suportadas.

A unidade de pirólise utilizada nos experimentos está localizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid) do Departamento de Metalurgia da UFRGS.

### 3.4 Caracterizações dos Tubos Cerâmicos, Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono

Na Tabela 3.1 são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para caracterizar as matérias-primas e as diferentes amostras preparadas. Estas técnicas foram utilizadas para relacionar a estrutura química e física dos materiais preparados com as propriedades de transporte dos gases, além da comparação dos resultados obtidos com os disponíveis na literatura.

**Tabela 3.1** - Técnicas de caracterização utilizadas para as diferentes amostras: suporte cerâmico, PEI, NMP, filme polimérico, membrana de carbono.

Técnicas de caracterização	Amostras													
	Suporte Cerâmico				PEI	NMP	Filmes Poliméricos (10, 15 e 20 % m/m)		Membranas de Carbono					
	TCB99		TCB60	Comercial					Filme 10 % (m/m)			Suportada (10, 15 e 20 % m/m)		
	Comercial	Temperatura de Pirólise			Comercial	Temperatura de Pirólise								
600 °C		800 °C	Sem suporte	Suportado		600 °C	700 °C	800 °C	600 °C	800 °C				
MEV	x	x	x	x			x	x	x		x	x	x	
EDS								x				x	x	
FRX	x			x										
TGA					x		x		x	x	x			
Microscópio de aquecimento							x							
FTIR					x	x	x		x	x	x			
CNS									x	x	x			
MET									x					
DRX	x			x	x				x	x	x			

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X; FRX – Fluorescência de Raios-X; TGA – Análise Termogravimétrica; FTIR - Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier; CNS – Análise Elementar CNS; MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão; DRX – Difração de Raios-X

### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A investigação da morfologia dos tubos cerâmicos (TCB60 e TCB99) antes e após a pirólise a 600 ou a 800 °C, das membranas de carbono suportadas (600 e 800 °C) e dos filmes poliméricos e de carbono foram realizadas utilizando dois microscópios eletrônicos de varredura o Leo Evo 50 HV com resolução de 3,0 nm e 10 keV e o Auriga Field Emission Scanning Electron Microscope (Carl Zeiss) com resolução 1 nm e 15 keV. O preparo dos tubos cerâmicos e das membranas de carbono suportadas consistiu em inicialmente segmentá-los em pedaços menores. Os fragmentos foram colocados sobre *stubs* com auxílio de uma fita de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro, sendo expostas sua seção transversal, superfície externa e interna. As amostras em filme foram suportadas sobre o *stubs* sendo analisada somente a superfície.

Aliado à microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o analisador de Raios-X por dispersão de energia (EDS) modelo x-act (Oxford) com resolução de 126 eV e energia de 15 keV, para verificar se houve penetração do polímero no suporte cerâmico e para comprovar a presença e composição da camada seletiva. As amostras utilizadas para esta caracterização foram os suportes recobertos com polímero e as membranas de carbono suportadas pirolisadas nas temperaturas de 600 e 800 °C. A concentração de polímero da camada seletiva foi de 10, 15 e 20 % (m/m).

Estas análises foram realizadas no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO), Centro Microscopia e Microanálise (CME) e na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS.

### 3.4.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para quantificar os elementos químicos presentes nos suportes cerâmicos, TCB60 e TCB99, utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX). O equipamento utilizado foi o Tornado M4, Bruker (Alemanha) com detector de silício do tipo Si-drift-Detector (Li) com resolução <145 eV a 100000 cps (Mn K $\alpha$ ) refrigerado por efeito Peltier (253 K). A análise semiquantitativa foi realizada usando o parâmetro fundamental (FP) (standardless). A medição foi feita sob vácuo (20 mbar). As análises foram realizadas em 4 zonas diferentes da superfície externa do tubo cerâmico de 13,6 cm de comprimento.

### 3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

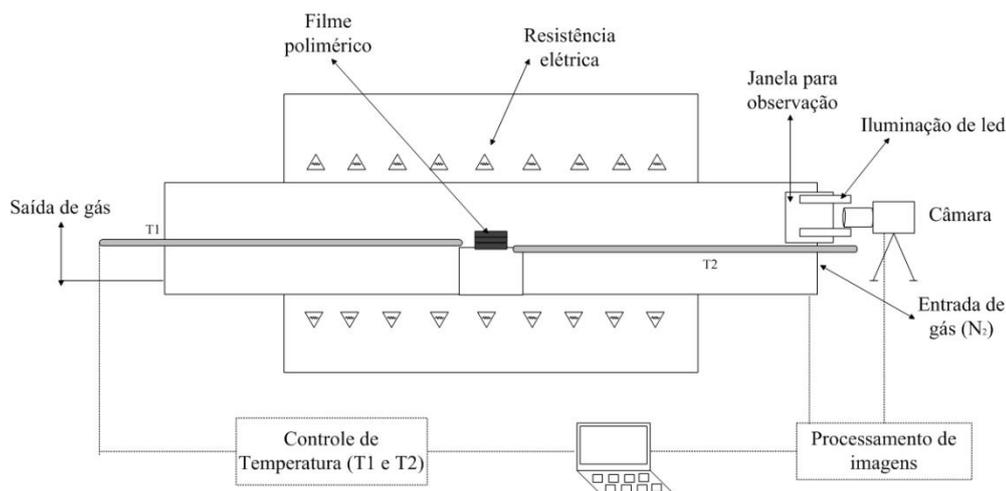
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a degradação térmica do polímero em pó (PEI-pó) e do filme polimérico, sendo possível obter a temperatura de início de degradação ( $T_i$ ), a temperatura máxima de degradação ( $T_p$ ) e a porcentagem de perda de massa. A análise foi realizada em um analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 da marca TA Instruments (New Castle, DE). Para a realização da análise, uma amostra de 5,4594 mg do polímero PEI foi submetida a aquecimento (25 até 800 °C), a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>. Da mesma forma, foi realizado o mesmo procedimento para uma amostra de 0,7860 mg do filme de PEI – 15 % (m/m) mantendo-se as mesmas condições.

Além disso, a análise de TGA também foi utilizada para avaliar a estabilidade da camada de carbono à oxidação térmica em uma amostra de filme de carbono a 600, 700 e 800 °C, na concentração de 15 % (m/m). Para este fim, substituiu-se o gás inerte (N<sub>2</sub>) pelo oxigênio e manteve-se a mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento das amostras anteriores.

Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS.

### 3.4.4 Microscopia de Aquecimento

Para a realização da análise de microscopia de aquecimento, foi utilizada uma unidade experimental, conforme fluxograma apresentado na Figura 3.7, foi utilizada para auxiliar na avaliação visual da decomposição do polimérico durante a pirólise de uma amostra de filme polimérico de 10 % (m/m). O teste foi realizado a partir do aquecimento de uma amostra de 12 x 14 mm e 0,4178 g desde a temperatura ambiente até 800 °C, em uma mufla. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e vazão volumétrica de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>. Este experimento consistiu na filmagem da amostra durante o aquecimento utilizando uma câmera digital da marca Samsung Galaxy J5 de 13 MP. As imagens foram adquiridas aplicando-se aumento digital de 4x para melhor visualização dos fenômenos que ocorrem durante o aquecimento das amostras. A temperatura foi monitorada por dois termopares próximos à amostra.



**Figura 3.7** - Fluxograma da unidade experimental para avaliação visual da etapa de pirólise do filme polimérico.

A análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid) do Departamento de Metalurgia da UFRGS.

### 3.4.5 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho das amostras do solvente NMP, polímero em pó, do filme polimérico (PEI-10% (m/m)) e do filme de carbono pirolisado em diferentes temperaturas (600, 700 e 800 °C) foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis modificações na estrutura química do polímero antes e após a etapa de pirólise. As amostras do PEI-pó e do filme polimérico foram analisadas pelo modo de reflexão total atenuada (ATR) e as amostras do solvente NMP e MC pelo modo de transmissão, sendo necessário o preparo prévio de pastilhas de KBr.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Bruker Alpha (Brasil), no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras por espectro e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS.

### 3.4.6 Análise Elementar CNS

A análise elementar foi utilizada para verificar a composição química final dos filmes de carbono a partir da PEI – 10 % (m/m) nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C. As quantidades relativas de C, N e S das amostras que continham, aproximadamente 0,8 g, foram medidas via condutividade térmica em um analisador elementar CNS (LECO - Brasil), modelo Vario EL

Cube. A análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia (Lasid) do Departamento de Metalurgia da UFRGS.

### 3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para auxiliar na investigação da microestrutura de carbono presente na MC. As imagens de MET foram obtidas utilizando o microscópio de transmissão da marca Jeol, modelo JEM-2010 com difração de elétrons, operado a 200 kV, com resolução 0,45 nm.

A amostra utilizada nesta análise foi um filme de carbono a partir da PEI-10 % (m/m), pirolisado a 600 °C. Para o preparo da amostra, o filme de carbono foi triturado, disperso em acetona e submetido a ultrassom por 10 min. Uma gota da suspensão foi colocada sobre o *grid* de cobre e deixada evaporar. Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

Devido a problemas técnicos no equipamento, somente foi possível realizar a análise do filme de carbono a partir da PEI-10 % (m/m), pirolisado a 600 °C.

### 3.4.8 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para investigar as características estruturais do polímero PEI e do filme de carbono a partir da PEI – 10 % (m/m) pirolisado nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C. Os espectros foram obtidos através de um equipamento do tipo micro-Raman, acoplado a um microscópio (Olympus). A excitação foi realizada através de um laser HeNe (632,8 nm) com cerca de 10 mW de potência, focalizado com objetiva de 50x em um ponto com 2-3 µm de diâmetro, por 20 segundos. O sinal Raman foi detectado através da mesma objetiva, por reflexão, e um filtro do tipo Super Notch Plus utilizado para eliminar a radiação elástica espalhada. Para a detecção foi utilizado um monocromador (iHR320 - Jobin-Yvon) com detector do tipo CCD (Charge Coupled Device) refrigerado com nitrogênio líquido. Esta análise foi realizada no Instituto de Física da UFRGS.

### 3.4.9 Difração de Raios - X (DRX)

A análise de Difração de Raios - X foi realizada para a determinação da composição química dos tubos cerâmicos (TCB60 e TCB99). O equipamento utilizado foi o difratômetro

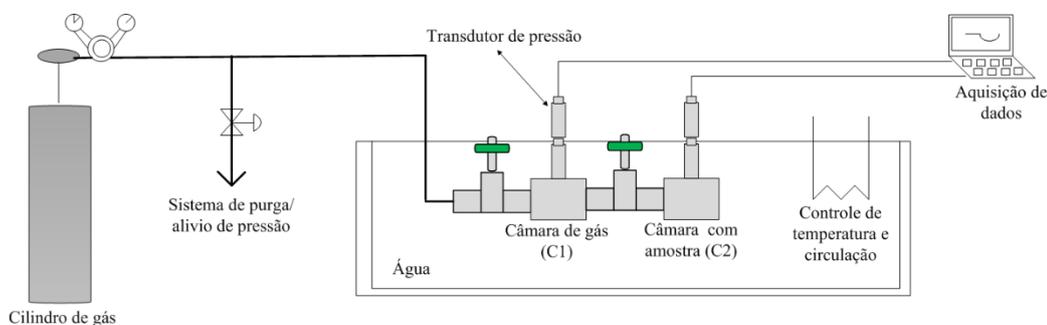
D8 (Bruker - ADVANCE ECO), equipado com um detector com dispersão em energia e uma fonte de radiação monocromática com tubo de cobre, passo de  $0,02^\circ$  numa região  $2\theta$  de  $20^\circ$  até  $80^\circ$ .

Além disso, também foram realizadas análises de DRX para as amostras do polímero em pó e do filme de carbono a partir da PEI-10 % (m/m), produzidas nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C, com o objetivo de auxiliar na caracterização das estruturas químicas existentes antes e após a pirólise. O equipamento utilizado foi o difratômetro Siemens, modelo D-500 com fonte de Cu K $\alpha$  (17,5 mA, 40 kV) passo de varredura de  $0,05^\circ$  numa região de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $90^\circ$ . Para o cálculo dos espaçamentos (d), foi utilizada a lei de Bragg, Equação 2.12.

Estas análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

### 3.5 Sorção em Filmes de Carbono

Neste estudo, o método de decaimento da pressão foi usado para mensurar a capacidade de sorção das amostras de filmes de carbono preparados a partir da PEI-15 % (m/m) e pirolisados nas temperaturas de 600 e 800 °C. O sistema de sorção utilizado neste trabalho está representado na Figura 3.8.



**Figura 3.8** - Representação esquemática do sistema de sorção pelo método de decaimento da pressão.

O equipamento foi desenvolvido por Ambrosi (2012), o qual consiste em duas câmaras, uma para armazenamento de gás (C1) e a outra para amostra (C2). Na saída de cada câmara estão acoplados transdutores de pressão, Huba Control (-1 - 30 bar), os quais são interligados a um sistema de coleta de dados utilizando o software Novus FieldChart 1.80.

Primeiramente, uma determinada quantidade da amostra foi inserida na câmara (C2) e o sistema foi evacuado por aproximadamente 24 horas. A câmara de gás (C1) foi pressurizada com quantidades pré-estabelecidas do gás de interesse até o sistema entrar em equilíbrio. Todo o sistema foi mantido dentro de um banho termostático com recirculação, e a temperatura foi

mantida constante em  $\pm 19,5$  °C. Ao atingir o equilíbrio, a válvula de pressão entre a alimentação e a câmara da amostra foi aberta por um curto espaço de tempo (aproximadamente 3 s), admitindo uma determinada quantidade de gás. A pressão em ambas as câmaras foi monitorada com transdutores de pressão individuais.

A concentração de gás absorvido no filme de carbono, nas unidades  $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{cm}^3$  (filme de carbono), foi calculada conforme metodologia descrita por Ambrosi (2012), e expressa através da Equação 3.3.

$$C = \frac{22.414}{RTV_{FC}} \left[ V_1 \left( \frac{P_{V10}}{Z_{V10}} - \frac{P_{V1}}{Z_{V1}} \right) - (V_2 - V_{FC}) \frac{P_{V2}}{Z_{V2}} \right] \quad (3.3)$$

sendo  $V_{FC}$  ( $\text{cm}^3$ ) é o volume do filme de carbono,  $V_1$  ( $\text{cm}^3$ ) é o volume da câmara de gás,  $P_{V1}$  (bar) a pressão inicial na câmara C1,  $Z_{V1}$  é o fator de compressibilidade inicial na câmara C1. Da mesma forma,  $P_{V1}$  (bar) e  $Z_{V1}$  são a pressão e o fator de compressão na câmara C1 e  $V_2$  ( $\text{cm}^3$ ),  $P_{V2}$  (bar),  $Z_{V2}$  são o volume, a pressão e o fator de compressibilidade, respectivamente, da câmara da amostra C2.

Neste experimento foi avaliada a sorção para os gases puros  $\text{CO}_2$ , He,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A pressão utilizada variou entre 0-10 bar. Para o ajuste dos dados experimentais foi utilizado o modelo de Langmuir utilizando o *Software* Orign 6.0.

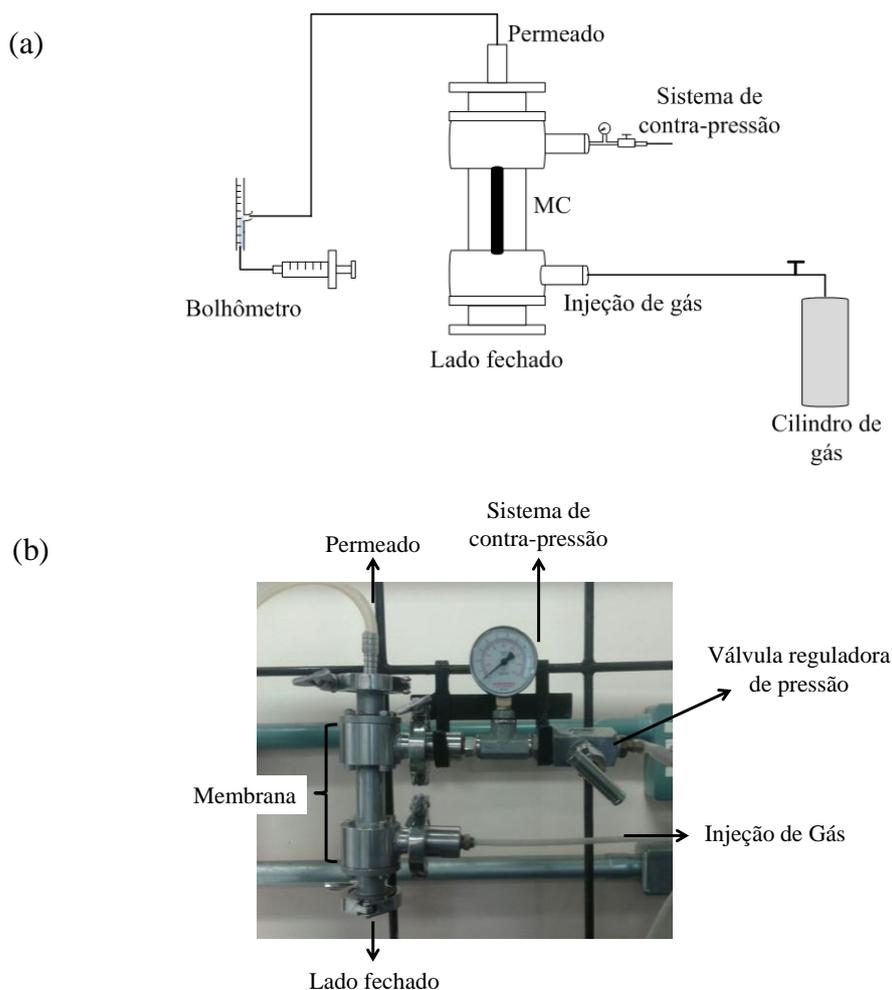
### 3.6 Permeação de gases

#### 3.6.1 Sistema de Permeação

Para a avaliação da permeabilidade de gases através das membranas de carbono, foi montada uma unidade de permeação, apresentada na Figura 3.9. O módulo tubular para o armazenamento da membrana foi construído em aço inoxidável 310 e apresenta quatro extremidades abertas, permitindo diferentes configurações de escoamento. Para este estudo, uma das extremidades do módulo foi fechada com uma tampa de aço, vedada completamente com anéis de borracha. A membrana tubular foi inserida pela extremidade superior e o gás pressurizado da direção externa para a interna do tubo, semelhante a uma configuração de um trocador de calor casco-tubo, com o gás sendo recolhido pela parte interna. Nas outras duas extremidades do módulo foram conectadas as linhas de entrada e de saída do gás retido. Na linha de saída do gás retido, foi instalado um sistema de contra-pressão composto por uma

válvula agulha em aço inoxidável (Valsul-1/2 NPT - 200 bar - Brasil) e um manômetro (NuovaFima - 20 bar - Brasil). Esse sistema de contra-pressão permite manter a pressão dentro do módulo no valor desejado ao fechar a válvula. Ainda, essa linha permite fazer a purga e o controle/alívio da pressão de entrada de gás, além de estar conectado a uma bomba de ultra vácuo (EDWARDS – E2M5 - Inglaterra) que foi utilizada para remover previamente os gases da unidade e da membrana. Em todas as extremidades do módulo foram utilizados *orings* de borracha e teflon, e entre as conexões a vedação foi realizada com teflon e silicone impedindo quaisquer vazamentos que poderiam ocorrer.

A pressão de alimentação do módulo de permeação de gases foi controlada através da válvula reguladora de pressão que permite um ajuste fino na faixa de pressão de 0 a 10 bar. Os gases puros (He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) foram alimentados sem uma ordem específica. A limpeza do sistema foi realizada através da purga com o gás de alimentação (para garantir a presença apenas do gás de interesse), após o sistema ser submetido a vácuo. Em seguida, o gás de interesse foi pressurizado de forma a se ter uma diferença de pressão através da membrana e, então, as medidas de permeância foram avaliadas por medidas de vazão volumétrica através de um bolhômetro com escala até 6 ml.



**Figura 3.9** - Representação esquemática (a) e fotografia (b) do sistema de permeação de gases.

### 3.6.2 Testes de Permeação

Foram realizados testes de permeação de gases puros ( $\text{He}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) em membranas de carbono suportadas nas temperaturas de 600 e 800 °C, em diferentes concentrações de polímero (10, 15 e 20 % m/m). A faixa de pressão de alimentação das membranas foi de 0-10 bar e o tempo de permeação foi variável, levando em consideração o equilíbrio atingido para cada gás. A pressão do permeado para ambos os gases foi verificada pelo método diferencial. Os testes de permeação foram realizados em duplicatas nas diferentes configurações de MC. Além disso, em cada membrana cada gás foi passado pelo menos duas vezes.

Para calcular o coeficiente de permeação, foi utilizada a Equação 2.7. A área de permeação ( $A$ , em  $\text{cm}^2$ ) foi determinada a partir do comprimento útil ( $L$ , em cm) da membrana e do perímetro externo ( $\pi \cdot \text{Dext}$ , em cm). Já a seletividade ideal ( $\alpha$ ) entre dois gases puros ( $A$  e

B) foi calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade destes gases puros, conforme Equação 2.4.

### 3.7 Simulações de Dinâmica Molecular

De forma a buscar um maior entendimento sobre o fenômeno de transformação do precursor polimérico poli (éter imida) em membranas de carbono, foram utilizadas simulações de dinâmica molecular reativa, de forma a representar o processo de pirólise de PEI em altas temperaturas. O potencial interatômico utilizado foi o ReaxFF, com a parametrização apresentado nos trabalhos de BUDZIEN; THOMPSON; ZYBIN, 2009 e de LIU *et al.*, 2011, desenvolvido para o estudo da degradação de compostos orgânicos nitrogenados. Esta escolha foi feita devido à natureza do polímero estudado, que contém N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em sua composição. O passo de integração utilizado foi de 0,2 fs, apropriado para este tipo de sistema e faixa de temperaturas estudadas. As simulações foram conduzidas sob volume constante e sob temperatura constante ou variável, sendo esta mantida pelo termostato de Berendsen (BERENDSEN *et al.*, 1984). Todas as simulações foram conduzidas no software LAMMPS, um pacote de código aberto com ferramentas do estado da arte para condução e análise de simulações de dinâmica molecular clássica.

O software Jmol foi utilizado para construir a molécula de um monômero de PEI, a partir da qual foi replicado 8 vezes para criar uma cadeia polimérica. Logo após, utilizando-se desta estrutura obtida, para uma única cadeia, foi criada uma amostra para representar o polímero PEI em fase sólida, colocando-se em uma caixa de simulação, 9 cadeias de PEI com 8 unidades repetitivas cada, o que totalizou 4986 átomos no sistema. Ainda, foi utilizado átomos de hidrogênio para terminar as cadeias e evitar a presença de sítios reativos.

O processo de pirólise do polímero foi conduzido da seguinte forma: o polímero foi mantido sob temperatura ambiente por um intervalo de tempo, sendo aplicada pressão de 10 bar, de forma a compactar o polímero na caixa de simulação retangular, sendo a pressão removida após esta etapa. Na sequência, o mesmo é submetido a sucessivas taxas de aquecimento e estabilização, sob diferentes temperaturas. Como parâmetros de controle, tem-se as temperaturas empregadas e a duração de cada etapa do processo. Nestes testes iniciais, a temperatura foi aumentada em taxas de 200 a 300 ps (picossegundos) de duração, com períodos de estabilização de 200 ps a 1 ns (nanosegundo). A temperatura foi aumentada em intervalos de variação de 200 a 500 K por etapa até se atingir a temperatura de 2500 K. Após manter o sistema nesta temperatura máxima, este foi lentamente resfriado até a temperatura ambiente.

Tais temperaturas elevadas devem ser utilizadas em simulações de dinâmica molecular reativa de forma a acelerar o processo, facilitando o sistema atravessar as diversas barreiras de ativação presentes, e permitir que o fenômeno seja observado na escala de tempo alcançado pelo método, que é de nanosegundos ( $10^{-9}$  s). Esta estratégia é amplamente usada neste tipo de estudo.

Foram conduzidas oito simulações independentes, variando-se a duração das etapas de aquecimento e resfriamento.

As simulações foram realizadas pelo professor André Rodrigues Muniz, colaborador deste trabalho.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e a discussão desses resultados com base nos fundamentos teóricos e na revisão da literatura. Inicialmente, são relatados os resultados dos testes preliminares para seleção do tubo cerâmico utilizado como suporte. Esta etapa é essencial para a melhor compreensão e definição da técnica de preparo das membranas de carbono suportadas, uma vez que as características do suporte influenciam na etapa de recobrimento e homogeneidade da camada seletiva de carbono, além das propriedades de transporte no processo de separação de gases. Adicionalmente, são apresentados os resultados das caracterizações dos filmes poliméricos e de carbono suportados e não suportados. Na sequência, são apresentados os resultados dos testes de permeação de gases para as membranas de carbono suportadas e de sorção de gases para os filmes de carbono. Finalmente, os resultados das simulações de dinâmica molecular estão descritos.

Para facilitar o entendimento e identificação durante as discussões dos resultados, foram criadas legendas para as membranas de carbono produzidas nesta tese, conforme o Quadro 1. Portanto, a legenda 10MC600, significa que 10 é a concentração de polímero inicial, MC é a membrana de carbono suportada e 600 a temperatura final de pirólise. Da mesma forma, para os filmes poliméricos e de carbono.

**Quadro 1** - Legenda dos filmes poliméricos e de carbono e para as membranas de carbono suportadas.

<b>10MC600</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 10 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>15MC600</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 15 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>20MC600</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 20 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>10MC800</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 10 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>15MC800</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 15 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>20MC800</b> -	membrana de carbono suportada produzida a partir de 20 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>10FC600</b> -	filme de carbono produzido a partir de 10 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>15FC600</b> -	filme de carbono produzido a partir de 15 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>20FC600</b> -	filme de carbono produzido a partir de 20 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 600 °C
<b>10FC800</b> -	filme de carbono produzido a partir de 10 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>15FC800</b> -	filme de carbono produzido a partir de 15 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>20FC800</b> -	filme de carbono produzido a partir de 20 % de polímero, na temperatura final de pirólise de 800 °C
<b>FP10</b> -	filme polimérico produzido a partir de 10 % de polímero
<b>FP15</b> -	filme polimérico produzido a partir de 15 % de polímero
<b>FPS15</b> -	filme polimérico suportado produzido a partir de 15 % de polímero

#### 4.1 Testes Preliminares

Com o objetivo de preparar membranas de carbono suportadas, inicialmente foi necessário selecionar o polímero precursor, o solvente e o tipo de suporte, além de realizar alguns testes preliminares para verificar a viabilidade do processo.

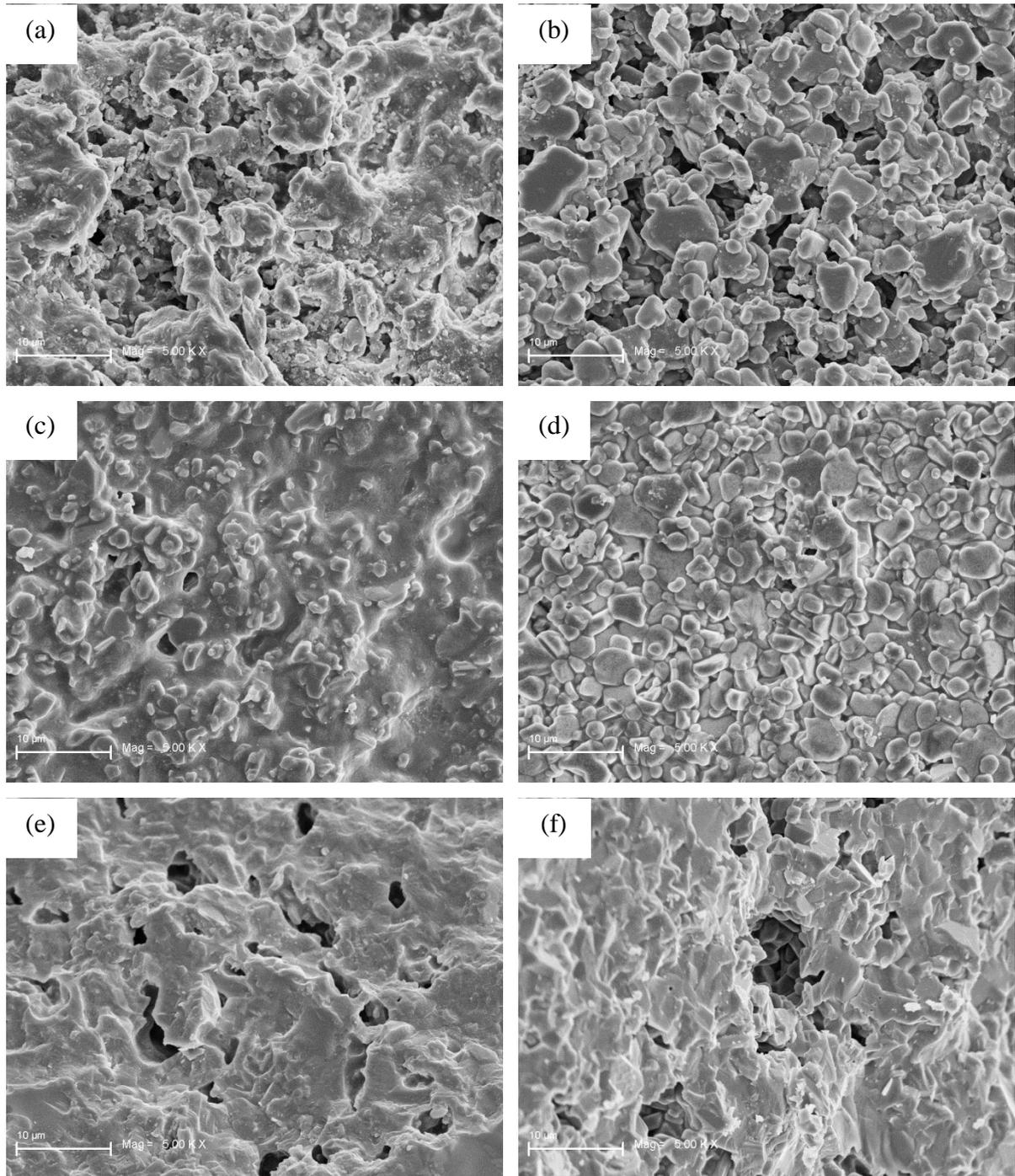
A poli (éter imida) (PEI – Ultem 1010) foi selecionada como precursor na obtenção dos filmes poliméricos por ser um polímero de engenharia, de fácil processamento, possuir alta massa molar, com elevado percentual de carbono na sua estrutura (75 %, m/m), apresentar propriedades mecânicas desejáveis e elevada estabilidade térmica. Além disso, são poucos os estudos reportados na literatura que utilizam este polímero como precursor para o preparo das membranas de carbono (ITTA; TSENG; WEY, 2010; TSENG et al., 2012; WEY; TSENG; CHIANG, 2014; ZHANG et al., 2017). O solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) foi escolhido por ser um bom solvente para o polímero PEI, solubilizando-o com facilidade se comparado com os outros dois solventes testados em laboratório, dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMCa). Ele apresenta baixa volatilidade, temperatura de ebulição de 202 °C e pressão de vapor de 0,046 kPa à 25 °C.

O suporte foi selecionado de acordo com o que estava disponível comercialmente, uma vez que o objetivo deste trabalho não foi fabricar o suporte. Verificou-se que havia dois tipos de tubos à base de alumina no mercado nacional e de interesse para este trabalho.

Os resultados dos testes preliminares para a escolha do tubo cerâmico utilizado como suporte para as membranas fabricadas estão apresentados e discutidos a seguir.

##### 4.1.1 Seleção do Suporte Cerâmico

Os tubos cerâmicos TCB60 e TCB99 foram caracterizados em relação à morfologia, composição química e capacidade de aderência à solução polimérica. Na Figura 4.1 estão apresentadas as imagens de MEV dos tubos cerâmicos.

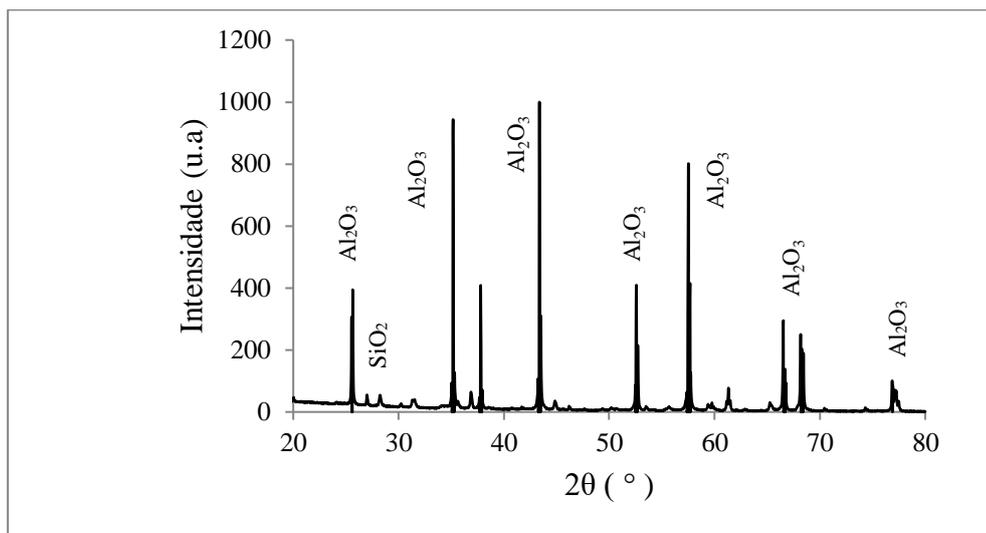


**Figura 4.1** - Micrografias dos tubos cerâmicos TCB60 (superfície externa (a), superfície interna (c) e seção transversal (e)) e TCB99 (superfície externa (b), superfície interna (d) e seção transversal (f)) com ampliação de 5000 x.

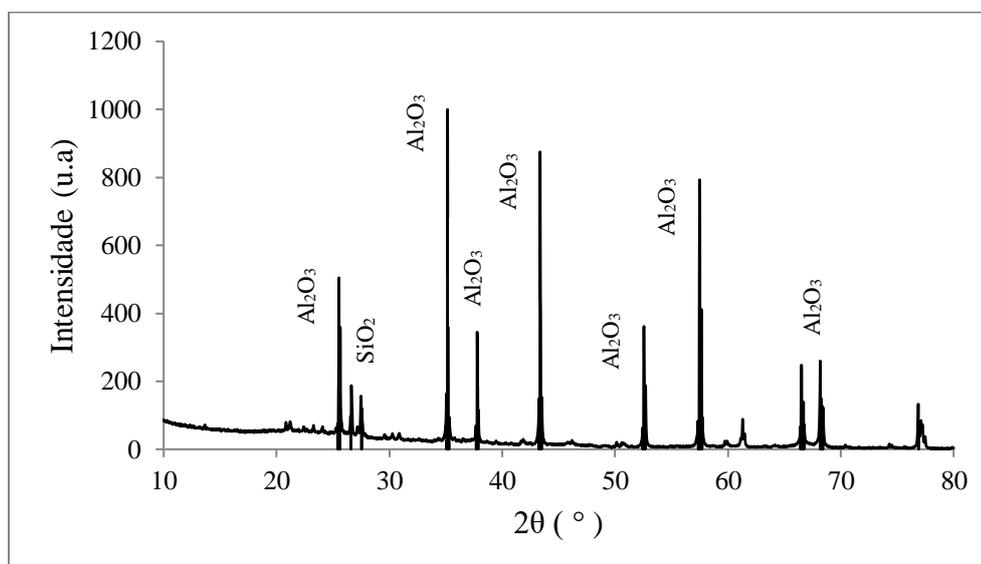
Como pode ser observado nas imagens é possível estimar o tamanho médio de poros na superfície externa dos tubos, Figura 4.1 (a) e (b), que se encontram na faixa de macroporos, entre 5 a 7 µm, aproximadamente. Observa-se que o tubo TCB99 apresenta uma estrutura mais porosa que o TCB60 e este resultado pode ser atribuído ao maior percentual de alumina presente no TCB99. Na formação do tubo, o grão de alumina, quando submetido a um tratamento

térmico, pode crescer ou densificar, podendo alterar a sua microestrutura (TSENG et al., 2012). Além disso, a matriz vítrea do tubo cerâmico TCB60 reduz a porosidade aberta. A superfície interna e a seção transversal de ambos os suportes (TCB60 e TCB99) apresentaram morfologias semelhantes.

Os difratogramas de Raios-X das amostras dos suportes cerâmicos TCB99 e TCB60 estão apresentados nas Figura 4.2 e Figura 4.3, respectivamente.



**Figura 4.2** - Difratograma da amostra do tubo cerâmico TCB99.



**Figura 4.3** - Difratograma da amostra do tubo cerâmico TCB60.

Pela análise das Figura 4.2 e Figura 4.3 é possível verificar que ambos os tubos são constituídos, basicamente, de alumina cristalina e quartzo. Estes resultados estão de acordo com

os relatados pela literatura (DONG *et al.*, 2000). A composição química dos tubos foi confirmada pela análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), conforme resultados apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Resultados de FRX para as amostras dos tubos cerâmicos TCB60 e TCB99 analisados em quatro pontos da amostra.

Ponto	TCB60 (%)			TCB99 (%)			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	68,84	25,94	2,50	89,67	5,94	2,5	1,94
2	69,52	24,99	2,72	91,71	3,58	1,54	2,30
3	68,11	26,01	2,61	90,86	3,97	1,32	2,80
4	68,84	26,79	2,50	89,03	4,15	1,25	2,40
<b>Média</b>	68,83±0,57	25,93±0,74	2,58±0,10	90,32±1,20	4,41±1,05	1,65±0,58	2,36±0,35

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível verificar que o tubo TCB99 contém uma fração de aproximadamente 90 % de alumina, enquanto que o tubo TCB60 apresenta cerca de 70 % de alumina na sua composição. Observa-se também que a quantidade de sílica do tubo TCB60 é maior que a do tubo TCB99. Os outros compostos presentes se encontram em menor quantidade. Os resultados encontrados para os tubos TCB60 e TCB99 diferem dos atribuídos pelo fabricante, nos quais a porcentagem de alumina deveria ser de aproximadamente 60 % e 99 %, respectivamente.

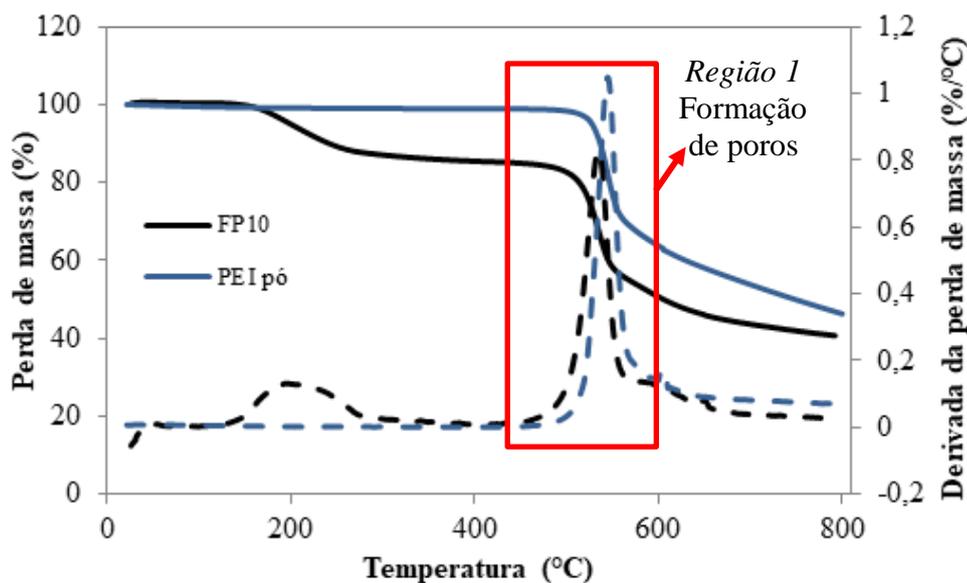
As análises de MEV, DRX e FRX dos tubos cerâmicos permitiram um maior conhecimento da morfologia e composição dos mesmos. Para a escolha do suporte mais adequado para a fabricação da membrana suportada, realizou-se o recobrimento de ambos os tubos com a solução polimérica (PEI-15 % (m/m)). Os testes mostraram visualmente melhor aderência da camada seletiva para o tubo cerâmico TCB99. Ademais, baseado no contexto de que os tubos cerâmicos só devem desempenhar o papel de suportes, foi decidido pela continuidade dos experimentos somente com o tubo cerâmico TCB99.

A importância da rugosidade e da estrutura porosa para uma melhor caracterização e auxílio na decisão do suporte. Porém, devido a dificuldades para realização destas análises, não foi possível levar estas características em consideração.

#### 4.1.2 Condições de Pirólise

Uma vez que as MC são tipicamente derivadas dos filmes poliméricos através do processo de pirólise, é importante conhecer o comportamento da perda de massa com a

temperatura do polímero precursor para definir as condições do tratamento térmico. A Figura 4.4 ilustra as curvas de TGA e sua derivada para o polímero PEI e o filme polimérico FP10, obtidas para o intervalo de temperatura de 25 até 800 °C.



**Figura 4.4** - Análise termogravimétrica do filme polimérico FP10 e do polímero em pó (PEI-pó).

Conforme pode ser observado na Figura 4.4, a temperatura de início de degradação para o filme polimérico FP10 ocorreu em aproximadamente 200 °C, com perda de massa de aproximadamente 10 %. Este resultado pode ser atribuído à degradação térmica de vestígios de solvente NMP remanescentes no filme polimérico (CAREY et al., 2015). A decomposição térmica mais acentuada foi observada no intervalo de temperatura de 510 a 620 °C (Região 1) com ponto máximo em 530 °C. Essa decomposição está associada, provavelmente, à liberação das moléculas de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, o que pode ter causado uma ruptura do anel benzênico do polímero precursor, conforme observado por Carroccio *et al.* (1999). Em aproximadamente 620 °C, temperatura final de degradação, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 48 %. Estes resultados corroboram com os encontrados na literatura para a PEI (AHMAD et al., 2010; ITTA; TSENG, 2011; TSENG; SHIU; LIN, 2011).

Para a amostra contendo somente o polímero em pó (PEI-pó), Figura 4.4, observou-se somente uma decomposição térmica mais acentuada no intervalo de temperatura de 510 a 620 °C (Região 1). Este resultado se deve à perda de massa associada à liberação das moléculas de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, da mesma forma que se observou para o filme polimérico PEI-10% (CARROCCIO et al., 1999). A não ocorrência da perda de massa em aproximadamente 200 °C, em comparação à curva da amostra FP10, se deve ao fato do polímero se encontrar na forma

pura, ou seja, sem a presença do solvente.

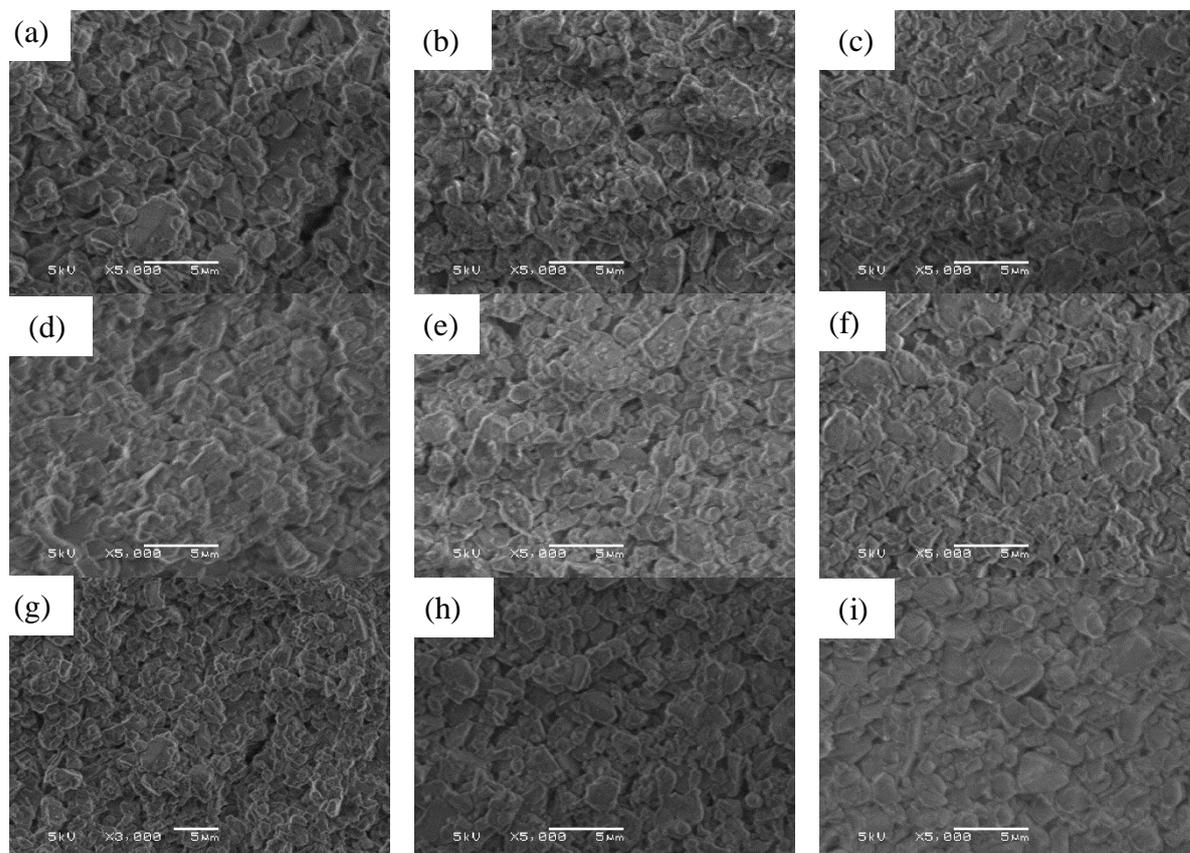
Com base nestes resultados, a temperatura de 600 °C foi primeiramente escolhida como temperatura final do processo de pirólise das membranas, com o intuito de realizar uma investigação preliminar da estrutura formada.

No entanto, a partir dos resultados preliminares de permeação de gases para as membranas pirolisadas a 600 °C foi verificada a necessidade de aumentar a temperatura de pirólise para 800 °C.

Com este estudo prévio da escolha do polímero, solvente, suporte e condições de pirólise foi possível delinear as próximas etapas, cujos resultados encontram-se na próxima seção.

#### 4.2 Caracterização do Tubo Cerâmico TCB99

Primeiramente, o tubo cerâmico TCB99 foi pirolisado sem recobrimento para verificar possíveis modificações na microestrutura. As micrografias do tubo sem tratamento térmico (branco) e nas temperaturas finais de pirólise de 600 e 800 °C são apresentadas na Figura 4.5.



**Figura 4.5** - Micrografias do tubo de alumina TCB99 (seção transversal (a), superfície externa (b) e superfície interna (c)), pirolisado a 600 °C (seção transversal (d), superfície externa (e) e superfície interna (f)) e a 800 °C (seção transversal (g), superfície externa (h) e superfície interna (i)), com ampliação de 5000 x.

Analisando as micrografias da Figura 4.5 foi possível verificar que, aparentemente, não

houve crescimento perceptível do grão após o tratamento térmico, isto é, a microestrutura do suporte cerâmico (tubo TCB99) parece não ter sido alterada com a utilização do protocolo de aquecimento. Este resultado já era esperado devido a temperatura de sinterização do mesmo ser de aproximadamente, 1450 °C, segundo o fabricante. Além disso, o suporte cerâmico é composto majoritariamente por alumina, conforme apresentado na Tabela 4.1, e, desta forma, a maior presença de alumina contribui para a estabilidade térmica do material. Isto é, material cerâmico, o qual após a queima a elevadas temperaturas, os átomos da sua estrutura ficam arrumados de forma simétrica e repetida, de tal modo que parecem pequenos cristais. Esta cristalização confere ao material propriedades físicas como elevada resistência ao choque térmico, ao ataque de produtos químicos, dentre outros (SAEKI; SUGISAWA; YAMAGUCHI, 1998).

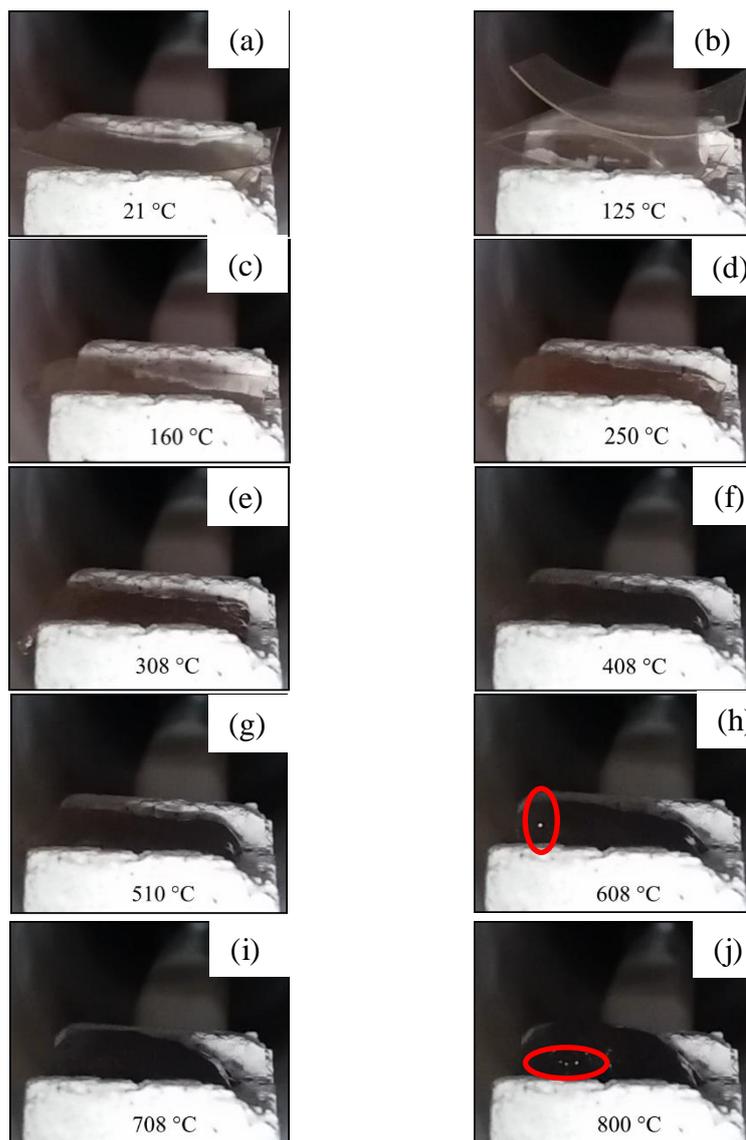
### 4.3 Caracterização das membranas e dos filmes

Esta seção apresenta os resultados e a discussão das caracterizações realizadas para os filmes poliméricos e de carbono e para as membranas suportadas antes e após o processo de pirólise. As técnicas de caracterização utilizadas foram realizadas de acordo com a viabilidade e a necessidade de investigação de cada material e os resultados comparativos serão apresentados quando necessário.

As amostras foram caracterizadas em relação aos seguintes parâmetros: morfologia, estrutura química, tratamento térmico e observação visual.

#### 4.3.1 Microscopia de Aquecimento

Primeiramente, os filmes poliméricos foram submetidos ao aquecimento, em atmosfera inerte, para visualização das modificações sofridas durante a pirólise utilizando a técnica de Microscopia de Aquecimento. Esta técnica é importante para relacionar a estrutura do polímero precursor (PEI), perda de massa e as propriedades do material de carbono obtido após o processo de pirólise, uma vez que esta compreensão é necessária para a formação de membranas com alto desempenho na permeação de gases. A Figura 4.6 apresenta imagens, em diferentes momentos do protocolo de aquecimento, da amostra FP10 durante o processo de pirólise até a temperatura final de 800 °C.



**Figura 4.6** - Imagens da microscopia de aquecimento do filme polimérico FP10 durante a formação da membrana de carbono, até a temperatura de 800 °C. As partes circundadas ressaltam as bolhas formadas durante o processo de aquecimento.

Nas imagens apresentadas na Figura 4.6 (b), foi possível observar que durante o aquecimento da amostra do filme polimérico na temperatura de aproximadamente 125 °C, as cadeias poliméricas apresentaram movimentação, quando comparadas à imagem da Figura 4.6 (a). Com o aumento da temperatura ocorreu o relaxamento da estrutura, Figura 4.6 (c). Na Figura 4.6 (d), temperatura de 250 °C, observou-se a modificação da coloração na amostra, possivelmente devido à ocorrência da primeira etapa de degradação térmica do material, verificada pelos resultados da TGA, apresentados na Figura 4.4.

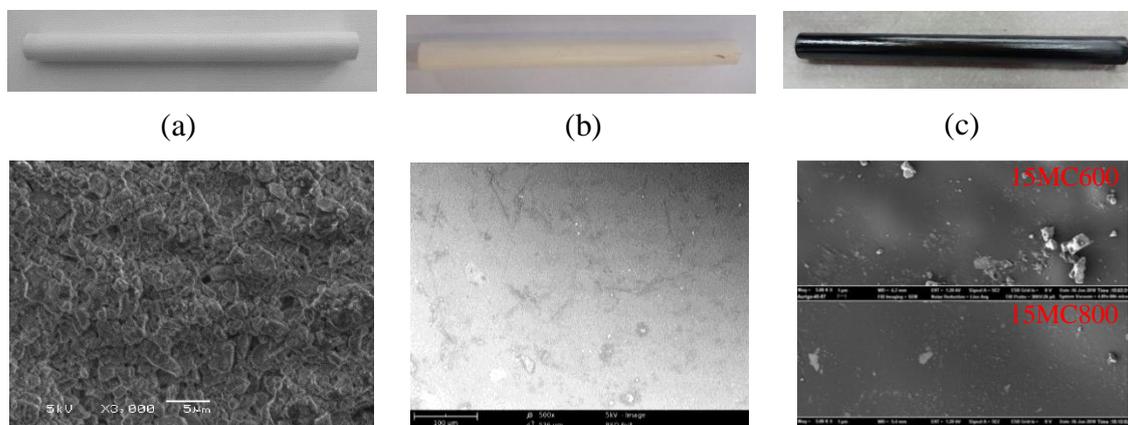
Analisando as imagens apresentadas nas Figura 4.6 (e) e (f), quando temperaturas de 308 e 408 °C foram atingidas, observa-se uma contração do material que provocou a sua

redução de tamanho, além de um maior escurecimento do mesmo. Em 508 e 608 °C, Figura 4.6 (g) e (h), verificou-se que um aumento da espessura da amostra, e possivelmente ocorreu uma mudança de estado físico, com a presença de bolhas, que podem ser melhor visualizadas na Figura 4.6 (h). Esta característica é relatada na literatura, e descrita como o primeiro estágio do processo de pirólise, onde possivelmente ocorre a formação de CO<sub>2</sub> e outros componentes, tais como, fenol, benzeno, dentre outros (BATISTA et al., 2015). Já no segundo estágio, acima da temperatura de 560 °C, tem-se ainda na estrutura o grupo imida remanescente e a formação de CO<sub>2</sub>, principalmente. Assim, devido a estas transformações, ocorre perda de massa da amostra. Este resultado vem ao encontro dos resultados obtidos pela análise de TGA, reportados na Figura 4.4, onde a perda de massa mais significativa ocorre no intervalo entre 510 e 620 °C.

Nestes estágios, sabe-se que a temperatura de transição vítrea (aproximadamente 217 °C) da PEI já foi ultrapassada, tendendo formar estruturas amorfas desordenadas, em que partes de moléculas podem se movimentar. Nesta transição, também ocorrem mudanças bruscas e intensas nas propriedades como volume, densidade e propriedades mecânicas (BEYLER; HIRSCHLER, 2001; TRENTINI; VIDAL, 2018). Por fim, nas temperaturas de 708 e 800 °C, Figura 4.6 (i) e (j), foi possível observar muitas bolhas no material, fato este, já observado a 600 °C.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

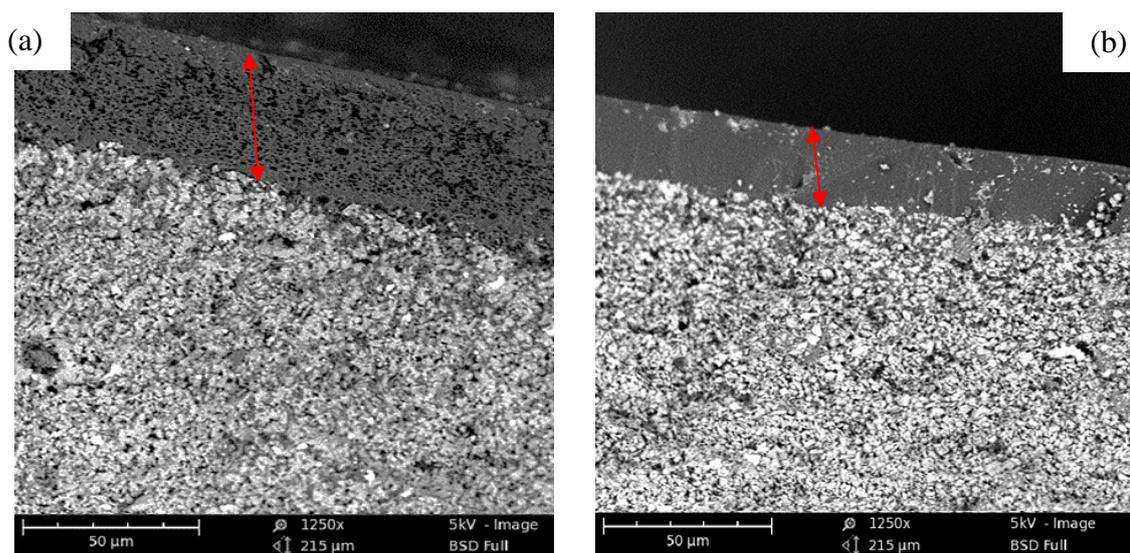
A morfologia das superfícies do tubo cerâmico TCB99, do tubo recoberto pelo filme polimérico antes e após a pirólise, ambas com 15 % (m/m) de polímero e suas respectivas fotografias estão apresentadas na Figura 4.7.



**Figura 4.7** - Fotografias e micrografias da superfície externa do tubo cerâmico TCB99 (a) (magnitude de 3000x), da superfície externa do tubo recoberto com o filme polimérico (b) (ampliação 500 x) e da membrana 15MC600 e 15MC800 (c), com ampliação de 5000 x.

Analisando a micrografia da Figura 4.7 (a) observa-se uma superfície porosa, a qual é composta por partículas irregulares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme observado na Figura 4.1 (b). Quando o tubo cerâmico é recoberto pela solução polimérica, Figura 4.7 (b), é possível observar uma superfície menos rugosa, sem a presença visual de poros ou fissuras, sugerindo que o recobrimento foi eficiente, se comparado com a micrografia da superfície do tubo. Nas membranas de carbono, Figura 4.7 (c), observa-se que há uma uniformidade na superfície externa e ausência de poros ou defeitos, sugerindo que o tubo cerâmico foi completamente coberto pela camada de carbono, quando comparado com a micrografia apresentada na Figura 4.7 (a). Com base nestes resultados, é possível concluir que a técnica de recobrimento por imersão desenvolvida nesta tese foi satisfatória para o preparo das membranas de carbono.

Para melhor visualização da espessura da camada seletiva do filme polimérico e da membrana de carbono, na Figura 4.8 estão apresentadas as micrografias da seção transversal dos tubos recobertos pelo filme polimérico FPS15 e pela membrana de carbono 15MC600.

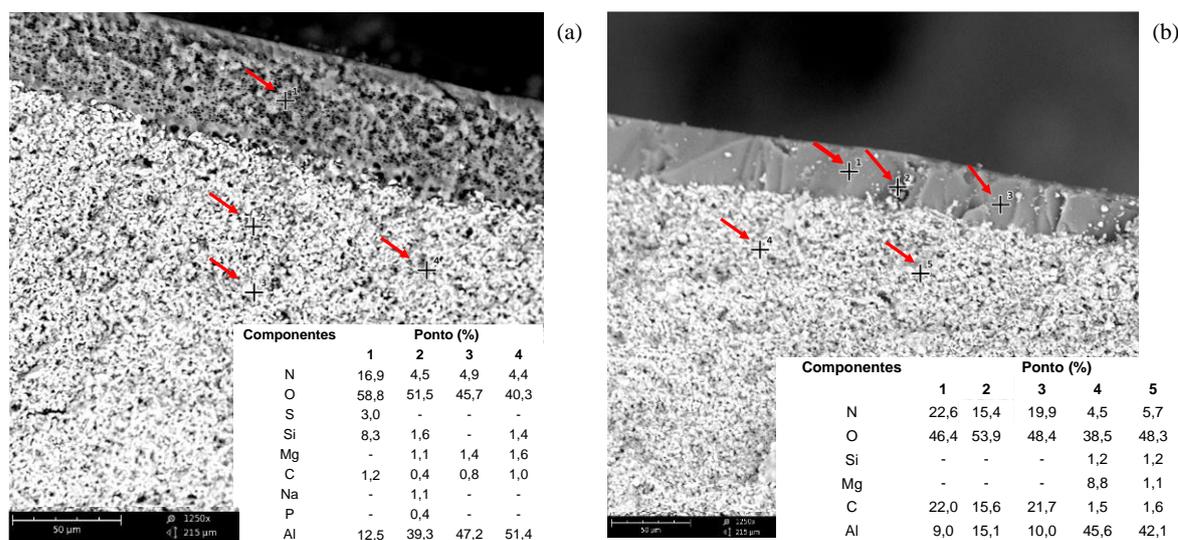


**Figura 4.8** - Micrografias da seção transversal dos tubos recobertos pelo filme polimérico FPS15 (a) e pela membrana de carbono 15MC600 (b), com ampliação de 1250 x.

A seção transversal do FPS15 suportado, Figura 4.8 (a), apresentou uma camada seletiva totalmente aderida ao suporte, homogênea e com espessura regular. Além disso, também foi possível visualizar pouca ou nenhuma intrusão do polímero no suporte cerâmico. Esta análise ratifica o resultado observado na Figura 4.7, confirmando a funcionalidade do método de recobrimento desenvolvido neste trabalho. Na Figura 4.8 (b), seção transversal da MC suportada, também é possível verificar visualmente a completa aderência da camada de carbono ao suporte cerâmico e regularidade na espessura, reflexo da condição anterior com o

precursor polimérico (FPS15). Uma boa aderência da camada seletiva no suporte é uma condição necessária e este resultado é bastante satisfatório, visto que diversos trabalhos relatam a não aderência da camada seletiva ao suporte, o que dificulta a utilização da membrana, pois a torna frágil e quebradiça (WANG et al., 2014; WENG; TSENG; WEY, 2010). Comparando a espessura da camada seletiva (seta vermelha) nas Figura 4.8 (a) e (b), observa-se uma significativa redução após a etapa de pirólise, de aproximadamente 50 %, resultando em uma espessura da camada de carbono de cerca de 22  $\mu\text{m}$ . Estes resultados corroboram com os encontrados na análise de TGA, Figura 4.4, onde a perda de massa foi de aproximadamente 48 % na temperatura de 600  $^{\circ}\text{C}$ .

Aliada à microscopia eletrônica de varredura, a espectroscopia de EDS foi realizada para determinar a composição química da superfície e verificar uma possível intrusão do polímero no suporte cerâmico TCB99. As micrografias das seções transversais do tubo cerâmico recoberto com o filme polimérico (FPS15) e da membrana de carbono suportada (15MC600), estão apresentadas nas Figuras 4.9 (a) e (b), respectivamente.

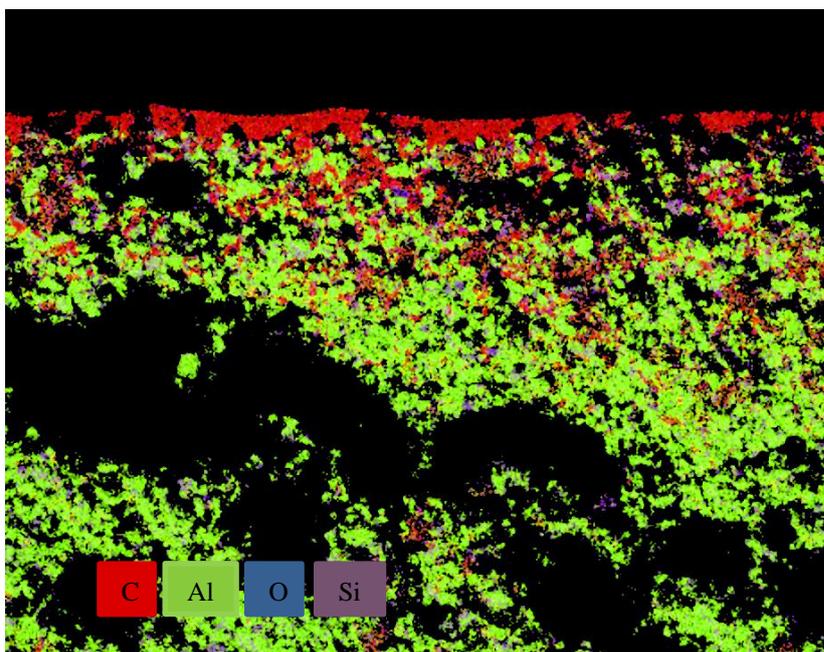


**Figura 4.9** - Fotomicrografias associadas à análise de EDS para as seções transversais do tubo cerâmico recoberto com o filme polimérico FPS15 e da membrana de carbono suportada 15MC600, com ampliação de 1250x.

O resultado da análise de EDS da superfície do tubo cerâmico recoberto com o filme polimérico no ponto 1, Figura 4.9 (a), apresentou uma porcentagem significativa de C, N e O, ou seja, 1,2, 16,9 e 58,8 %, respectivamente. A presença destes elementos químicos já era esperada, uma vez que estão presentes na composição da poli (éter imida), polímero precursor. Já os pontos 2, 3 e 4 apresentaram alta concentração de Al e O, elementos característicos do

suporte cerâmico TCB99, composto majoritariamente por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conforme já apresentado na Tabela 4.1.

Na Figura 4.9 (b), membrana de carbono suportada 15MC600, os pontos 1, 2 e 3, apresentam porcentagens de carbono de 22,0, 15,6 e 21,7 %, respectivamente. Estes valores podem ser considerados relativamente altos, se comparados com a Figura 4.9 (a), sugerindo assim, a formação de uma camada seletiva com grande quantidade de carbono. Além disso, também foi possível identificar os elementos O e N, podendo ser resquícios do polímero precursor, produtos da decomposição térmica do precursor (CARROCCIO et al., 1999; HAMM et al., 2017b) ou ainda elementos decorrentes da atmosfera que ficaram aderidos à amostra. Os pontos 4 e 5, situados no suporte cerâmico, apresentaram elevadas concentrações de O e Al, característicos da alumina. A concentração do elemento C foi pouco significativa, comparado com os valores encontrados nos pontos 1, 2 e 3 (camada seletiva), o que confirma a baixa ou nenhuma intrusão do polímero no suporte cerâmico. Para melhor visualização e confirmação destas considerações, um mapa de EDS está apresentado na Figura 4.10.

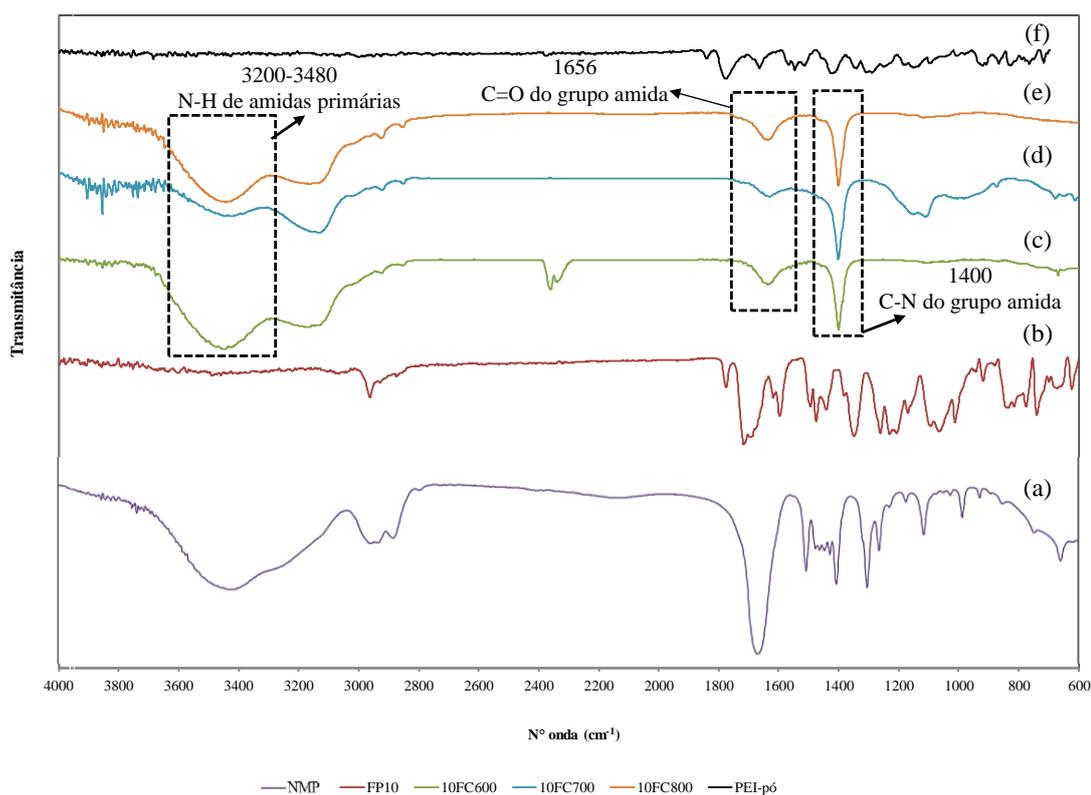


**Figura 4.10** - Micrografia e mapeamento da seção transversal da membrana de carbono suportada 15MC600, com ampliação de 1250x.

As imagens de MEV da seção transversal das membranas de carbono suportadas 10MC600, 20MC600, 10MC800, 15MC800 e 20MC800 estão dispostas no Apêndice B.

### 4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi empregada para investigar as mudanças na estrutura química do polímero precursor quando submetido às diferentes temperaturas de pirólise. Os espectros do solvente NMP, precursor polimérico (PEI-pó), do filme polimérico (FP10) e do filme de carbono (10FC) nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C estão apresentados na Figura 4.11.



**Figura 4.11** - Espectros de FTIR para o solvente NMP (a), filme polimérico (FP10) (b), dos filmes de carbono 10FC600 (c), 10FC700 (d), 10FC800 (e) e para o precursor polimérico (PEI-pó) (f).

Nos espectros da Figura 4.11 é possível observar picos característicos de vibrações dos grupamentos presentes no solvente orgânico NMP: CH<sub>2</sub> em 1408 cm<sup>-1</sup>, C-N em 1506 cm<sup>-1</sup> e o pico em 1684 cm<sup>-1</sup> de C=O. A banda entre 3350-3600 cm<sup>-1</sup> é característica de ligações OH. Estes resultados corroboram com os encontrados na literatura (HSU; LIU, 1992; SHUI; WANG; GAO, 2006; REDDY; RAO; RAMBABU, 2016).

Os espectros do precursor polimérico (PEI-pó) e do filme polimérico FP10, Figura 4.11 (f) e (b), apresentaram pico em 1353 cm<sup>-1</sup>, a presença de um pico decorrente do estiramento C-N do grupo imida. Os picos em 1775 cm<sup>-1</sup> e 1716 cm<sup>-1</sup> são atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo C=O imida, respectivamente. No espectro do filme polimérico

observa-se um pico em  $2963\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H, provavelmente devido a resquícios do solvente NMP. Em vista do exposto, pode-se concluir que não houve modificação significativa nos picos do filme polimérico com a adição do solvente, ao se comparar com a matriz polimérica utilizada.

Analisando os espectros de FTIR dos filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10FC800, Figura 4.11 (c), (d) e (e), observa-se um pico em  $1656\text{ cm}^{-1}$  que pode estar relacionado ao grupamento C=O do grupo amida, possivelmente formado pela degradação da imida através do processo de pirólise. Da mesma forma, o pico em  $1400\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado ao estiramento da ligação C-N do grupo amida. Esta hipótese pode ser melhor sustentada pelo aparecimento das bandas em  $3200$  e  $3480\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramentos N-H de amidas primárias. Para o filme de carbono 10FC600, Figura 4.11 (c), observou-se um pico em  $2361\text{ cm}^{-1}$ , o qual se deve à presença de  $\text{CO}_2$ , possivelmente presente na atmosfera. Para o filme 10FC700, Figura 4.11 (d), o pico em  $678\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado à presença de anéis benzênicos e o pico em  $1200\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado ao grupamento =C-N. Estes resultados corroboram com os encontrados por Ahmad et al., (2010b); Mai, (2011); Denari; Cavalheiro, (2012); Fim, (2012); Hamm et al., (2017b).

Como pode ser observado na Figura 4.11, comparando-se os espectros do filme polimérico com os de carbono, o processo de pirólise modifica significativamente o material precursor. No entanto, observam-se alguns grupamentos residuais, indicando que a pirólise não foi completa. Este resultado também é reportado na literatura por diversos pesquisadores, os quais relatam que, mesmo ao se utilizar elevadas temperaturas, ainda podem ser encontrados vestígios do precursor polimérico junto à matriz carbonácea (AHMAD et al., 2010; HAMM et al., 2017b; SALLEH; ISMAIL, 2011; SAZALI et al., 2015, 2017). Este resultado também é corroborado pela simulação de dinâmica molecular (seção 4.6), demonstrando que o processo de pirólise é complexo e os fenômenos que ocorrem não estão totalmente elucidados.

#### 4.3.4 Análise Elementar CNS

Para quantificar o residual de carbono foi realizada a análise elementar nos filmes após a pirólise. A Tabela 4.2 apresenta a análise elementar para os filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10FC800.

**Tabela 4.2** - Análise elementar CNS dos filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10 FC800.

Elemento	Teor (%)		
	10FC600	10FC700	10FC800
C	83,79±0,63	79,56±0,48	79,73±0,78
N	4,87±0,05	3,74±0,02	4,02±0,02
S	0,22±0,09	0,17±0,00	0,11±0,01

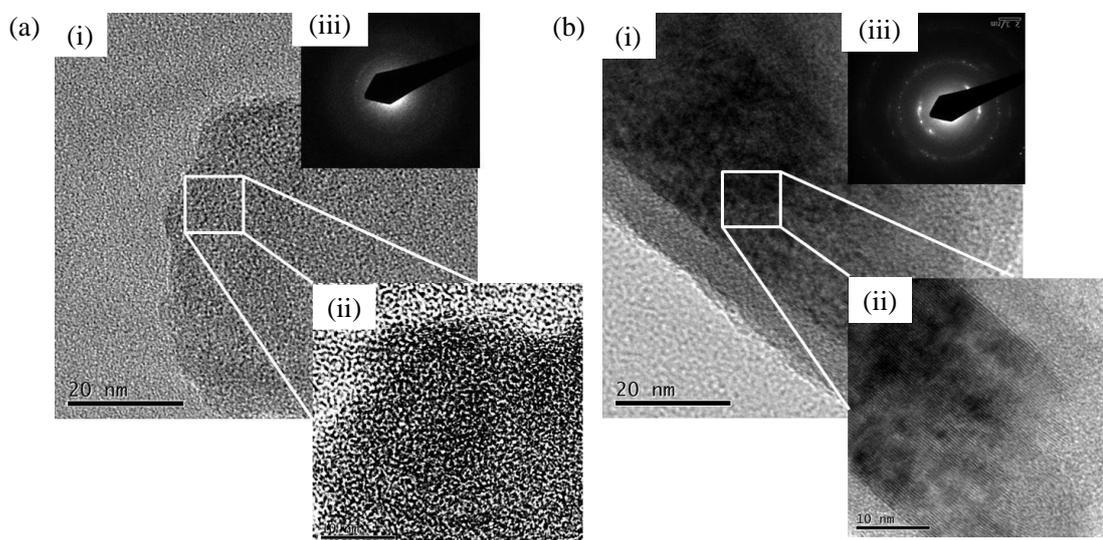
A análise elementar das amostras dos filmes de carbono a partir do FP10, nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C, apresentou um percentual de 83,79, 79,56 e 79,73 % para o elemento C, respectivamente. Estes resultados confirmam que foi obtida uma estrutura tipicamente carbonácea. Também foram encontrados percentuais de 0,22, 0,17 e 0,11 % de S para as amostras 10FC600, 10FC700 e 10 FC800, respectivamente. Os valores de enxofre apresentaram-se muito inferiores e podem ser atribuídos ao contato da amostra a possível contaminações durante o processo de pirólise. O elemento nitrogênio está presente em porcentagens de 4,87, 3,74 e 4,02 %, respectivamente e provavelmente deve-se à degradação do grupo imida e formação de amida, conforme discutido e visualizado nos resultados de espectroscopia de FTIR. Além disso, se comparando com o percentual elementar teórico do monômero de PEI (75,0 % C, 4,1 % H, 4,7 % N) pode-se reforçar o resultado de que existe na estrutura da membrana de carbono resíduos do precursor contendo ligações com o nitrogênio.

Conforme dados apresentados na Tabela 4.2, comparando-se os percentuais encontrados para o elemento C nos filmes avaliados, observa-se que os mesmos possuem um elevado teor de carbono e que os valores encontrados são muito próximos para as duas temperaturas testadas. Com base nestes resultados, acredita-se que para o precursor polimérico utilizado, o protocolo de aquecimento foi satisfatório, uma vez que, manteve um elevado percentual de carbono. Ademais, pressupõe-se ser possível a utilização de diferentes temperaturas finais de pirólise, as quais, podem afetar diretamente o tamanho de poros.

#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de MET é de grande importância na caracterização de materiais de carbono, pois nos fornece informações a respeito da forma, da homogeneidade e da organização destes materiais.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons para o filme de carbono 10FC600, em duas regiões da amostra, podem ser visualizadas nas Figura 4.12 (a) e (b).



**Figura 4.12** - Imagens de MET (a) e (b), das aproximações das imagens de MET (ii) e difração de elétrons (iii) do filme de carbono 10FC600.

Na Figura 4.12 a (i) e (ii) é possível visualizar a presença de uma estrutura desordenada constituída por microdomínios amorfos. Estes microdomínios se desalinham e formam os microvazios, responsáveis pela criação dos ultramicroporos na matriz da MC, uma forma típica do carbono chamada de amorfa. A imagem da difração de elétrons apresentada na Figura 4.12 a (iii), confirma o resultado mostrado na microscopia de transmissão, pois refere-se a uma imagem de difração de estruturas de carbono amorfo. Estes resultados estão de acordo com a literatura, e demonstram que as MC são compostas em sua maioria por carbono amorfo (LI et al., 2014; PARK et al., 2004; SONG et al., 2008).

Em outra região da amostra, Figura 4.12 b (i) e (ii), é possível visualizar nanolâminas de grafeno (NG). As linhas paralelas representam as seções transversais das camadas de grafite e a distância entre as lâminas é de aproximadamente 0,33 nm. Além disso, a distribuição uniforme das NG sugere que a estrutura lamelar de grafite fica retida, mesmo após a expansão em alta temperatura. A imagem de difração de elétrons, Figura 4.12 b (iii), é característica de estruturas de grafite, confirmando o resultado obtido na microscopia eletrônica de transmissão. Estes resultados encontrados corroboram com os encontrados por Fim (2012), Hamm *et al.*, 2017b, Li *et al.* (2014a), Williams e Carter (2009).

Uma melhor visualização desta região, pode ser observada na Figura 4.13. Esta imagem mostra uma fronteira do grão de grafite onde há uma mudança da direção do alinhamento. Isto ocorre, possivelmente, devido à natureza do crescimento do filme ser irregular. O carbono vai se agrupando nos chamados sítios de nucleação e se expande a partir destes em todos os sentidos, originando a natureza policristalina do grafite. Esta fronteira compreende a interface entre duas ou mais estruturas cristalinas (ARAÚJO, 2011).

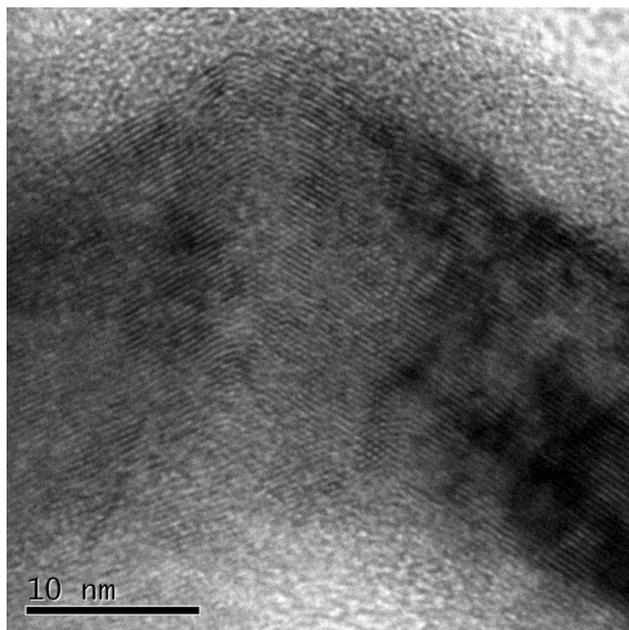
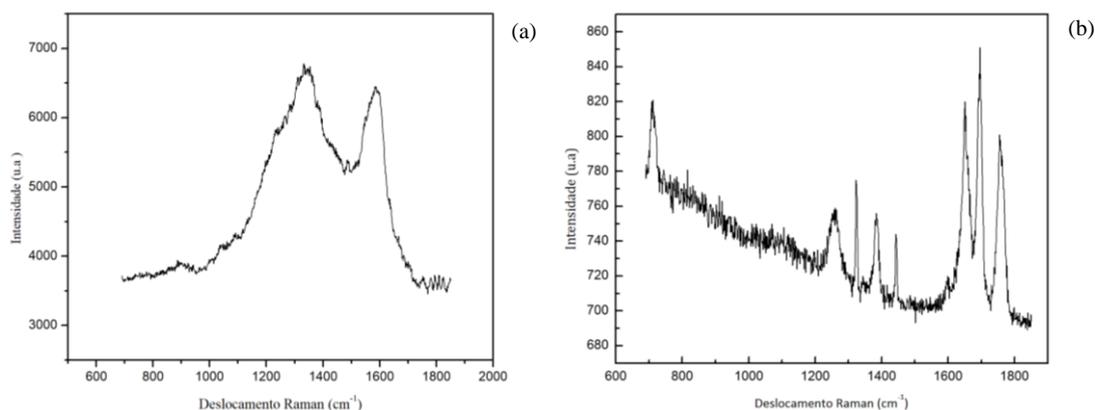


Figura 4.13 - Imagem ampliada de MET do filme de carbono 10FC600.

#### 4.3.6 Espectroscopia Raman

As regiões ordenadas e desordenadas de materiais carbonáceos apresentam ressonâncias características no espectro Raman. A espectroscopia Raman pode ser usada para caracterizar a desordem em materiais de carbono (EDWARDS et al., TUINSTRA; KOENIG, 1970). Nas Figuras 4.14 (a) e (b) estão apresentados espectros de Raman para duas regiões distintas do filme de carbono 10FC600.

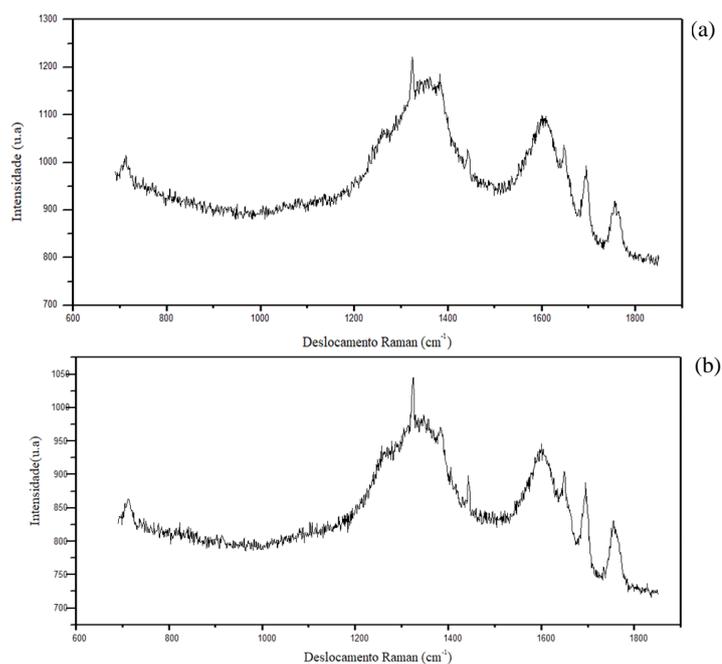


**Figura 4.14** - Espectros de Raman de duas regiões distintas (a) carbono amorfo e grafite e (b) material polimérico, da amostra da membrana de carbono 10MC600.

No espectro apresentado na Figura 4.14 (a) observa-se uma banda alargada em aproximadamente  $1355\text{ cm}^{-1}$  referente a banda D (defeito). A banda em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  se refere a banda G, correspondente à estrutura de carbono grafite (carbono  $sp^2$ ). Ambas as bandas são características de carbono amorfo (FIM, 2012). No entanto, observou-se a ausência de bandas 2D, as quais seriam um indicativo de monolâminas de grafeno ou de um pequeno empilhamento de lâminas organizadas na MC. Este resultado não indica que o material não contenha grafeno, porém, as quantidades devem ser pequenas. Esta constatação pode ser comprovada através do resultado obtido na microscopia eletrônica de transmissão, em que foi possível identificar estruturas de carbono amorfo e grafeno.

No espectro apresentado na Figura 4.14 (b), outra região da amostra 10FC600, observou-se um pico em aproximadamente  $1780\text{ cm}^{-1}$  referente a uma vibração típica de C=O, também observado nos resultados de FTIR (JIAO et al., 2016). Ademais, acredita-se que os outros picos presentes no espectro, sejam de resquícios do precursor polimérico. Além disso, não foi possível observar a presença de bandas G e D, características de carbono amorfo. Estes resultados sugerem que a membrana de carbono obtida à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  é composta por uma matriz heterogênea, com regiões de carbono amorfo e grafeno, confirmando os resultados obtidos por MET (Figura 4.12).

Nas Figura 4.15 (a) e (b) estão exibidos os espectros de Raman para os filmes de carbono 10FC700 e 10FC800.



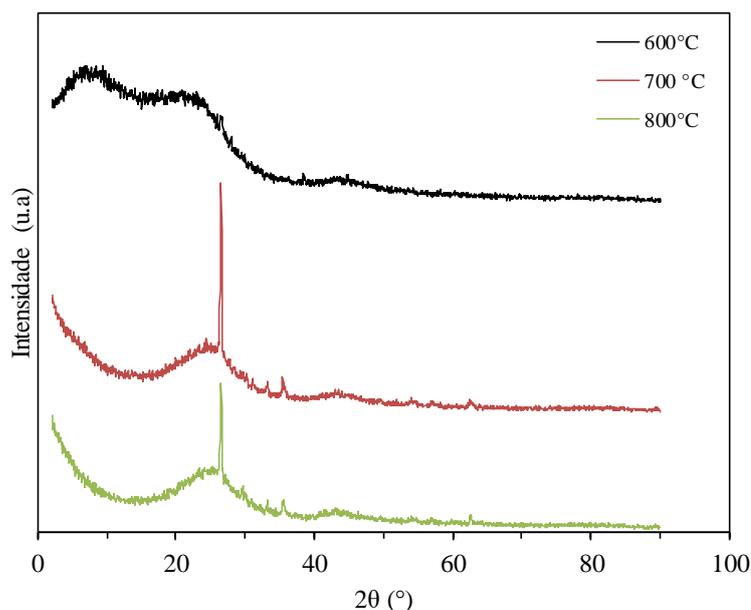
**Figura 4.15** - Espectros de Raman para as membranas (a) 10FC700 e (b) 10FC800.

Através da análise dos espectros apresentados nas Figura 4.15 (a) e (b) foi possível identificar bandas em aproximadamente  $1580 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , as quais são lâminas gráficas ordenadas, designadas como banda G. Também se evidenciou uma segunda banda de ressonância, centrada em torno de  $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída como banda D (defeito). A banda D tende a desaparecer, conforme o material torna-se mais ordenado, por exemplo materiais como grafite, diamante, dentre outros (RUNGTA, 2012).

Nestas amostras também foi observado um pico em aproximadamente  $1780 \text{ cm}^{-1}$  referente à vibração típica de C=O. Através da associação dos resultados obtidos de MET e Espectroscopia Raman é possível concluir que os filmes de carbono 10FC700 e 10FC800 são materiais heterogêneos, amorfos, desordenados e formados por folhas hibridizadas de grafeno.

#### 4.3.7 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X pode ser utilizada para fornecer medidas da dimensões, ordem e morfologia em materiais de carbono. Na Figura 4.16 estão apresentados os difratogramas de raios-X (DRX) para os filmes de carbono a  $600, 700$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.16** - Difratograma dos filmes de carbono 10FC600, 10FC700 e 10FC800.

Como observado, o difratograma para o filme de carbono a 600 °C apresentou duas bandas alargadas, típicas de material amorfo, isto é, os raios-X são espalhados em muitas direções, levando a uma grande colisão distribuída em uma ampla gama ( $2\theta$ ) em vez de picos mais estreitos de alta intensidade (COHEN, 1956). Ainda pode-se dizer que são características de estrutura turboestráticas. Nestas estruturas, conforme mencionado no item 2.3.1, existem domínios de carbono amorfo e microcristalino, onde os planos hexagonais não estão alinhados, mas são deslocados uns dos outros ou se sobrepõem, dando um carácter altamente desordenado (RAO et al., 2008).

Já as amostras 10FC700 e 10FC800 exibiram em 26,5° um pico fino correspondente a um espaçamento de 3,4 Å correspondente ao plano d002 do grafite, acompanhado de material amorfo (RUNGTA, 2012). Este pico fino e intenso mostra uma alta cristalinidade do grafite (AL-SHERBINI et al., 2017).

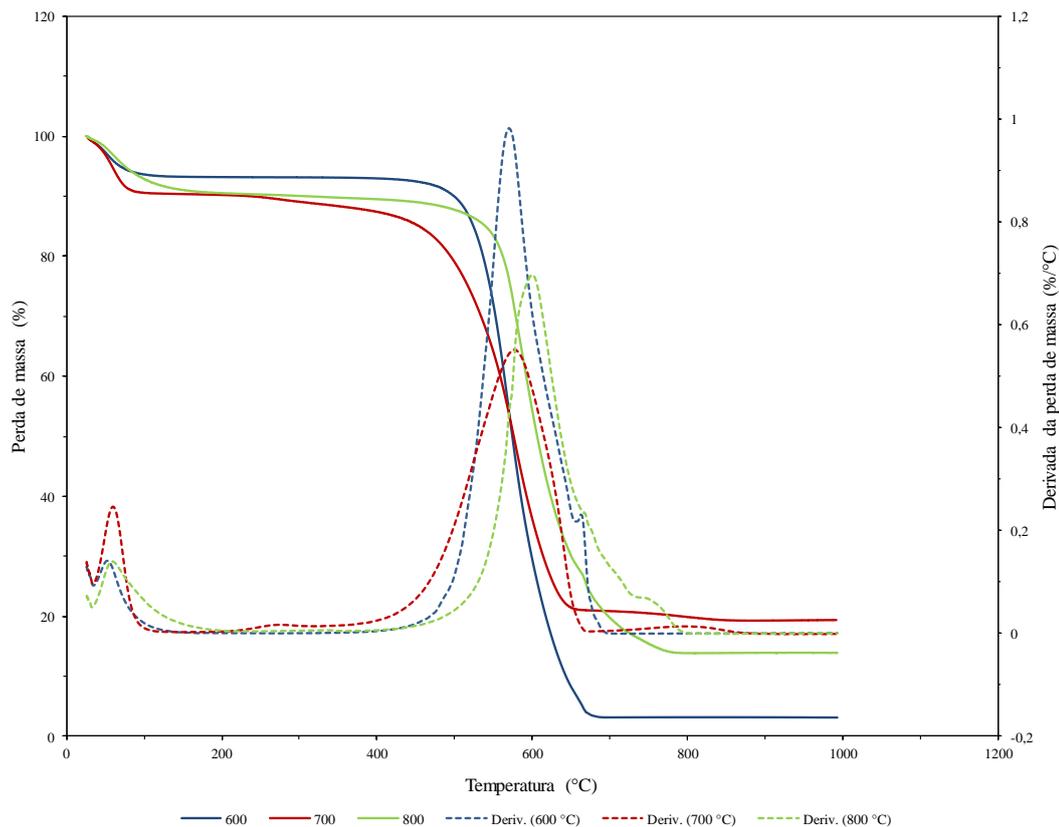
Com base nestes resultados, acredita-se que um aumento na temperatura, favoreceu a formação de uma estrutura mais grafitizada, isto é, mais organizada (SUDA; HARAYA, 1995). Estes resultados corroboram com os obtidos na Espectroscopia Raman e também estão em consenso com o reportado na literatura (CENTENO; FUERTES, 2003; RUNGTA, 2012; SONG et al., 2008).

#### 4.3.8 Análise Termogravimétrica em Presença de Oxigênio

A análise termogravimétrica em presença de oxigênio foi realizada com o propósito de verificar a estabilidade do filme de carbono em atmosfera oxidante. Na Figura 4.17 estão apresentados os termogramas para os filmes de carbono a 600, 700 e 800 °C.

Como pode-se observar nas curvas da Figura 4.17, a primeira perda de massa ocorreu em aproximadamente 100 °C para todas as amostras, a qual possivelmente está relacionada à perda de umidade ainda presente. Posteriormente, uma segunda etapa de degradação mais acentuada ocorreu em um intervalo entre 490 e 670 °C, com ponto máximo de degradação em aproximadamente 570 °C.

Em relação aos resíduos encontrados na temperatura final de 1000 °C, observa-se o menor percentual para a amostra 15FC600, aproximadamente 3 % em massa. Como esta amostra apresenta presença significativa de carbono amorfo, é mais suscetível à degradação, iniciando este processo em aproximadamente 300 °C. As moléculas pequenas não ligadas ou ligeiramente presas na estrutura, podem ser liberadas facilmente ao aquecimento moderado, resultando em desintegração da estrutura. Este percentual de resíduo pode ser carbono grafite, pois dependendo do tipo, o mesmo começa a sofrer degradação numa faixa entre 400-800 °C (UTSUINI et al., 2005; XIAOWEI; JEAN-CHARLES; SUYUAN, 2004). Estes resultados vêm ao encontro do observado através da espectroscopia de Raman e do DRX (Figuras 4.14 e 4.16), onde foi possível visualizar para a amostra 15FC600, a presença de uma matriz heterogênea, contendo principalmente carbono amorfo e possivelmente nanodomínios de carbono grafite.



**Figura 4.17** - Análise termogravimétrica para os filmes 15FC600, 15FC700 e 15FC800, na presença de oxigênio.

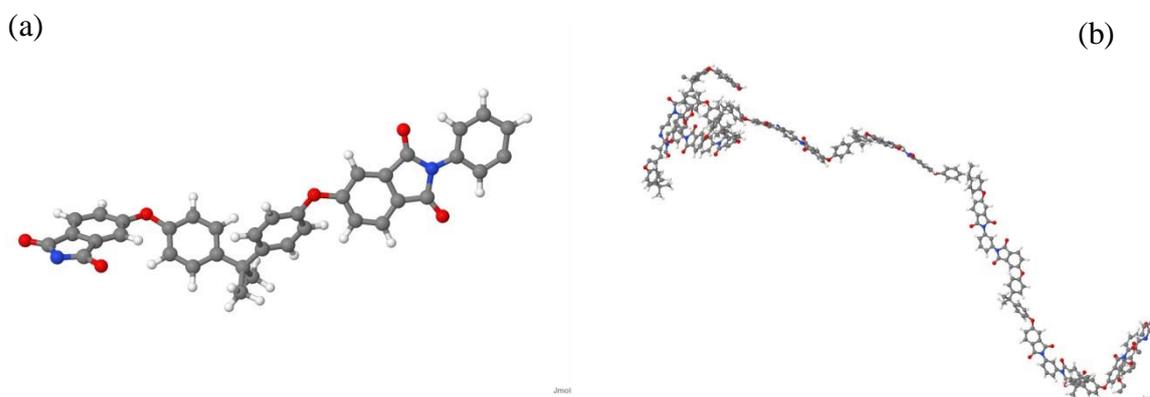
De acordo com a Figura 4.17, para as amostras 15FC700 e 15FC800, observa-se um comportamento semelhante, onde após a segunda perda de massa ( $\sim 500$  °C), o resíduo foi de aproximadamente 20 % em massa. Esta menor perda de massa para as amostras pirolisadas em maiores temperaturas pode estar relacionada à presença em maior quantidade de carbono grafite na estrutura, uma vez que, o mesmo começa o processo de degradação em uma faixa mais elevada se comparada com o carbono amorfo, conforme relatado para o filme 15FC600. Este resultado corrobora com o observado pelas análises de Raman e DRX (itens 4.2.6 e 4.2.7), onde observa-se a presença de carbono grafite mais bem definido nas amostras 15FC700 e 15FC800.

Estes resultados são importantes, pois avaliam a estabilidade dos filmes de carbono. Como a grande maioria dos processos de separação de gases na indústria operam a temperaturas próximas a 400 °C, acredita-se que mesmo as membranas fabricadas a 600 °C, não representariam risco de instabilidade quando utilizadas em operações abaixo de 500 °C.

#### 4.4 Simulações de Dinâmica Molecular

Nos resultados apresentados nos itens anteriores, é evidente a transformação do precursor polimérico, após o processo de pirólise, em uma membrana de carbono nanoporosa. Entretanto, o mecanismo pelo qual este processo ocorre é elusivo, e é de fundamental importância um maior entendimento desta etapa na formação da membrana de carbono.

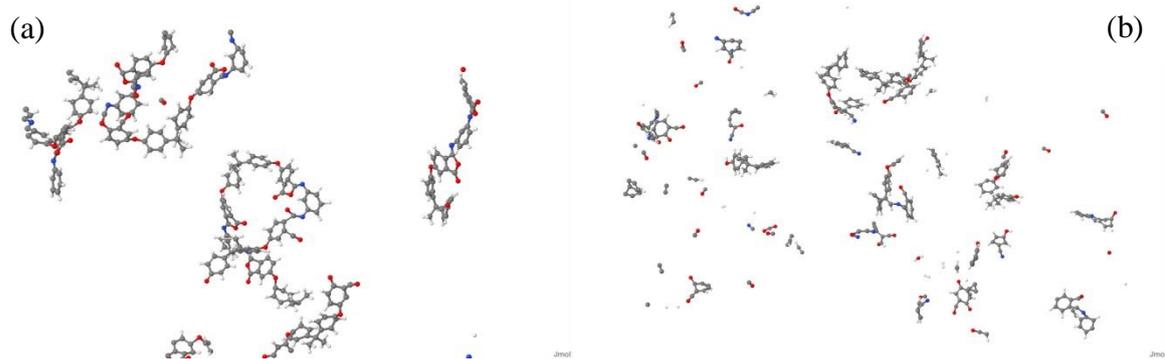
A molécula de um monômero de PEI foi construída, Figura 4.18 (a), a partir da qual foi replicado 8 vezes para criar uma cadeia polimérica mais longa, Figura 4.18 (b). As esferas cinzas, brancas, vermelhas e azuis correspondem a átomos de C, H, O e N, respectivamente. Esta mesma representação será usada nas figuras a seguir.



**Figura 4.18** - Estrutura atômica do (a) monômero e (b) polímero com 8 unidades repetitivas da PEI. As esferas cinzas, brancas, vermelhas e azuis correspondem a átomos de C, H, O e N, respectivamente.

A partir destas estruturas iniciais foram conduzidas simulações de forma isolada, usando o potencial ReaxFF, sob baixas temperaturas, o que permitiu obter a estrutura de menor energia e verificar que a parametrização do ReaxFF utilizada é adequada para representação da estrutura atômica do material em questão.

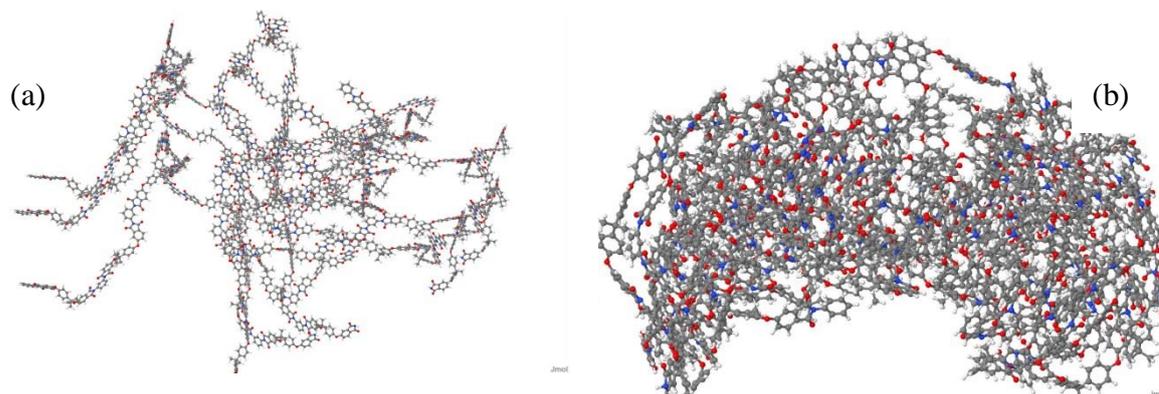
De posse da estrutura otimizada, realizaram-se simulações com uma única cadeia, sujeita a uma dada taxa de aquecimento, para observar se o potencial ReaxFF descreve a quebra da mesma sob altas temperaturas, como esperado no processo de pirólise. Verificou-se que a mesma se manteve intacta até uma temperatura de, aproximadamente, 2000 K para a escala de tempo analisada (picossegundos). Logo após, a estrutura começou a ser degradada. Alguns fragmentos observados após esta degradação térmica, são apresentados nas Figuras 4.19 (a) e (b), sob diferentes instantes de simulação, consistindo em radicais livres e espécies estáveis como CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.



**Figura 4.19** - Estrutura (a) inicial e (b) após o processo de relaxação sob temperatura ambiente (300 K).

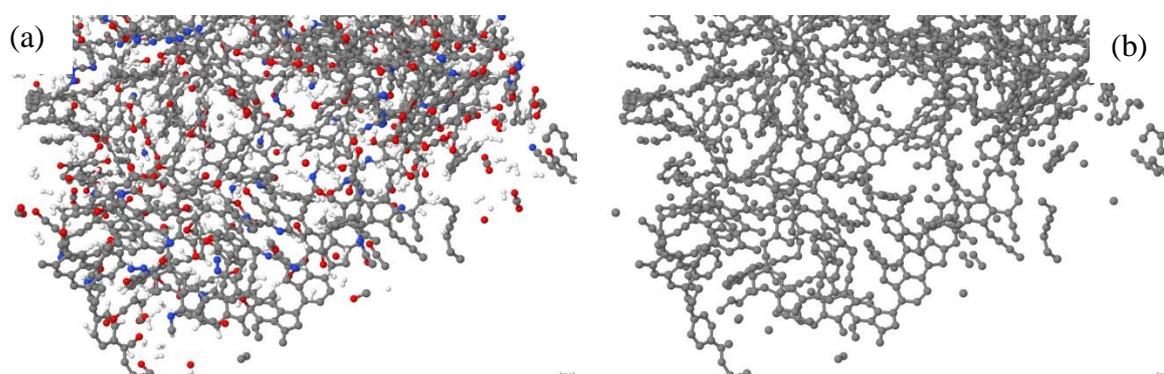
Nas imagens da Figura 4.19 (b), verificou-se que, com o passar do tempo, alguns radicais maiores tendem a se decompor em fragmentos de menor tamanho, porém mantendo uma estrutura de média massa molar.

Utilizando-se da estrutura obtida na Figura 4.18, para uma única cadeia, foi criada uma amostra para representar o polímero PEI em fase sólida, colocando-se em uma caixa de simulação, 9 cadeias de PEI com 8 unidades repetitivas cada, o que totalizaram 4986 átomos no sistema. Ainda, foram utilizados átomos de hidrogênio para terminar as cadeias e evitar a presença de sítios reativos. Esta amostra é representativa da composição local de uma amostra macroscópica de polímero, visto que condições de contorno periódicas são empregadas. Esta mistura de cadeias – simplesmente chamada de polímero a partir de agora – foi sujeita a simulações sob temperatura ambiente, (300 K) para que esta adquirisse mobilidade e fosse relaxada, atingindo conformação mais estável. Isto levou a uma maior aproximação entre as cadeias, devido às interações moleculares, e um maior adensamento do sistema, conforme ilustrado nas Figuras 4.20 (a) e (b). A partir desta estrutura, Figura 4.20 (b), nova amostra de polímero, realizaram-se novas simulações do processo de pirólise da mesma, que demonstraram a quebra da matriz polimérica e a formação de uma nova estrutura tridimensional nanoporosa, formada essencialmente por carbono.

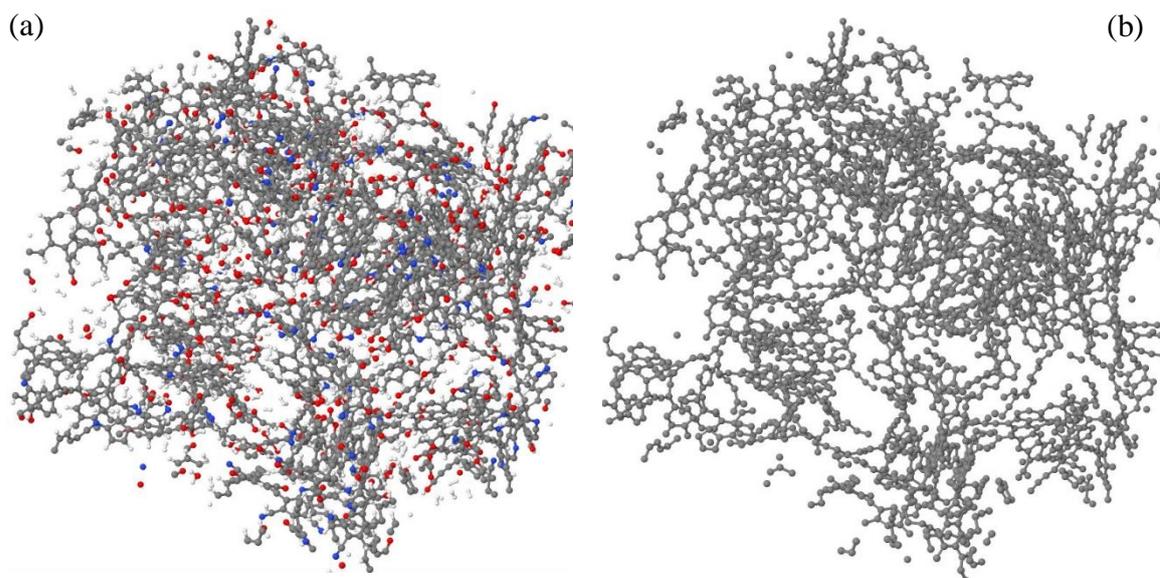


**Figura 4.20** - Estrutura (a) inicial e (b) após o processo de relaxação sob temperatura ambiente (300 K).

Os principais fenômenos observados e descritos a seguir foram obtidos em todas as simulações, com maior ou menor frequência de ocorrência. Primeiramente, observou-se que a amostra de polímero se mantém praticamente intacta até temperaturas de aproximadamente 2000 K, para a escala de tempo observada. Com o aumento de temperatura, as cadeias começam a se quebrar como observado no estudo preliminar com a cadeia simples, de forma sequencial, formando diversos fragmentos reativos e algumas espécies estáveis, como moléculas de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $H_2O$ , a partir da remoção dos elementos C, H e O das cadeias de polímero. Com o passar do tempo, estes fragmentos continuam se degradando ou reagindo entre si. Como resultado da reação entre os fragmentos, verifica-se a formação de estruturas de carbono de maior massa molar, formando redes contínuas interligadas entre si. Nas Figura 4.21 (a) e (b) e nas Figura 4.22 (a) e (b) estão mostrados detalhes da estrutura formada em diferentes instantes da simulação.

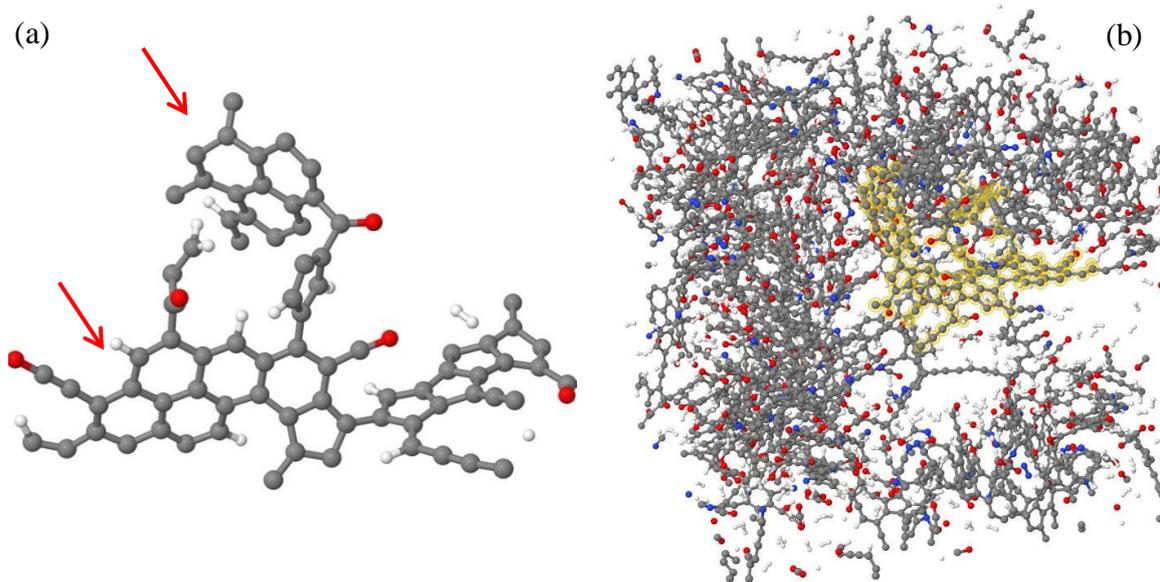


**Figura 4.21** - Exemplo de estrutura formada a partir do polímero mostrado na Figura 4.20 (b), sendo mostrado somente parte do sistema. Em (a) a amostra é visualizada de forma completa, e em (b) os átomos de H, O e N foram removidos de forma a melhorar a visualização da estrutura formada.

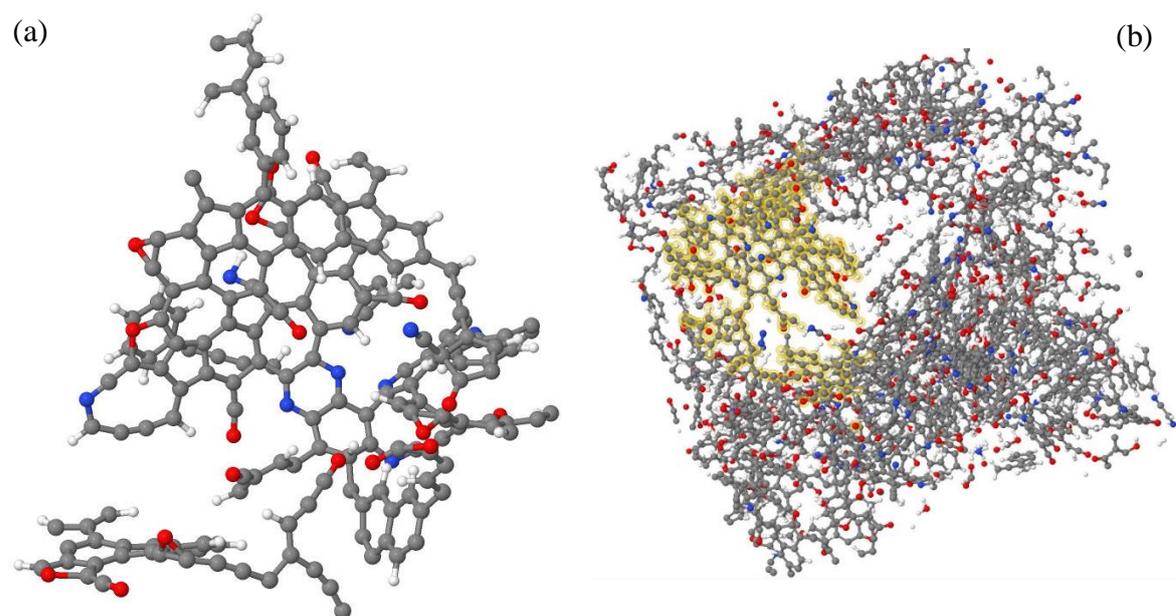


**Figura 4.22** - Exemplo de estrutura formada a partir do polímero mostrado na Figura 4.20 (b). Em (a) a amostra é mostrada de forma completa, e em (b) os átomos de H, O e N forma removidos de forma a melhorar a visualização da estrutura formada.

Através das imagens da Figura 4.21 e da Figura 4.22 é possível verificar que as estruturas resultantes do processo de pirólise são fundamentalmente formadas por carbono, com alguns heteroátomos (N e O) ligados a estruturas, provenientes do polímero original. Este resultado está em concordância com os encontrados através da técnica de FTIR onde ligações contendo C-N foram observadas, e também pela análise elementar CNS, em que foram detectados percentuais de carbono próximos a 80 %, contendo também N, em menor percentagem (4,2 %). De modo geral, estas estruturas apresentaram-se amorfas, contendo átomos de carbono hibridizados em  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , ainda sujeitos a mais transformações se mantidos a mais longos tempos de simulação. Foi possível observar que em diversas partes da estrutura houve a formação de estruturas totalmente gráficas, formadas pela subsequente formação de anéis de 6 carbonos, pela adição contínua de fragmentos e rearranjos moleculares. Exemplos de estruturas locais, formadas pelo processo de pirólise são mostrados nas Figura 4.23 (a) e (b) e nas Figura 4.24 (a) e (b), extraídas das Figura 4.21 (a) e (b) e das Figura 4.22 (a) e (b).



**Figura 4.23** - Estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estruturas gráficas. A estrutura mostrada em (a) foi extraída da parte destacada (amarela) na estrutura total mostrada em (b).

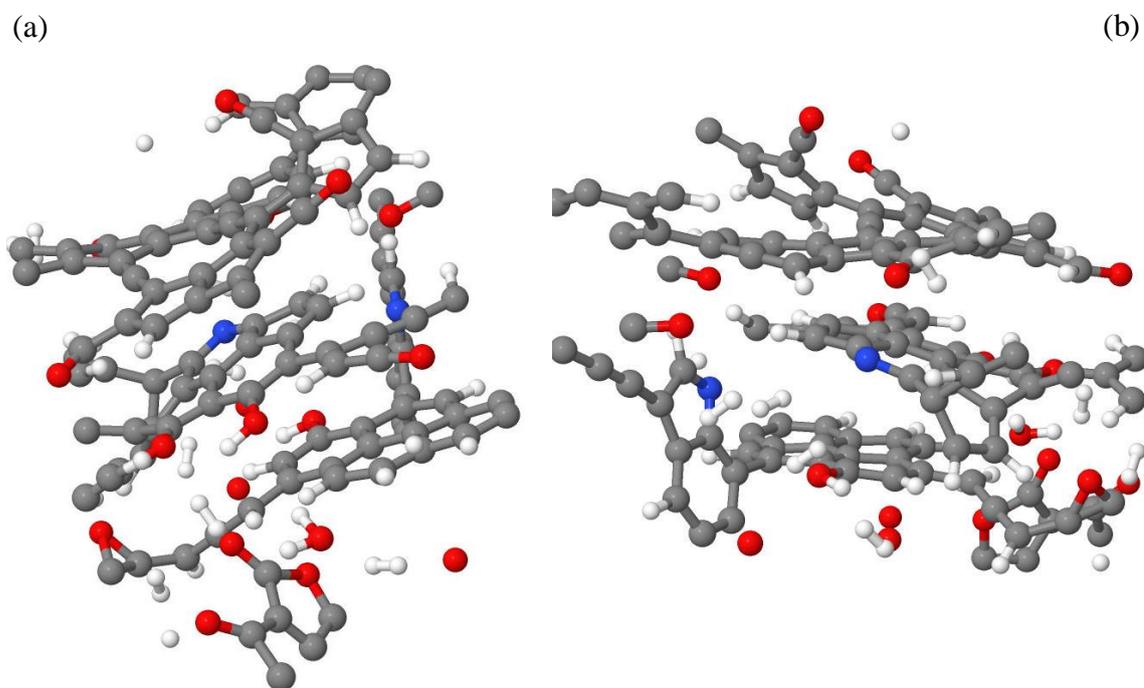


**Figura 4.24** -Imagens de estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estrutura gráfica. A estrutura mostrada em (a) foi extraída da parte destacada (amarela) na estrutura total mostrada em (b).

Pode-se notar a formação de estruturas contendo diferentes pequenos planos de estrutura gráfica conectados entre si. Verifica-se também a formação de anéis de 5 e 7 átomos; estas estruturas geralmente dão origem a anéis de 6 carbonos (que são mais estáveis) após rearranjos, ou permanecem na estrutura como defeitos estruturais nos nanodomínios de grafite. Nas Figura 4.23 (a) e Figura 4.24 (a) ainda é possível visualizar a presença de estruturas turboestráticas,

isto é, as lamínas de grafeno não se formam umas sobre as outras (flechas vermelhas na Figura 4.23 (a) indicam o explicado). Esta estrutura é típica de membranas de carbono.

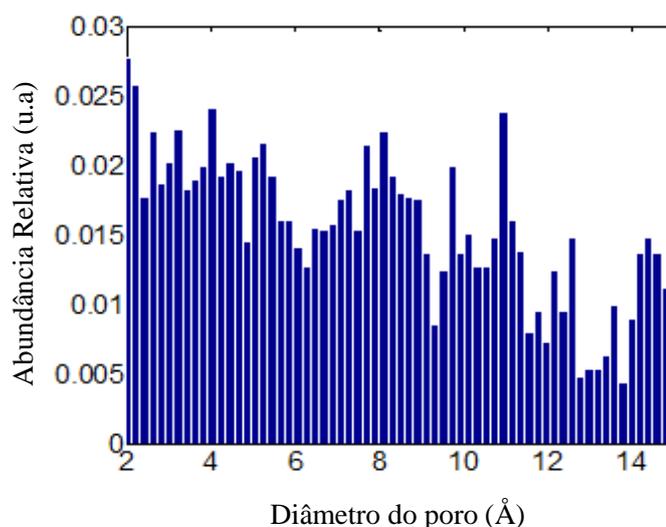
Verificou-se também que em alguns pontos do sistema, estas estruturas gráficas tendem espontaneamente a se empilhar (como no grafite) devido às interações de Van der Waals, como ilustrado nas Figura 4.25 (a) e (b). Estes resultados sugerem que durante o processo de síntese são formados pequenos domínios cristalinos embutidos na estrutura amorfa. Estes resultados estão de acordo com os resultados experimentais discutidos nos itens 4.3.5, 4.3.6 e 4.3.7, que mostram que a membrana formada apresenta estrutura basicamente amorfa com domínios nanocristalinos dispersos e orientados de forma aleatória na estrutura.



**Figura 4.25** - Imagens de estruturas locais formadas pela pirólise do PEI, caracterizadas por nanodomínios cristalinos com estrutura gráfica com empilhamento entre as camadas em formação.

Uma análise da distribuição de tamanho de poros da estrutura foi realizada na imagem apresentada na Figura 4.20 (b), usando um software disponível na web, chamado de MOF Lab/MOF Explorer (MOF LAB). Esta aplicação emprega uma metodologia que busca encontrar a maior esfera que poderia caber dentro dos poros da estrutura, conforme proposto por estudos anteriores na literatura (BELASHCHENKO; HOANG; HUNG, 2000; HOANG, 2004). Como resultado, a metodologia fornece a abundância relativa de poros dentro de uma gama específica de diâmetros, conforme ilustrado na Figura 4.26, para o presente material. Esta análise exhibe a presença significativa de poros na faixa de 3-6 Å e, de poros com maiores

diâmetros ( $> 8 \text{ \AA}$ ), os quais são responsáveis pelo transporte de gases através da estrutura. Idealmente, a estrutura nanoporosa de uma MC deve ter um equilíbrio entre esses poros menores e maiores, sendo a faixa de poros menores a responsável pelo mecanismo de peneira molecular e, conseqüentemente, a seletividade da membrana. Já a faixa de poros maiores está associada à permeância do gás, que é desejável para ser a mais alta possível para uma determinada seletividade.



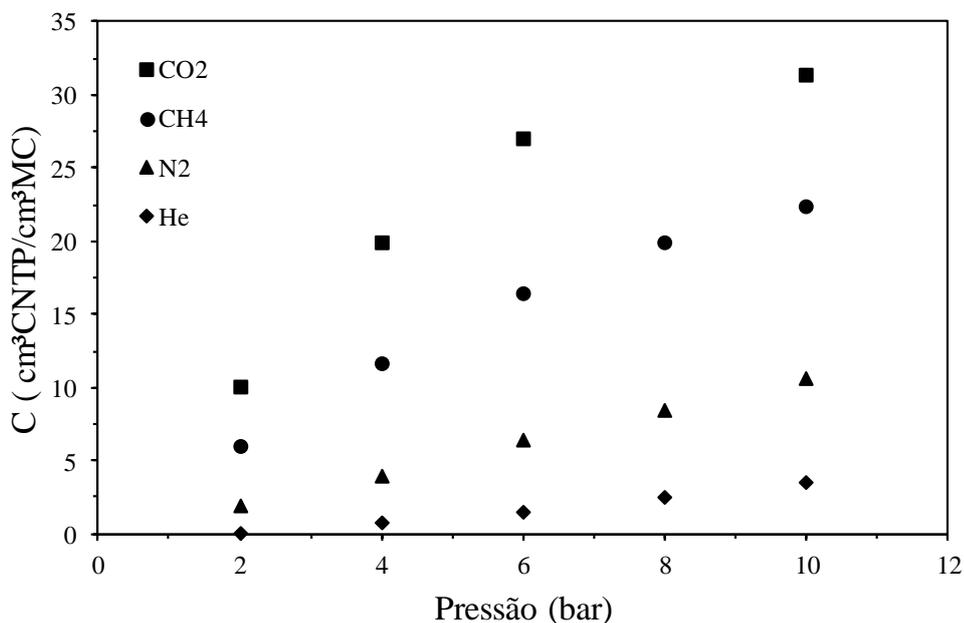
**Figura 4.26** - Distribuição do tamanho dos poros da estrutura formada através das simulações de DM.

Com base nos resultados obtidos, acredita-se que esta metodologia de simulação pode descrever com confiança os resultados encontrados nos experimentos de bancada. Contudo, futuros estudos devem ser conduzidos de forma sistemática de modo a ampliar o entendimento sobre os resultados obtidos nas simulações e a influência das condições de teste no produto final (membrana nanoporosa de carbono).

#### 4.5 Testes de Sorção

A sorção de gases nos filmes de carbono foi examinada para caracterizar as amostras 15FC600 e 15FC800 quanto à afinidade do material com os diferentes gases; desta forma é possível estimar o coeficiente de sorção em diferentes pressões, e ainda, determinar a influência da temperatura de pirólise.

Na Figura 4.27 estão apresentadas as isotermas de sorção da amostra 15FC600 para os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e He na temperatura ambiente ( $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 4.27** - Isotermas de sorção da amostra 15FC600 para os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He na temperatura ambiente (~23 °C).

A partir da análise da Figura 4.27, observa-se maior capacidade de sorção para o gás CO<sub>2</sub> em comparação com os gases CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He. Este resultado ratifica a influência da temperatura crítica, uma vez que o CO<sub>2</sub> apresenta maior condensabilidade do que os gases CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He, refletida pelas temperaturas relativas críticas desses gases, de aproximadamente, 31, -82, -147 e -268 °C, respectivamente (FU et al., 2015; GILRON; SOFFER, 2002; NING; KOROS, 2014a). Os gases com temperaturas críticas mais elevadas tendem a ter uma sorção mais pronunciada e permeiam mais rapidamente através da membrana (CUSSLER, 2009). Nas membranas de carbono, a sorção de gás vai depender da condensabilidade do gás penetrante (temperatura crítica), de suas interações com a membrana e da estrutura dos poros. Para o filme 15FC600, foi observado através das técnicas de MET (item 4.3.5), Raman (item 4.3.6) e DRX (item 4.3.7), que o mesmo é formado por uma estrutura turbostrática e amorfa. Com esta composição, acredita-se que ocorreu a formação de uma faixa extensa de poros (ultramicroporos e microporos), e assim, o mecanismo de separação não é somente físico, mas possivelmente uma combinação de outros mecanismos, os quais sofrem interferência das propriedades termodinâmicas de cada gás. Para materiais formados por estruturas mais organizadas e com diâmetros de poros menores, se o tamanho dos poros for pequeno o suficiente para efetivamente excluir uma molécula de gás enquanto outra molécula menor passa, ocorre somente o mecanismo de peneira molecular. Neste caso, nenhuma absorção do

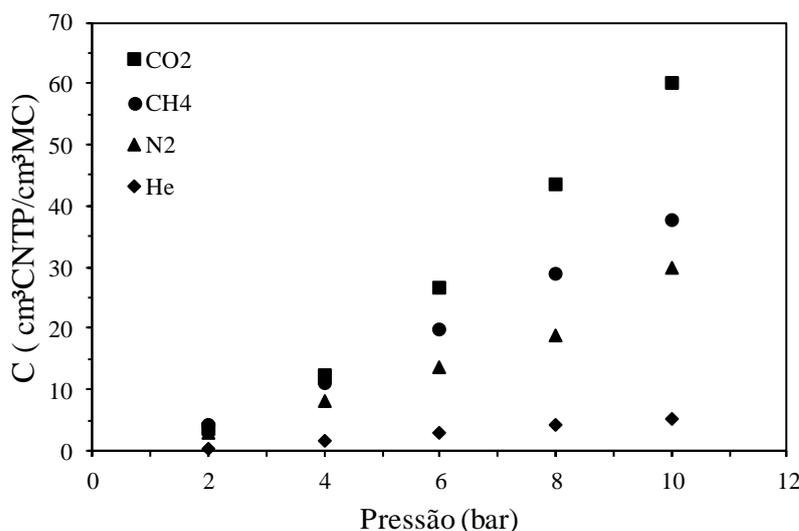
componente permeado seria apresentada na curva de sorção. Para os materiais de carbono, no entanto, existe uma distribuição de ultramicroporos e microporos. Portanto, apenas as regiões conectadas com as aberturas dos poros de peneira molecular perfeita seriam inacessíveis a uma molécula de gás maior (KIYONO, 2010; OYAMA; STAGG-WILLIAMS, 2011; RUNGTA, 2012).

Além disso, pela análise da Figura 4.27, também foi possível observar que a faixa de concentração dos gases no material, nas diferentes pressões, encontra-se muito próxima dos valores encontrados na literatura (FU et al., 2015; NING; KOROS, 2014a).

As membranas de carbono apresentam um número finito de locais de sorção e capacidades rígidas saturáveis, e normalmente podem ser descritas pelo modelo de dupla sorção ou ainda Langmuir (FU et al., 2015; NING; KOROS, 2014a; RUNGTA, 2012).

Para os dados apresentados na Figura 4.27 foi feito o ajuste do modelo de dupla sorção e Langmuir, utilizando o software OriginPro versão 6.0. Porém, não se obteve um bom ajuste dos parâmetros uma vez que não se atingiu o patamar de concentração do gás sorvido para as pressões testadas, como observado nas curvas de sorção da Figura 4.27. Como uma análise criteriosa dos modelos de sorção não faz parte dos objetivos do trabalho, e os dados obtidos estão dentro da ordem de grandeza apresentada na literatura, decidiu-se por não apresentar ajustes de nenhum modelo de sorção. Ressalta-se ainda, que curvas de sorção para membranas de carbono a partir do precursor poli(éter imida) não foram encontradas na literatura.

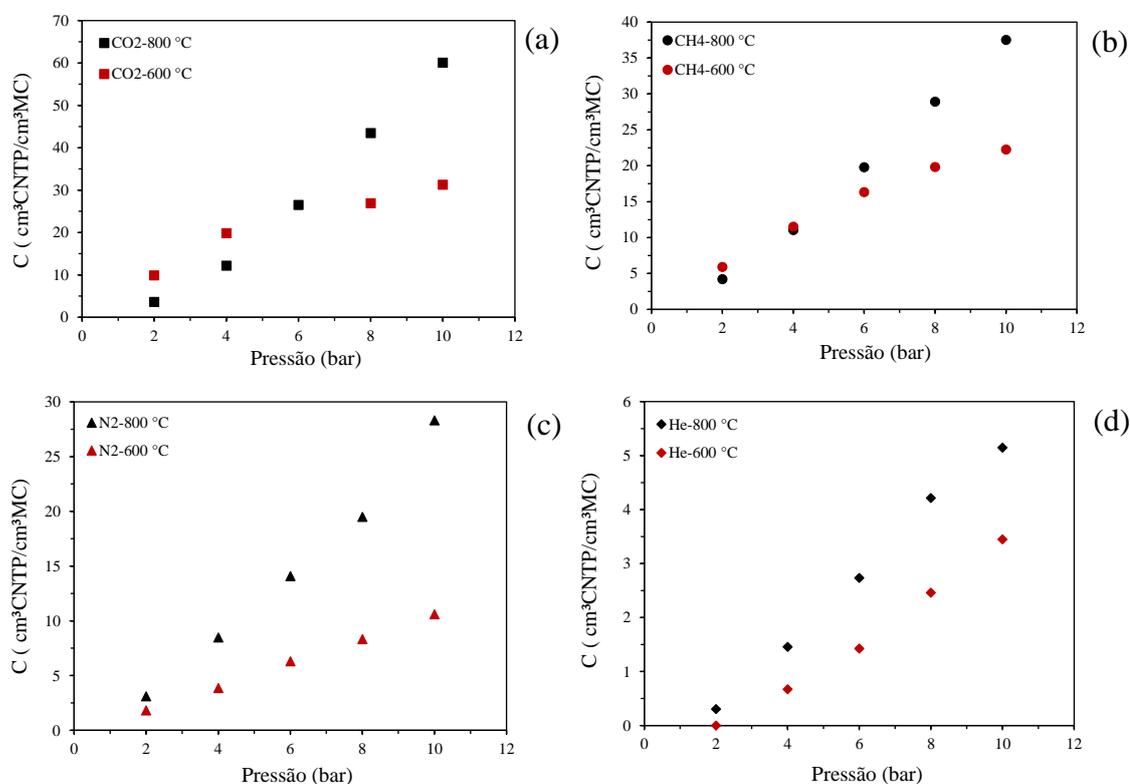
Na Figura 4.28 estão exibidas as isotermas de sorção da amostra 15FC800 para os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He na temperatura ambiente (~ 23 °C).



**Figura 4.28** - Isotermas de sorção da amostra 15FC800 para os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He na temperatura ambiente (~23 °C).

O gás  $\text{CO}_2$  apresentou maior capacidade de sorção em comparação com os gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ , devido à sua maior condensabilidade, conforme já discutido anteriormente. Além disso, observou-se que a faixa de concentração dos gases adsorvidos nas diferentes pressões testadas, encontra-se muito próxima aos valores encontrados na literatura para outras membranas de carbono, a partir de diferentes precursores poliméricos (FU et al., 2015; NING; KOROS, 2014a).

Para o filme pirolisado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , as isotermas de sorção obtidas (Figura 4.28) são semelhantes às encontradas para o filme pirolisado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , mas com valores superiores de sorção para os gases  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ , como pode ser observado na Figura 4.29.



**Figura 4.29** -Isotermas de sorção das amostras 15FC600 e 15FC800 para os gases (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{CH}_4$ , (c)  $\text{N}_2$  e (d)  $\text{He}$  na temperatura ambiente ( $\sim 23\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Analisando as isotermas apresentadas nas Figura 4.29 (c) e (d), ocorreu um aumento na sorção dos gases  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$  para a amostra 15FC800 quando comparada com a amostra 15FC600. Esse aumento de permeância pode ser relacionado a um aumento da porosidade com o aumento da temperatura (ANDERSON et al., 2008; BASILE, 2013). Desta forma, acredita-se que o aumento da temperatura auxilia na formação de membranas com estruturas mais organizadas, fato este comprovado pelas técnicas de MET (item 4.3.5), Raman (item 4.3.6) e DRX (item

4.3.7) para a amostra 15FC800, mas também pode ocorrer a formação de uma estrutura com maiores quantidades de ultramicroporos e mesoporos, levando a uma maior sorção. No caso dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  os valores de sorção são um pouco mais próximos devido à maior condensabilidade destes gases.

Para a amostra 15FC800 os modelos de dupla-sorção e de Langmuir foram ajustados, com valores de  $C'_{H,A}$  e  $b_A$  que resultaram em desvios muito elevados. Uma possível explicação para este resultado é que não foi atingido o patamar de concentração do gás sorvido para as pressões testadas, isto é, foram utilizadas pressões baixas, onde o comportamento é linear.

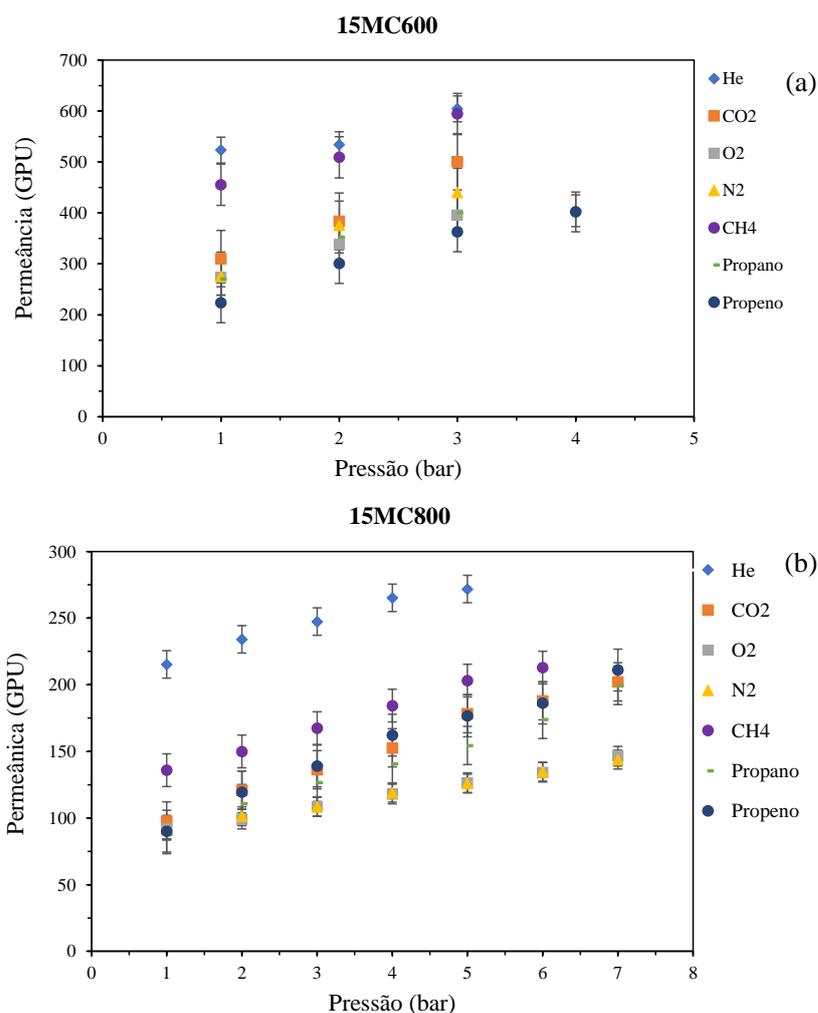
As tabelas contendo os fatores de compressibilidade utilizados para realizar os cálculos de sorção estão apresentadas no Anexo 1.

#### 4.6 Testes de Permeação de Gases Puros

Para avaliar as propriedades de transporte das membranas de carbono fabricadas, testes de bancada de permeação de gases puros foram conduzidos à temperatura ambiente. As membranas 10MC600, 15MC600, 20MC600, 10MC800, 15MC800 e 20MC800 foram testadas com relação à permeância dos gases He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

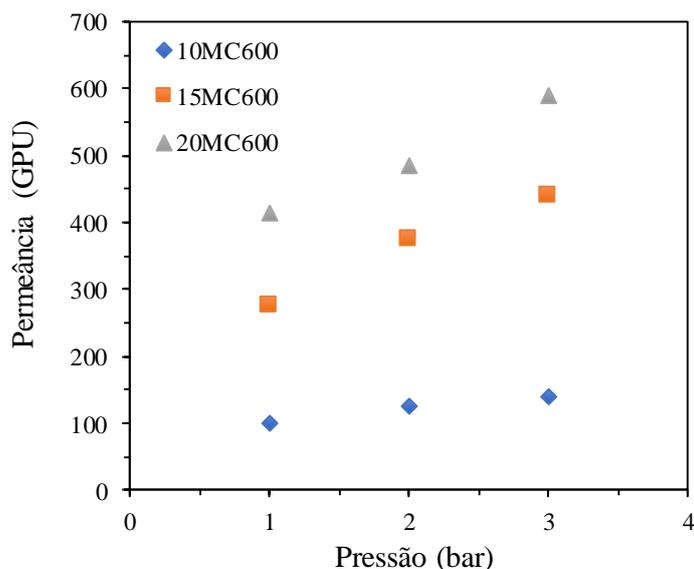
Os resultados de permeância para as membranas 15MC600 e 15MC800 estão apresentados nas Figura 4.30 (a), (b), respectivamente. Alguns pontos não foram coletados devido à limitação do equipamento quanto à medição do fluxo permeado. Os resultados referentes às outras membranas se encontram no Apêndice C.

A tendência dos pontos mostrados nas Figura 4.30 (a) e (b), indica claramente que, dentro da faixa avaliada, a permeância dos gases aumenta com o aumento da pressão de alimentação aplicada para as MC nas duas temperaturas de pirólise testadas. Este comportamento é característico de membranas porosas, onde o aumento da força motriz resulta no aumento da permeância dos componentes.

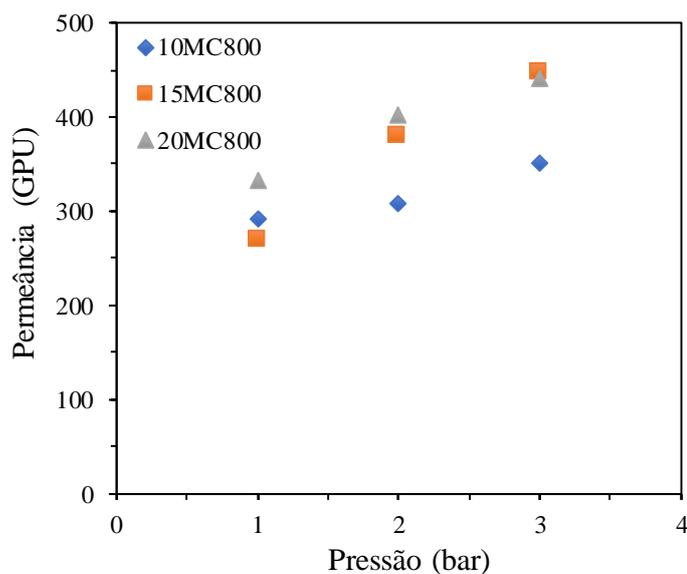


**Figura 4.30** - Permeância em função da pressão para as membranas 15MC600 (a), 15MC800 (b). As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância para a mesma membrana.

Em relação à concentração do polímero precursor, observa-se que, para a mesma condição de pirólise, ocorre um aumento na permeância dos gases com o aumento da concentração, como pode ser visualizado na Figura 4.31 e na Figura 4.32, para o gás N<sub>2</sub>.



**Figura 4.31** - Permeância em função da pressão para o gás  $N_2$ , nas membranas 10MC600, 15MC600 e 20MC600, à temperatura de 25 °C.



**Figura 4.32** - Permeância em função da pressão para o gás  $N_2$ , nas membranas 10MC800, 15MC800 e 20MC800, à temperatura de 25 °C.

Este comportamento provavelmente está relacionado ao volume livre presente no polímero precursor, que é o espaço não ocupado pelas moléculas, ou seja, intermoleculares. Quando a temperatura é elevada, ocorre um aumento dos movimentos intermoleculares e, por sua vez, do volume livre entre as moléculas. No processo de pirólise, as flutuações devido a vibrações induzidas termicamente podem afetar significativamente o tamanho médio dos micropores e, portanto, a permeabilidade/seletividade da membrana. Trabalhos apresentados na literatura demonstram que a frequência e a amplitude dessas flutuações são afetadas pela rigidez

das cadeias do polímero precursor (ITTA; TSENG; WEY, 2011; RAO et al., 2008). Quanto maior a concentração do polímero precursor, maior será o efeito da temperatura no aumento dos espaçamentos intermoleculares da cadeia polimérica, resultando em maior permeância. Os resultados obtidos demonstram que a natureza do polímero precursor influencia diretamente na estrutura final da MC e nas suas propriedades de transporte.

Como discutido na Seção 2.4, os mecanismos de transporte dos permeantes através de membranas de carbono mais aceitos são de peneira molecular e adsorção seletiva ou difusão superficial, além da difusão de Knudsen. Estes mecanismos podem coexistir, dependendo da estrutura química da membrana formada, e das propriedades dos gases avaliados. Para auxiliar na discussão sobre os mecanismos que predominam nas membranas de carbono preparadas, os valores de seletividade ideal para diferentes pares de gases são mostrados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4.

**Tabela 4.3** - Valores de seletividade ideal para diferentes pares de gases, na pressão de 1 bar, para as membranas 10MC600, 15MC600 e 20MC600.

Pares de gases	Seletividade ideal		
	10MC600	15MC600	20MC600
He/N <sub>2</sub>	1,7	1,9	3,4
He/CO <sub>2</sub>	1,9	1,7	1,5
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,9	1,1	2,2
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,9	1,0	1,7
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,6	1,2	0,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,4	0,8	0,7

**Tabela 4.4** - Valores de seletividade ideal para diferentes pares de gases, na pressão de 1 bar, nas membranas 10MC800, 15MC800 e 20M800.

Pares de gases	Seletividade ideal		
	10MC800	15MC800	20MC800
He/N <sub>2</sub>	1,9	2,3	2,4
He/CO <sub>2</sub>	2,2	2,2	2,5
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,9	1,1	0,9
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,8	1,0	1,0
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,6	0,7	0,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,9	1,0	0,9

Considerando os diâmetros cinéticos dos gases testados (He=2,6 Å; CO<sub>2</sub>=3,30 Å; O<sub>2</sub>=3,46 Å, N<sub>2</sub>=3,64 Å, CH<sub>4</sub>= 3,80 Å, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>= 4,30 Å e C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>= 4,50 Å), observa-se, com base nos resultados de seletividade ideal, que diferentes mecanismos podem estar ocorrendo.

Os resultados de seletividade ideal demonstram que as membranas obtidas não apresentaram comportamento de peneira molecular, pois os fatores de separação foram baixos. Segundo a literatura, o tamanho médio dos poros deve estar abaixo de 6 Å para ocorrer transporte do tipo peneira molecular (HAMM et al., 2017a; ISMAIL et al., 2011a).

No mecanismo de adsorção seletiva, o gás adsorve na superfície interna do poro e, então, se difunde através da membrana. Quando ocorre a difusão de Knudsen, o fator de separação ( $\alpha_{kd}$ ) é proporcional à razão da raiz quadrada do inverso das massas molares dos gases. De acordo com a literatura, o tamanho médio dos poros se encontra abaixo de 50 nm. Os resultados obtidos nos testes de permeância e sorção que foram apresentados serão discutidos com base nestes dois mecanismos.

Considerando o modelo de sorção-difusão, o coeficiente de permeabilidade é definido como a relação entre os coeficientes de solubilidade e difusividade. Assim, é possível estimar o coeficiente de difusividade (D) através da relação entre os coeficientes de permeabilidade (P) e de solubilidade (S), conforme a Equação 4.1.

$$D = \frac{P}{S} \quad (4.1)$$

Os valores dos coeficientes de difusividade e de solubilidade para as membranas 15MC600 e 15MC800 podem ser visualizados na Tabela 4.5. Estes valores referem-se aos dados de sorção e permeabilidade a 2 bar. Para o cálculo da permeabilidade, foi considerada a espessura da camada seletiva de carbono de aproximadamente 25 µm para a membrana 15MC600 e 5 µm para a membrana 15MC800, conforme demonstram os resultados de microscopia eletrônica de varredura.

**Tabela 4.5** - Valores de difusividade e solubilidade dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, He para as membranas 15MC600 e 15MC800, na pressão de 2 bar e temperatura de 25 °C.

T (°C)	Difusividade (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s)				Solubilidade (cm <sup>3</sup> CNTP/cm <sup>3</sup> .cm <sup>3</sup> Hg)			
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	He
600	22,6	53,4	121,6	62850	4,2×10 <sup>-2</sup>	2,4×10 <sup>-02</sup>	7,7×10 <sup>-03</sup>	2,1×10 <sup>-5</sup>
800	3,9	4,1	3,9	89,8	1,5×10 <sup>-02</sup>	1,8×10 <sup>-02</sup>	1,31×0 <sup>-02</sup>	3,0×10 <sup>-3</sup>

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 4.5, os coeficientes de difusividade diminuem com o aumento da temperatura de pirólise, provavelmente devido à formação de poros menores na membrana de carbono (GEISZLER; KOROS, 1996; ISMAIL et al., 2011a; SUDA; HARAYA, 1997; VU; KOROS; MILLER, 2002). Este resultado está em concordância com os resultados de DRX (item 4.3.7), uma vez que foi possível observar a formação de estruturas mais organizadas. O valor encontrado para os coeficientes de difusão para a membrana 15MC800 confirmam que o mecanismo não ocorre por peneira molecular, uma vez que os valores encontrados para os gases de diferentes diâmetros cinéticos ( $\text{CO}_2=3,30 \text{ \AA}$ ;  $\text{CH}_4= 3,80 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}_2=3,64 \text{ \AA}$ ) são aproximadamente iguais. Para a membrana 15MC600 também não foi evidenciado o mecanismo de peneira molecular, mas os coeficientes de solubilidade demonstram que o mecanismo predominante foi o de adsorção seletiva, seguindo a ordem decrescente de condensabilidade dos gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ . Comportamento semelhante ocorreu para a membrana 15MC800, porém, com menor variação entre os coeficientes de solubilidade para os diferentes gases.

Os resultados obtidos para o gás He confirmam o seu caráter inerte, apresentando coeficientes de difusividade elevados e de solubilidade baixos. Comparando estes resultados com os valores de seletividade ideal (Tabela 4.3) evidencia-se, mais uma vez, a ocorrência do transporte por adsorção seletiva, onde a natureza dos gases mais condensáveis apresentam maior influência do que o diâmetro cinético dos gases. Este comportamento foi observado para todas as membranas testadas. Para o gás  $\text{CO}_2$ , em comparação com o gás  $\text{N}_2$ , observa-se comportamento distinto nas membranas com concentração diferente de polímero. Para a membrana com 10 % (m/m) de polímero precursor, possivelmente, o transporte ocorreu por difusão de Knudsen, pois o fator de separação foi baixo, na ordem de 0,9 ( $\alpha_{\text{Kd}} = 0,8$ ). Para as membranas com 15 e 20 % (m/m) de polímero precursor, a difusão superficial predomina, visto que, o gás  $\text{CO}_2$ , por ser mais absorvível, apresenta maior transporte através da membrana. Este resultado corrobora com o encontrado no teste de sorção (Figura 4.27), no qual o  $\text{CO}_2$  apresentou maior sorção na membrana de carbono. Para as membranas 10MC600 e 15MC600 os resultados de permeação para os gases  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  demonstram que o mecanismo mais provável é o de difusão de Knudsen, onde o fator de separação foi na ordem de 0,9 e 1,0, respectivamente, próximos ao predito na literatura para este par de gases ( $\alpha_{\text{Kd}} = 0,9$ ). Para a membrana 20MC600 os resultados de seletividade demonstram que o mecanismo de transporte foi a adsorção seletiva.

Analisando a seletividade ideal para o par de gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , observa-se que para as membranas 10MC600 e 20MC600, o mecanismo predominante foi o de difusão de Knudsen,

visto que o fator de separação foi próximo ao relatado na literatura para este par de gases ( $\alpha_{Kd} = 0,6$ ). Para a membrana 15MC600, possivelmente, o mecanismo foi de difusão superficial, visto que os coeficientes de solubilidade destes gases são diferentes, no entanto, bem próximos, como pode ser observado na Figura 4.27 e na Tabela 4.5. Por fim, para os gases  $C_3H_6$  e  $C_3H_8$ , que apresentam tamanho e condensabilidade muito próximos, os valores de seletividade encontrados sugerem que ambos mecanismos, adsorção seletiva e difusão de Knudsen podem estar ocorrendo simultaneamente. Estes resultados refletem no comportamento da permeância em função da pressão observado na Figura 4.30 (a).

Da mesma forma, avaliando-se os resultados apresentados na Tabela 4.4, para o gás  $CO_2$ , em comparação com o gás  $N_2$ , acredita-se que para todas as membranas nas diferentes concentrações de polímero, o mecanismo preponderante foi a difusão superficial, visto que, o gás  $CO_2$ , por ser mais condensáveis, apresenta maior permeação através da membrana. Este resultado vem ao encontro do apresentado no teste de sorção (Figura 4.28), no qual o  $CO_2$  mostrou maior sorção pelo filme de carbono. Para os gases  $O_2$  e  $N_2$  as membranas produzidas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (10MC800, 15MC800 e 20MC800) apresentaram o mesmo comportamento das membranas 10MC600 e 15MC600. Assim, acredita-se que o mecanismo mais aceitável de separação seja difusão de Knudsen, onde o fator de separação foi na ordem de 0,8, 1,0 e 1,0, respectivamente, próximos ao predito na literatura para este par de gases ( $\alpha_{Kd} = 0,94$ ).

Avaliando a seletividade ideal para o par de gases  $CH_4$  e  $CO_2$ , (Tabela 4.4) percebe-se que ocorreu um comportamento semelhante para as MC com diferentes concentrações de polímero precursor, neste caso acredita-se que o mecanismo predominante seja difusão de Knudsen, uma vez que, o fator de separação para as membranas 10MC800, 15MC800 e 20MC600 foi na ordem de 0,6, 0,7 e 0,7, respectivamente, próximos ao predito na literatura para este par de gases ( $\alpha_{Kd} = 0,6$ ). Por fim, para os gases  $C_3H_6$  e  $C_3H_8$  acredita-se que tenha ocorrido o mesmo mecanismo das membranas produzidas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , isto é, coexistência de adsorção seletiva e difusão de Knudsen. Estes resultados refletem no comportamento da permeância em função da pressão observado na Figura 4.30 (b).

Os resultados dos testes de sorção e permeação de gases nas membranas pirolisadas em diferentes temperaturas demonstram que estas não apresentam o mecanismo de peneira molecular conforme desejado, apesar de os resultados das caracterizações evidenciarem uma estrutura compatível com membranas de carbono de peneira molecular.

Vale ressaltar que as MC's produzidas neste trabalho apresentam uma área de permeação de no mínimo 2,5 vezes maior do que aquelas fabricadas em diversos trabalhos reportados na literatura (FU et al., 2017b; ISMAIL et al., 2018a, 2018b; ITTA; TSENG; WEY,

2011; JIAO et al., 2017; SAZALI et al., 2018; WOLLBRINK et al., 2016; XU; RUNGTA; KOROS, 2011), sendo, desta forma, mais difícil controlar os defeitos e a formação de uma estrutura totalmente homogênea durante as etapas de recobrimento e de pirólise. Outros fatores podem ter influenciado esse resultado devido as limitações nos equipamentos para a fabricação das membranas de carbono, tais como, controle de temperatura mais rígido durante a etapa de pirólise, controle da vazão de nitrogênio e também a operação manual no recobrimento dos tubos cerâmicos com o polímero precursor. Adicionalmente, a estrutura da membrana também é influenciada pelas propriedades do suporte, tais como estrutura dos poros e rugosidade superficial.

Ademais, comparando os dados de seletividade das MC nas diferentes temperaturas para todos os gases utilizados neste trabalho, percebe-se que eles ficaram numa faixa muito semelhante. Este resultado diverge da literatura, uma vez que, um aumento na temperatura, influenciaria diretamente em um aumento na seletividade (ISMAIL et al., 2018a; SONG et al., 2010). Pressupõem-se que este resultado possa estar atrelado à presença de defeitos, devido à maior área.

Por fim, cabe destacar que todas as configurações de MC produzidas neste trabalho foram realizadas em duplicata. Porém, optou-se por apresentar somente o resultado de uma membrana para cada concentração de polímero, pois os resultados das duplicatas não foram reprodutíveis. A falta de reprodutibilidade ainda é um desafio deste tipo de material, uma vez que os pesquisadores ainda enfrentam dificuldades de produção, que vão desde a produção do suporte cerâmico adequado até o melhor entendimento dos fenômenos que regem o processo de separação dos gases através da estrutura da membrana, fortemente dependente das condições de preparo.

No Apêndice D, estão dispostas as curvas de permeância versus a pressão de todas as MC que não foram utilizadas na discussão dos resultados desta tese.

## Capítulo 5

### Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as membranas de carbono suportadas foram estáveis nas temperaturas de pirólise utilizadas e que o suporte utilizado não ofereceu resistência ao transporte dos gases.

O polímero precursor escolhido, PEI, apresentou bom desempenho na formação da membrana de carbono, sendo possível obter uma relação entre sua estrutura original e suas propriedades após o processo de pirólise, tanto pelos resultados experimentais quanto computacionais.

O recobrimento por imersão, metodologia de preparação das membranas de carbono suportadas desenvolvida nesta tese, mostrou-se satisfatório, uma vez que, através da análise morfológica e de EDS foi possível visualizar que as camadas de topo, polimérica e de carbono, estavam bem aderidas e aparentemente com pouca ou nenhuma intrusão no suporte cerâmico.

A modificação da estrutura química da PEI, após o processo de pirólise nas diferentes temperaturas, foi verificada com a técnica de FTIR. Ocorreu a formação de uma estrutura de carbono contendo resíduos provenientes da matriz do precursor PEI. Contudo, na temperatura de pirólise mais elevada (800 °C) ocorreu a redução destes grupamentos. Além disso, todos os filmes de carbono, na faixa de temperatura estudada, são compostos basicamente por carbono, apresentando percentuais entre 81-83 %. A manutenção da estrutura de carbono comprova que a matriz polimérica e as condições pré-estabelecidas de pirólise foram satisfatórias.

A análise da morfologia e da estrutura do material de carbono formado mostrou que os filmes de carbono são compostos basicamente por carbono amorfo com domínios grafíticos. Além disso, também foi observado que na temperatura de 600 °C a matriz de carbono é heterogênea. O aumento na temperatura, implicou na formação de estruturas mais grafitizadas, isto é, organizadas.

Os filmes de carbono produzidos apresentaram elevada estabilidade térmica na presença de oxigênio, permitindo a aplicação destas membranas em processos de separação de gases a temperaturas mais elevadas, até aproximadamente 400 °C.

Os resultados experimentais obtidos em relação à estrutura química e morfológica da poli(éter imida) durante a etapa de pirólise e pós-pirólise foram confirmados através das simulações de dinâmica molecular. Este resultado representa um avanço significativo na área de membranas de carbono, permitindo prever, de forma aproximada, as mudanças estruturais

do material durante e pós o processo de pirólise. Com o aprimoramento das simulações, no futuro, poderá ser possível preceder as propriedades de transporte de gases através de membranas preparadas com diferentes materiais, resultando em um grande ganho científico, tecnológico e econômico.

A capacidade de sorção dos filmes 15MC600 e 15MC800 seguiram um padrão prescrito pela literatura, onde o gás  $\text{CO}_2$  apresentou maior sorção, devido a sua maior condensabilidade, seguido pelos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e He.

Através dos testes de permeação de gases, pode-se aferir que a permeância dos gases aumenta com o aumento da pressão de alimentação aplicada para as MC em todas as configurações. O aumento da concentração do polímero precursor influenciou na permeância das membranas de carbono, resultado do aumento do volume livre do polímero com a temperatura durante o processo de pirólise. Além disso, juntamente com os resultados de sorção, pode-se concluir que os mecanismos de transporte predominantes foram o de adsorção seletiva e de difusão de Knudsen.

Os resultados de seletividade ideal para as membranas de carbono preparadas a 600 e 800 °C apresentaram baixo desempenho para atuar como peneiras moleculares para todos os pares de gases testados. A área de membrana utilizada neste trabalho é de 50,81 cm<sup>2</sup> e na maioria dos estudos encontrados na literatura esta área é de no mínimo 2,5 vezes menor. Os resultados obtidos neste trabalho mostram estruturas e morfologias compatíveis com aquelas que apresentam transporte do tipo peneira molecular, no entanto, a fabricação de membranas com maior área implica em maiores defeitos, que no processo de separação de gases são cruciais para o seu desempenho.

Estes resultados demonstram que as membranas de carbono desenvolvidas têm potencial para serem aplicadas em processos de separação de gases. Contudo, verificou-se a necessidade de aprimorar a metodologia de recobrimento dos suportes para minimizar a presença de defeitos, uma vez que a estrutura da camada de carbono formada foi adequada para a discriminação de gases. Dessa forma, estudos complementares deverão ser realizados para aprimorar as técnicas de fabricação e garantir melhor desempenho das membranas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD JALIL, S. N. et al. Vacuum-assisted tailoring of pore structures of phenolic resin derived carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 525, n. September 2016, p. 240–248, 2017.
- ACHARYA, M.; FOLEY, H. C. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. **Journal of Membrane Science**, v. 161, n. 1–2, p. 1–5, ago. 1999.
- AHMAD, M. A. et al. Effects of polyetherimide pyrolysis temperature on CMS membranes : Study on CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Permselectivity. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, v. 10, n. December, p. 4–7, 2010.
- AL-SHERBINI, A. S. et al. Exfoliation of graphene sheets via high energy wet milling of graphite in 2-ethylhexanol and kerosene. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p. 209–215, 2017.
- ANDERSON, C. J. et al. Effect of pyrolysis temperature and operating temperature on the performance of nanoporous carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, p. 19–27, 2008.
- ARAÚJO, J. S. Propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos topológicos e fronteiras de grão em grafeno. **Univerdade Federal de Minas Gerais**, 2011.
- AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 416–425, 2015.
- BAKER, R. Future directions of membrane gas-separation technology. **Membrane Technology**, v. 2001, n. 138, p. 5–10, 2001.
- BAKER, R. W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 1393–1411, 2002.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural gas processing with membranes: An overview. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.
- BASILE, A. **Handbook of membrane reactors**. Volume 1 ed. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013. v. 1
- BASU, S.; CANO-ODENA, A.; VANKELECOM, I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 1, p. 31–40, 2011.
- BATISTA, N. L. et al. Thermal degradation and lifetime estimation of poly(ether imide)/carbon fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 2, p. 265–274, 2015.
- BELASHCHENKO, D. K.; HOANG, V. V.; HUNG, P. K. Computer simulation of local structure and magnetic properties of amorphous Co–B alloys. **Journal of Non-Crystalline**

**Solids**, v. 276, n. 1–3, p. 169–180, 2000.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BERNARDO, P.; CLARIZIA, G. 30 years of membrane technology for gas separation. **Icheap-11: 11th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-4**, v. 32, p. 1999–2004, 2013.

BEYLER, C. L.; HIRSCHLER, M. M. Thermal Decomposition of Polymers. **SPE Handbook of Fire Protection Engineering**, p. 110–131, 2001.

BUDZIEN, J.; THOMPSON, A. P.; ZYBIN, S. V. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 40, p. 13142–13151, 2009.

BURGGRAAF, A. J. Transport and separation properties of membranes with gases and vapours. In: BURGGRAAF, A. J.; COT, L. (Eds.). **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**. first edit ed. USA: Elsevier, 1996. p. 689.

CAREY, B. J. et al. Two solvent grinding sonication method for the synthesis of two-dimensional tungsten disulphide flakes †. **Chemical Communications**, v. 51, p. 3770–3773, 2015.

CARO, J. et al. Zeolite membranes – state of their development and perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 1, p. 3–24, 2000.

CARRETERO, J. et al. Infiltrated glassy carbon membranes in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 500–507, 2006.

CARROCCIO, S. et al. Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. v. 2355, p. 2345–2355, 1999.

CARVALHO, R. **Nanoestruturas luminescentes  $\beta$ -FeSi 2 produzidas pela técnica de implantação e irradiação iônica: caracterização estrutural e óptica Nanoestruturas luminescentes  $\beta$ -FeSi 2 produzidas pela técnica de implantação e irradiação iônica: caracterização estru.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CENTENO, T. .; VILAS, J. .; FUERTES, A. . Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 228, n. 1, p. 45–54, 2004.

CENTENO, T. A.; FUERTES, A. B. Influence of separation temperature on the performance of adsorption-selective carbon membranes [3]. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 2016–2019, 2003.

CHEN, G. Q. et al. Modeling of the sorption and transport properties of water vapor in polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 409–410, p. 96–104, 2012.

CHENG, L.-H. et al. A high-permeance supported carbon molecular sieve membrane fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition followed by carbonization for CO<sub>2</sub> capture.

**Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 1–8, 2014.

CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C.; GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **The journal of physical chemistry. A**, v. 112 VN-, n. 5, p. 1040–1053, 2008.

CHERAITIA, A. et al. Synthesis and characterization of microporous silica–alumina membranes. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 3, p. 259–263, 2010.

CHOI, J. et al. Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing. **Science Mag**, v. 325, p. 31–75, 2009.

COHEN, M. Elements of x-ray diffraction. 1956.

COT, L. et al. Inorganic membranes and solid state sciences. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 3, p. 313–334, 2000.

CUSSLER, E. L. **Fundamentals of Mass Transfer**. Third ed. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2009.

CZICHOS, H.; SAITO, T.; SMITH, L. **Materials Measurement Methods**. first ed. USA: Springer, 2006.

DABIR, S. et al. Fabrication of silicon carbide membranes on highly permeable supports. **Journal of Membrane Science**, v. 537, n. May, p. 239–247, 2017.

DALANE, K. et al. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 39, p. 101–117, 2017.

DE VOS, R. M.; VERWEIJ, H. Improved performance of silica membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 143, n. 1–2, p. 37–51, maio 1998.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

DONG, Y.-R. et al. Gas permeation and pervaporation of water/alcohols through the microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde/quaternary ammonium compounds. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 1, p. 2–7, 2010.

EDWARDS, I. A. S. et al. **Introduction to Carbon Science**. First ed. London: PART OF REED INTERNATIONAL RL.C. All, 1989.

ELYASSI, B.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A novel sacrificial interlayer-based method for the preparation of silicon carbide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 316, p. 73–79, 2008.

FANTINI, C. et al. Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies. **Chemical Physics Letters**, v. 439, n. 1–3, p. 138–142, maio 2007.

FEDOSOV, D. A. et al. Zeolite membranes: synthesis, properties, and application. **Petroleum Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 657–667, 2011.

FELDER, R. M. Estimation of gas transport coefficients from differential permeation, integral permeation, and sorption rate data. **Journal of Membrane Science**, v. 3, n. 1, p. 15–27, 1978.

FIGUEIREDO, C. DE et al. Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 622–628, 2005.

FIM, F. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

FU, S. et al. Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation. **Carbon**, v. 95, p. 995–1006, 2015.

FU, S. et al. The significance of entropic selectivity in carbon molecular sieve membranes derived from 6FDA/DETDA:DABA(3:2) polyimide. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. April, p. 329–343, 2017a.

FU, Y. J. et al. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 78–86, 2011.

FU, Y. J. et al. Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. **Carbon**, v. 113, p. 10–17, 2017b.

FUERTES, A. ; CENTENO, T. . Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 144, n. 1–2, p. 105–111, 1998.

FUERTES, A. B. Adsorption-selective carbon membrane for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 177, n. 1–2, p. 9–16, 2000.

FUERTES, A. B. Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 697–706, 2001.

FUERTES, A.; MENENDEZ, I. Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 28, n. 1, p. 29–41, jul. 2002.

GALLUCCI, F. et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, v. 92, p. 40–66, 2013.

GARCIA-VALLS, R. et al. Carbon molecular sieve membranes supported on non- modified ceramic tubes for hydrogen separation in membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 7, p. 1–9, 2012a.

GARCIA-VALLS, R. et al. Fabrication variables affecting the structure and properties of

supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 416, p. 288–297, 2012b.

GASCON, J. et al. Practical approach to zeolitic membranes and coatings: State of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 15, p. 2829–2844, 2012.

GEIM, A.; NOVOSELOV, K. The nobel prize in physics 2010. **Hyomen Kagaku**, v. 31, n. 12, p. 682–682, 2010.

GEIM, A K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Mater.**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GEISZLER, V. C.; KOROS, W. J. Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, n. 95, p. 2999–3003, 1996.

GILRON, J.; SOFFER, A. Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character. **Journal of Membrane Science**, v. 209, n. 2, p. 339–352, 2002.

GOH, K. et al. Carbon nanomaterials for advancing separation membranes: A strategic perspective. **Carbon**, v. 109, p. 694–710, 2016.

GOH, P. S. et al. Pre-treatment of multi-walled carbon nanotubes for polyetherimide mixed matrix hollow fiber membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 80–87, 2012.

GRAHAM, T. Notice of the singular inflation of a bladder. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 1, p. 9, 1995.

GU, Y.; OYAMA, S. T. Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates. **Journal of Membrane Science**, v. 345, p. 267–275, 2009.

HAMM, J. B. S. et al. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017a.

HAMM, J. B. S. et al. Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis. **Carbon**, v. 119, p. 21–29, 2017b.

HATORI, H.; YAMADA, Y.; SHIRAISHI, M. In-plane orientation and graphitizability of polyimide films: II. Film thickness dependence. **Carbon**, v. 31, n. 8, p. 1307–1312, jan. 1993.

HAYASHI, J. et al. Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide membrane by carbonization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 4364–4370, 1995.

HESS, S.; STAUDT-BICKEL, C.; LICHTENTHALER, R. N. Propene/propane separation with copolyimide membranes containing silver ions. **Journal of Membrane Science**, v. 275, n. 1–2, p. 52–60, 2006.

HISHIYAMA, Y. et al. Graphite films prepared from carbonized polyimide films. **Carbon**, v. 30, n. 3, p. 333–337, 1992.

HOANG, V. VAN. Molecular dynamics study on structure and properties of liquid and amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 70, n. 13, p. 134204, 2004.

HOUGHTON JT et al. Climate Change 2001: The Scientific Basis. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**, p. 881, 2001.

HSU, T. J.; LIU, Z. -L. Solvent effect on the curing of polyimide resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, n. 10, p. 1821–1833, 1992.

IKUHARA, Y. H. et al. High-Temperature Hydrogen Adsorption Properties of Precursor-Derived Nickel Nanoparticle-Dispersed Amorphous Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 546–552, 2007.

INAGAKI, M.; HISHIYAMA, Y. Structural and textural changes from polyimide Kapton to graphite: Part II. Magnetoresistance and x-ray diffraction. **Journal Mater. Res.**, v. 7, p. 54–57, 1992.

ISMAIL, A.; DAVID, L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 1, p. 1–18, 2001.

ISMAIL, A. F. et al. **Carbon-based Membranes for Separation Processes**. First Edit ed. New York: Springer Science, 2011a.

ISMAIL, A. F. et al. Transport Mechanism of Carbon Membranes. In: **Carbon-based Membranes for Separation Processes**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2011b. p. 324.

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MAKESHI, M. **Gas Separation Membranes Polymeric and Inorganic**. First Edit ed. Ottawa, ON, Canada: Switzerland 2015, 2015.

ISMAIL, N. H. et al. Development and characterization of disk supported carbon membrane prepared by one-step coating-carbonization cycle. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 313–321, 2018a.

ISMAIL, N. H. et al. Disk supported carbon membrane via spray coating method: Effect of carbonization temperature and atmosphere. **Separation and Purification Technology**, v. 195, n. September 2017, p. 295–304, 2018b.

ITTA, A. K.; TSENG, H.-H. Hydrogen separation performance of CMS membranes derived from the imide-functional group of two similar types of precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 14, p. 8645–8657, jul. 2011.

ITTA, A. K.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Effect of dry/wet-phase inversion method on fabricating polyetherimide-derived CMS membrane for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1650–1658, fev. 2010.

ITTA, A. K.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Fabrication and characterization of PPO/PVP blend

carbon molecular sieve membranes for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 387–395, abr. 2011.

JIAO, W. et al. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. **Journal of Membrane Science**, v. 533, n. March, p. 1–10, 2017.

JIAO, Y. et al. Dispersing carbon nanotubes in the unfavorable phase of an immiscible reverse-phase blend with Haake instrument to fabricate high-k nanocomposites with extremely low dielectric loss and percolation threshold. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 650–659, 2016.

JONES, C.; KOROS, W. Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds. **Industrial & engineering chemistry**, v. 34, p. 158–163, 1995.

JONES, C. W.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve gas separation membranes-I. Preparation and characterization based on polyimide precursors. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1419–1425, 1994.

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic and reactors and overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 3–20, 2001.

KANEZASHI, M.; ASAEDA, M. Stability of H<sub>2</sub>-permselective Ni-doped silica membranes in steam at high temperature. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 38, n. 11, p. 908–912, 2005.

KHATIB, S. J.; OYAMA, S. T. Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD). **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 20–42, 2013.

KIM, Y.-S. et al. Preparation of microporous silica membranes for gas separation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2001.

KIM, Y.; PARK, H.; LEE, Y. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA–ODA polyimide and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 255, n. 1–2, p. 265–273, 15 jun. 2005.

KIYONO, M. **Carbon molecular sieve membranes for natural gas separations**. [s.l.] Georgia Institute of Technology, 2010.

KIYONO, M.; WILLIAMS, P. J.; KOROS, W. J. Effect of pyrolysis atmosphere on separation performance of carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 2–10, set. 2010.

KONG, C. et al. Thin carbon-zeolite composite membrane prepared on ceramic tube filter by vacuum slip casting for oxygen/nitrogen separation. **Carbon**, v. 45, p. 2848–2850, 2007.

KOROS, W. J. Gas Separation Membranes: Need for Combined Materials Science and Processing Approaches. **Macromol. Symp**, v. 22, p. 13–22, 2002.

KOROS, W. J.; CHAN, A. H.; PAUL, D. R. Sorption and transport of various gases in polycarbonate. **Journal of Membrane Science**, v. 2, n. C, p. 165–190, 1977.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: Which strategies? **Journal of Membrane Science**, v. 181, n. 1, p. 141, 2001.

KUMAR, A.; TSENG, H.; WEY, M. Effect of dry / wet-phase inversion method on fabricating polyetherimide-derived CMS membrane for H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1650–1658, 2010.

LAGORSSE, S.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Carbon molecular sieve membranes: Sorption, kinetic and structural characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 2, p. 275–287, 2004.

LANKHORST, M. H. R.; BOUWMEESTER, H. J. M.; VERWEIJ, H. Thermodynamics and Transport of Ionic and Electronic Defects in Crystalline Oxides. **American Ceramic Society**, v. 98, 1997.

LEE, H.-J. et al. Gas permeation properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) derived carbon membranes prepared on a tubular ceramic support. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1–2, p. 372–379, 2006a.

LEE, H. J. et al. Gas permeation properties for the post-oxidized polyphenylene oxide (PPO) derived carbon membranes: Effect of the oxidation temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 282, n. 1–2, p. 82–88, 2006b.

LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. 2007. ed. England: UK, 2007.

LI, L. et al. Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 469–477, jan. 2014.

LIEMBERGER, W. et al. Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 896–907, 2017.

LIU, B. S. et al. Separation Performance of Nanoporous Carbon Membranes Fabricated by Catalytic Decomposition of CH<sub>4</sub> Using Ni/Polyamideimide Templates. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 1896–1902, 2008.

LIU, L. et al. ReaxFF-Ig: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. **The journal of physical chemistry. A**, v. 115, n. 40, p. 11016–22, 2011.

LIU, L. et al. Influence of sol–gel conditioning on the cobalt phase and the hydrothermal stability of cobalt oxide silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 425–432, 2015.

LLOSA TANCO, M. A. et al. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part I: Preparation, characterization and gas permeation

- studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 16, p. 5653–5663, maio 2015.
- MA, X. et al. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. **Carbon**, v. 62, p. 88–96, out. 2013.
- MACHADO, A. DA S. et al. Quantificação Por Drx Dos Componentes Carbonosos Presentes No Pó De Balão Do Alto Forno. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 254–260, 2011.
- MAHDYARFAR, M.; MOHAMMADI, T.; MOHAJERI, A. Defect formation and prevention during the preparation of supported carbon membranes. **New Carbon Materials**, v. 28, n. 5, p. 369–377, 2013.
- MAI, E. **Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- MARIWALAT, R. K.; FOLEY, H. C. Evolution of Ultramicroporous Adsorptive Structure in Poly ( furfuryl alcohol ) -Derived Carbogenic Molecular Sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 607–615, 1994.
- MARTÍN MARTÍNEZ, J. M. **Porosidad de Carbones I Distribución de Tamaños de Poros Histeresis a Baja Presión**. Espanha: Espagrafic, 1990.
- MATSON, S. L.; LOPEZ, J.; QUINN, A. Separation of gases with synthetic membranes- Review Article. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 4, p. 503–524, 1983.
- MERRITT, A.; RAJAGOPALAN, R.; FOLEY, H. C. High performance nanoporous carbon membranes for air separation. **Carbon**, v. 45, p. 1267–1278, 2007.
- MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.
- MILLINGTON, B.; WHIPPLE, V.; POLLET, B. G. A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 20, p. 8500–8508, 2012.
- MOORE, T. T. **Effects of the Materials, Processing, and Operating Conditions on the Morphology and Gas Transport Properties of Mixed Matrix Membranes**. Texas: University of Texas, 2004.
- MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. DE. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá. **Polímeros**, v. 14, p. 274–278, 2004.
- NAVARRO, M. I. R. **Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina Síntese**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.
- NING, X.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. **Carbon**, v. 66, p. 511–522, 2014a.

NING, X.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide polyimide for nitrogen/methane separation. **Carbon**, v. 66, p. 511–522, 2014b.

NISHIYAMA, N. et al. Tertiary amine-mediated synthesis of microporous carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1–2, p. 603–609, 2006.

NNE, M. **Status review on membrane systems for hydrogen separation Framework**, 2004.

OGAWA, M.; NAKANO, Y. Gas permeation through carbonized hollow fiber membranes prepared by gel modification of polyamic acid. **Journal of membrane science**, v. 162, p. 189–198, 1999.

ORDOMSKY, V. V. et al. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 266–275, 2014.

OYAMA, S. T.; STAGG-WILLIAMS, S. M. **Inorganic, Polymeric and Composite Membranes**. First ed. Oxford: Elsevier, 2011.

PARK, H. B. et al. Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1–2, p. 117–127, 2004.

PARSLEY, D. et al. Field evaluation of carbon molecular sieve membranes for the separation and purification of hydrogen from coal- and biomass-derived syngas. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 81–92, jan. 2014.

PAUL, D. R.; KOROS, W. J. Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 4, p. 675–685, 1976.

PERRY, J. **Formation and characterization of hybrid membranes utilizing high-performance polyimides and carbon molecular sieves**. [s.l.] Georgia Institute of Technology, 2007.

PETERSEN, J.; MATSUDA, M.; HARAYA, K. Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 131, n. 1–2, p. 85–94, 1997.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes**. First edit ed. New Jersey: Noyes Publications, 1993.

PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes : Overview. In: PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. (Eds.). . **Membrane Formation and Modification**. Washington: American Chemical Society, 2000. v. 744p. 1–22.

PLOEHN, H. J.; R., M. J.; CHEN, X. **Systems and methods for measurement of gas permeation through polymer films**, 2013.

PORCIÚNCULA, C. B. DA. **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Processos de**

**Separação por Membranas.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

PRABHAKAR, R. S. et al. Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethyl vinyl ether). **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 7043–7055, 2005.

PRABHAKAR, R. S.; FREEMAN, B. D.; ROMAN, I. Gas and vapor sorption and permeation in poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene). **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7688–7697, 2004.

RABIEE, H. et al. Gas permeation and sorption properties of poly(amide-12-b-ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 223–239, 2015.

RAJAGOPALAN, R. et al. Modification of macroporous stainless steel supports with silica nanoparticles for size selective carbon membranes with improved flux. **Carbon**, v. 44, n. 10, p. 2051–2058, 2006.

RAO, M. B.; SIRCAR, S. Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow. **Journal of Membrane Science**, v. 85, n. 3, p. 253–264, 1993.

RAO, M. B.; SIRCAR, S. Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 110, n. 1, p. 109–118, 1996.

RAO, P. S. et al. A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1–3, p. 499–510, 2008.

RAPAPORT, D. C. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation.** second ed. Israel: Cambridge University Press, 2004. v. 2

REDDY, K. R.; RAO, G. S.; RAMBABU, C. Thermo physical properties and IR spectra of 2-chloroethanol and 2-phenylethanol in N-methyl-2-pyrrolidone at different temperatures and 101.3 kPa. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 54, n. 5, p. 589–601, 2016.

REZENDE, C. G. F. **Sorção de propano e propeno em membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

RISO, F. R. The properties of helium: Density, specific heats, viscosity, and thermal conductivity at pressures from 1 to 100 bar and from room temperature to about 1800 K. DTU Library, Technical Information Center of Denmark, 1970.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008.

RODRIGUES, S. C.; WHITLEY, R.; MENDES, A. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes based on resorcinol–formaldehyde resin. **Journal of Membrane Science**, v. 459, p. 207–216, 2014.

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of

conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94–95, p. 123–154, 2012.

RUNGTA, M. **Carbon Molecular Sieve Dense Film Membranes for Ethylene / Ethane Separations**. [s.l.] Georgia Institute of Technology, 2012.

SAEKI, B. E.; SUGISAWA, M.; YAMAGUCHI, T. **Mechanical properties of ceramics**. Second ed. USA: John Wiley & Sons, Inc, 1998. v. 273

SALINAS, O. et al. High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from an intrinsically microporous polyimide. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 115–123, 2016.

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 3, p. 541–548, 2011.

SAUFI, S. .; ISMAIL, A. . Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004.

SAZALI, N. et al. Matrimid-based carbon tubular membrane: Effect of carbonization environment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 167–171, 2015.

SAZALI, N. et al. Influence of carbonisation temperature on gas permeation properties of matrimid-based carbon membrane. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, n. 2008, p. 145–150, 2017.

SAZALI, N. et al. Incorporation of thermally labile additives in carbon membrane development for superior gas permeation performance. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 49, n. July 2017, p. 376–384, 2018.

SHIFLETT, M. B.; FOLEY, H. C. Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes. **Science**, v. 285, n. 5435, p. 1902–1905, 1999.

SHIFLETT, M. B.; FOLEY, H. C. On the preparation of supported nanoporous carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 179, p. 275–282, 2000.

SHUI, H.; WANG, Z.; GAO, J. Examination of the role of CS<sub>2</sub> in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvents to coal extraction. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 3, p. 185–190, 2006.

SILVA, S. E. **Desenvolvimento de membranas de matriz mista para separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

SINGH, R.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve membrane performance tuning by dual temperature secondary oxygen doping (DTSOD). **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 472–478, 2013.

SJÖBERG, E. et al. MFI membranes for separation of carbon dioxide from synthesis gas at high pressures. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 132–137, 2015.

SMART, S.; VENDE, J. F.; DINIZ DA COSTA, J. C. High temperature H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation

using cobalt oxide silica membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12700–12707, 2012.

SONG, C. et al. Preparation and gas separation properties of poly(furfuryl alcohol)-based C/CMS composite membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 3, p. 412–418, jan. 2008.

SONG, C. et al. Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure. **Journal of Membrane Science**, v. 361, n. 1–2, p. 22–27, 2010.

SONG, C. et al. Natural gas purification by heat pump assisted MEA absorption process. **Applied Energy**, v. 204, p. 353–361, 2017a.

SONG, Y. et al. Vacuum film etching effect of carbon alumina mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. April, p. 53–61, 2017b.

STEEL, K. M.; KOROS, W. J. Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties. **Carbon**, v. 41, n. 2, p. 253–266, fev. 2003.

SU, J.; LUA, A. C. Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton® polyimide. **Journal of Membrane Science**, v. 305, n. 1–2, p. 263–270, 2007.

SUDA, H.; HARAYA, K. Molecular Sieving Effect of Carbonized Kapton Polyimide Membrane. **J. Chem. Soc.**, v. 3, n. c, p. 1179–1180, 1995.

SUDA, H.; HARAYA, K. Gas Permeation through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Kapton Polyimide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 20, p. 3988–3994, 1997.

SWAIDAN, R. et al. High pressure pure- and mixed-gas separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes derived from a polyimide of intrinsic microporosity. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 387–394, 2013.

TANAKA, S. et al. Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol / formaldehyde polymer. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 52–59, 2011.

TEIXEIRA, M. et al. Carbon–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag composite molecular sieve membranes for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2338–2345, 2012.

TEIXEIRA, M. et al. Boehmite-phenolic resin carbon molecular sieve membranes — Permeation and adsorption studies. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 1–13, 2014.

TRAN, T. H. Y. et al. Structural characterization and porosity analysis in self-supported porous alumina-silica thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 30–34, 2011.

TRENTINI, R. S.; VIDAL, D. DE M. Influência da estrutura polimérica nos parâmetros de

comportamento de campo dos geossintéticos. **Instituto Tecnológico de Aeronáutica**, 2018.

TSENG, H.-H. et al. Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 405–406, p. 250–260, jul. 2012.

TSENG, H.-H.; SHIU, P.-T.; LIN, Y.-S. Effect of mesoporous silica modification on the structure of hybrid carbon membrane for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 23, p. 15352–15363, 2011.

TSENG, H.; KUMAR, A. Modification of carbon molecular sieve membrane structure by self-assisted deposition carbon segment for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 223–233, 2012.

TUINSTR, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

UTSUINI, S. et al. Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 30, p. 14319–14324, 2005.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

VERWEIJ, H. Inorganic membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 156–162, 2012.

VIETH, W. R.; HOWELL, J. M.; HSIEH, J. H. Dual sorption theory. **Journal of Membrane Science**, v. 1, n. C, p. 177–220, 1976.

VU, D. Q.; KOROS, W. J.; MILLER, S. J. High pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 3, p. 367–380, 2002.

WANG, C. et al. Intermediate gel coating on macroporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate for fabrication of thin carbon membranes. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10367–10373, 2014.

WANG, D. K.; DINIZ DA COSTA, J. C.; SMART, S. Development of rapid thermal processing of tubular cobalt oxide silica membranes for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 192–201, 2014.

WANG, L.-J.; CHAU-NAN HONG, F. Effects of surface treatments and annealing on carbon-based molecular sieve membranes for gas separation. **Applied Surface Science**, v. 240, n. 1–4, p. 161–174, fev. 2005.

WANG, L.; HONG, F. C. Surface structure modification on the gas separation performance of carbon molecular sieve membranes. **VACUUM**, v. 78, p. 1–12, 2005.

WEI, W. et al. Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol-formaldehyde resin. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1–2, p. 80–85, 2007.

WEI, W. et al. Interfacial Adhesion Between Polymer Separation Layer and Ceramic Support for Composite Membrane. **Journal AIChE**, v. 56, n. 6, p. 1584–1592, 2010.

WEI, W. et al. Effects of polydimethylsiloxane ( PDMS ) molecular weight on performance of PDMS / ceramic composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 334–344, 2011.

WENG, T.-H.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6971–6983, 2010.

WEY, M.-Y.; TSENG, H.-H.; CHIANG, C. Improving the mechanical strength and gas separation performance of CMS membranes by simply sintering treatment of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 603–613, mar. 2014.

WEY, M. Y.; TSENG, H. H.; CHIANG, C. KAI. Effect of MFI zeolite intermediate layers on gas separation performance of carbon molecular sieve (CMS) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 220–229, 2013.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1–2, p. 1–21, 1995.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. [s.l: s.n.]. v. 1–4

WILLIAMS, P. J. **Analysis of factors influencing the performance of CMs membranes for gas separation**. [s.l.] Georgia Institute of Technology, 2006.

WOLLBRINK, A. et al. Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity. **Carbon**, v. 106, p. 93–105, 2016.

XIAOWEI, L.; JEAN-CHARLES, R.; SUYUAN, Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. **Nuclear Engineering and Design**, v. 227, n. 3, p. 273–280, 2004.

XIE, Y. et al. Grafting carbon nanotubes onto copper fibers using a one-step chemical vapor deposition process. **Materials Letters**, v. 153, p. 96–98, 2015.

XU, L.; RUNGTA, M.; KOROS, W. J. Matrimid?? derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation. **Journal of Membrane Science**, v. 380, n. 1–2, p. 138–147, 2011.

XU, S. et al. Carbon membrane performance on hydrogen separation in H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> O e HI gaseous mixture system in the sulfur-iodine thermochemical cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 3708–3715, 2017.

YACOU, C.; SMART, S.; DINIZ DA COSTA, J. C. Long term performance cobalt oxide silica membrane module for high temperature H<sub>2</sub> separation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5820, 2012.

YAMPOLSKII, Y. Polymeric gas separation membranes. **Macromolecules (ASC**

**Publications**), v. 45, n. 8, p. 3298–3311, 2012.

YIN, X. et al. Thin zeolite T/carbon composite membranes supported on the porous alumina tubes for CO<sub>2</sub> separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 15, p. 55–64, jul. 2013.

YOSHINO, M. Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA–DDBT copolyimide. **Journal of Membrane Science**, v. 215, n. 1–2, p. 169–183, 2003.

ZHANG, B. et al. Preparation and characterization of carbon and carbon/zeolite membranes from ODPA-ODA type polyetherimide. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 114–121, 2015.

ZHANG, X. et al. Effect of Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol). **Journal of Membrane Science**, v. 289, n. 1–2, p. 86–91, 2007.

ZHANG, X. et al. Facile preparation of ODPA-ODA type polyetherimide-based carbon membranes by chemical crosslinking. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44889, p. 1–9, 2017.

ZHOU, W. et al. Preparation and gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes based on sulfonated phenolic resin. **Journal of Membrane Science**, v. 217, p. 55–67, 2003.

## APÊNDICE A

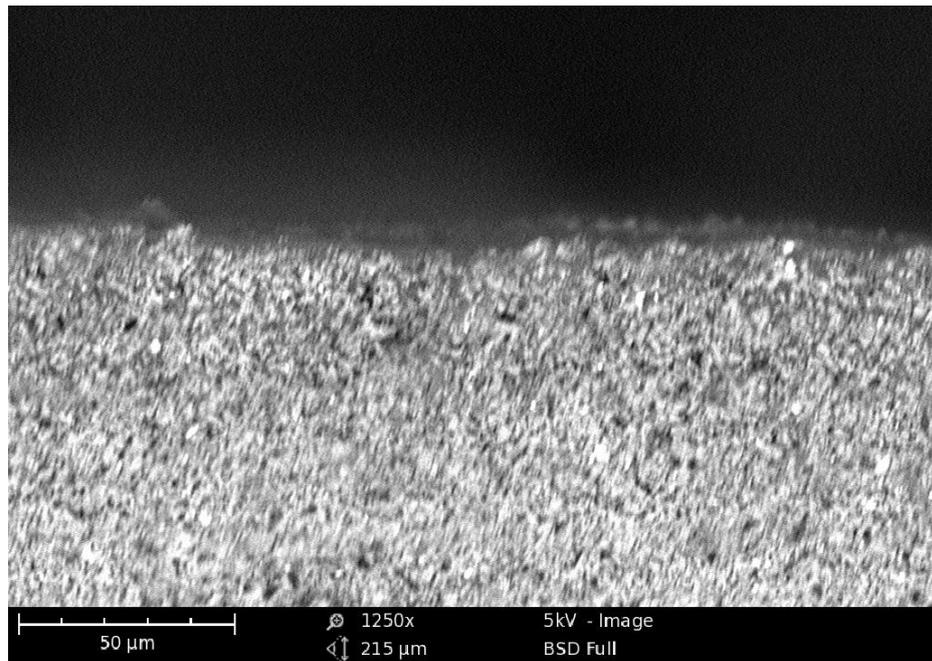
Comprovante de depósito de patente.

 23078.020481/2017-28	
DIA MÊS HORA MINUTO ANO	
Nº DO PROCESSO	
INTERESSADO JANICE HAMM	
ASSUNTO SOLICITAÇÃO DE PATENTE	
<b>MEC</b> DCA DA	Entidade Protocolizadora U.F.R.G.S.
PROTOCOLO	Visto Protocolista

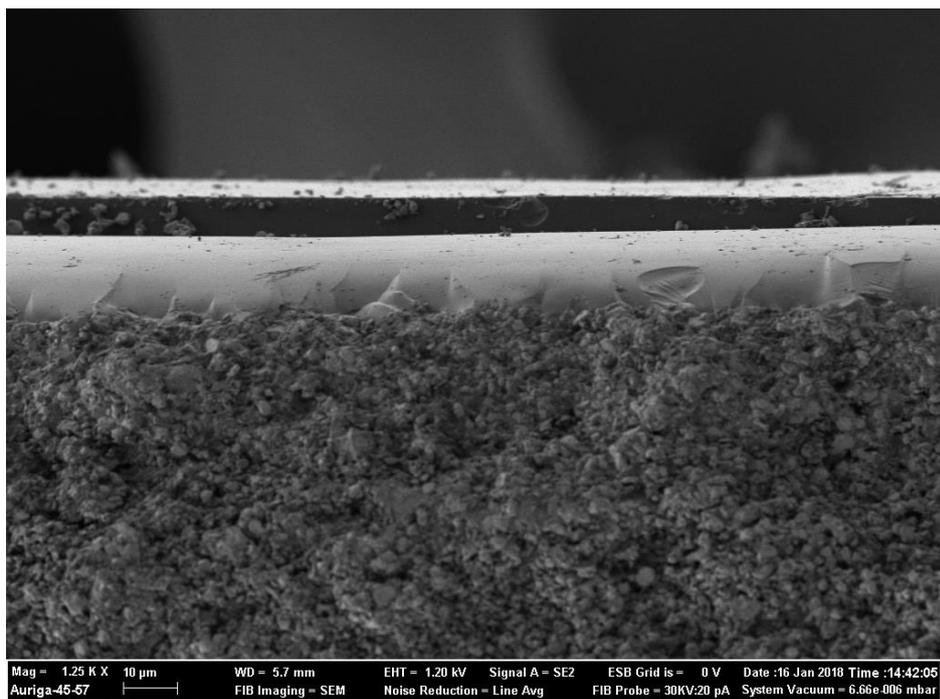
Figura A.1 - Comprovante de solicitação de patente.

## APÊNDICE B

Na Figura B 1 e B 2 são apresentadas as micrografias das membranas 10MC600 e 20MC600.

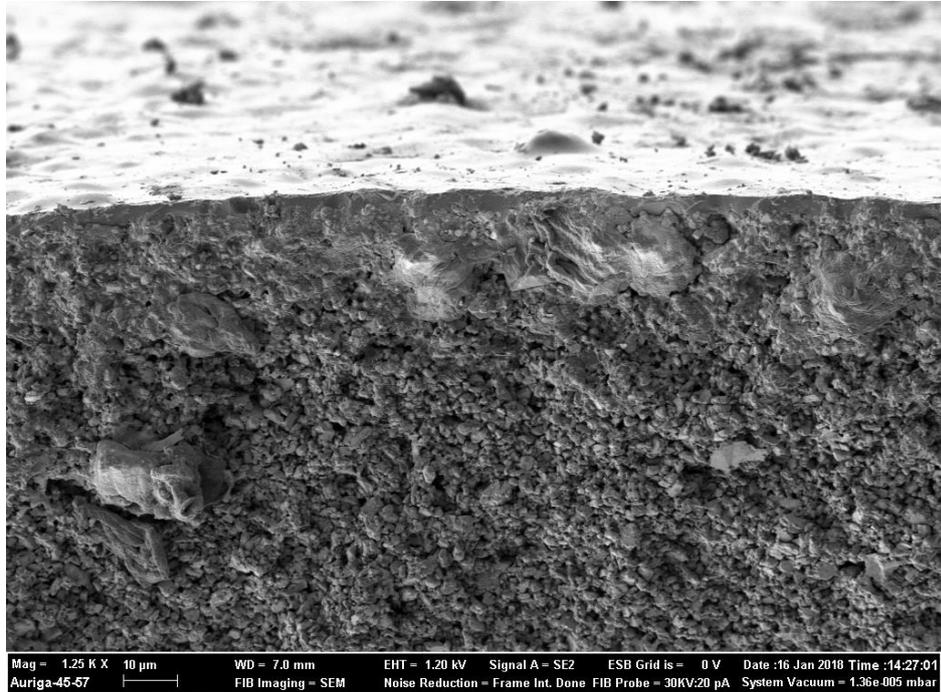


**Figura B.1** - Micrografias da seção transversal da membrana 10MC600, com magnitude de 1250 x.

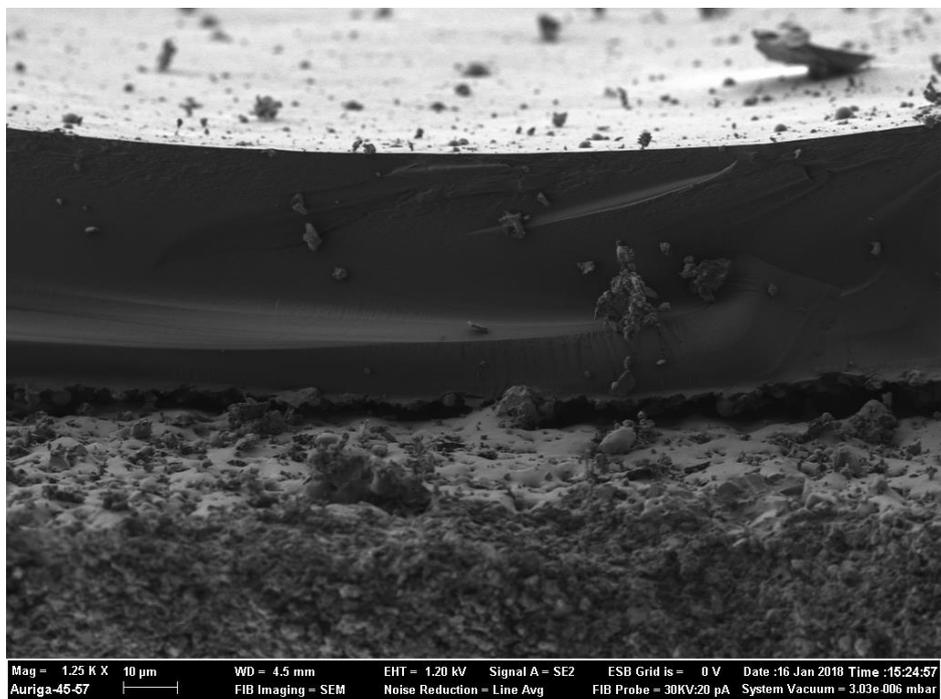


**Figura B.2** - Micrografias da seção transversal da membrana 20MC600, com magnitude de 1250 x.

Na Figura B 3 e B 4 são apresentadas as micrografias das membranas 15MC800 e 20MC800.



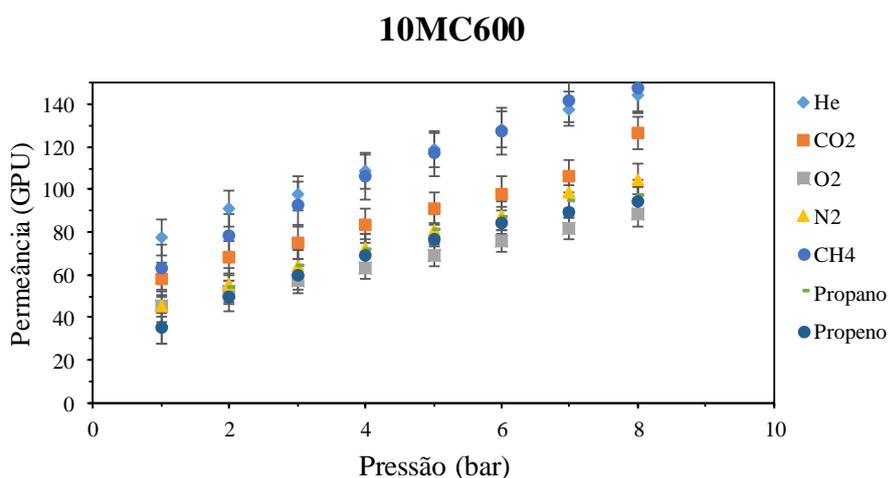
**Figura B.2** - Micrografias da seção transversal da membrana 15MC800, com magnitude de 1250 x.



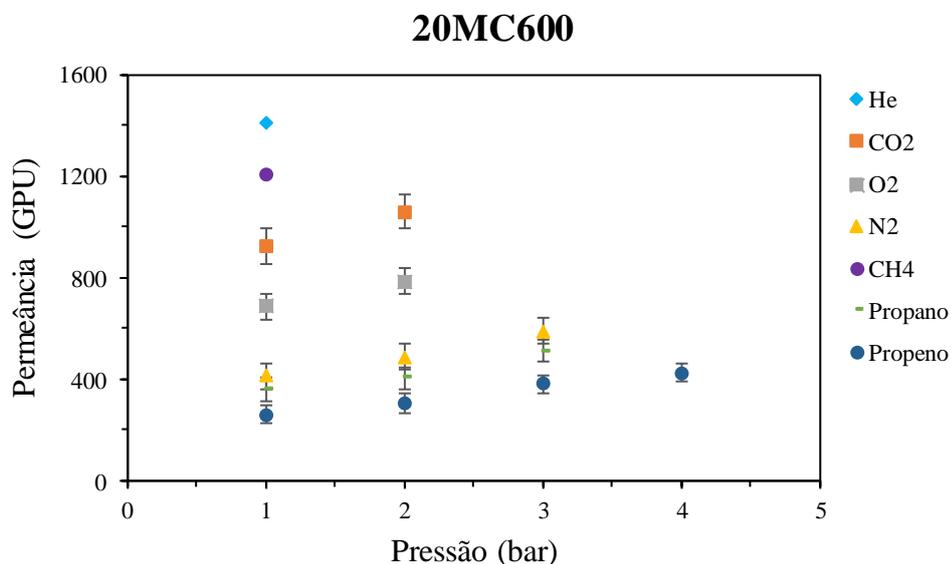
**Figura B.3** - Micrografias da seção transversal da membrana 20MC800, com magnitude de 1250 x.

## APÊNDICE C

Nas Figuras C 1 e C 2 estão apresentados os gráficos de permeância versus a pressão para as membranas 10MC600 e 20MC600, respectivamente.

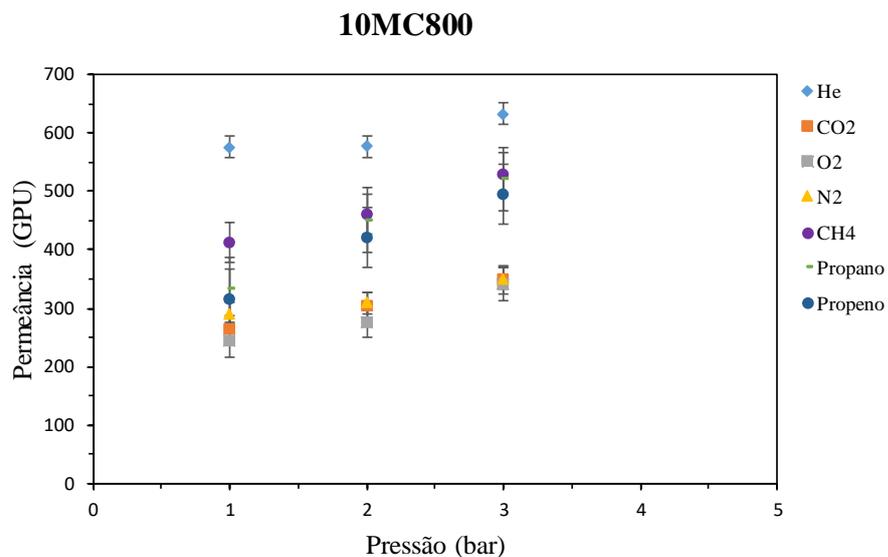


**Figura C.1** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

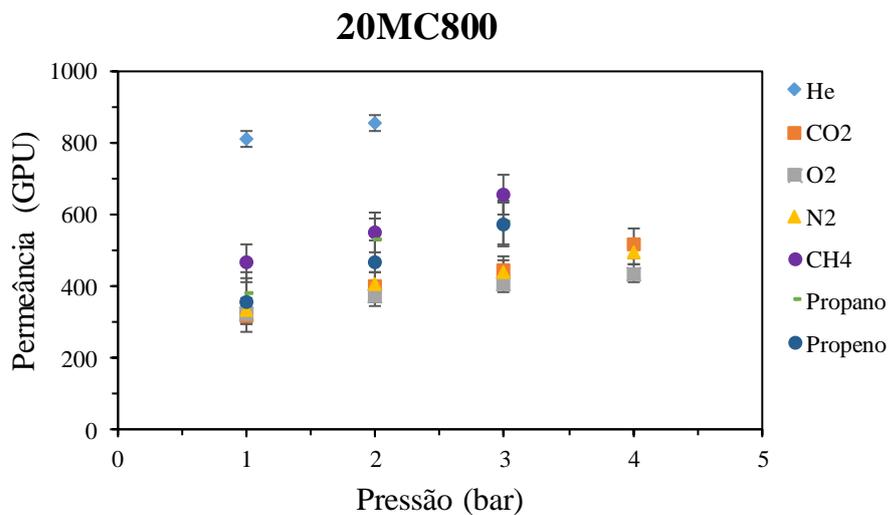


**Figura C.2** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

Nas Figuras C 3 e C 4 são apresentados os gráficos de permeância versus a pressão para as membranas 10MC800 e 20MC800, respectivamente.



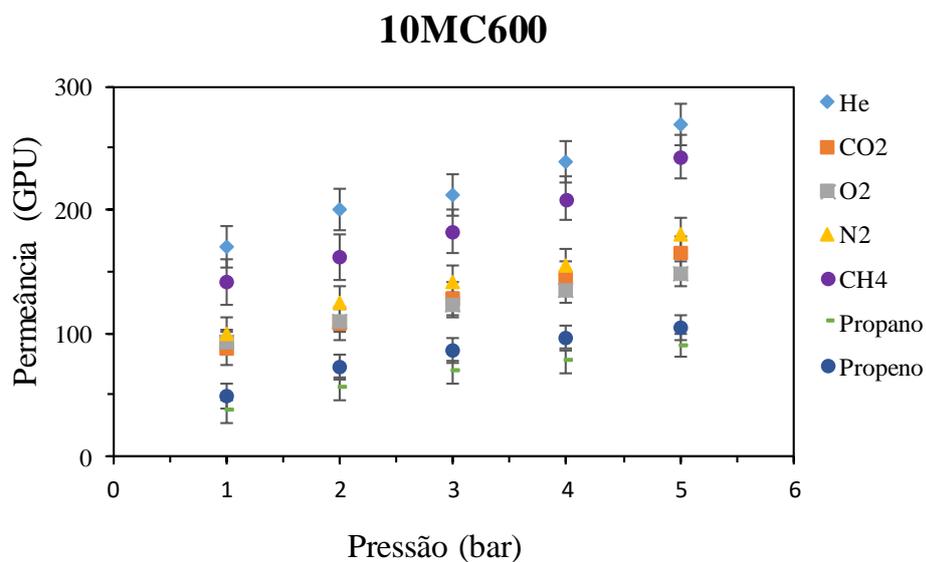
**Figura C.3** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.



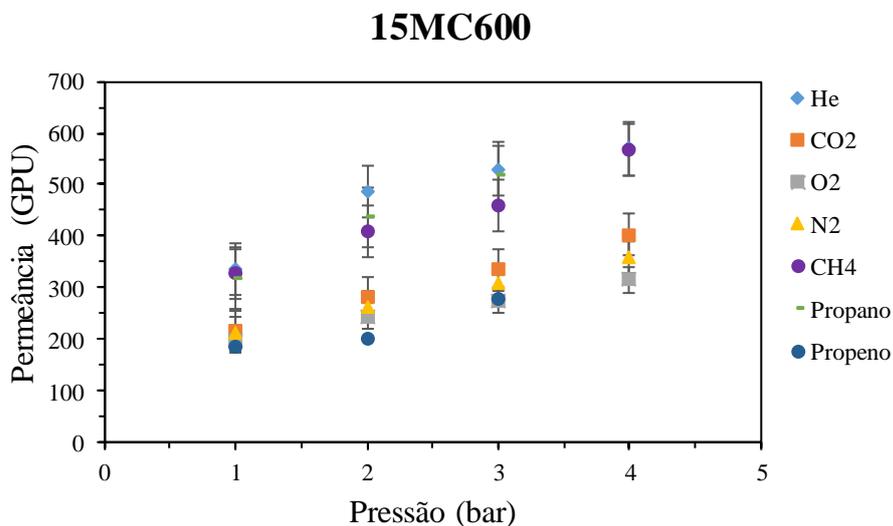
**Figura C.4** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

## APÊNDICE D

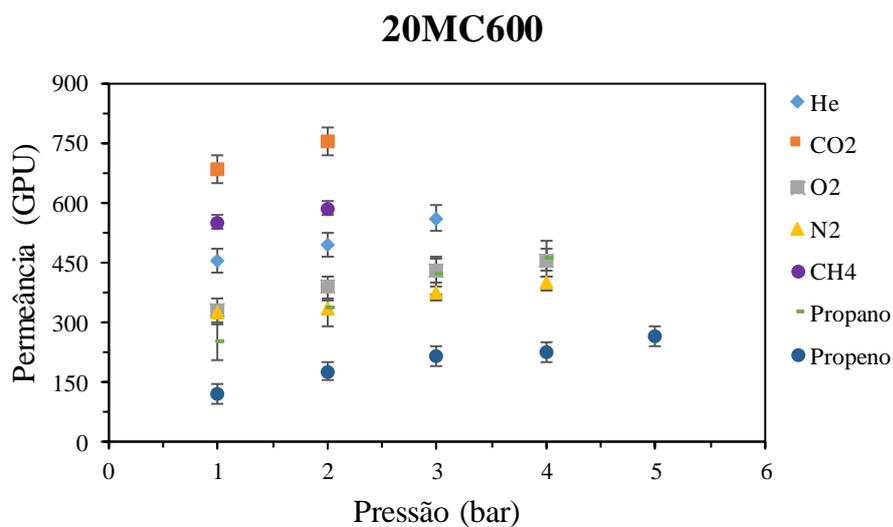
Nas Figuras D 1, D 2 e D 3 são apresentados os gráficos de permeância versus a pressão das duplicadas para as membranas 10MC600, 15MC600 e 20MC600, respectivamente.



**Figura D.1** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

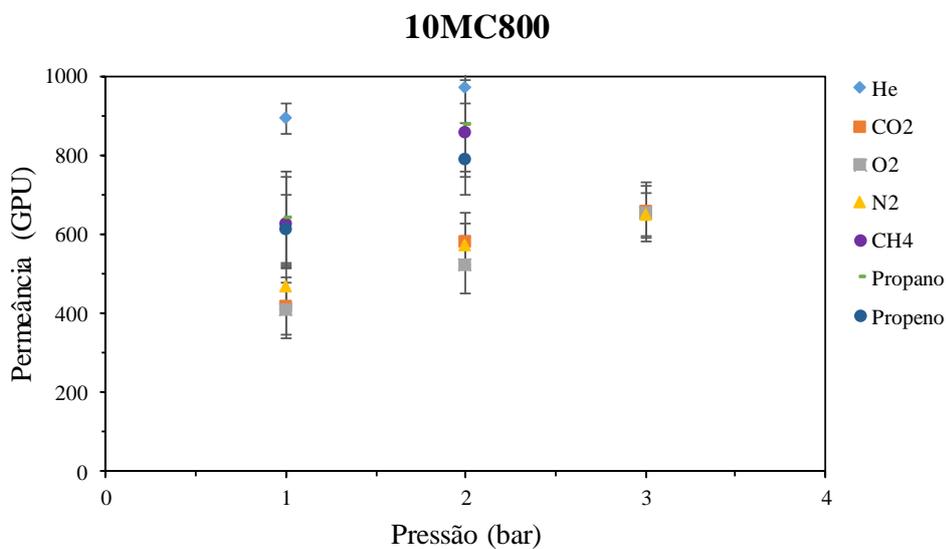


**Figura D.2** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 15MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

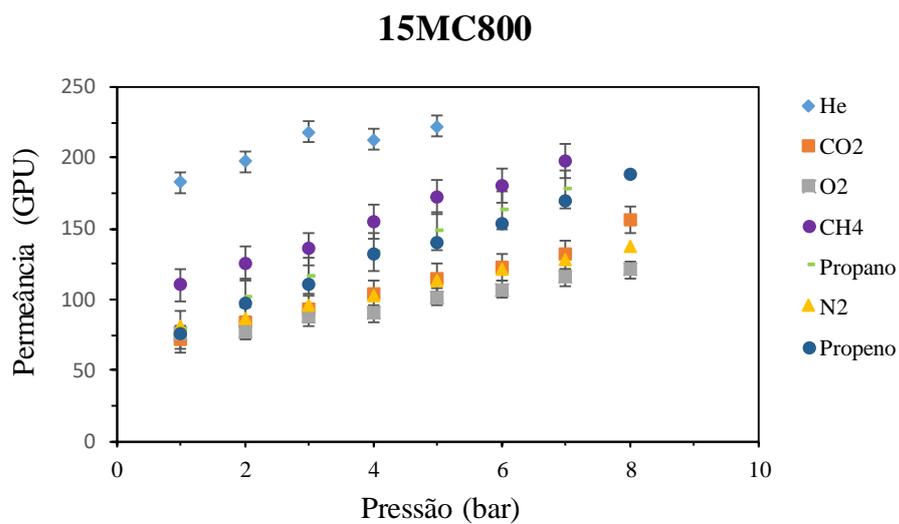


**Figura D.3** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC600. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

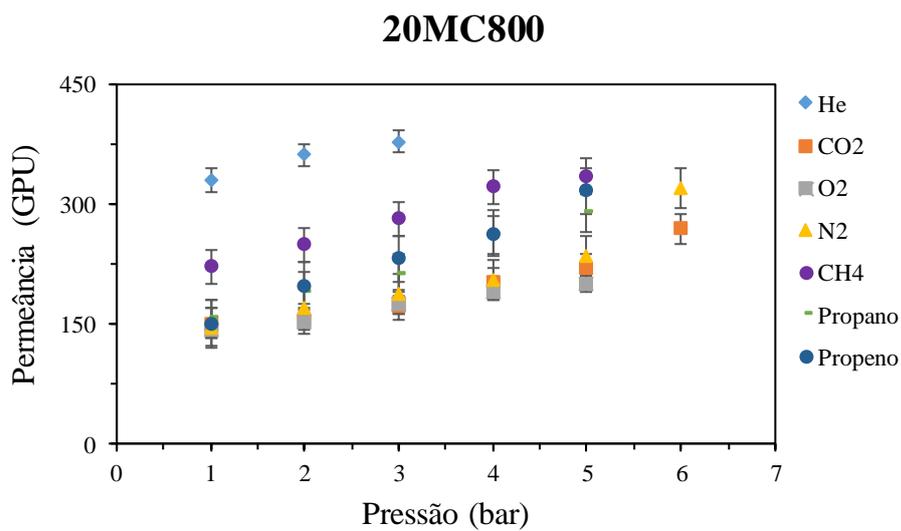
Nas Figuras D 4, D 5 e D 6 são apresentados os gráficos de permeância versus a pressão das duplicadas para as membranas 10MC800, 15MC800 e 20MC800, respectivamente.



**Figura D.4** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 10MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.



**Figura D.5** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 15MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.



**Figura D.6** - Dados de permeância em função da pressão para a membrana 20MC800. As barras de desvio correspondem ao erro padrão de duas medidas de permeância do gás pela mesma membrana.

## ANEXO 1

As Tabelas 1.A, 2.A, 3.A e 4.A apresentam os valores dos fatores de compressibilidade para os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He utilizados para os cálculos de sorção dos filmes de carbono a 600 e 800 °C.

**Tabela 1.A - Fator de compressibilidade para o gás CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões.**

**TABLE 2-167 Compressibility Factors for Carbon Dioxide\***

Temp., °C	Pressure, bar											
	1	5	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500
0	0.9933	0.9658	0.9294	0.8496								
50	0.9964	0.9805	0.9607	0.9195	0.8300	0.7264	0.5981	0.4239				
100	0.9977	0.9883	0.9764	0.9524	0.9034	0.8533	0.8022	0.7514	0.5891	0.6420		
150	0.9985	0.9927	0.9853	0.9705	0.9416	0.9131	0.8854	0.8590	0.7651	0.7623	0.8235	0.9098
200	0.9991	0.9953	0.9908	0.9818	0.9640	0.9473	0.9313	0.9170	0.8649	0.8619	0.8995	0.9621
250	0.9994	0.9971	0.9943	0.9886	0.9783	0.9664	0.9593	0.9511	0.9253	0.9294	0.9508	1.0096
300	0.9996	0.9982	0.9967	0.9936	0.9875	0.9822	0.9773	0.9733	0.9640	0.9746	1.0030	1.0484
350	0.9998	0.9991	0.9983	0.9964	0.9938	0.9914	0.9896	0.9882	0.9895	1.0053	1.0340	1.0734
400	0.9999	0.9997	0.9994	0.9989	0.9982	0.9979	0.9979	0.9984	1.0073	1.0266	1.0559	1.0928
450	1.0000	1.0000	1.0003	1.0005	1.0013	1.0023	1.0038	1.0056	1.0070	1.0412	1.0709	1.1067
500	1.0000	1.0004	1.0008	1.0015	1.0035	1.0056	1.0079	1.0107	1.0282	1.0522	1.0820	1.1165
600	1.0000	1.0007	1.0013	1.0030	1.0062	1.0093	1.0129	1.0168	1.0386	1.0648	1.0948	1.1277
700	1.0003	1.0010	1.0017	1.0036	1.0073	1.0161	1.0155	1.0198	1.0436	1.0707	1.1000	1.1318
800	1.0002	1.0009	1.0019	1.0040	1.0082	1.0122	1.0168	1.0212	1.0458	1.0731	1.1016	1.1324
900	1.0002	1.0009	1.0020	1.0041	1.0083	1.0128	1.0171	1.0221	1.0463	1.0726	1.1012	1.1303
1000	1.0002	1.0009	1.0021	1.0042	1.0084	1.0128	1.0172	1.0218	1.0460	1.0725	1.0725	1.1274

\*Calculated from density-pressure-temperature data in Vukalovitch and Altunin, *Thermophysical Properties of Carbon Dioxide*, Atomizdat, Moscow, 1965, and Collet's, London, 1968, translation.

**Tabela 2.A - Fator de compressibilidade para o gás CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas e pressões.**

**TABLE 2-176 Compressibility Factors for Methane (R50)\***

Temp., K	Pressure, bar											
	1	5	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500
150	0.9854	0.9225	0.8275	0.0714	0.1411	0.2093	0.2763	0.3423	0.6599	0.9623	1.2537	1.5363
200	0.9936	0.9676	0.9339	0.8599	0.6784	0.3559	0.3172	0.3618	0.6141	0.8568	1.0887	1.3122
250	0.9965	0.9838	0.9680	0.9352	0.8682	0.8020	0.7386	0.6854	0.6899	0.8554	1.0359	1.2155
300	0.9983	0.9915	0.9830	0.9667	0.9343	0.9047	0.8783	0.8556	0.8280	0.9154	1.0432	1.1829
350	0.9991	0.9954	0.9911	0.9825	0.9662	0.9520	0.9401	0.9306	0.9227	0.9800	1.0723	1.1804
400	0.9995	0.9977	0.9953	0.9912	0.9835	0.9772	0.9726	0.9696	0.9779	1.0245	1.0986	1.1859
450	0.9997	0.9989	0.9979	0.9963	0.9935	0.9917	0.9911	0.9916	1.0098	1.0528	1.1152	1.1899
500	0.9999	0.9997	0.9995	0.9995	0.9996	1.0005	1.0022	1.0048	1.0285	1.0699	1.1248	1.1899
600	1.0000	1.0009	1.0020	1.0039	1.0081	1.0125	1.0171	1.0217	1.0540	1.0969	1.1470	1.2019
800	1.0003	1.0017	1.0034	1.0068	1.0130	1.0197	1.0263	1.0330	1.0678	1.1068	1.1496	1.1951
1000	1.0004	1.0014	1.0035	1.0071	1.0141	1.0207	1.0274	1.0342	1.0678	1.1033	1.1400	1.1790

\*Calculated from PVT values tabulated in Goodwin, NBS Tech. Note 653, 1974, for temperatures up to 500 K, and from PVT values tabulated in Zhuravlev, *Thermophysical Properties of Gaseous and Liquid Methane*, Standartov, Moscow, 1969, and NBS-NSF transl. TT 70-50097, 1970.

**Tabela 3.A - Fator de compressibilidade para o gás N<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões.**

**TABLE 2-179 Compressibility Factors for Nitrogen\***

Temp., K	Pressure, bar											
	1	5	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500
70	0.0057	0.0287	0.0573	0.1143	0.2277	0.3400	0.4516	0.5623	1.1044	1.6308	Solid	Solid
80	0.9593	0.0264	0.0528	0.1053	0.2093	0.3122	0.4140	0.5148	1.0061	1.4797	1.9396	2.3879
90	0.9722	0.0251	0.0500	0.0996	0.1975	0.2938	0.3888	0.4826	0.9362	1.3700	1.7890	2.1962
100	0.9798	0.8910	0.0487	0.0966	0.1905	0.2823	0.3720	0.4605	0.8840	1.2852	1.6707	2.0441
120	0.9883	0.9397	0.8732	0.7059	0.1975	0.2822	0.3641	0.4438	0.8188	1.1684	1.5015	1.8223
140	0.9927	0.9635	0.9253	0.8433	0.6376	0.4251	0.4278	0.4799	0.7942	1.0996	1.3920	1.6726
160	0.9952	0.9766	0.9529	0.9042	0.8031	0.7017	0.6304	0.6134	0.8107	1.0708	1.3275	1.5762
180	0.9967	0.9846	0.9690	0.9381	0.8782	0.8125	0.7784	0.7530	0.8550	1.0669	1.2893	1.5105
200	0.9978	0.9897	0.9791	0.9592	0.9212	0.8882	0.8621	0.8435	0.9067	1.0760	1.2883	1.4631
250	0.9992	0.9960	0.9924	0.9857	0.9741	0.9655	0.9604	0.9589	1.0048	1.1143	1.2501	1.3962
300	0.9998	0.9990	0.9983	0.9971	0.9964	0.9973	1.0000	1.0052	1.0559	1.1422	1.2480	1.3629
350	1.0001	1.0007	1.0011	1.0029	1.0069	1.0125	1.0189	1.0271	1.0810	1.1560	1.2445	1.3405
400	1.0002	1.0011	1.0024	1.0057	1.0125	1.0199	1.0283	1.0377	1.0926	1.1609	1.2382	1.3216
450	1.0003	1.0018	1.0033	1.0073	1.0153	1.0238	1.0332	1.0430	1.0973	1.1606	1.2303	1.3043
500	1.0004	1.0020	1.0040	1.0081	1.0167	1.0257	1.0350	1.0451	1.0984	1.1575	1.2213	1.2881
600	1.0004	1.0021	1.0040	1.0084	1.0173	1.0263	1.0355	1.0450	1.0951	1.1540	1.2028	1.2657
800	1.0004	1.0017	1.0036	1.0074	1.0157	1.0237	1.0320	1.0402	1.0832	1.1264	1.1701	1.2140
1000	1.0003	1.0015	1.0034	1.0067	1.0136	1.0205	1.0275	1.0347	1.0714	1.1078	1.1449	1.1814

\*Computed from pressure-volume-temperature tables in the Vasserman monographs referenced under Table 2-165.

Tabela 4.A - Fator de compressibilidade para o gás He em diferentes temperaturas e pressão.

COMPRESSIBILITY FACTOR FOR HELIUM, Z eq.(3-18) -36-

Temperature °C	Z	1	2	3	4	5
0,00	273,16	1,00053	1,01060	1,02120	1,03250	1,04440
26,84	300,00	1,00047	1,00947	1,01894	1,02892	1,03952
50,00	323,16	1,00043	1,00866	1,01733	1,02599	1,03465
76,84	350,00	1,00039	1,00797	1,01615	1,02362	1,03149
100,00	373,16	1,00036	1,00739	1,01458	1,02187	1,02916
126,84	400,00	1,00034	1,00691	1,01311	1,02012	1,02683
150,00	423,16	1,00031	1,00657	1,01174	1,01881	1,02508
176,84	450,00	1,00029	1,00632	1,01165	1,01747	1,02329
200,00	473,16	1,00027	1,00618	1,01097	1,01645	1,02195
226,84	500,00	1,00026	1,00613	1,01026	1,01559	1,02093
250,00	523,16	1,00024	1,00606	1,00972	1,01498	1,01944
276,84	550,00	1,00023	1,00603	1,00935	1,01451	1,01851
300,00	573,16	1,00022	1,00601	1,00871	1,01407	1,01762
326,84	600,00	1,00021	1,00601	1,00825	1,01377	1,01689
350,00	623,16	1,00020	1,00604	1,00788	1,01352	1,01620
376,84	650,00	1,00019	1,00605	1,00749	1,01334	1,01558
400,00	673,16	1,00018	1,00609	1,00718	1,01327	1,01506
426,84	700,00	1,00017	1,00613	1,00695	1,01330	1,01461
450,00	723,16	1,00016	1,00620	1,00679	1,01348	1,01424
476,84	750,00	1,00016	1,00627	1,00671	1,01384	1,01392
500,00	773,16	1,00015	1,00638	1,00668	1,01432	1,01361
526,84	800,00	1,00015	1,00652	1,00674	1,01491	1,01330
550,00	823,16	1,00014	1,00668	1,00684	1,01560	1,01299
576,84	850,00	1,00014	1,00681	1,00693	1,01640	1,01268
600,00	873,16	1,00013	1,00693	1,00706	1,01730	1,01237
626,84	900,00	1,00013	1,00705	1,00720	1,01830	1,01206
650,00	923,16	1,00012	1,00716	1,00732	1,01940	1,01175
676,84	950,00	1,00012	1,00726	1,00745	1,02060	1,01144
700,00	973,16	1,00012	1,00731	1,00762	1,02190	1,01113
726,84	1000,00	1,00011	1,00733	1,00777	1,02330	1,01082
750,00	1023,16	1,00011	1,00737	1,00795	1,02480	1,01051
776,84	1050,00	1,00011	1,00741	1,00811	1,02640	1,01020
800,00	1073,16	1,00010	1,00745	1,00827	1,02810	1,00989
826,84	1100,00	1,00010	1,00749	1,00842	1,02990	1,00958
850,00	1123,16	1,00010	1,00754	1,00859	1,03180	1,00927
876,84	1150,00	1,00009	1,00759	1,00878	1,03380	1,00896
900,00	1173,16	1,00009	1,00764	1,00899	1,03590	1,00865
926,84	1200,00	1,00009	1,00769	1,00925	1,03810	1,00834
950,00	1223,16	1,00009	1,00775	1,00951	1,04040	1,00803
976,84	1250,00	1,00009	1,00781	1,00978	1,04280	1,00772
1000,00	1273,16	1,00008	1,00787	1,00994	1,04530	1,00741
1026,84	1300,00	1,00008	1,00793	1,01022	1,04790	1,00710
1050,00	1323,16	1,00008	1,00799	1,01051	1,05060	1,00679
1076,84	1350,00	1,00008	1,00806	1,01081	1,05340	1,00648
1100,00	1373,16	1,00008	1,00813	1,01112	1,05630	1,00617
1126,84	1400,00	1,00007	1,00820	1,01144	1,05930	1,00586
1150,00	1423,16	1,00007	1,00826	1,01176	1,06240	1,00555
1176,84	1450,00	1,00007	1,00833	1,01208	1,06560	1,00524
1200,00	1473,16	1,00007	1,00840	1,01241	1,06890	1,00493
1226,84	1500,00	1,00007	1,00847	1,01275	1,07230	1,00462
1250,00	1523,16	1,00007	1,00855	1,01310	1,07580	1,00431
1276,84	1550,00	1,00007	1,00862	1,01346	1,07940	1,00400
1300,00	1573,16	1,00006	1,00870	1,01383	1,08310	1,00369
1326,84	1600,00	1,00006	1,00877	1,01421	1,08690	1,00338
1350,00	1623,16	1,00006	1,00885	1,01460	1,09080	1,00307
1376,84	1650,00	1,00006	1,00892	1,01500	1,09480	1,00276
1400,00	1673,16	1,00006	1,00900	1,01541	1,09890	1,00245
1426,84	1700,00	1,00006	1,00908	1,01583	1,10310	1,00214
1450,00	1723,16	1,00006	1,00916	1,01626	1,10740	1,00183
1476,84	1750,00	1,00006	1,00924	1,01670	1,11180	1,00152
1500,00	1773,16	1,00006	1,00932	1,01715	1,11630	1,00121
1526,84	1800,00	1,00006	1,00940	1,01761	1,12090	1,00090

Fonte: Riso, 1970.

## PUBLICAÇÕES

Os trabalhos publicados a partir deste estudo estão listados a seguir.

**Patente:** Solicitação de depósito de patente realizada no dia 24/10/2017.

HAMM, J. B.S.; AMBROSI, A.; POLLO, L. D.; MARCILIO, N. R.; TESSARO, I. C. “Método para formação de camada polimérica densa ultrafina em suporte poroso”.

### **Artigos completos publicados em periódicos:**

HAMM, JANICE B.S.; MUNIZ, ANDRE R.; POLLO, LILIANE D.; MARCILIO, NILSON R.; TESSARO, ISABEL C. **Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis.** CARBON, v. 119, p. 21-29, 2017.

HAMM, JANICE B.S.; AMBROSI, A.; GRIEBELER, J. G.; Marcilio, N. R.; Tessaro, I. C.; Pollo, L. D. **Review Article - Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation.** INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, v. 42, p. 24830-24845, 2017.

### **Trabalhos completos publicados em anais de eventos**

HAMM, J. B. S; AMBROSI, A.; POLLO, L. D.; TESSARO, I. C.; MARCILIO, N. R. **Separação do Gás de Síntese Através de Membranas de Carbono Suportadas.** In: Congresso Internacional de Biomassa, 2017, Curitiba. Congresso Internacional de Biomassa, 2017.

HAMM, J. B. S; ROCHA, M. R. L.; MUNIZ, A. R.; POLLO, L. D.; TESSARO, I. C.; MARCILIO, N. R. **Simulação molecular da formação de membranas de carbono pelo processo de pirólise de poli(éter imida).** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, v. 1.

HAMM, J. B. S; POLLO, L. D.; QUINES, L. K. M.; TESSARO, I. C.; MARCILIO, N. R. **Preparo e caracterização de membranas de carbono suportadas utilizando a poli(éter imida) como polímero precursor.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016. v. 1.

### **Resumos Publicados em Anais de Congresso**

HAMM, J. B. S; AMBROSI, A.; SCHINDEL, L. K.; ENGEL, K. M.; POLLO, L. D.; MARCILIO, N. R.; TESSARO, I. C. **Gas separation performance of supported carbon membranes prepared from polyetherimide as precursor.** In: 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017, San Francisco. 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017.

HAMM, J. B. S; MUNIZ, A. R.; POLLO, L. D.; MARCILIO, N. R.; TESSARO, I. C. **Study of carbon molecular sieve membranes formation upon polyetherimide pyrolysis: physicochemical characterization and molecular dynamics simulations.** In: 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017, San Francisco. 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017.