



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PREPARO DE MEMBRANAS DE CARBONO
SUPPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES A PARTIR DE
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES**

Lucas Kirsch Schindel

Porto Alegre, dezembro de 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PREPARO DE MEMBRANAS DE CARBONO
SUPPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES A PARTIR DE
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES**

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito para a obtenção de título de
Bacharel em Engenharia Química*

Autor:

Lucas Kirsch Schindel

Orientadoras:

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Prof.^a Dr.^a Janice Botelho de Souza Hamm

Porto Alegre, dezembro de 2018

RESUMO

O desenvolvimento de processos capazes de substituir os meios tradicionais de separação de misturas, de forma eficiente e energeticamente econômica, é de suma importância no contexto global de preservação dos recursos naturais. O presente trabalho visa o desenvolvimento de membranas de carbono para separação de gases através de diferentes configurações, como a estrutura do polímero precursor e a rampa de aquecimento no processo de pirólise. Utilizou-se poli(éter imida) como polímero precursor, solubilizado em n-metil-2-pirrolidona. Suportes cerâmicos de alumina foram recobertos com esta solução. Foram formadas membranas poliméricas com estruturas densa e porosa a partir de técnicas de inversão de fases distintas. Submeteram-se as membranas a dois processos de pirólise, com taxa de aquecimento constante ou segmentada por isoterma. Realizou-se um estudo comparativo da performance e da estrutura das membranas formadas, de modo a elucidar a influência dos dois parâmetros na conformação final do material. Notou-se que a formação de membranas de carbono a partir de todas as configurações utilizadas. A espessura da camada seletiva sofreu influência do tratamento térmico utilizado, sendo produzidas membranas mais espessas com a presença de patamar isotérmico no processo de pirólise. Não foram notadas intrusões das membranas de carbono nos suportes cerâmicos em todas as configurações de membranas produzidas, sendo formada uma película superficial de carbono. Membranas poliméricas de estrutura porosa geraram membranas de carbono que apresentaram uma microestrutura com maior grau de desordem. A composição das membranas geradas manteve-se dentro de uma faixa estreita, não sendo observadas diferenças bruscas no teor elementar. O mecanismo de permeação predominante nas membranas produzidas foi a adsorção seletiva, com casos pontuais de peneira molecular e difusão de Knudsen.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMM	Centro de microscopia e microanálise
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DP	Filme oriundo de matriz polimérica densa, pirolisado a taxa de aquecimento constante, segmentada por isoterma
DR	Filme oriundo de matriz polimérica densa, pirolisado a taxa de aquecimento constante
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FC	Filme de Carbono
FEG	<i>Field emission gun</i>
FP	Filme polimérico
GPU	<i>Gas Permeation Unit</i>
MC	Membrana de carbono
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MI	Membrana inorgânica
MP	Membrana polimérica
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PEI	Poli(éter imida)
PP	Filme oriundo de matriz polimérica porosa, pirolisado a taxa de aquecimento constante, segmentada por isoterma
PR	Filme oriundo de matriz polimérica porosa, pirolisado a taxa de aquecimento constante
Tg	Temperatura de transição vítrea
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS E LATINOS

$\alpha_{i,j}$	Seletividade ideal entre os componentes i e j
A	Área
c_i	Concentração de um componente i
$\frac{dc}{dx}$	Gradiente de concentração ao longo do eixo das abscissas
D_i	Coefficiente de difusividade mássica do componente i
J_i	Fluxo mássico de um componente i
K	Kelvin, unidade de temperatura
l	Espessura da membrana
MM_i	Massa molar do componente i
MM_j	Massa molar do componente j
n	Número de mols
N_i	Fluxo do componente i
p	Pressão
P_i	Permeabilidade do componente i
Δp	Diferença de pressão
R	Constante universal dos gases ideais
S_i	Coefficiente de solubilidade do componente i
t	Tempo
T	Temperatura
u.a.	Unidade de absorbância
V	Volume

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma para classificação de membranas quanto a sua configuração e geometria	6
Figura 2: Mecanismos de transporte gasoso em membranas para separação de gases.	11
Figura 3 – Fotografia da a) solução polimérica (15% m/m PEI), b) solução polimérica em estufa, c) filme polimérico em banho de não-solvente, d) filme polimérico denso, e) filme polimérico poroso.	20
Figura 4 – Desenho esquemático dos equipamentos utilizados no processo de pirólise: a) suporte para membranas suportadas, b) reator de aço inoxidável e c) forno tubular.	22
Figura 5 – Rampas de aquecimento a) sem patamar isotérmico e b) com patamar isotérmico utilizadas na etapa de carbonização das membranas poliméricas	23
Figura 6 – a) Representação esquemática do sistema de permeação de gases e b) fotografia do sistema de permeação de gases, com o ponto de injeção de gases.	25
Figura 7 – Microscopias Eletrônicas de Varredura de membranas de carbono suportadas em α -alumina, produzidas a partir da pirólise de poli(éter imida). Membrana DR, seção de topo com aumento de 5 mil vezes, com irregularidades realçadas em vermelho (a) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (b); PR, seção de topo com aumento de 5 mil vezes (c) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (d); PP, seção de topo com aumento de 5 mil vezes (e) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (f).....	28
Figura 8 – Espectroscopia de dispersão de raios-X da seção transversal de membranas de carbono suportadas em α -alumina, produzidas a partir da pirólise de poli(éter imida): membrana DR (a), PR (b) e PP (c) com o elemento carbono representado em vermelho, alumínio em verde e oxigênio em amarelo.	29
Figura 9 – Espectroscopia de Raman obtida através da análise dos filmes de carbono não suportados.....	30
Figura 10 – Gráficos de permeância observada em GPU, em estado estacionário, para cada pressão de trabalho, em membranas de carbono DR (a), PR (b) e PP (c).....	33
Figura 11 – Gráficos de permeância observada em GPU, em estado estacionário, para cada pressão de trabalho, nas demais duplicatas de membranas de carbono DR (a), PR (b) e PP (c)	45

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal de uma MC obtida através da pirólise de uma MP densa de PEI (solução precursora com concentração mássica de 15 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400 °C.....	49
Figura 13 – Espectroscopia de Dispersão de Raios-X de uma MC obtida através da pirólise de uma MP densa de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400 °C.....	49
Figura 14 – Espectroscopia de Raman de uma amostra de FC não suportado obtido através da pirólise de uma MP densa não suportada de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400°C.	50
Figura 15 – Gráfico de permeâncias, em GPU, para cada pressão de trabalho, em membranas do tipo DP, produzidas a partir de solução polimérica contendo PEI em concentração mássica de 15 %, em triplicatas.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Siglas das membranas de carbono desenvolvidas neste trabalho, a serem utilizadas no capítulo de resultados e discussões.	19
Tabela 2 – Porcentagem mássica dos elementos Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, obtidas através de análise elementar, presente nas amostras de filmes poliméricos pirolisados.....	31
Tabela 3 – Porcentagem de Carbono, Hidrogênio, Enxofre e Nitrogênio em uma amostra de FC não suportado obtido através da pirólise de uma MP densa não suportada de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10% de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400°C	50



AGRADECIMENTOS

Aos gigantes:

Por me emprestar seus ombros para ver mais longe;

Por me ceder seus braços para que pudesse neles chorar;

Por me oferecer suas palavras que levarei por toda a vida;

Por me agradecer com a alegria do seu sorriso;

Por dividir as melhores xícaras de café e os melhores copos de cerveja;

Por perder noites em claro na tentativa de aprender o impossível;

Por me proporcionar o prazer da companhia na caminhada, de perto ou de longe;

Por vocês serem quem são;

E por serem exatamente do jeito que são;

Por serem únicos e incríveis em toda a sua individualidade;

Por serem as pessoas pelas quais vale a pena viver;

Por serem as pessoas que escolhi manter ao meu lado;

Por serem aqueles que me inspiram e me acolhem

mesmo nos piores momentos;

por serem
Gigantes

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

Sir Isaac Newton

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Purificação e Separação de Gases	3
2.2. Separação de Gases Utilizando Membranas.....	4
2.3. Membranas de Carbono.....	5
2.3.1 Seleção do Polímero Precursor	6
2.3.2 Técnicas de Recobrimento	7
2.3.3 Pirólise.....	8
2.3.4 Mecanismos de Permeação	10
2.4. Técnicas de Permeação.....	13
2.5. Caracterização das Membranas	14
2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	14
2.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva	15
2.5.3 Espectroscopia de Raman.....	16
2.5.4 Análise Elementar CNH.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. Materiais	19
3.2. Preparo da Solução Polimérica.....	20
3.3. Formação dos Filmes Poliméricos.....	20
3.4. Formação das Membranas Poliméricas Suportadas	20
3.5. Formação de Membranas e Filmes de Carbono	21
3.6. Caracterização dos Filmes e Membranas de Carbono.....	23
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	23
3.6.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva	24
3.6.3 Espectroscopia de Raman.....	24
3.6.4 Análise Elementar CNH.....	24
3.7. Permeação de Gases	25
3.7.1 Sistema de Permeação de Gases.....	25
3.7.2 Testes de Permeação	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27

4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.2.	Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	28
4.3.	Espectroscopia de Raman.....	30
4.4.	Análise Elementar CNH.....	31
4.5.	Permeação de Gases.....	32
4.5.1	Permeâncias.....	32
4.5.2	Seletividades.....	34
5.	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	35
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

O avanço da indústria de processos pode ser considerado um dos principais fatores para o desenvolvimento da sociedade contemporânea. A constante melhora de equipamentos e técnicas tornou possível o acesso de grande parte da população a bens de consumo como produtos de higiene, alimentos e diversos outros itens que fornecem conforto e praticidade. Contudo, o modelo de produção desenvolvido ao longo das últimas décadas vem se mostrando cada vez menos apropriado ao atendimento à demanda de uma população em crescimento exponencial e em desalinho com uma sociedade que busca soluções ambientalmente amigáveis aos seus problemas. Processos tradicionais de separação de gases, como a destilação criogênica, a adsorção e a absorção, exigem a utilização de excessiva energia e material para sua operação. Dado a escassez de recursos naturais cada vez mais presente, tecnologias com tal desperdício energético e material mostram-se pouco sustentáveis. Por este motivo, é de grande importância que o intelecto humano se faça valer no desenvolvimento de novas alternativas que permitam uma separação com eficiência igual ou superior aos processos já estabelecidos e que demandem menor carga energética e material na sua operação.

A separação por barreiras seletivas delgadas, denominadas membranas, se mostra uma alternativa bastante promissora na substituição de alguns processos de separação. Membranas poliméricas são empregadas com sucesso para os mais diversos fins, como na separação de alguns gases de interesse econômico, e se encontram em estado avançado de pesquisa. Estas membranas, contudo, possuem diversas desvantagens técnicas, como a operação limitada a temperaturas moderadas e a baixa permeabilidade resultante. Visando contornar tais dificuldades, diversas pesquisas vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de membranas inorgânicas. Tais membranas possuem resistências térmica e química adequadas a processos mais agressivos, comuns em ambientes industriais, e mostram uma boa relação permeabilidade/seletividade. Uma classe de membranas que vem ganhando destaque é a das membranas de carbono, devido às suas características propícias à separação, como a elevada permeabilidade. Contudo, o método de produção destas membranas apresenta dificuldades de reprodutibilidade, sendo ainda necessário o estudo dos diversos parâmetros que influenciam sua formação.

Membranas de carbono estão entre as membranas inorgânicas mais estudadas na atualidade. São formadas a partir do processo de pirólise de filmes poliméricos delgados em atmosfera inerte ou sob vácuo. Parâmetros como o polímero precursor, a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise e até mesmo o tipo de gás utilizado no processo são fatores que influenciam na formação da membrana de carbono. Estas membranas podem ser suportadas em

substratos porosos de origem cerâmica ou metálica, o que gera um incremento na resistência mecânica do elemento formado.

Com o intuito de contribuir para o desenvolvimento de membranas de carbono, foram delineados os seguintes objetivos para este trabalho:

- verificar a viabilidade da produção de membranas de carbono suportadas a partir do polímero precursor poli(éter imida), em diferentes configurações: matriz polimérica porosa e densa e pirólise com rampa com taxa de aquecimento constante, com e sem segmentação isotérmica;
- caracterizar e comparar as características físicas e químicas das membranas de carbono produzidas;
- estudar a influência da morfologia do filme polimérico precursor e da rampa de aquecimento utilizada na etapa de pirólise na formação e nas propriedades das MC suportadas;
- avaliar o desempenho das membranas quanto à permeabilidade e seletividade.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o estado da arte e a fundamentação teórica, essenciais ao entendimento deste trabalho. Primeiramente é abordado um panorama geral sobre a separação de gases no setor industrial com ênfase para a tecnologia de membranas. Posteriormente são exibidos conceitos a respeito das membranas de carbono (MC), suas etapas de preparo e os principais mecanismos de permeação. Por fim, apresentam-se algumas técnicas de caracterização que auxiliam na identificação de qualidades de MC e materiais carbonáceos.

2.1. Purificação e Separação de Gases

Os benefícios proporcionados pela separação de componentes gasosos se tornaram evidentes. já no século XIX. À época, o recém descoberto gás oxigênio (O_2) teve sua aplicação estudada para o processo de fundição do aço, dado sua capacidade em acelerar reações de combustão (KERRY, 2007). Processos de separação tradicionais, como a destilação criogênica, mostraram-se eficazes nos anos 1900. Uma coluna de destilação desenvolvida por Carl von Linde foi utilizada para a separação de O_2 e gás nitrogênio (N_2) (KERRY, 2007). Este processo passou a ser empregado na separação de outros gases, tais como propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6) (FERREIRA *et al.*, 2011; GRANDE *et al.*, 2010; GOKHALE; HUROWITZ; RIGGS, 1995; GARDINER; WAECHTER, 1993) e CO_2 /Metano (CH_4) (TABE-MOHAMMADI, 1999).

Na indústria petroquímica, a remoção de gás carbônico (CO_2) e ácido sulfídrico (H_2S) na extração de gás natural é de suma importância, uma vez que estes gases são potenciais formadores de compostos corrosivos em presença de água, promovendo o desgaste de tubulações e equipamentos. Além disso, o CO_2 misturado ao gás natural é um contaminante em potencial, dado a redução de poder calorífico proporcionada por este composto quando em uma mistura combustível (DALANE *et al.*, 2017; RUFFORD *et al.*, 2012; TABE-MOHAMMADI, 1999). Estima-se que cerca de 40 % das reservas de gás natural apresentam concentração molar de mais de 10 % deste gás (JAHN; BOS; BROEKE, 2012). Sua presença em reservas brasileiras apresenta uma concentração de 10 % molar, enquanto em reservas australianas e asiáticas esse percentual pode chegar a 20 % (TIERLING; JINDAL; ABASCAL, 2011).

Processos como a gaseificação e a reforma a vapor promovem a formação de uma mistura combustível composta de monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H_2), denominada gás de síntese. Devido ao seu alto valor agregado e seu grande potencial de aplicação, a separação de H_2 é de grande interesse industrial. Atualmente, o processo mais utilizado para a purificação de H_2 é a adsorção por pressão variável. Já a tecnologia com maior

maturidade para a remoção de CO₂ é a absorção utilizando solventes (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016).

O montante de componentes gasosos separados no âmbito industrial vem aumentando ao longo dos últimos anos devido à necessidade de seu uso como insumos. Tecnologias tradicionais, contudo, dispendem muita energia e gasto de material, tornando-as onerosas e energeticamente ineficientes (RUFFORD *et al.*, 2012; MULDER, 1994). Desta forma, a busca por processos inovadores, capazes de processar um alto volume de material em função de um baixo uso energético, vem sendo explorada de forma intensiva (FERREIRA *et al.*, 2011). Dentre os processos emergentes para a separação de gases, destaca-se a tecnologia de membranas.

2.2. Separação de Gases Utilizando Membranas

O uso de barreiras para a separação de gases vem sendo reportado desde o século XIX. Mitchel (1831) já observava diferenças de penetração de diferentes gases em filmes poliméricos (FP) e Graham (1866) discutia o mecanismo de permeação de gases em membranas de borracha. Contudo, membranas poliméricas (MP) só foram aplicadas em processos industriais no século XX, quando Loeb e Sourirajan (1960) desenvolveram a técnica de inversão de fases para o preparo de MP assimétricas baseadas em acetato de celulose (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). Desde a publicação deste trabalho, o uso de MP para a separação de gases tem aumentado. No ano de 2004, gases oriundos da separação por membranas representaram cerca de 20 % do volume de vendas da indústria (KERRY, 2007).

Comparado aos processos tradicionais de separação, a utilização de membranas oferece algumas vantagens bastante expressivas. Destacam-se a eficiência energética, a ausência de partes móveis, o caráter modular e a facilidade de *scale up* e de operação (KHOL; NIELSEN, 1997). Estas características permitem sua aplicação em ambientes adversos, tornando possível, por exemplo, a exploração de depósitos de gás que antes eram considerados economicamente inviáveis (BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009).

Atualmente, membranas vêm sendo amplamente exploradas para as mais diversas aplicações. Delane *et al.* (2017) publicaram uma revisão em que foi avaliada a possibilidade de aplicação de membranas no processamento de gás diretamente no leito oceânico. Scholes *et al.* (2014) realizaram um estudo sobre o uso de membranas na captação de CO₂ oriundo do processamento de cimento. Du *et al.* (2012) relataram o uso de agentes ligantes na melhora da performance apresentada por MP microporosas.

MP são, atualmente, a classe de membranas mais utilizada na indústria. Porém, algumas desvantagens bastante significativas apresentam-se em seu uso. Cabe destaque ao fenômeno de plastificação, causado pela penetração de componentes de baixa massa molar na matriz polimérica. Este fenômeno causa a diminuição do volume livre entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, na solubilidade do gás de interesse na matriz de polímero (XIAO *et al.*, 2009). Além disso, devido a uma limitação do próprio material, MP estão sujeitas a operações a temperaturas restritas e a ambientes quimicamente amigáveis (pH moderado, ausência de vapores corrosivos), tornando sua aplicação limitada (BERNANRDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009; KOROS; MAHAJAN, 2000). Outro fator limitante é a baixa permeabilidade que estes materiais proporcionam. Decorrente do mecanismo de sorção-difusão, a permeabilidade através de MP depende da solubilidade do gás passante no material que compõe a membrana. Este mecanismo leva em conta que a permeação ocorre através da sorção e solubilização de moléculas gasosas na superfície do material, seguida difusão destas moléculas na matriz polimérica e posterior dessorção na interface entre a membrana e o permeado (KHOL; NIELSEN, 1997). A seletividade deste processo decorre da diferença de solubilidade dos diferentes gases no material da membrana.

De forma a contornar estes problemas, membranas inorgânicas (MI) vêm ganhando destaque, apresentando características interessantes para a sua aplicação, como as elevadas resistências térmica, mecânica e química, que garantem maior amplitude de condições operacionais. Diversos materiais compõe a classe de MI (cerâmicas, metálicas, zeolíticas e de carbono). Dentre estas membranas, destacam-se as de matriz carbonácea.

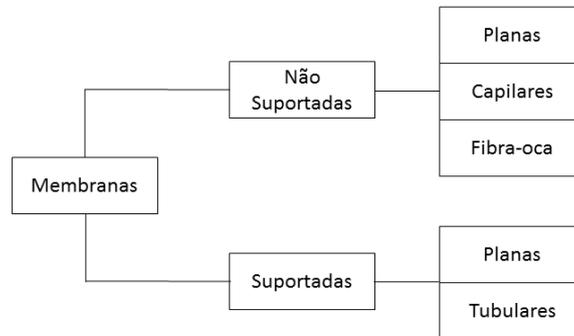
2.3.Membranas de Carbono

MC têm apresentado grande potencial de aplicação devido a algumas propriedades bastante promissoras, tais como as elevadas seletividades e permeabilidades, a estabilidade a altas temperaturas e pressões e a ambientes corrosivos (KYOTANI, 2000, CHEN; YANG, 1994; JONES; KOROS, 1994). MC são formadas a partir da pirólise de um polímero precursor, o qual sofre decomposição térmica em atmosfera inerte (SALLEH *et al.*, 2011; SAUFI; ISMAIL, 2004; SUDA; HARAYA, 1997).

MC são classificadas quanto à sua estrutura ou organização (ZOLANDZ; FLEMING, 1992). Estruturalmente, as membranas podem ser suportadas ou não suportadas. Organizacionalmente, as geometrias dividem-se em plana, capilar ou fibra oca, para membranas não suportadas, e em plana ou tubular para membranas suportadas (HAMM *et al.*, 2017;

ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; FUERTES; CENTENO, 1998). Na Figura 1 está apresentada a classificação das MC quanto à configuração e à geometria.

Figura 1 – Fluxograma para classificação de membranas quanto a sua configuração e geometria



Fonte: Adaptado de ISMAIL et al., 2011

No geral, membranas não suportadas possuem maiores limitações de aplicação, uma vez que requerem uma espessura maior do que 50 μm para que sejam mecanicamente estáveis, o que promove uma redução na sua permeabilidade (GALLUCCI *et al.*, 2013). De modo a evitar este problema, empregam-se suportes capazes de agregar resistência mecânica, além de possibilitar a formação de uma camada seletiva ultrafina através do uso de diversas técnicas de recobrimento (BRICEÑO *et al.*, 2012). Os principais materiais utilizados como suporte são de origem cerâmica ou metálica. Suportes cerâmicos, embora mais frágeis, possuem vantagem frente aos suportes metálicos devido à qualidade de sua superfície, que permite uma melhor aderência da solução polimérica a ser depositada (DENG *et al.*, 2014; GALLUCCI *et al.*, 2013). Um bom suporte constitui-se em um elemento poroso (com poros na faixa entre 2 e 50 nm), com resistência negligenciável à passagem de gás, capaz de suportar pressões e temperaturas elevadas bem como um ambiente quimicamente agressivo (LIU; CANFIELD, 2012).

O preparo de MC suportadas consiste, de forma geral, na seleção do polímero precursor, no recobrimento do suporte com a solução polimérica e na pirólise do filme polimérico formado (SALLEH *et al.*, 2011; SAUFI; ISMAIL, 2004; SUDA; HARAYA, 1997).

2.3.1 Seleção do Polímero Precursor

A escolha de um polímero precursor adequado é de grande importância na formação de uma MC livre de defeitos, sem fraturas ou falhas, e com boas propriedades de permeação e seletividade. Não é desejável que o polímero sofra fusão durante a etapa de pirólise nem transformações muito bruscas durante este processo. Assim, polímeros termorrígidos, com alta temperatura de transição vítrea (T_g), têm seu uso recomendado (SAUFI ISMAIL, 2004). Além

disso, deseja-se que o polímero precursor possua uma alta massa molar, preferencialmente associada a uma grande quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura. Estes anéis proporcionam maior estabilidade à cadeia. Tal fato é de grande importância e necessidade, uma vez que, na etapa de pirólise, ocorre a eliminação de heteroátomos, grupos funcionais e pequenas ramificações (SALLEH *et al.*, 2011).

Na literatura, encontram-se reportados com maior frequência o uso de polímeros como poli(imidas) e similares (ISMAIL *et al.*, 2018; SAZALI *et al.*, 2018; BRISEÑO *et al.*, 2012; BARBOSA-COUTINHO; SALIM; BORGES, 2003), resinas fenólicas (FUERTES, 2001; TANCO *et al.*, 2015), resinas fenol-formaldeído (WEI *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007) e derivados de celulose (LIE; HÄGG, 2005).

2.3.2 Técnicas de Recobrimento

A formação de uma estrutura polimérica precursora de qualidade afeta diretamente a estrutura final da MC suportada. A presença de bolhas ou a não homogeneidade no recobrimento polimérico são problemas que tendem a se agravar, tornando inviável a formação de uma membrana livre de imperfeições. Dentre os métodos mais difundidos para o recobrimento do suporte cerâmico estão as técnicas de deposição por ultrassom, deposição na fase vapor, recobrimento por rotação, recobrimento por *spray* e recobrimento por imersão (ISMAIL *et al.*, 2011).

A técnica de imersão é o mais antigo processo de recobrimento existente, com patentes registradas datando do ano de 1939. Este método consiste em três passos principais: i) a imersão do suporte, a velocidade constante, em uma solução polimérica e o contato por tempo suficiente para que se estabeleça uma interação eficiente entre o substrato e a solução; ii) a remoção do suporte recoberto do meio da solução, seguido de remoção do excesso de solução pela raspagem ou escoamento por ação da gravidade; iii) a remoção do solvente pelo processo de inversão de fases. Variações da técnica consistem na imersão do suporte em posição oblíqua à superfície da solução polimérica. Esta alteração modifica o escoamento da solução na segunda etapa do processo, alterando as características do filme polimérico depositado (BRINKER, 2013).

A etapa de remoção de solvente, comum à maior parte das técnicas de recobrimento, pode ser realizada de duas formas: pela evaporação do solvente por aquecimento ou pela precipitação de polímero pela adição de um componente não-solvente (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A remoção de solvente ocorre por inversão de fases, em dois modos distintos: através de evaporação ou pelo uso de um banho de coagulação. O processo evaporativo consiste na

completa remoção de solvente via aplicação de calor ou um fluxo gasoso forçado e, geralmente, tem-se como resultado a formação de uma matriz polimérica densa (PINNAU; FREEMAN, 1999). Este processo, embora simples, envolve diversos fenômenos complexos como a separação de fases e a transferência de massa, de calor e de *momentum*. Quando se opta pela remoção de solvente via evaporação, devem-se observar alguns fatores como a temperatura e a composição da atmosfera na qual ocorre a remoção do solvente e a utilização ou não de um escoamento forçado de gás, uma vez que estes parâmetros afetam diretamente os efeitos difusivos que controlam o processo. O fluxo de solvente que deixa o seio da solução polimérica está diretamente ligado ao tempo de secagem e, conseqüentemente, influencia na formação da estrutura final do filme polimérico (HANSEN, 1970).

A técnica de precipitação consiste na imersão do suporte recoberto pela solução polimérica em um banho de coagulação. Este banho é composto pelo não-solvente (geralmente água destilada), que possui alta afinidade pelo solvente utilizado no preparo da solução e baixa afinidade pelo polímero (TSAY; MCHUGH, 1990). Nesta técnica, observa-se a migração de solvente para o seio do banho, o que promove a rápida precipitação de polímero em uma matriz sólida. Como resultado deste processo, obtém-se, em geral, um filme polimérico (FP) poroso, resultante da remoção brusca do solvente. O controle da porosidade da matriz polimérica formada pode ser realizado através de diversos fatores, como a composição da solução polimérica utilizada, a temperatura na qual a inversão de fases ocorre, a utilização de aditivos, como compostos de baixa massa molar, as condições de secagem do não solvente, dentre outros (PINNAU; FREEMAN, 1999).

Sazali *et al.* (2018) utilizaram a blenda P-84 (Sigma Aldrich) solubilizada em N-metil-2-pirrolidona (NMP) a uma concentração mássica de 15 %, aditivada com compostos termolábeis em diferentes concentrações, a uma temperatura de 80 °C. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e submetida ao ultrassom, visando a remoção de bolhas de ar dissolvidas. Um suporte cerâmico a base de óxido de titânio foi imerso por 45 min na solução previamente preparada e, após, o tubo recoberto foi imerso em metanol por 2 h, seguido de secagem em um forno a 100 °C por 24 h. Os autores reportaram a formação de uma estrutura polimérica microporosa, com a presença de aditivos uniformemente distribuídos na superfície.

2.3.3 Pirólise

O processo de pirólise é utilizado na conversão da matriz polimérica em matriz carbonácea e consiste no passo final para a formação de uma MC. A pirólise ocorre através do aquecimento de um precursor (polímeros, resinas ou carvão) até temperaturas que variam entre

500 e 1000 °C, sob atmosfera controlada (gás inerte ou vácuo) (HAMM *et al.*, 2017). Este processo proporciona a quebra das ligações poliméricas e sua reorganização, produzindo gases e a formação de radicais livres. Estes radicais promovem a ligação entre as cadeias remanescentes, resultando em uma estrutura aromática tridimensional. Com o aumento da temperatura, estas estruturas tendem a se ordenar em nanodomínios grafiticos. O restante da estrutura carbonácea se apresenta em uma forma amorfa e isotrópica. Esta organização estrutural resulta em poros em forma de fenda, oriundos de imperfeições entre duas regiões cristalinas. Esta forma peculiar de arranjo dos poros proporciona às MC um ganho em seletividade sem redução na permeabilidade (NING; KOROS, 2014).

Pequenas alterações nas condições de pirólise são capazes de promover um impacto significativo nas propriedades finais das MC formadas (JONES; KOROS, 1994). Dentre os parâmetros que podem ser preestabelecidos no processo, encontram-se a temperatura final de pirólise, a taxa e o tempo de aquecimento, o gás inerte utilizado e o fluxo de gás ao qual o material é submetido (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A temperatura final de pirólise é de grande importância para as características finais da membrana formada (KIM; PARK; LEE, 2005). A literatura reporta que o aumento da temperatura acarreta em uma diminuição do tamanho de poros e, conseqüentemente, um aumento na seletividade e uma queda na permeabilidade do material. Este efeito é gerado devido a um incremento na estrutura turbostrática (uma estrutura mais cristalina e densa) e uma menor distância interplanar entre os planos de carbono (NING; KOROS, 2014; HAMM *et al.*, 2017). Geiser e Koros (1996) reportaram este comportamento para uma membrana de poliamida. Ao utilizar uma temperatura de 550 °C foi constatada uma permeância de O₂ entre 73 e 140 GPU (Gas Permeation Unit, unidade padrão em diversos trabalhos envolvendo processos de permeação, equivalente a $3,35 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) e uma seletividade entre 4,7 e 6,2 para o par de gases N₂/O₂. Já para uma temperatura de 800 °C, a permeância encontrou-se entre 1,4 e 6,9 GPU (*Gas Permeation Unit*) e a seletividade entre 4,6 e 9,0.

Outro fator de grande importância é a taxa de aquecimento a qual o polímero é submetido. A difusão e a exaustão dos gases provenientes da pirólise devem ocorrer de forma gradual, a fim de evitar fraturas e falhas na matriz de carbono resultante (HAMM *et al.*, 2017). Diversos autores utilizam rampas de aquecimento segmentadas, com patamares isotérmicos, e com taxas de aquecimento entre 1 e 3 °C.min⁻¹, promovendo, desta forma, uma mudança gradual na estrutura em transformação (SINGH; KOROS, 2013; BARBOSA-COUTINHO; SALIM; BORGES, 2003, SAUFI; ISMAIL, 2002;).

2.3.4 Mecanismos de Permeação

Membranas para a separação de gases têm seu mecanismo baseado nas diferenças de interação entre os componentes da mistura gasosa e o material formador da membrana (mecanismo de sorção-difusão) para membranas densas, ou de tamanho entre o permeante e os poros das membranas para membranas porosas, nesse caso configurando diferentes mecanismos de permeação (difusão de Knudsen, difusão superficial ou mecanismo de peneira molecular) (FUERTES, 2001; HAMM *et al.* 2017).

De forma geral, o mecanismo de sorção-difusão é descrito em termos da primeira lei de Fick (Equação 01) e da lei de Henry (Equação 02):

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} \quad (01)$$

na qual J_i é o fluxo ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D_i é a difusividade de um componente i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) e $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração deste componente (mol.m^{-4}).

$$c_i = S_i p \quad (02)$$

na qual c_i é a concentração do gás i (mol.m^{-3}) na matriz da membrana, S_i é a solubilidade do componente i ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$) e p é a pressão externa à membrana (Pa).

Combinando as Equações 01 e 02 e integrando, da corrente de alimentação para a corrente de permeado, obtém-se:

$$J_i = \frac{S_i D_i}{l} \Delta p \quad (03)$$

na qual l é a espessura da membrana e Δp a pressão transmembrana.

A permeabilidade de um componente (P_i) pode ser definida pelo produto entre os parâmetros cinéticos (D_i) e termodinâmicos (S_i), dada por:

$$P_i = S_i \times D_i \quad (04)$$

Assim, combinando as Equações 03 e 04, é possível obter a expressão:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta p \quad (05)$$

O termo (P_i/l) é denominado permeância, e leva em conta a permeabilidade da membrana por unidade de espessura, o que permite a comparação entre membranas com espessuras diferentes.

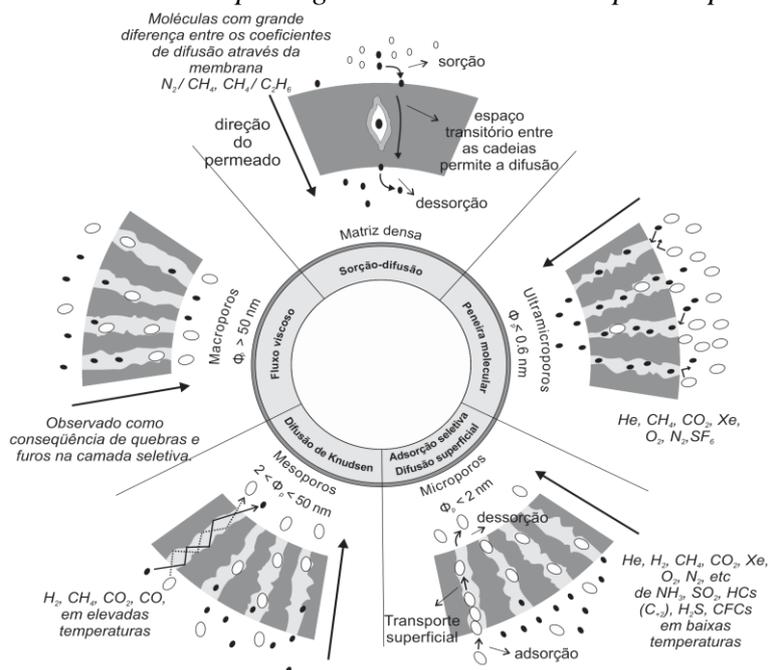
Outro aspecto a ser avaliado é o fator de separação entre dois componentes i e j de uma corrente, proporcionado por uma membrana. Este fator é denominado seletividade ideal ($\alpha_{i,j}$) e é determinado pela razão entre a permeabilidade (ou permeância) entre dois componentes, quando avaliados individualmente, de acordo com a Equação 06:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_{i/l}}{P_{j/l}} = \frac{P_i}{P_j} \quad (06)$$

Para elucidar o entendimento acerca do comportamento de diferentes membranas utilizadas na separação de gases, diversos modelos foram propostos. O modelo de sorção-difusão ocorre em membranas poliméricas, compostas por uma matriz densa. Neste mecanismo, o movimento das cadeias poliméricas promove a difusão do gás (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; ISMAIL et al, 2011). Dado a falta de modelos específicos para o uso em MC, adaptações do modelo de sorção-difusão são amplamente utilizadas no cálculo da permeância para este tipo de membrana.

Na literatura encontram-se reportados quatro principais mecanismos de permeação para MC, além do mecanismo de sorção-difusão, típico de MP, manifestando-se de acordo com o tamanho de poros e a seletividade promovida pela membrana. Estes mecanismos dividem-se em escoamento viscoso, difusão de Knudsen, difusão superficial e peneira molecular, conforme representado na Figura 2 (ISMAIL *et al.*, 2011; HAMM *et al.*, 2017).

Figura 2: Mecanismos de transporte gasoso em membranas para separação de gases.



Fonte: Adaptado de Hamm et al. (2017)

O mecanismo de transporte nas MC está diretamente ligado ao tamanho de poros presentes no material. Membranas macroporosas comportam-se, no geral, de acordo com o modelo de escoamento viscoso (ou de Poiseuille) e são ineficazes na separação de moléculas, servindo apenas para elucidar o processo de permeação através de fissuras e falhas na estrutura

gerada pelo processo de formação da membrana (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; ISMAIL *et al.*, 2011; HAMM *et al.*, 2017; HAMM, 2018).

Quando a presença de mesoporos e microporos se faz presente em maior quantidade, existem dois modelos principais que regem a permeação: a difusão de Knudsen e a adsorção seletiva. Quando o percurso livre médio das moléculas de gás é maior que o diâmetro do poro formado, o comportamento de permeação passa a ser modelado de acordo com a difusão de Knudsen. Neste modelo, a seletividade é proporcional à raiz quadrada da razão inversa entre as massas molares dos gases penetrantes, de acordo com a Equação 07:

$$\alpha_{i,j} = \sqrt{\frac{MM_j}{MM_i}} \quad (07)$$

Por este motivo, membranas que apresentam este comportamento são adequadas em situações em que existe uma grande diferença de massa molar entre os gases a serem separados (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A adsorção seletiva é regida pela afinidade entre os gases penetrantes e o material que compõe a parede dos poros. Por este modelo, moléculas gasosas são adsorvidas nas paredes da membrana e migram pela superfície interna dos poros. A partir deste efeito, observa-se um estreitamento do poro da membrana e, conseqüentemente, uma diminuição de permeabilidade das moléculas não adsorventes (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

O modelo de peneira molecular é válido para membranas que apresentam, majoritariamente, ultramicroporos (diâmetro menor que 0,7 nm), com diâmetro da ordem do diâmetro cinético das moléculas gasosas penetrantes. Membranas com este comportamento são altamente seletivas, capazes de separar gases com diâmetros cinéticos relativamente próximos (KORESH; SOFFER, 1986). Neste tipo de membrana, a separação é dada pela exclusão por tamanho, na qual moléculas maiores têm sua passagem barrada pela própria estrutura do poro. Quando a molécula que se difunde aproxima-se de um poro comparativamente pequeno, forças de repulsão predominam, impedindo sua passagem. Para moléculas de diâmetro cinético inferior, as forças repulsivas são menores que a energia necessária para que ocorra a penetração através do poro, o que possibilita a permeação (ISMAIL; DAVID, 2001, JONES; KOROS, 1994).

Alguns parâmetros práticos, baseados na literatura, são adotados para que seja possível elucidar qual o mecanismo de separação é preponderante em cada membrana. Para um par qualquer de gases, ao ser observada uma seletividade igual ou maior a 4, considera-se que a membrana possui fortes tendências a comportar-se de acordo com o mecanismo de peneira molecular, dado o alto fator de separação (HAMM *et al.*, 2017, ISAMIL; DAVID, 2001). Para

seletividades menores, existe a possibilidade de ocorrer a difusão de Knudsen ou a adsorção seletiva, sendo determinado o mecanismo predominante por exclusão. Caso a seletividade observada seja suficientemente próxima daquela prevista pela Equação 07, existem fortes indícios de que o mecanismo preponderante é a difusão de Knudsen. Caso contrário, considera-se que o mecanismo de adsorção seletiva predomina no processo (FUERTES; CENTENO, 1998). O mecanismo de escoamento viscoso ocorre quando não é possível mensurar a permeância da membrana devido ao alto fluxo gasoso decorrente de poros excessivamente grandes ou falhas na estrutura (HAMM, 2017, BURGGRAAF, 1996). Além disso, em uma mesma membrana, podem ocorrer dois ou mais mecanismos, dependendo do par de gases analisado. Para um mesmo gás, a coexistência entre dois mecanismos também pode existir, dependendo da distribuição de tamanho de poros apresentados pela membrana (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

2.4. Técnicas de Permeação

A permeação de gases segue dois métodos principais: o diferencial e o integral. O método diferencial consiste em um método de medida dinâmico. Nele, a concentração do gás de interesse é medida na alimentação e no permeado com o uso de um cromatógrafo, sendo obtidas medidas instantâneas de permeação. Já o método integral consiste em uma medida estacionária e pode ocorrer com o uso de uma câmara a volume ou a pressão constante. Para o método a pressão constante, o gás é alimentado a uma pressão fixa e o fluxo resultante da diferença de pressão através da membrana é medido (THOMAS *et al.*, 2017). Mahdavi *et al.* (2017) realizaram permeações através do método integral. CO₂ e CH₄ foram permeados individualmente a pressões constantes de 2, 4, 6 e 8 bar, sendo o fluxo de gás permeado medido através do uso de um bolhômetro.

Para o cálculo de permeância, foi utilizada a seguinte equação deduzida a seguir.

Sabe-se que:

$$J = \frac{V}{At} \quad (08)$$

onde A é a área (m²), t o tempo (s) e V é o volume (m³). Substituindo estes termos na equação 05 e isolando o termo de permeância, tem-se:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{V}{At\Delta p} \quad (09)$$

Sabe-se, a partir da equação dos gases ideais que:

$$V = \frac{nRT}{p} \quad (10)$$

Visando determinar o número de mols gasosos penetrantes na membrana nas CNTP, substitui-se o valor da constante universal dos gases R por $623,56 \text{ cm}^2 \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a temperatura por 273 K e a pressão por 76 cmHg , de modo que:

$$V_{CNTP} = 22414 \frac{\text{cm}_{CNTP}^3}{\text{mol}} n_{CNTP} \quad (11)$$

O número de mols gasosos que penetram na membrana também pode ser visto partir da equação dos gases ideais, segundo a Equação 12:

$$n_{CNTP} = \frac{pV}{RT} \quad (12)$$

Pode-se concluir que:

$$\frac{P_i}{l} = 22414 \frac{\text{cm}_{CNTP}^3}{\text{mol}} \frac{p_{ambiente}}{RT} \frac{V_{permeado}}{t \cdot A \cdot p_{manométrica}} \quad (13)$$

Com informações acerca da temperatura, do volume gasoso que permeia a membrana, da área que a membrana possui e da pressão manométrica utilizada no experimento, determina-se a permeância da membrana.

Resultados de permeância normalmente são expressos em uma unidade denominada Unidade de Permeação de Gases (*Gas Permeation Unit* – GPU).

2.5. Caracterização das Membranas

A compreensão das propriedades das membranas é obtida pela caracterização de suas propriedades estruturais, físico-químicas, térmicas, mecânicas e outras, utilizando técnicas adequadas. Estas técnicas têm como objetivo elucidar aspectos importantes, tanto para o entendimento do processo de formação da estrutura das membranas quanto dos fenômenos envolvidos na separação de componentes. Nesta seção serão apresentadas, de forma sucinta, algumas técnicas utilizadas neste estudo, suas potencialidades e limitações.

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de amplificação e detecção de topografia, com ordem de magnificação muito superior aos microscópios ópticos. Nesta técnica, um feixe de elétrons é produzido por um filamento metálico e colimado sobre a amostra através da ação de lentes eletromagnéticas. O feixe incidente interage com a amostra produzindo elétrons primários (sem alteração energética com relação ao feixe original), secundários (de menor energia que os elétrons emitidos pelo feixe original), além ondas de raios-X. A detecção destes elétrons se dá através de detectores específicos. A formação da imagem ocorre pela maior ou menor reflexão promovida pela topografia da amostra analisada.

Para a análise, a amostra deve ser selecionada e preparada adequadamente. No caso de materiais condutores e semicondutores, as amostras são fixadas em suportes metálicos, denominados *stubs*, através da utilização de fitas dupla-face de carbono ou cobre. Deve-se observar se a cola da fita utilizada encontra-se completamente seca antes da inserção no aparelho de microscopia, de modo a evitar a contaminação da coluna por ação de solventes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A MEV é uma das caracterizações mais utilizadas na observação da morfologia de membranas, seja da topografia ou da seção transversal, sendo amplamente utilizada na literatura. Em grande parte dos trabalhos, esta técnica é utilizada como um recurso ilustrativo ao trabalho que está sendo desenvolvido. Sanyal *et al.* (2018) utilizaram MEV de modo a analisar a espessura da camada seletiva de membranas poliméricas de Matrimida (BTDA-DAPI) e membranas de carbono derivadas deste polímero.

Esta análise limita-se a amostras sólidas, suficientemente pequenas para caber na câmara de vácuo do equipamento. Deve-se utilizar amostras com boa condutividade elétrica, de modo a evitar a formação de campos capazes de distorcer o feixe eletrônico. Para amostras não condutoras, há a necessidade de utilização de técnicas de metalização. Para amostras úmidas, deve-se promover a secagem do material através de técnicas que buscam evitar deformações na estrutura original (MATULIB *et al.*, 2017).

2.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) consiste em uma análise realizada em conjunto com a MEV, através de um detector específico para a identificação de raios-X, acoplado ao microscópio eletrônico. Em essência, os raios-X característicos produzidos pela incidência do feixe de elétrons na amostra geram um espectro com picos bem definidos, correspondentes à emissão de radiação proveniente de elementos específicos. Esta técnica possibilita a identificação qualitativa da composição da amostra analisada, além de um mapeamento dos elementos presentes na sua superfície (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007, CRUZ *et al.*, 2006). Hamm (2018) utilizou a EDS de modo a comprovar a eficiência da técnica de recobrimento e carbonização utilizada na deposição de membranas de carbono sobre suportes cerâmicos.

A limitação das amostras passíveis de serem analisadas por este método são as mesmas presentes na MEV. Cabe salientar, porém, que esta análise ainda demanda a obtenção de uma superfície uniforme, obtida através de polimento, de modo a minimizar interferências advindas da rugosidade do material analisado (MATULIB *et al.*, 2017).

2.5.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica de análise rápida e não-destrutiva. Consiste na incidência de radiação luminosa monocromática na superfície da amostra que se deseja analisar (GOH; ISMAIL; NG, 2017). A interação da luz incidente com o material produz um efeito de espalhamento inelástico de luz, de energias diferentes da luz incidente, proveniente da excitação do material analisado (efeito Raman) (LAUER, 2001). A luz proveniente da amostra atinge um filtro capaz de rejeitar ondas de frequência iguais à da fonte emissora (espalhamento Rayleigh), promovendo a detecção de radiação resultante apenas do espalhamento Raman (GOH; ISMAIL; NG, 2017).

Tipicamente, o carbono amorfo fornece bandas com intensidade máxima presente em regiões de aproximadamente 1350 e 1600 cm^{-1} , denominadas banda D e banda G, respectivamente. A banda G é resultante de estiramentos entre dois átomos de carbono com hibridização sp^2 . Já a banda D sugere a presença de defeitos na microestrutura, resultado de átomos de carbono localizados em regiões limítrofes de nanodomínios grafíticos (LAZZARINI *et al.*, 2016).

A razão entre a intensidade máxima das bandas D e G é capaz de informar o grau de desordem do sistema estudado, indicando o tamanho dos nanodomínios de carbono grafítico. Quanto maior for a razão entre a intensidade das bandas, maior será a extensão de domínios contínuos de hibridização sp^2 (LAZZARINI *et al.*, 2016; LAUER, 2001; FONTI *et al.*, 1990).

Zang *et al.* (2015) utilizaram a espectroscopia de Raman com o objetivo de determinar o grau de desordem em peneiras moleculares de carbono utilizadas como ânodos de alto desempenho em baterias de íons de sódio.

A espectroscopia de Raman, muitas vezes, não é suficiente para a determinação completa da estrutura dos materiais analisados. Por este motivo, é utilizada em conjunto com técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (GOH; ISMAIL; NG, 2017).

2.5.4 Análise Elementar CNH

A análise elementar caracteriza-se por ser um processo de rápida execução, capaz de fornecer de forma bastante precisa a composição elementar de compostos orgânicos e carbonáceos. Nesta análise, uma massa de 1 a 2 mg de amostra é inserida no interior de uma câmara mantida a uma temperatura de cerca de 1000 °C (THOMPSON, 2008). A amostra inserida é carregada por um gás de arraste, geralmente hélio. Uma coluna oxidativa intercepta o material degradado pela ação do calor, promovendo reações de combustão e gerando gases

diversos. Uma coluna de redução converte os gases formados em CO₂, vapor de água e N₂, que são carregados pelo gás de arraste (ASTM, 2002).

A identificação dos gases gerados é realizada através do uso de um cromatógrafo gasoso, capaz de separar os diferentes componentes formados nas colunas. O sinal produzido pelos gases eluentes é integrado, de modo a se obter a proporção de cada um dos elementos na amostra analisada (KORTZ; GIAZZI, 2017).

Esta análise é utilizada na determinação de amostras sólidas e líquidas e não faz diferenciação entre elementos presentes em substâncias orgânicas e inorgânicas. Bons resultados dependem de uma boa homogeneização das amostras a serem analisadas (THOMPSON, 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo a descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Ainda, são apresentadas as metodologias de preparo e recobrimento dos filmes poliméricos (FP), dos filmes de carbono (FC), das MP e das MC. Por fim, estão descritos os procedimentos empregados nos testes de permeação de gases.

De modo a facilitar a identificação das membranas produzidas, serão utilizadas as siglas conforme apresentado na Tabela 1. As membranas DP foram produzidas na tese elaborada por Hamm (2018), sendo utilizadas como forma de comparação às modificações do processo de preparo de MC propostas por este trabalho.

Tabela 1 – Siglas das membranas de carbono desenvolvidas na elaboração deste trabalho.

Sigla	Precursor Polimérico	Rampa de Aquecimento no Processo de Pirólise
DP (Hamm, 2018)	Denso	Segmentada por patamar isotérmico a 400 °C
DR	Denso	Sem segmentação isotérmica
PP	Poroso	Segmentada por patamar isotérmico a 400 °C
PR	Poroso	Sem segmentação isotérmica

3.1. Materiais

O polímero poli(éter imida) (PEI; Ultem® 1000, SABIC, Arábia Saudita) foi utilizado como precursor das MC por apresentar propriedades térmicas e químicas de interesse. Como solvente, para o preparo da solução polimérica, foi empregada a n-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,2 % de pureza – Neon), um solvente que apresenta alta afinidade pela água.

Como suporte para a formação das membranas, foram utilizados tubos cerâmicos macroporosos com composição mássica de 99 % de alumina (Tecnicer Cerâmica – Brasil). Os tubos possuem um comprimento de $13,62 \pm 0,24$ cm e um diâmetro externo de $1,19 \pm 0,05$ cm, totalizando uma área externa disponível para o suporte da membrana de $50,8 \text{ cm}^2 \pm 2,72 \text{ cm}^2$.

Para a etapa de pirólise, o gás empregado foi o N₂ (White Martins, 99,7 %) devido a sua característica inerte. Nos testes de permeação foram utilizados os gases hélio (He), dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), metano (CH₄), propano (C₃H₈) e propeno (C₃H₆) (99,7% de pureza – Linde).

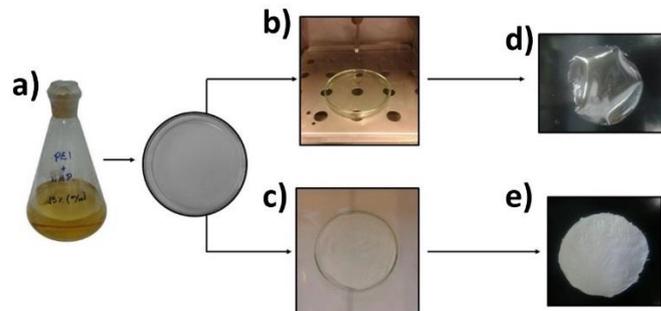
3.2. Preparo da Solução Polimérica

No preparo da solução polimérica, a PEI foi solubilizada no solvente NMP a uma concentração mássica de 15 %. A solução foi mantida sob aquecimento a 60 °C e agitação a 30 rpm por cerca de 12 h, utilizando uma chapa de aquecimento (Fisatom – Brasil).

3.3. Formação dos Filmes Poliméricos

Foram preparados FP com a finalidade de pirolisá-los e utilizar os FC resultantes como amostras para a realização de análises nas quais o uso de MC suportadas era inviável. Para isso, os filmes foram preparados através da técnica de espalhamento. Uma alíquota de 5 ml de solução polimérica foi espalhada em uma placa de Petri. Visando a formação de filmes densos, a placa de Petri contendo a solução foi acondicionada em estufa (DeLeo - Brasil) a 60 °C, durante uma noite, de modo a promover a remoção lenta do solvente. Já para a formação de filmes porosos, a placa de Petri foi imersa em um banho contendo água destilada por 2 h, o que promoveu a remoção abrupta do solvente e a consequente precipitação do polímero. Na Figura 3, ilustra-se o processo de preparo dos FP densos e porosos.

Figura 3 – Fotografia da a) solução polimérica (15% m/m PEI), b) solução polimérica em estufa, c) filme polimérico em banho de não-solvente, d) filme polimérico denso, e) filme polimérico poroso.



3.4. Formação das Membranas Poliméricas Suportadas

Para a formação de membranas suportadas, se utilizou a técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*). Promoveu-se a remoção de material particulado presente na superfície dos tubos cerâmicos utilizando-se um pincel macio. Os tubos cerâmicos tiveram suas extremidades vedadas com rolhas de látex de modo a promover o contato da solução polimérica apenas com a parte externa dos suportes. Os tubos foram imersos na solução polimérica por um período de 2 min. Após, realizou-se a remoção do excesso de solução utilizando escoamento por gravidade. Por fim, MP porosas foram formadas pela imersão dos suportes recobertos em

água destilada por um período de 2 horas e secas em condições atmosféricas. Este processo foi utilizado no preparo de MP precursoras para as membranas PR e PP. Para o preparo de MC densas utilizou-se um processo elaborado Hamm *et al.* (2018), que se encontra sob sigilo de patente. Neste processo, os suportes cerâmicos recobertos com a solução polimérica foram imersos em um banho de coagulação por um período de 2 min, formando uma estrutura porosa. Após, realizou-se a inversão da estrutura, formando uma MP densa. Estas MP foram utilizadas na produção de MC do tipo DR. Membranas DP foram produzidas por Hamm (2018) em sua tese.

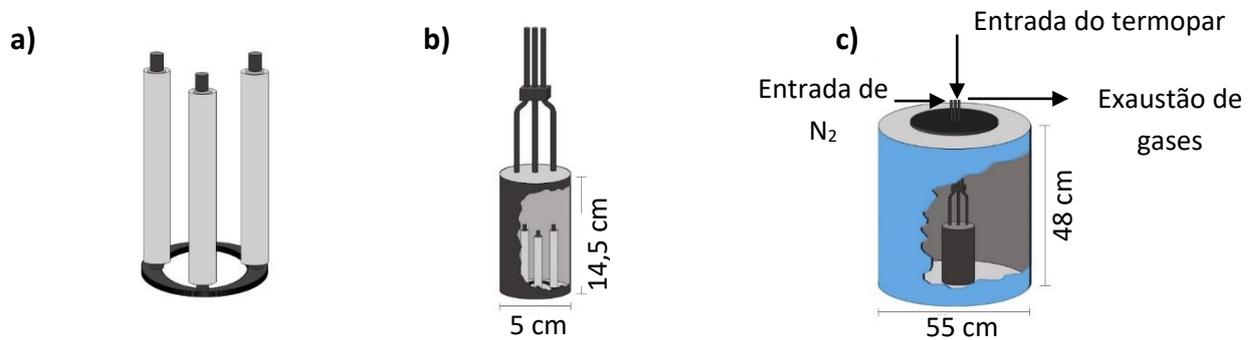
3.5. Formação de Membranas e Filmes de Carbono

O processo de pirólise foi utilizado tanto no preparo dos FC quanto das MC suportadas, utilizando os FP e as MP obtidos na etapa anterior.

As MP suportadas foram acopladas a uma base metálica, de modo a mantê-las em posição vertical (Figura 4 a). Um reator tubular com, 14,5 cm de altura e 5 cm de diâmetro (Figura 4 b) foi utilizado no processo de pirólise. O reator é dotado de três orifícios localizados na parte superior, que correspondem à entrada de gás inerte, à saída dos gases de pirólise e à entrada do termopar para controle de temperatura. Um tubo metálico de diâmetro levemente inferior ao diâmetro do reator foi inserido em seu interior. Este tubo possui a função de atuar como um distribuidor de fluxo e promover o pré-aquecimento do gás injetado no reator. O gás injetado na parte superior é levado para a parte inferior através da cavidade formada entre a parede externa do tubo cilíndrico e a parede interna do reator. O contato do gás descendente com a parede aquecida do reator promove o aquecimento do gás. Todos os elementos (a base, o reator e o tubo distribuidor de fluxo) foram confeccionados em aço inoxidável 310.

Inicialmente foi realizada a purga dos gases atmosféricos contidos no reator utilizando N₂ por um período de 15 minutos, à vazão de 2 L.min⁻¹, de modo a reduzir ao máximo a presença de oxigênio. A vazão N₂ foi medida por um rotâmetro (Omel/P – Brasil). O reator contendo as MC suportadas foi inserido em um forno tubular vertical (Sanchis-ESP – Brasil) de 48 cm de altura e 55 cm de diâmetro externo, conforme representado na Figura 4 c, acoplado a um controlador de temperatura (Novus – Brasil). O forno foi pré-aquecido a uma temperatura de 120 °C, antes de ser realizada a inserção do reator, contendo as membranas, em seu interior.

Figura 4 – Desenho esquemático dos equipamentos utilizados no processo de pirólise: a) suporte para membranas suportadas, b) reator de aço inoxidável e c) forno tubular.

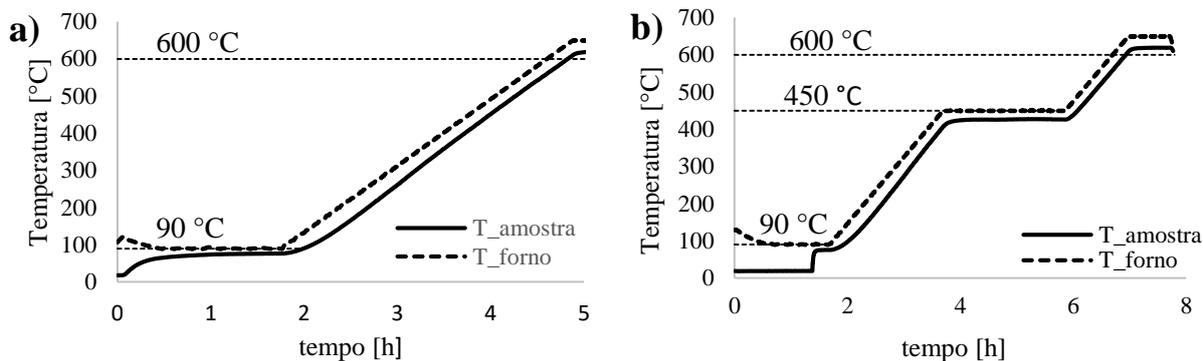


A pirólise ocorreu utilizando-se uma rampa de aquecimento de 90 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ para todas as membranas produzidas. Para a produção de membranas PP utilizou-se uma rampa de aquecimento dotada de uma isoterma a 400 °C mantida por 130 min. Para a formação de membranas DR e PR utilizou-se apenas uma rampa de aquecimento sem segmentação isotérmica. As membranas densas com segmentação isotérmica foram produzidas no trabalho de Hamm (2018). As rampas de aquecimento utilizadas podem ser observadas na Figura 5. Todas as diferentes configurações de membranas foram produzidas em duplicatas.

Após a finalização do aquecimento, arrefeceu-se a amostra, primeiramente mantendo o reator no interior do forno, até a temperatura de 80 °C, e após, em condições ambiente, mantendo a atmosfera inerte de N₂, de modo a evitar quaisquer processos oxidativos indesejados. As MC formadas foram então acondicionadas em dessecador, a 25 ± 5 °C, com umidade relativa de 20 % (higrômetro digital - INCOTERM, 7663.02.0.00, China), até sua utilização em testes de permeação.

Para o preparo dos FC adotou-se o mesmo procedimento, utilizando-se as diferentes configurações de rampas de aquecimento e estruturas poliméricas. Houve a inserção dos filmes em um cadinho de alumina ao invés do suporte metálico. Os FC produzidos então macerados, de modo a homogeneizá-los, e armazenados em frascos no interior do dessecador até sua utilização nas análises de caracterização.

Figura 5 – Rampas de aquecimento a) sem patamar isotérmico e b) com patamar isotérmico utilizadas na etapa de carbonização das membranas poliméricas



3.6. Caracterização dos Filmes e Membranas de Carbono

A caracterização do material carbonáceo formado foi dividida em dois grupos: a análise das MC suportadas, utilizando as técnicas de MEV e EDS, e dos filmes de carbono, cominuídos para a formação de um pó fino utilizando as técnicas de espectroscopia de Raman e análise elementar. Todas as amostras foram previamente preparadas e armazenadas em dessecador até a realização das análises de caracterização. Em todas as análises foram utilizadas FC e MP produzidos a partir de solução polimérica com concentração mássica de 15 % em PEI. Em sua tese, Hamm (2018) utilizou FC produzidos a partir de soluções com concentração mássica de 10 % de PEI nas análises de espectroscopia de Raman e análise elementar.

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV é uma técnica amplamente utilizada na caracterização morfológica e topográfica de diversos materiais. Esta técnica foi utilizada no presente estudo com o objetivo de elucidar as características morfológicas das membranas formadas, como a espessura da camada seletiva e a eficiência das técnicas de recobrimento dos tubos cerâmicos utilizados. As análises de MEV foram realizadas no microscópio Zeiss Auriga, equipado com uma coluna de elétrons do tipo emissora de campo (*Field Emission Gun*, FEG). O equipamento possui uma resolução nominal de 1 nm. As imagens foram obtidas utilizando uma tensão de aceleração de 1,2 kV em ampliações de 1250 e 5000 vezes.

As amostras foram preparadas rompendo-se as MC pela aplicação de uma força de compressão por impacto, com o objetivo de fragmentá-las em pedaços menores. A seguir, realizou-se a seleção dos fragmentos com características pertinentes à análise, dotados de uma seção transversal uniforme e livre de irregularidades. Os fragmentos selecionados foram presos a *stubs* metálicos com o auxílio de uma fita de carbono. A análise de MEV foi realizada no

Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.6.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A EDS consiste na detecção de Raios-X característicos emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de elétrons. O equipamento utilizado nesta análise foi o microscópio Zeiss Auriga assistido por um detector específico para este fim (x-act, Oxford Instruments). As amostras utilizadas nesta análise foram as mesmas utilizadas na análise de MEV.

3.6.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman foi utilizada no presente trabalho com o objetivo de elucidar características estruturais dos filmes de carbono formados nas diferentes condições estudadas. A obtenção dos espectros foi realizada em equipamento micro Raman acoplado a um microscópio óptico (Olympus). A fonte emissora de radiação utilizada foi um laser HeNe (632,8 nm), de 10 mW de potência. A amostra foi focalizada com uma lente objetiva com amplificação de 50 vezes. A aquisição do sinal emitido pela amostra foi realizada por 20 s, de modo a minimizar os ruídos através do acúmulo do sinal captado. A luz emitida pela amostra foi capturada pela mesma objetiva utilizada na focalização, sendo enviada, por reflexão, a um filtro Super Notch Plus, a fim de eliminar a radiação proveniente de espalhamento Rayleigh. Foram utilizados para a identificação da radiação emitida im monocromador (iHR320 - Jobin-Yvon) e um detector do tipo Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido devido à debilidade do sinal gerado. Os espectros produzidos foram avaliados com o uso do *software* OriginPro 8. A análise de Raman foi realizada no Instituto de Física da UFRGS.

3.6.4 Análise Elementar CNH

A análise elementar consiste na quantificação de determinados elementos presentes em uma amostra. Neste trabalho, esta análise foi utilizada com o objetivo de determinar o percentual de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nas amostras obtidas, de modo a comparar com o teor destes elementos presentes no polímero original. Para tanto, utilizou-se o equipamento de análise elementar (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyser, PerkinElmer, Estados Unidos da América) localizado na central analítica do Instituto de Química da UFRGS. As análises foram realizadas em triplicatas, utilizando-se amostras de filmes de carbono não suportados em quantidades de 1 a 2 µg.

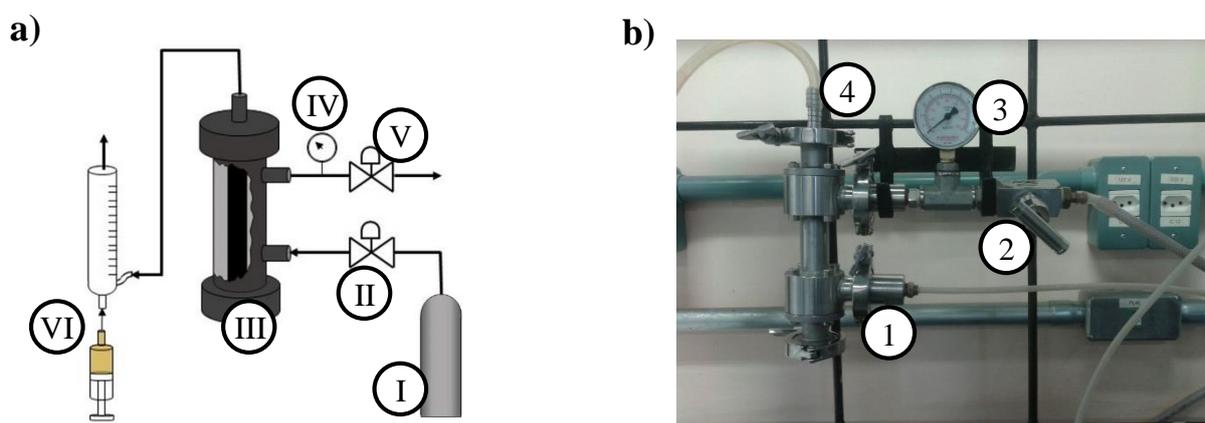
3.7. Permeação de Gases

A seguir, são descritos o sistema de permeação de gases e o procedimento experimental utilizado na obtenção das permeâncias e seletividades das membranas analisadas.

3.7.1 Sistema de Permeação de Gases

Para determinar a permeabilidade e a seletividade das MC suportadas foi utilizado um sistema de permeação de bancada para gases, constituído por um módulo de membranas tubular, válvulas, manômetros e um medidor de vazão do tipo bolhometro, além do cilindro contendo o gás de teste e uma bomba de vácuo para purgar o sistema. O módulo de membranas possui corpo usinado em aço inoxidável 310, apresentando quatro extremidades livres, permitindo diversas configurações de escoamento no mesmo equipamento. A MC foi primeiramente inserida no módulo, com anéis de látex acoplados a suas extremidades, de modo a promover uma vedação eficiente. Neste trabalho a configuração de escoamento foi do tipo *dead end*, obtida pelo fechamento da abertura inferior do módulo com tampa de aço e vedação em anel de borracha.

Figura 6 – a) Representação esquemática do sistema de permeação de gases e b) fotografia do sistema de permeação de gases, com o ponto de injeção de gases.



I	Cilindro de gases
II	Válvula de controle de pressão
III	Módulo de permeação, em corte
IV	Manômetro indicador de pressão
V	Válvula de contrapressão e purga
VI	Bolhometro acoplado a seringa contendo sabão e água

1	Ponto de injeção dos gases
2	Válvula de contrapressão e purga
3	Manômetro para controle de pressão manométrica
4	Ponto de saída dos gases permeados

A pressurização de gás foi realizada da parte externa (conectada às aberturas laterais do módulo) para a parte interna da membrana (conectada às extremidades superior e inferior). A saída de gás, na parte superior do módulo, foi conectada a um medidor de vazão de bolha com escala até 6 ml, de modo a permitir a análise da permeância das MC através da leitura da vazão volumétrica de gás permeado. Na abertura lateral superior se realizou a instalação de um sistema de contrapressão, de modo a ser possível exercer o controle de pressão no interior do módulo e a despressurização ao fim do experimento. Este sistema é composto por uma válvula agulha em aço inoxidável (Valsul – 1/2 NPT – 200 bar – Brasil) e um manômetro (NuovaFima – 20 bar – Brasil). A linha de saída do sistema de contrapressão permite ainda a realização de purga no sistema através da aplicação de vácuo (Edwards – E2M5 – Inglaterra). A injeção de gás foi realizada pela abertura lateral inferior, controlada pela abertura da válvula reguladora acoplada ao cilindro de gás, permitindo um ajuste fino da pressão no interior do módulo.

3.7.2 Testes de Permeação

As membranas produzidas tiveram seu desempenho quantificado através de testes de permeação de gases puros. Foram conduzidos testes de permeação com os seguintes gases: He, CO₂, O₂, N₂, CH₄, C₃H₈ e C₃H₆. Inicialmente foi realizada a evacuação do sistema por um período de 40 min, seguido de purga com o gás a ser permeado. Após, a alimentação de gás teve início a uma pressão manométrica de 1 bar, mantida até que o fluxo gasoso observado à jusante do módulo se mantivesse constante (estado estacionário). O tempo de aplicação de pressão foi variável para cada membrana. Esse processo de permeação foi repetido para cada pressão avaliada. As pressões utilizadas tiveram um incremento de 1 bar até uma pressão máxima de 10 bar ou até que se tornasse inviável a leitura da vazão com o medidor de bolha utilizado. Para aferir a vazão de gás, foram tomadas quatro medidas de tempo para a permeação de 4 ml de gás e realizada a sua média. Os testes de permeação foram conduzidos em duplicatas para cada configuração de MC, sendo que cada gás foi passado pelo menos duas vezes em cada amostra da duplicata. Foi mantida a temperatura ambiente durante os experimentos de permeação dos gases (28 ± 5 °C).

Para o cálculo da permeância, utilizou-se a Equação 13. Foram utilizados os dados de vazão, a área de membrana, dada pela área lateral externa do suporte cerâmico, e a temperatura ambiente (higrômetro digital - INCOTERM, 7663.02.0.00, China).

A seletividade ideal para os pares de gases foi calculada com a razão entre as permeâncias dos gases puros, de acordo com a Equação 06.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

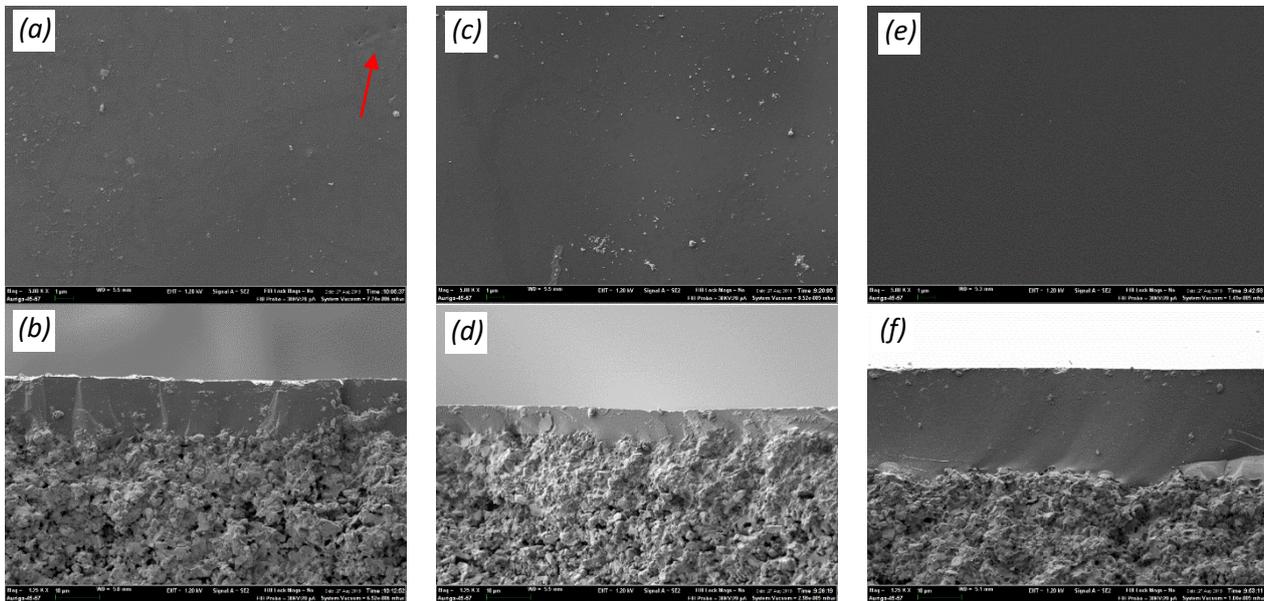
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das caracterizações realizadas, bem como a discussão destes resultados com base na fundamentação teórica e na literatura científica. Será discutida a influência da estrutura polimérica precursora e da rampa de aquecimento da etapa de pirólise nas características finais das membranas produzidas. Nas análises de MEV e EDS foram utilizadas MC suportadas, geradas através de soluções poliméricas de PEI com concentração mássica de 15 %. Para as análises de espectroscopia de Raman e análise elementar, foram utilizados FC cominuídos, gerados por soluções poliméricas de PEI com concentração mássica de 15 %, à exceção de amostras DP, produzidas por Hamm (2018), a uma concentração de 10 %.

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de MEV foi utilizada com o objetivo de verificar a morfologia final das MC produzidas. As micrografias das seções de topo das MC produzidas permitem constatar que houve um recobrimento uniforme da superfície dos tubos cerâmicos através da técnica utilizada para todas as configurações abordadas (Figura 7a, 7c e 7e). É possível notar na superfície da membrana DR a presença de pequenas irregularidades. Contudo, acredita-se que estas irregularidades não comprometem o desempenho da membrana, uma vez que estes defeitos pontuais são bastante superficiais, tratando-se provavelmente de irregularidades não-passantes.

As imagens da seção transversal das membranas denotam a formação de camadas seletivas com espessura uniforme e bastante homogêneas. A análise das diferentes MC formadas permite constatar uma variabilidade na espessura das camadas seletivas. A membrana DR (Figura 7 b) apresentou uma camada seletiva de 13 μm . Já a membrana PR (Figura 7 d) apresentou uma camada seletiva com espessura de 7 μm e a PP (Figura 7 f), 25 μm . No trabalho de Hamm (2018) foram produzidas membranas DP com uma camada seletiva de 22 μm (Anexo I, Figura 12). A análise destes dados demonstra que membranas que passaram por um tratamento de pirólise utilizando patamar isotérmico têm a tendência de formação de camadas seletivas com maior espessura. De fato, membranas DP apresentaram uma camada seletiva 2 vezes maior do que membranas DR e membranas PP, 3 vezes maior do que membranas PR.

Figura 7 – Microscopias Eletrônicas de Varredura de membranas de carbono suportadas em α -alumina, produzidas a partir da pirólise de poli(éter imida). Membrana DR, seção de topo com aumento de 5 mil vezes, com irregularidades realçadas em vermelho (a) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (b); PR, seção de topo com aumento de 5 mil vezes (c) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (d); PP, seção de topo com aumento de 5 mil vezes (e) e seção transversal com aumento de 1250 vezes (f)



Fonte: Própria (2018)

A menor espessura obtida nas MC que passaram pelo processo de pirólise sem patamar isotérmico está provavelmente relacionada a fenômenos de degradação da estrutura. Durante o processo de pirólise, a ausência de patamar isotérmico faz com que a eliminação de heteroátomos e ramificações das cadeias poliméricas ocorra de forma contínua. Desta forma, pode ocorrer o arraste de material pela ação dos gases de pirólise, resultando em uma redução do material depositado na superfície do suporte cerâmico. Hamm (2018) observou que existe uma redução na espessura da camada seletiva durante o processo de pirólise devido a estes fenômenos degenerativos. Ao produzir MC DP a partir das mesmas técnicas de recobrimento e pirólise abordados neste trabalho, notou uma camada seletiva polimérica de 45 μm antes do processo de pirólise e uma camada de carbono de 22 μm após este processo.

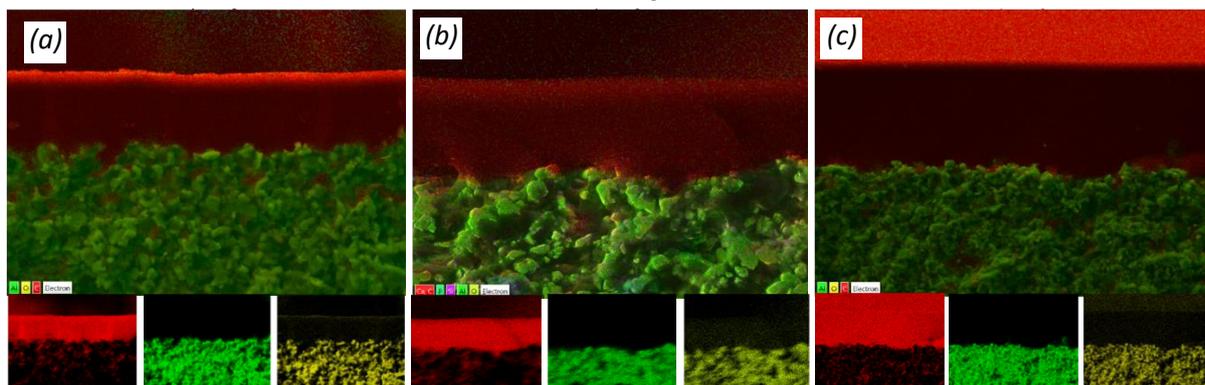
A ausência de patamar isotérmico, portanto, influenciou na formação das MC, promovendo a estruturação de uma camada seletiva delgada devido ao arraste de material carbonáceo pela rápida exaustão de gases.

4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva

A EDS permite a análise qualitativa da distribuição de elementos químicos em superfícies. A partir da análise da seção transversal das MC produzidas, apresentadas na Figura

8, é possível notar uma deposição uniforme e homogênea de material carbonáceo na superfície dos suportes de alumina. Não foi possível notar diferenças na distribuição elementar para as diferentes morfologias do filme polimérico e diferentes rampas de aquecimento do processo de pirólise, o que denota que nem o tratamento térmico nem a estrutura do polímero precursor influenciam de forma significativa nesta distribuição. Hamm (2018) produziu MC do tipo DP com uma estrutura semelhante (Anexo, Figura 13). Acredita-se que outros fatores de maior influência sobre a formação da MC, entre eles a técnica de deposição do polímero sobre o suporte cerâmico, cujas variáveis não foram analisadas neste trabalho, sejam preponderantes na distribuição elementar da camada seletiva.

Figura 8 – Espectroscopia de dispersão de raios-X da seção transversal de membranas de carbono suportadas em α -alumina, produzidas a partir da pirólise de poli(éter imida): membrana DR (a), PR (b) e PP (c) com o elemento carbono representado em vermelho, alumínio em verde e oxigênio em amarelo.

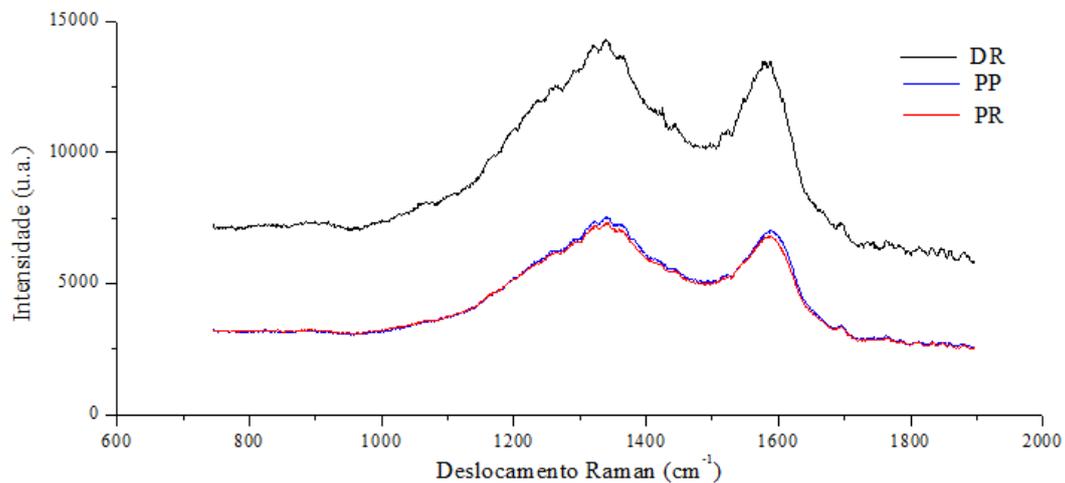


É possível observar pequenos pontos vermelhos na matriz de alumina, o que denota a presença de carbono nestes locais. Contudo, acredita-se que estes pontos são simplesmente interferências provocadas pela irregularidade da superfície do material analisado. Amostras utilizadas em análises de EDS devem ser preparadas através de processos abrasivos de polimento, de modo a promover a formação de uma estrutura uniforme. Dado a natureza do presente trabalho, optou-se por realizar a análise de EDS em amostras sem tratamento prévio. Desta forma, acredita-se que foram produzidas MC suportadas sem intrusão da solução polimérica precursora nos suportes porosos e os pontos indicativos de carbono se tratam de interferências. A formação de uma membrana delgada e livre de intrusões é de grande importância no processo de permeação de gases, visto que uma membrana com intrusão excessiva de material polimérico no suporte cerâmico acarretaria em MC com maior resistência à permeação, dado a espessura adicional na camada seletiva a ser vencida pelo gás passante.

4.3. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman permite a obtenção de informações acerca da microestrutura cristalina do material estudado. A partir da análise dos espectros de Raman, representados na Figura 9, nota-se que os FC DR, PR e PP apresentaram bandas D e bandas G bastante alargadas, com picos localizados em 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas denotam a presença de material carbonáceo nas amostras analisadas. A intensidade e a largura das bandas fornecem uma ideia quanto à organização da microestrutura formada. Bandas intensas e estreitas indicam a presença de material com maior cristalinidade e, portanto, maior organização.

Figura 9 – Espectroscopia de Raman obtida através da análise dos filmes de carbono não suportados



É possível notar que FC DR apresentaram bandas características D e G de intensidade 14280 e 13470 unidades de absorvância (u.a.), respectivamente. Já FC PR e PP apresentaram bandas com intensidade de cerca de 7450 e 6930 u.a. Além de serem mais intensas, FC DR apresentaram bandas mais estreitas do que FC PR e PP. Hamm (2018) realizou caracterização via espectroscopia de Raman em filmes de carbono do tipo DP, encontrando bandas D e G alargadas, de intensidade 6570 e 6500 u.a., respectivamente. Estes resultados sugerem que precursores poliméricos de estrutura densa produzem MC com uma maior organização estrutural, proveniente de um maior número de microrregiões cristalinas. Já precursores de estrutura porosa produziram material carbonáceo com uma maior proporção de regiões amorfas.

É interessante observar que filmes PR e PP apresentaram espectros de Raman bastante similares entre si. Esta similaridade sugere que a presença de isoterma na rampa de pirólise não influenciou na formação da microestrutura de carbono. O mesmo não é observado para as FC DR e DP. Filmes DP produzidos por Hamm (2018) apresentaram um espectro com bandas

menos intensas do que os filmes DR deste trabalho. Contudo, cabe ressaltar que este resultado também pode estar relacionado à concentração da solução polimérica utilizada no trabalho de Hamm (2018), que foi de 10 %. Além disso, as condições ambientais, como umidade e temperatura, podem influenciar nas diferenças entre os resultados obtidos.

Ao realizar a razão entre a intensidade dos picos D e G, obtém-se 1,05 para membranas DR, 1,07 para membranas PR e PP e 1,01 para membranas DP. A proximidade entre as razões obtidas sugere que não existe diferença entre o tamanho dos nanodomínios cristalinos formados, independentemente da configuração utilizada. A maior intensidade das bandas presentes nos espectros denota apenas uma maior proporção de material cristalino em relação ao material amorfo.

4.4. Análise Elementar CNH

O processo de pirólise possui por objetivo a degradação da estrutura polimérica e a formação de uma estrutura de carbono inorgânico. Neste processo são eliminados heteroátomos e pequenas ramificações das cadeias de polímero. A PEI possui em sua estrutura um teor teórico de 70 % de carbono, 16 % de oxigênio, 5 % de nitrogênio e 6 % de hidrogênio. Na Tabela 2 são apresentados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em amostras de filmes DR, PR e PP. A partir da análise destes dados, é possível notar que foram produzidos FC com teores elementares bastante próximos, com um percentual mássico de carbono maior do que aquele presente na PEI. O percentual de hidrogênio diminuiu de forma expressiva, indo de 6 %, na estrutura original, para cerca de 2 % nos FC produzidos. O percentual de nitrogênio manteve-se praticamente inalterado.

Tabela 2 – Porcentagem mássica dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtidas através de análise elementar, presente nas amostras de filmes poliméricos pirolisados.

	% C	% H	% N
DR	82,67 ± 0,32	2,23 ± 0,02	4,78 ± 0,18
PR	87,20 ± 0,23	2,14 ± 0,05	4,74 ± 0,04
PP	81,84 ± 0,25	2,09 ± 0,04	4,43 ± 0,02

Hamm (2018) realizou análise elementar em FC produzidos a partir de uma solução de PEI 10 % em massa, de modo a caracterizar as membranas DP produzidas. Foram encontrados teores de 81,91 % de carbono e 4,2 % de nitrogênio, quantidades bastante próximas às obtidas para filmes DR, PR e PP.

A partir da análise dos dados obtidos, é possível concluir que o tratamento utilizado na produção não influencia de forma expressiva na composição final das MC. Foram produzidas membranas com um teor entre 81 % e 87 % de carbono, uma proporção maior do que aquela estipulada para o polímero precursor devido à exaustão de gases contendo hidrogênio e oxigênio. A presença de um teor entre 4,4 % e 4,7 % de nitrogênio corrobora o resultado obtido por Hamm (2018), indicando que uma temperatura final de pirólise de 600 °C é insuficiente na degradação total das cadeias poliméricas de PEI, havendo ainda ligações entre átomos de carbono e de nitrogênio.

4.5. Permeação de Gases

A permeação de gases foi realizada com o intuito de analisar a performance das MC produzidas em escala de bancada.

4.5.1 Permeâncias

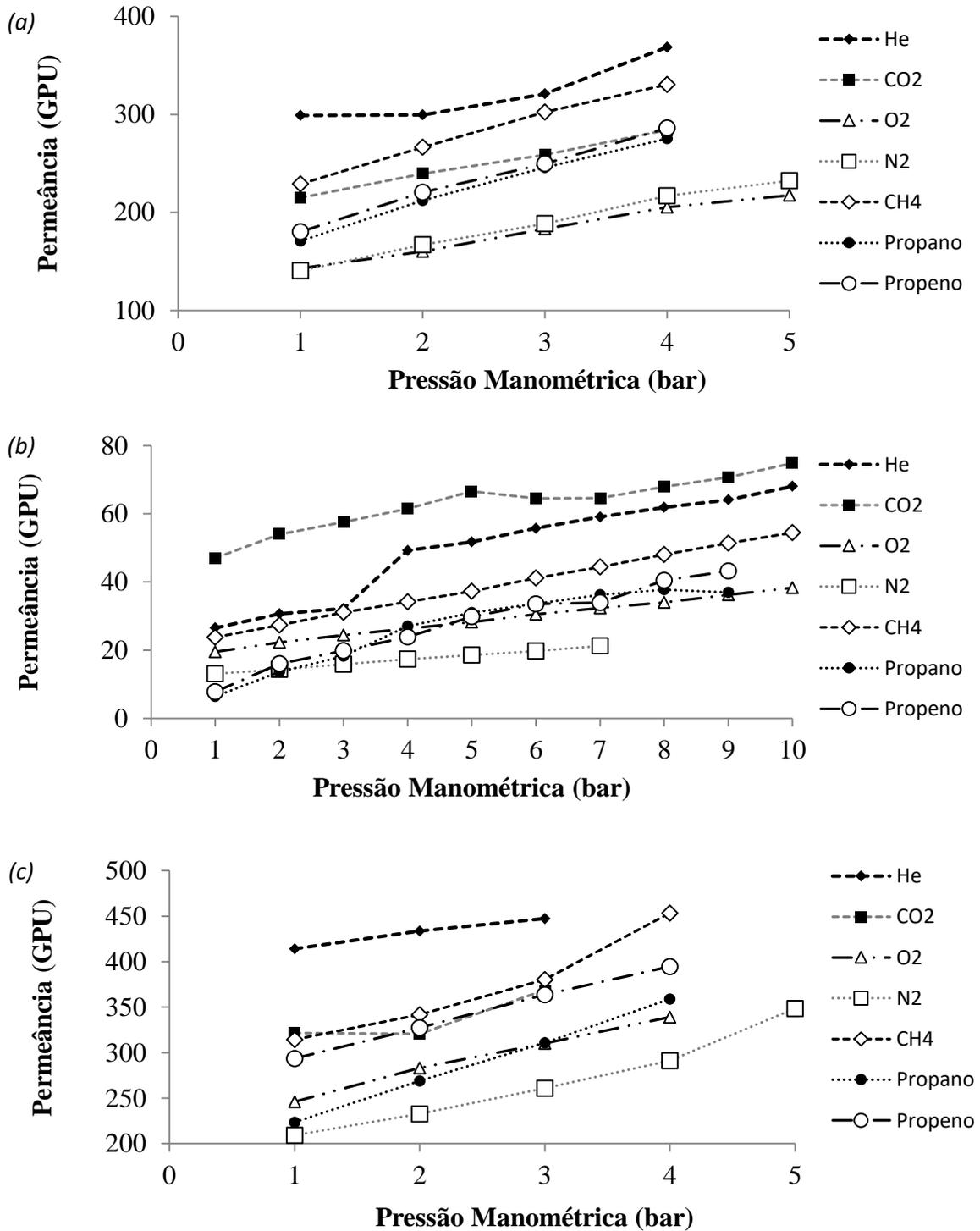
Os resultados de permeância, obtidos pelo uso da Equação 13, encontram-se representados na

Figura 10. Observa-se que as maiores permeâncias não estão necessariamente ligadas aos gases de menor diâmetro cinético. Os gases metano, propano e propeno apresentaram permeância superior a diversos gases de diâmetro cinético inferior. Este resultado sugere que o mecanismo de permeação predominante não é o mecanismo de peneira molecular, mas sim a adsorção seletiva, uma vez que ocorre a permeância facilitada de alguns gases em detrimento de outros. Pôde-se notar um comportamento aparentemente uniforme, com a permeação preferencial de He e CO₂ e a passagem dificultada para os gases N₂ e O₂ em todas as configurações de membranas.

Em uma das duplicatas de membranas PR (Figura 10 b), é possível observar a presença de comportamento anômalo, com o He apresentando uma permeância substancialmente inferior à observada para o CO₂ em todas as pressões analisadas. O mesmo não ocorreu com a sua duplicata (Apêndice, Figura 11 b), que apresentou um comportamento típico. Duplicatas de uma mesma configuração de membranas apresentaram permeâncias substancialmente diferentes entre si. MC DR apresentaram permeâncias entre 140 e 360 GPU e entre 600 e 1200 GPU para a duplicata. O mesmo comportamento, aparentemente aleatório, é observado para as demais configurações. Este fato evidencia a dificuldade de formação de MC reprodutíveis. É possível que, em escalas macroscópicas, a presença de defeitos oriundos da contração do filme de carbono durante o processo de pirólise, da presença de poeira na

superfície do polímero e de outros fatores subjuguem os efeitos esperados pela influência da estrutura microscópica. Hamm (2018) obteve resultados semelhantes, com grandes variações nas duplicatas de membranas DP produzidas em seu trabalho. Esse resultado demonstra que a reprodutibilidade das MC ainda é um desafio para o avanço das pesquisas na área.

Figura 10 – Gráficos de permeância observada em GPU, em estado estacionário, para cada pressão de trabalho, em membranas de carbono DR (a), PR (b) e PP (c).



4.5.2 Seletividades

Para a maior parte dos pares de gases analisados, foram observadas seletividades variando entre 1 e 3. Em casos bastante pontuais foi observada uma seletividade próxima à prevista pela Equação 07, que denota a predominância do mecanismo de difusão de Knudsen. Em outros casos, foram observadas seletividades maiores que 4, evidenciando a predominância do mecanismo de peneira molecular. Este é o caso dos pares de gases He/Propano, CO₂/Propano e CO₂/Propeno, em uma das duplicatas de membranas PR a 1 bar manométrico, com seletividades de 4,11, 7,28 e 6,03, respectivamente.

Embora existam exceções pontuais, conforme relatado, pode-se inferir que o mecanismo de separação predominante, no geral, foi a adsorção seletiva. Acredita-se que este fenômeno seja responsável pela maior permeância observada para os gases metano, propano e propeno, devido à afinidade destes gases com o material da membrana.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho demonstrou ser possível a formação de membranas de carbono viáveis a partir de filmes poliméricos de poli(éter imida) de estrutura densa e porosa, produzidas através de processos de pirólise com ou sem patamar isotérmico. Não foi possível localizar na literatura científica trabalhos que analisem a influência cruzada destes dois fatores na formação de membranas de carbono, sendo este um trabalho pioneiro.

Notou-se que existem algumas diferenças substanciais entre as membranas de carbono formadas a partir das diferentes configurações propostas. A análise de microscopia eletrônica de varredura revelou a formação de membranas com camada seletiva delgada a partir do processo de pirólise com rampa de aquecimento sem patamar isotérmico e de membranas com camada seletiva espessa pelo emprego de patamar isotérmico. Pela análise de espectroscopia de energia dispersiva observou-se que, para todas as configurações utilizadas, foram produzidas membranas sem intrusão no suporte de alumina. A espectroscopia de Raman sugere que a presença de patamar isotérmico não influencia na formação da microestrutura de carbono. Já a morfologia do polímero precursor influencia de forma direta neste aspecto, com estruturas densas gerando membranas com maior proporção de nanodomínios cristalinos. A análise elementar comprovou que a composição de membranas de carbono não é influenciada pela estrutura do polímero precursor, denso ou poroso, nem pela presença de isoterma na etapa de pirólise, sendo produzidas membranas com aproximadamente a mesma composição elementar. Resultados de permeação demonstram que a reprodutibilidade de membranas de carbono representa um desafio para o desenvolvimento de pesquisas na área. Não foram encontradas correlações diretas entre o desempenho da membrana e os parâmetros analisados neste trabalho.

Os diferentes aspectos envolvidos na formação de membranas de carbono ainda necessitam ser amplamente explorados. Existe a necessidade em comprovar se os efeitos encontrados para as membranas produzidas neste trabalho se estendem para outras configurações de pares polímero/solvente. A diminuição dos custos de produção de módulos de membranas de carbono é um aspecto que vai de encontro a um maior apelo de uso destes elementos de separação, corroborando com o crescimento desta tecnologia. Estabelecer uma metodologia capaz de produzir membranas reprodutíveis é outro aspecto a ser desenvolvido, uma vez que a utilização de materiais com comportamento previsível é de grande importância para as aplicações industriais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5373**: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. West Conshohocken, 2002.

BARBOSA-COUTINHO, E., SALIM, V. M. M., BORGES, C. P. **Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide**. Carbon, v. 41, p. 1707-1714, 2003.

BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. **Membrane gas separation: a review/state of the art**. Industrial Chemical Engineering, v. 48, p.4638-4663, 2009.

BRICEÑO, K., MONTANÉ, D., GRACIA-VALLS, R., IULIANELLI, A., BASILE, A. **Fabrication variables affecting the structure and properties of supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation**. Journal of Membrane Science, v. 415, p. 288-297, 2012.

BRINKER, C. J. **Dip coating**. In: SCHNELLER, T., WASER, R., KOSEC, M., PAYNE, D. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. New York: Springer, 2013. p. 233-261.

BURGGRAF, A. J. **Transport and separation properties of membranes with gases and vapours**. In: BURGGRAAF, A. J., COT, L. Fundamentals of Inorganic membrane and science technology. Amsterdam: Elsevier, 1996, cap. 9.

CHEN, Y. D., YANG, R. T. **Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 33, p. 1346-3153, 1994.

CRUZ, H., GONZALEZ, C., JUÁRES, A., HERRERA, M., JUARES, J. **Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method**. Journal of Materials Processing Technology, v. 178, p. 128-134, 2006.

DEDAVID, B. A, GOMES, C. I., MACHADO, G. Porto Alegre: EdipucRS, 2007, cap. 3.

DELANE, K., DAI, Z., MOGSETH, G., HILLESTAD, M., DENG, L. **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.

DENG, W., YU, X., SAHIMI, M., TSOTSIS, T. T. **Highly permeable porous silicon carbide support tubes for the preparation of nonporous inorganic membranes**. Journal of Membrane Science, v. 451, p. 192-204, 2014.

DU, N., DAL-CIN, M. M., ROBERTSON, G. P., GUIVER, M. D. **Decarboxylation-Induced Cross-Linking of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) for Membrane Gas Separation**. Macromolecules, v. 45, p.5134-5139, 2012.

FERREIRA, A. F. P., SANTOS, J. C., PLAZA, M. G., LAMIA, N., LOUREIRO, J. M., RODRIGUES, A. E. **Suitability of Cu-BTC extrudates for propane-propylene separation by adsorption processes**. Chemical Engineering Journal, v. 167, p. 1-12, 2011.

FONTI, S., BLANCO, A., BUSSOLETTI, E., COLANGELI, L., LUGARA, M., MENNELLA, V., OROFINO, V., SCAMARCIO, G. **Raman spectra of different carbonaceous materials of astrophysical interest**. Infrared Physics, v. 30, p. 19-25, 1990.

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

FUERTES, A. B., CENTENO, T. A. **Preparation of supported asymmetric carbon**

- molecular sieve membranes.** Journal of Membrane Science, v. 144, p. 105-111, 1998.
- GALLUCCI, F., FERNANDEZ, E., CORENGIA, P., ANNALAND, M. S. **Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production.** Chemical Engineering Science, v. 92, p. 40-66, 2013.
- GARDINER, T. H., WAECHTER, J. M., STEVENSON, D.E. **Patty's Industrial Hygiene and Toxicology.** 4. ed. New York: Jhon Wilwy and Sons, 1993.
- GEISZLER, V. C., KOROS, W. J. **Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 35, p. 2999-3003, 1996.
- GOKHALE, V., HOROWITZ, S., RIGGS, J. B. **A Comparison of Advanced Distillation Control Techniques for a Propylene/Propane Splitter.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 34, p. 4413-4419, 1995.
- GOH, P. S., ISMAIL, A. F., NG, B. C. **Raman Spectroscopy.** In: HILAL, N., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., OATLEY-RADCLIFFE, D. Membrane Characterization. Amsterdam: Elsevier, 2017, cap. 2.
- GRAHAM, T. **On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa.** The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, v. 32, p. 401-420, 1866.
- GRANDE, C. A., GASCON, J., KAPTEIJN, F., RODRIGUES, A. E. **Propane/propylene separation with Li-exchanged zeolite 13X.** Chemical Engineering Journal, v. 160, p. 207-214, 2010
- HAAM, J. B. S. **Preparação de Membranas de Carbono Suportadas para Separação de Gases.** Porto Alegre: UFRGS, 2018.
- HAMM, J. B. S., AMBROSI, A., GRIEBELER, J. G., MARCILIO, N. R., TESSARO, I. C., POLLO, L. D. **Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 24830-24845, 2017.
- HAMM, J. B. S., AMBROSI, A., POLLO, L. D., MARCILIO, N. R., TESSARO, I. C. **Processo para formação de filme denso ultrafino, composição de filme polimérico denso ultrafino e uso de filmes para a separação de gases.** Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Brasil, 2018.
- HANSEM, C. M. **Polymer coatings. Concepts of solvent evaporation phenomena.** Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 9, p. 282-286, 1970.
- ISAMIL, A. F., DAVID, L. I. B. **A review on the latest development of carbon membranes for gas separation.** Journal of Membrane Science, v. 193, p. 1-18, 2001.
- ISMAIL, A. F., KHULBE, K. C., MATSUURA, T. **Gas separation membranes - polymeric and inorganic.** New York: Springer, 2015.
- ISMAIL, A. F., RANA, D., MATSUURA, T., FOLEY, H. C. **Carbon-based membranes for separation processes.** New York: Springer, 2011.
- ISMAIL, N. H., SALLEH, W. N. W., SAZALI, N., ISMAIL, A. F., YUSOF, N., AZIZ, F. **Disk supported carbon membrane via spray coating method: effect of carbonization temperature and atmosphere.** Separation and Purification Technology, v. 195, p. 295-304, 2018.
- JAN, J., BOS, W. A. P., BROEKE, T. N. O. **Evaluation of Membrane Processes for Acid Gas Treatment.** In: SPE International Production and Operation Conference and

Exhibition, 2012, Doha. Anais... Doha: Society of Petroleum Engineers, 2012.

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

KERRY, F. G. **Industrial gas handbook. Gas separation and purification.** Boca Raton: CRC Press, 2007.

KHOL, A. L., NIELSEN, R. B. **Gas purification.** 5. ed. Huston: Gulf Publishing Company, 1997. cap. 15.

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, p. 265-273, 2005.

KORESH, J. E., SOFFER, A. **Mechanism permeation through molecular sieve carbon membrane.** Journal of the Chemical Society, v. 82, p. 2057-2063, 1986.

KOROS, W. J., MAHAJAN, R. **Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?.** Journal of membrane Science, v. 175, p. 181-196, 2000.

KORTZ, L., GIAZZI, G. **Elemental analysis: CHNS/O characterization of carbon black compliance with ASTM D5373 method.** Thermoscientific, 2017.

KYOTANI, T. **Control of pore structure in carbon.** Carbon, v. 38, p. 269-286, 2000.

LAUER, J. L. **Raman spectra of quasi-elemental carbon.** New York: Marcel Dekker, Inc., In: Handbook of Raman Spectroscopy, 2001, cap. 22.

LAZZARINI, A., PIOVANO, A., PELLEGRINI, R., LEOFANTI, G., AGOSTINI, G., RUDIC, S., CHEROTTI, M. R., GOBETTO, R., BATTIATO, A., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., GROppo, E. **A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts.** Catalyst Science & Technology, v. 6, p. 4910-4922, 2016.

LIE, J. A., HÄGG, M. **Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose.** Carbon, v. 43, p. 2600-2607, 2005.

LIU, W., CANFIELD, N. **Development of thin porous metal sheet as micro-filtration membrane and inorganic membrane support.** Journal of Membrane Science, v. 409, p. 113-126, 2012.

LOEB, S., SOURIRAJAN, S. **Sea Water Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane.** University of California in Los Angeles Department of Engineering, n. 60, 1960.

MAHDAVI, H. R., AZIZI, N., ARZANI, M., MOHAMMADI, T. **Improved CO₂/CH₄ separation using a nanocomposite ionic liquid gel membrane.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 46, p. 275-288, 2017.

MITCHEL, J. K. **On the penetrativeness of fluids.** The Journal of the Royal Institution of Great Britain, v. 2, n. 101, p. 307-321, 1831.

MULDER, M. **Energy requirements in membrane separation process.** Membrane Process in separation and Purification, p. 455-475, 1994.

MUTALIB, A. A., RAHMAN, M. A., OTHMAN, M. H. D., ISMAIL, A. F., JAAFAR, J. **Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy.** In: HILAL, N., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., OATLEY-RADCLIFFE, D. Membrane Characterization. Amsterdam: Elsevier, 2017, cap. 9.

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

PINNAU, I., FREEMAN, B. D. **Membrane formation and modification.** Washington, DC: American Chemical Society, 1999. cap. 1.

RUFFORD, T. E., SMART, S., WATSON, G.C.Y., GRAHAM, B. F., BOXALL, J., DA COSTA, J. C. D., MAY, E.F. **The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 94-95, p. 123-154, 2012.

SALLEH, W. N. W., ISAMIL, A. F., MATSUURA, T., ABDULLAH, M. S. **Precursor selection and process conditions in the preparation of carbon membrane for gas separation: a review.** Separation and Purification Reviews, v. 40, p. 261-311, 2011.

SANYAL O., HICKS, S. T., BHUWANIA, N., HAYS, S., KAMATH, M. G., KARWA, S., SWAIDAN, R., KOROS, W. J. **Cause and effects of hyperskin features on carbon molecular sieve (CMS) membranes.** Journal of Membrane Science, v. 551, p. 113-122, 2018.

SAUFI, S. M., ISMAIL. A. F. **Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane.** Songklanakarin Journal of science and Technology, v. 24, p. 843-854, 2002.

SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F. **Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review.** Carbon, v. 42, p. 241-259, 2004.

SAZALI, N., SALLEH, W. N. W., ISMAIL, A. F., NORDIM, N. A. H. M., ISMAIL, N. H., MOHAMED, M. A., AZIZ, F., YUSOF, N., JAAFAR, J. **Incorporation of thermally labile additives in carbon membrane development for superior gas permeation performance.** Journal of Natural Gas and Engineering, v. 49, p. 376-384, 2018.

SCHOLLES, C. A., **Membrane gas separation process for CO₂ capture from cement kiln flue gas.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 24, p 78-76, 2014.

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

SUDA, H., HARAYA, K. **Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide.** The Journal of Physical Chemistry, v. 101, p. 3988-3994, 1997.

TABE-MAHAMMADI. **A review of the applications of membrane separation technology in natural gas treatment.** Separation Science and Technology, v. 34, p. 2095-2111, 1999.

TANCO, M. A. L., TANAKA, D. A. P., RODRIGUES, S. C., TEXEIRA, M., MENDES, A. **Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and bhoemite. Part I: Preparation, characterization and gas permeation studies.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 5653-5663, 2015.

THOMAS, S., RUNCY, W., KUMAR, A., GEORGE, S. C. **Transport properties of polymeric membranes.** Amsterdam: Elsevier, 2017.

THOMPSON, M. **CHNS elemental analysers.** The Royal Society of Chemistry, v. 29, 2008.

TIERLING, S., JINDAL, S., ABASCAL, R. **Considerations for the use of carbon dioxide removal membranes in an offshore environment.** In: Offshore Technology Conference, 2011, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2011.

TSAY, C. S., MCHUGH, A. J. **Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 28, p. 1327-1365, 1990.

VOLDSUND, R., JORDAL, K., ANANTHARAMAN, R. **Hydrogen production with CO₂ capture.** v. 41, p. 4969-4992, 2016.

WEI, W., QIN, G., HU, H., YOU, L., CHEN, G. **Preparation of supported carbon molecular sieve from novolac phenol-formaldehyde resin.** Journal of Membrane Science, v. 303, p. 80-85, 2007.

XIAO, Y., LOWA, B. T., HOSSEINI, S. S., CHUNGA, T. S., PAUL, D. R. **The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review.** Progress in Polymer Science, v. 34, p. 561-580, 2009.

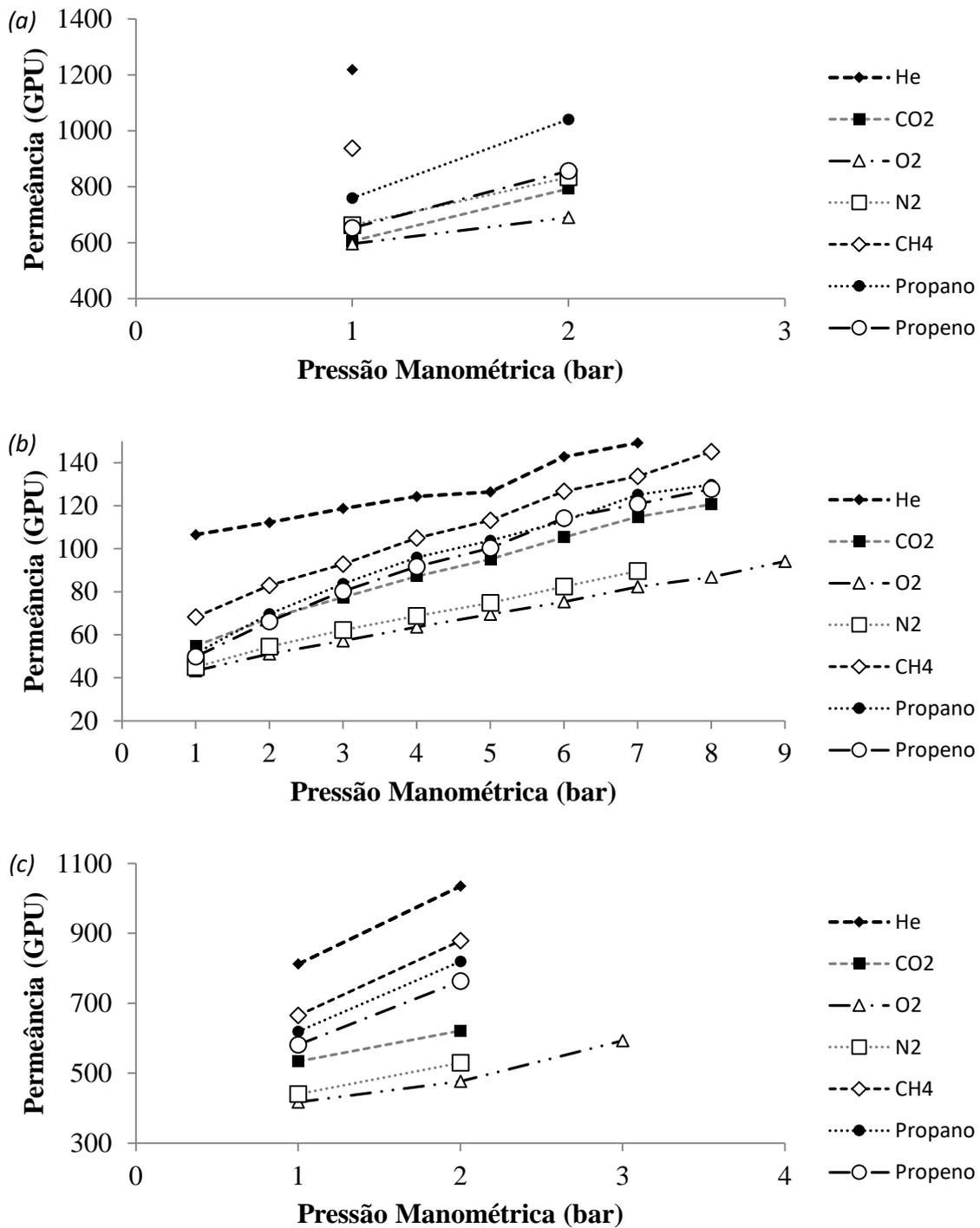
ZHANG, S., LV, W., LUO, C., YOU, C., ZHANG, J., PAN, Z., KANG, F., YANG, Q. **Comercial carbon molecular sieves as high performance anode for sodium-ion batteries.** Energy Storage Materials, v. 3, p. 18-23, 2015.

ZHANG, X., HU, H., ZHU, Y., ZHU, S. **Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol).** Journal of Membrane Science, v. 289, p. 86-91, 2007.

ZOLANDZ, R. R., FLEMING, G. K. **Design of gas permeation systems.** New York: Springer Science + Business Media, 1992. p. 54-77.

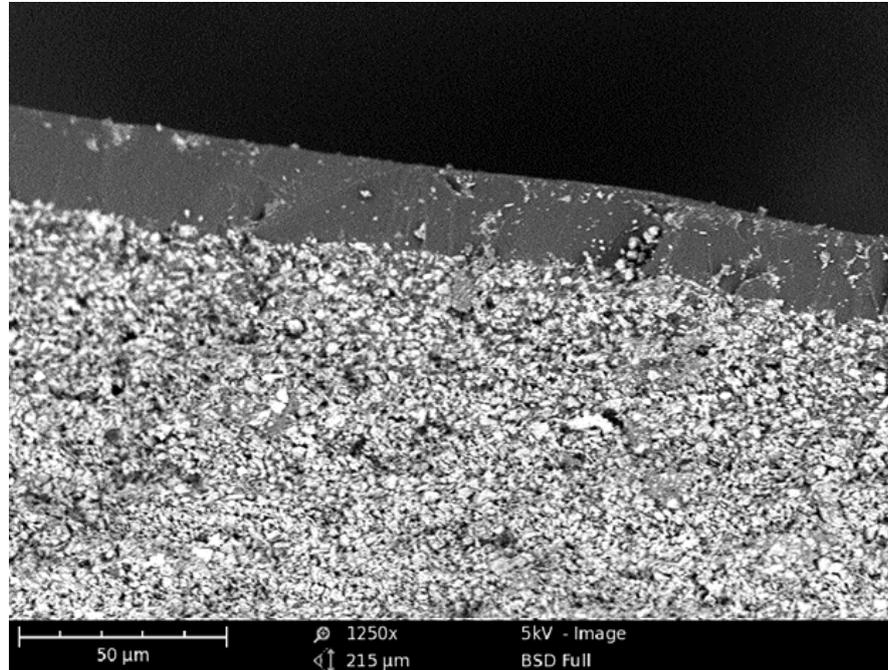
APÊNDICE I

Figura 11 – Gráficos de permeância observada em GPU, em estado estacionário, para cada pressão de trabalho, nas demais duplicatas de membranas de carbono DR (a), PR (b) e PP (c)



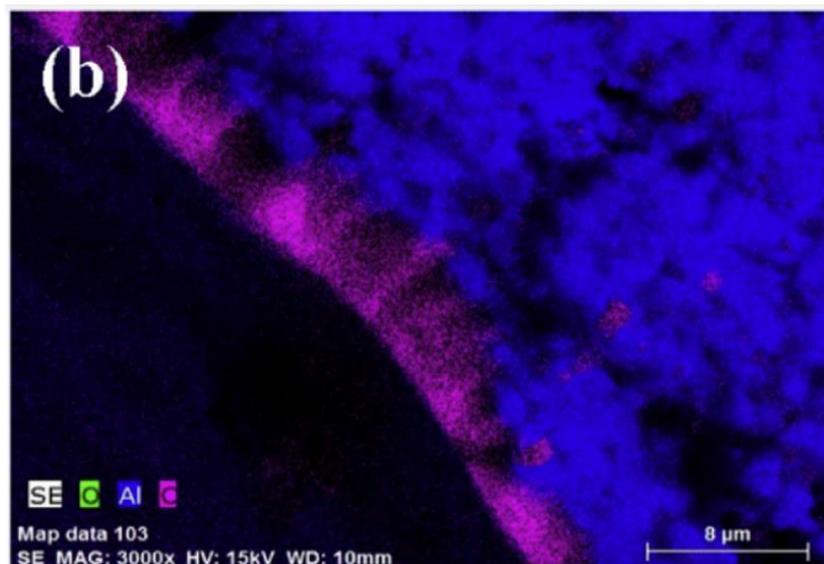
ANEXO I

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal de uma MC obtida através da pirólise de uma MP densa de PEI (solução precursora com concentração mássica de 15 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400 °C.



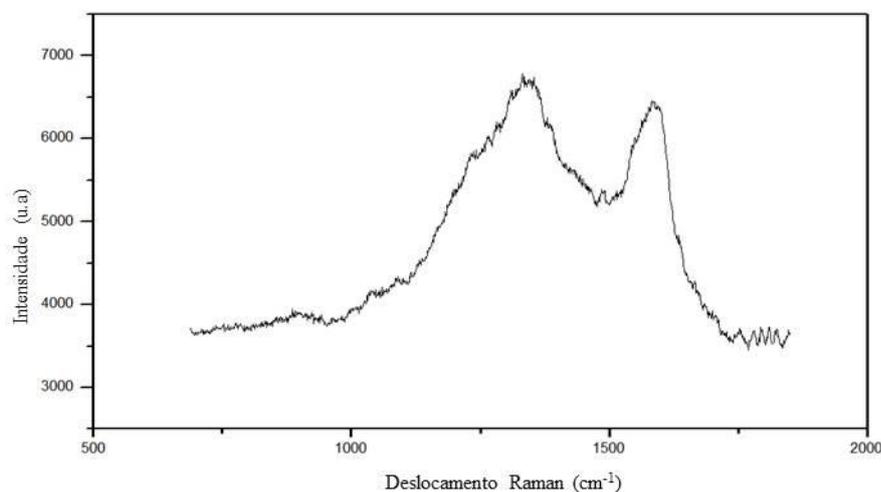
Fonte: HAMM, 2018

Figura 13 – Espectroscopia de Dispersão de Raios-X de uma MC obtida através da pirólise de uma MP densa de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400 °C.



Fonte: HAMM *et al.*, 2017

Figura 14 – Espectroscopia de Raman de uma amostra de FC não suportado obtido através da pirólise de uma MP densa não suportada de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400°C



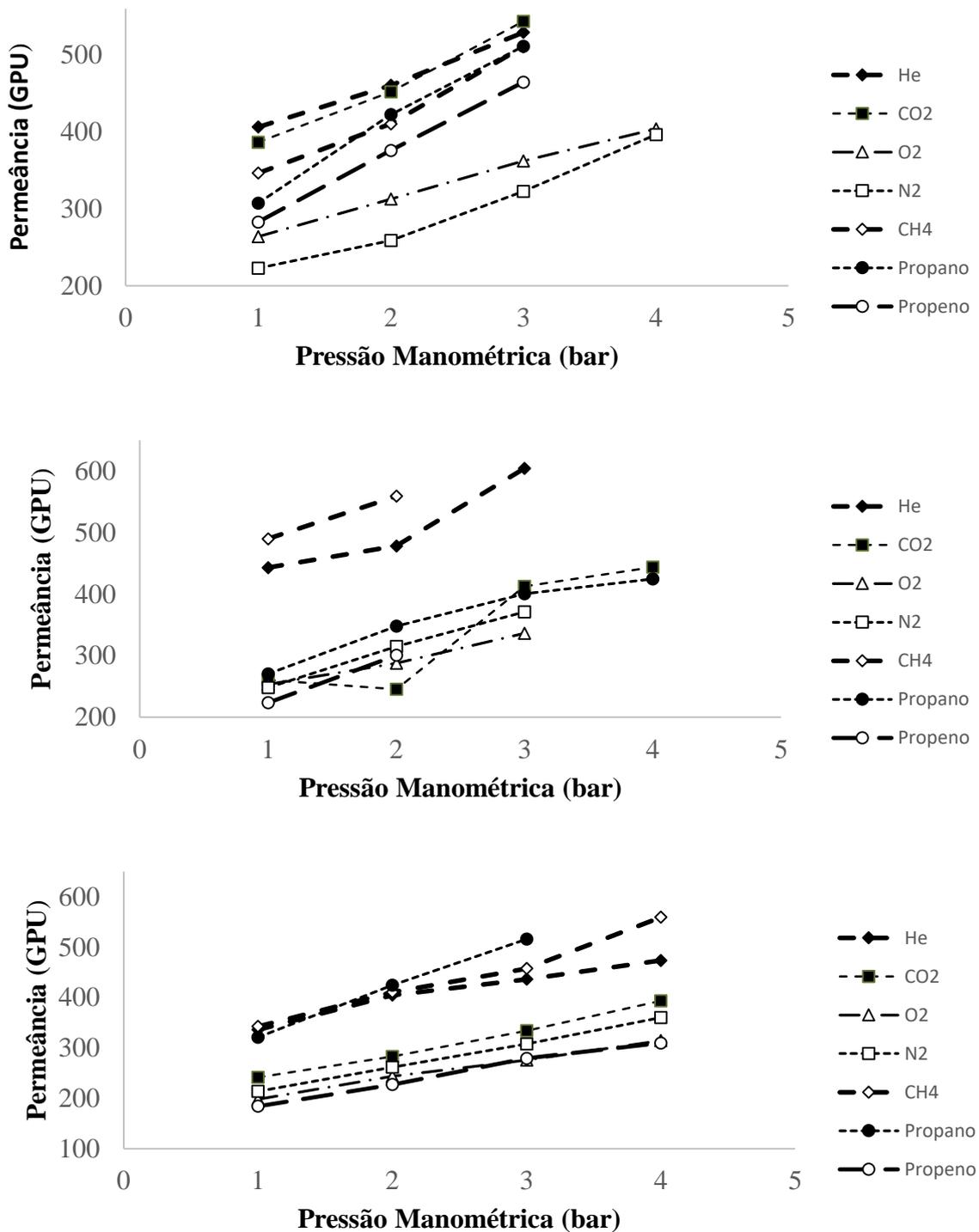
Fonte: HAMM, 2018

Tabela 3 – Porcentagem de Carbono, Hidrogênio, Enxofre e Nitrogênio em uma amostra de FC não suportado obtido através da pirólise de uma MP densa não suportada de PEI (solução precursora com concentração mássica de 10 % de soluto, solvente NMP) com rampa de aquecimento dotada de isoterma a 400°C

Elemento	Percentual elementar MC
C	81,91
H	0,37
S	3,35
N	4,2

Fonte: Adaptado de HAMM, 2018

Figura 15 – Gráfico de permeâncias, em GPU, para cada pressão de trabalho, em membranas do tipo DP, produzidas a partir de solução polimérica contendo PEI em concentração mássica de 15 %, em triplicatas.



Fonte: Adaptado de HAMM (2018)