

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

**MEMBRANAS DE CARBONO A PARTIR DE POLI(ÉTER IMIDA), MATRIZ
MISTA E POLI(ÉTER IMIDA)/POLIÉTERSULFONA SUPORTADAS EM
MATERIAL CERÂMICO PARA SEPARAÇÃO DE GASES**

TESE DE DOUTORADO

THAÍS MARTINS NEVES

Porto Alegre

2022

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

**MEMBRANAS DE CARBONO A PARTIR DE POLI(ÉTER IMIDA), MATRIZ
MISTA E POLI(ÉTER IMIDA)/POLIÉTERSULFONA SUPOSTADAS EM
MATERIAL CERÂMICO PARA SEPARAÇÃO DE GASES**

Thaís Martins Neves

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Coorientador:

Prof^a. Dr^a. Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Neves, Thais Martins

Membranas de carbono a partir de poli(éter imida), matriz mista e poli(éter imida)/poliétersulfona suportadas em material cerâmico para separação de gases / Thais Martins Neves. -- 2022.

184 f.

Orientadores: Isabel Cristina Tessaro, Nilson Romeu Marcilio.

Coorientador: Liliane Damaris Pollo.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Membranas de carbono. 2. Separação de gases. 3. Suportes planos. 4. Membrana de matriz mista. 5. Blendas poliméricas. I. Tessaro, Isabel Cristina, orient. II. Marcilio, Nilson Romeu, orient. III. Pollo, Liliane Damaris, coorient. IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Membranas de carbono a partir de poli(éter imida), matriz mista e poli(éter imida)/poliétersulfona suportadas em material cerâmico para separação de gases*, elaborada por Thaís Martins Neves como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Alan Ambrosi

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Prof^ª. Dr^ª. Mára Zeni Andrade

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Vera e Ênio, por todo apoio, conselhos e por compreenderem a minha ausência em diversos momentos. Aos meus irmãos, Alexander e Alisson, pelo incentivo e momentos de descontração. Obrigada pelas palavras de otimismo. Amo todos vocês.

Aos meus orientadores Isabel, Nilson e Liliane pela amizade e valiosos ensinamentos. Realizar o doutorado sob a orientação de vocês foi uma honra e uma experiência extremamente enriquecedora para mim.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) pelas caracterizações de DRX, FTIR, DSC, TGA e adsorção de N₂.

Ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) do Departamento de Materiais pelos testes de resistência mecânica e por disponibilizar o forno para a sinterização dos suportes cerâmicos preparados nas etapas iniciais deste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pela realização de análises de DRX, das matérias-primas e suportes cerâmicos, FRX, granulometria a laser e espectroscopia Raman.

Ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) do Instituto de Química pelas caracterizações de perfilometria e ângulo de contato.

Ao Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do Instituto de Física pela análise de GIDRX.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) pelas análises de MEV e EDS.

Aos colegas do LASEM, LATEM, LPR e LADENMP pela ótima convivência, compartilhamento de experiências e intrigantes discussões, especialmente durante os testes de permeação.

Aos professores, técnicos e demais funcionários do DEQUI.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Separação de gases por membranas	5
2.1.1 Transporte de gases em membranas porosas	9
2.2 Membranas de carbono de peneira molecular (CMSM).....	12
2.2.1 Configurações de membranas de carbono	17
2.2.2 Suportes para membranas	19
2.2.3 Sinterização	22
2.2.4 Recobrimento dos suportes por <i>spin coating</i>	27
2.3 Influência do suporte no desempenho das CMSM	30
2.4 Membranas de carbono de matriz mista (CMMM)	35
2.4.1 Zeólitas	39
2.4.2 Membranas de carbono de matriz mista com zeólitas	39
2.5 CMSM preparadas a partir de blendas poliméricas	42
2.5.1 Separação de fases em blendas poliméricas	44
2.5.2 CMSM derivadas de blendas poliméricas	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Preparo e caracterização dos filmes e das membranas poliméricas suportadas	58
3.2 Preparo e caracterização das membranas de carbono.....	59
3.3 Testes de permeação.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Caracterização das matérias-primas dos suportes	62
4.2 Caracterização dos suportes cerâmicos.....	65
4.3 CMSM preparadas sobre suportes de alumina	69
4.3.1 Caracterização das CMSM	69
4.3.2 Resultados de permeação das CMSM	74
5. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO	98
APÊNDICE A	99

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação de gases consistem em etapas fundamentais para a recuperação de produtos gerados em indústrias químicas e petroquímicas, purificação de gases industriais e medicinais e remoção de componentes tóxicos presentes em efluentes gasosos. As operações de separação tradicionalmente utilizadas, como destilação e absorção, apresentam elevada demanda de energia e, conseqüentemente, em diversas indústrias, grande parte do capital de investimento e dos custos operacionais estão relacionadas aos processos de separação. Devido a isso, processos mais eficientes vêm surgindo e a separação de gases por membranas ocupa um lugar de destaque, com previsão de crescimento no mercado mundial nos próximos anos. Os processos de separação por membranas operam continuamente com menor consumo de energia, se comparados a processos convencionais com mudança de fase, consistem em processos compactos e modulares que podem ser combinados com outras operações de separação, além de apresentarem fácil operação e manutenção.

A aplicação comercial de membranas poliméricas em processos de separação de gases iniciou na década de 80, no entanto, a relação inversa entre o fluxo permeado e a seletividade da membrana são fatores que limitam a sua aplicação para alguns gases específicos de mais difícil separação. Além disso, a baixa estabilidade térmica e química das membranas poliméricas inviabiliza a aplicação desses materiais em diversos processos de separação que ocorrem em altas temperaturas e pressões. As membranas inorgânicas consistem em uma alternativa às poliméricas, uma vez que podem suportar condições mais severas de processo e, geralmente, apresentam melhor desempenho na separação de gases do que as membranas poliméricas.

Dentro da classe de membranas inorgânicas, as membranas de carbono de peneira molecular (CMSM) se destacam por apresentarem boa relação entre o fluxo permeado e a seletividade. Constituídas por uma estrutura inorgânica porosa, formada por camadas de carbono arranjadas de forma desordenada resultantes da pirólise de precursores poliméricos, estas membranas apresentam alta estabilidade térmica e química. As CMSM podem ser formadas com configurações auto-suportadas ou suportadas, sendo que neste último caso há a necessidade de serem preparadas sobre suportes inorgânicos que conferem elevada resistência mecânica às membranas. A matriz de carbono das CMSM é constituída por uma rede de microporos, que favorece o transporte dos gases através da membrana, e ultramicroporos, os

quais apresentam capacidade de separar as espécies gasosas por meio do mecanismo de peneiramento molecular, permitindo discriminar moléculas a nível atômico.

Dessa forma, as CMSM constituem membranas promissoras para separar gases de dimensões similares, com adequada relação entre permeabilidade e seletividade. Existem alguns desafios no desenvolvimento destas membranas, desde a escolha do material precursor, configuração da membrana, condições de pirólise e escalonamento. Em cada etapa muitas variáveis estão envolvidas, e um entendimento aprofundado do efeito dessas variáveis sobre a estrutura das membranas é necessário.

As propriedades de separação das CMSM são influenciadas pela estrutura do precursor polimérico, condições empregadas no processo de pirólise e pelas características físico-químicas dos suportes inorgânicos. Os precursores poliméricos devem apresentar alta estabilidade térmica para que, durante a pirólise, sejam transformados na estrutura de carbono das CMSM. Em relação às condições do processo de pirólise, em geral, o aumento da temperatura de pirólise resulta em estruturas de carbono mais compactas, taxas de aquecimento altas podem gerar defeitos nas CMSM, enquanto o tempo de permanência na temperatura final de pirólise pode afetar o tamanho de poros da membrana de carbono.

Os suportes utilizados no preparo das CMSM devem apresentar elevada resistência mecânica, superfície homogênea, baixa rugosidade, porosidade adequada e poros de pequenas dimensões para garantir que camadas seletivas de carbono livres de defeitos sejam formadas. Além disso, o espaçamento interplanar, existente entre os nanodomínios grafíticos da camada de carbono das CMSM, é diretamente influenciado pelas propriedades dos suportes. Apesar da importância dos suportes para o desenvolvimento das CMSM, há pouca investigação no método de preparo desses materiais e suportes comerciais de alumina, que muitas vezes não apresentam propriedades adequadas e precisam ser modificados por outros materiais, ainda são amplamente utilizados. Dessa forma, o estudo de metodologias para o desenvolvimento de suportes cerâmicos destinados ao preparo de CMSM se mostra como uma área a ser explorada. Paralelamente, é possível investigar o emprego de matérias-primas alternativas.

Embora as CMSM apresentem desempenho superior em relação às membranas poliméricas e a outros tipos de membranas inorgânicas, a relação entre permeabilidade e seletividade ainda precisa ser melhorada. A fim de alterar as dimensões e distribuição de tamanho de poros da camada seletiva de carbono, diversos estudos têm-se concentrado na busca de adequada combinação entre precursor polimérico e condições de pirólise. Outro método para promover o ajuste de propriedades da camada seletiva de carbono, consiste em

alterar a composição da solução polimérica precursora por meio da adição de um segundo componente inorgânico ou polimérico.

A incorporação de partículas inorgânicas na matriz de carbono é uma forma de modificar a estrutura porosa desordenada das CMSM e, assim, melhorar a relação entre permeabilidade e seletividade dessas membranas. Estudos a respeito da obtenção de membranas de carbono de matriz mista contendo partículas metálicas, óxidos ou zeólitas sintéticas, são encontrados na literatura.

A modificação da microestrutura da matriz de carbono também pode ser realizada por meio do preparo de CMSM a partir de blendas poliméricas. A maioria dos estudos encontrados nessa área emprega blendas constituídas por precursores poliméricos termoestáveis e termolábeis, sendo que os últimos são volatilizados durante o processo de pirólise. Nesse caso, uma rede de poros adicional é gerada nas CMSM o que, muitas vezes, causa a redução ou perda das propriedades de peneira molecular desses materiais.

Por outro lado, a combinação de dois precursores poliméricos termoestáveis resulta na formação de CMSM com uma rede porosa mais uniforme, a qual é derivada das estruturas de carbono de ambos os polímeros. Assim, as propriedades de peneira molecular dessas membranas podem ser ajustadas por meio da variação da composição das blendas poliméricas precursoras das CMSM. Apesar disso, existem poucos estudos nessa área e, dessa forma, a combinação de diferentes pares de polímeros termoestáveis consiste em uma forma de desenvolver CMSM com novas propriedades para separação de gases.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de membranas de carbono de poli(éter imida) (PEI), matriz mista e blendas de PEI/poliétersulfona (PES), sobre suportes cerâmicos preparados por prensagem a seco, para a separação de gases. Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- caracterizar física e quimicamente as matérias-primas inorgânicas utilizadas no preparo dos suportes cerâmicos e das membranas de matriz mista, bem como os precursores poliméricos PEI e PES;
- avaliar a influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas e mecânicas dos suportes;
- avaliar o número de etapas de recobrimento dos suportes cerâmicos pela solução polimérica de PEI;
- desenvolver e caracterizar física e quimicamente as membranas de carbono referidas no presente trabalho: membranas de carbono a partir do polímero PEI; membranas de carbono a partir de matriz mista; membranas de carbono a partir de blendas poliméricas (PEI/PES);
- realizar testes de permeação de gases com as membranas de carbono desenvolvidas e, a partir dos resultados mais satisfatórios, definir:
 - temperatura de sinterização e condições de recobrimento do suporte para desenvolvimento de membrana de carbono a partir de PEI;
 - concentração de zeólita na matriz polimérica precursora da membrana de carbono;
 - composição de PEI/PES na membranas de carbono desenvolvida a partir de blenda polimérica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos e revisão bibliográfica necessários à compreensão deste trabalho. Inicialmente, os processos de separação por membranas, com ênfase no transporte de gases em membranas porosas, são analisados. Em seguida, os conceitos gerais sobre as CMSM são abordados, destacando-se as etapas de preparo de suportes cerâmicos e o recobrimento dessas estruturas. Paralelamente, os principais trabalhos a respeito da influência do suporte no desempenho das CMSM são apresentados. Posteriormente, os fundamentos relacionados às CMMM são descritos, direcionando a revisão às membranas preparadas com incorporação de zeólitas na matriz de carbono. Na sequência, as CMSM obtidas a partir de misturas de polímeros são analisadas, incluindo a fundamentação teórica relacionada à separação de fases nesses sistemas, bem como a revisão dos estudos já realizados a respeito do desenvolvimento de CMSM a partir de blendas poliméricas.

2.1 Separação de gases por membranas

Gases industriais como Ar, O₂, N₂, He, H₂, CO, CO₂, acetileno, eteno e amônia são amplamente empregados em indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de alimentos, eletrônicas, entre outras e, por isso, a geração e separação desses gases em escala industrial é indispensável para a manutenção de diversos setores da economia. Os gases N₂, O₂ e Ar são recuperados do ar atmosférico, o He, CO e H₂ são derivados do gás natural, enquanto o CO₂ é recuperado de plantas de gás de síntese e a partir da combustão de combustíveis fósseis. Em todos os casos, processos de separação são necessários para separar e purificar cada tipo de gás (HÄRING, 2008). Além disso, a remoção de gases ácidos como CO₂, H₂S e SO₂ de misturas de gases geradas em diferentes processos consiste em uma separação frequentemente encontrada na indústria química. A produção de amônia e hidrogênio consiste em um exemplo, onde CO₂ deve ser separado de misturas contendo H₂, CO e N₂.

Na indústria petroquímica, a necessidade de separação inclui separação de benzeno e gasolina, separação de olefinas, como etileno e propeno, de parafinas, como etano e propano, além de separação de isômeros, como xileno e *p*-xileno. Outros importantes tipos de separação consistem na recuperação H₂ de correntes de processos de hidrodessulfurização,

gaseificação de carvão, de correntes de purga de amônia e nas separações de H_2/N_2 , H_2/CO e H_2/CH_4 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1998).

Os métodos convencionais de separação de gases incluem os processos de destilação, absorção e adsorção. No processo de destilação a mistura de gases é liquefeita e, subsequentemente, a separação dos componentes ocorre em condições de temperaturas criogênicas. Na operação de absorção, os gases entram em contato com um solvente e a separação ocorre devido à absorção preferencial de determinados componentes gasosos no meio líquido, enquanto outros permanecem na fase gasosa. Essas operações demandam elevada quantidade de energia, devido à necessidade de resfriamento na destilação (YAMPOLSKII; FINKELSHTEIN, 2017) e, no caso da absorção, de recuperação do solvente em colunas de regeneração (BUDZIANOWSKI, 2017). Na operação de adsorção, a separação ocorre por meio da adsorção seletiva de espécies gasosas em partículas sólidas. Geralmente, diversos leitos de adsorção são necessários para realizar a separação em regime contínuo (YAMPOLSKII; FINKELSHTEIN, 2017). Consequentemente, em muitos setores da indústria, cerca de 40 a 70 % do capital de investimento e dos custos operacionais estão relacionados aos processos de separação (HAAN; BOSCH, 2013).

Em contrapartida, a maioria dos processos de separação por membranas ocorrem sem mudança de fase e apresentam baixos requerimentos de energia, o que consiste na principal vantagem em comparação às operações de separação de gases convencionalmente utilizadas. Além disso, com o uso de membranas, separações eficientes são atingidas, ainda que o produto de interesse esteja presente em baixa concentração na mistura. A eficiência dos processos de separação de gases por membranas está diretamente correlacionada com as propriedades físico-químicas da membrana e com os mecanismos através dos quais a permeação ocorre (YAMPOLSKII; PINNAU; FREEMAN, 2006). Outras vantagens estão relacionadas à configuração compacta, facilidade de operação e manutenção, além da fácil combinação dos sistemas de membranas com outros processos de separação (BAKER, 2004). Dessa forma, estima-se um crescimento de 7% no mercado de processos de separação de gases por membranas entre os anos 2020 e 2024 (TECHNAVIO, 2020).

As operações de separação de gases por membranas podem ser efetivamente aplicadas em processos de separação de N_2 ou O_2 do ar, separação de H_2 de gases como N_2 e CH_4 , recuperação de H_2 de correntes de plantas de NH_3 , recuperação de H_2 em processos de refinaria de óleo, enriquecimento do ar por O_2 para aplicações em medicina e metalurgia, separação de CH_4 de outros componentes do biogás e remoção de CO_2 e H_2S do gás natural.

Além dessas aplicações, as membranas podem ser utilizadas para desidratação de ar e gás natural, assim como para remoção de vapores orgânicos do ar e de correntes de nitrogênio (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

Um dos principais desafios dos processos de separação por membranas está na relação inversa entre a permeabilidade e a seletividade desses materiais, ou seja, membranas muito permeáveis são pouco seletivas e vice-versa. Robeson (1991) reuniu dados de estudos de separação de diversos pares de gases (O_2/N_2 , H_2/CH_4 , H_2/N_2 , H_2/O_2 , He/CH_4 , He/N_2 , He/H_2 , He/O_2 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4) através de membranas poliméricas e construiu gráficos apresentando a correlação do fator de separação de dois gases (α_{ij}) com a permeabilidade (P_i) (ROBESON, 1991). Com a relação α_{ij} versus $\log P_i$ uma reta foi obtida e denominada limite superior de Robeson, onde os dados obtidos com diferentes membranas poliméricas encontravam-se somente próximos ou abaixo deste limite estabelecido. Porém, novos materiais poliméricos foram desenvolvidos e o desempenho das membranas ultrapassaram este limite. Quase 20 anos depois, o mesmo autor correlacionou dados mais atuais e um novo limite superior de Robeson foi obtido (ROBESON, 2008), o qual vem sendo utilizado como critério de desempenho para as novas membranas desenvolvidas.

As membranas poliméricas ainda são dominantes em processos de separação de gases por membranas a nível industrial, o que está relacionado ao baixo custo de produção desses materiais, fácil processabilidade (GRAY; TSURU; COHEN, 2019) e permeseletividade adequada para determinados pares de gases (OYAMA; STAGG-WILLIAMS, 2011). Apesar dessas vantagens, o desempenho dessas membranas na separação de gases pode ser reduzido ao longo do tempo, devido aos fenômenos de plastificação e/ou envelhecimento. O primeiro é causado pela elevada afinidade de um dos permeantes com o material da membrana resultando no aumento do volume livre fracional entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, na redução da seletividade das membranas. O fenômeno de envelhecimento pode ser visto como o inverso da plastificação, pois, nesse caso, ocorre a redução do volume livre fracional ao longo do tempo, o que está relacionado a compactação da estrutura, levando à redução da permeabilidade da membrana (BASILE; NUNES, 2011).

Além disso, as separações com membranas poliméricas devem ser realizadas na temperatura máxima de 100 °C, o que restringe a aplicação desses materiais a inúmeros processos industriais que operam em maiores temperaturas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). Devido a essas limitações, o desenvolvimento de membranas para

separação de gases a partir de materiais inorgânicos vêm recebendo maior atenção nos últimos anos.

As membranas inorgânicas apresentam boa relação entre permeabilidade e seletividade e podem ser aplicadas em separações realizadas em na faixa de temperaturas de 300 a 800 °C (BASILE; GALLUCCI, 2010). Em processos de separação de gases, membranas inorgânicas densas ou porosas podem ser utilizadas. As densas são preparadas a partir de materiais cerâmicos policristalinos, como misturas de óxidos contendo zircônia, ou metais, como paládio (BASILE; FAVVAS, 2018), nas quais o transporte dos gases ocorre por meio de difusão por vacâncias ou por um mecanismo de difusão constituído por etapas: i) dissociação das moléculas de gases; ii) transporte através da membrana; iii) recombinação das espécies gasosas (GITIS; ROTHENBERG, 2016). No entanto, essas membranas apresentam alto custo o que, aliado à baixa permeabilidade, limitam a aplicação industrial desses materiais (MEIS; RICHETTA; SERRA, 2018). As membranas inorgânicas porosas, por sua vez, consistem em membranas de alumina, titânia, zircônia, membranas de carbono de peneira molecular (CMSM) e membranas constituídas por sílica, metais e zeólitas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). O transporte através de membranas porosas será detalhado na próxima seção.

As CMSM suportadas são preparadas por meio da pirólise de filmes poliméricos precursores depositados sobre suportes porosos, enquanto CMSM na configuração auto-suportada são obtidas após a pirólise de fibras ocas poliméricas produzidas pela técnica de fiação. O método de síntese das CMSM suportadas é mais simples se comparado aos métodos de síntese de outros tipos de membranas inorgânicas que envolvem etapas de síntese sol-gel, deposição química a vapor da camada seletiva sobre o suporte ou processos de síntese hidrotérmica. Além disso, as CMSM suportadas apresentam elevada resistência química, mecânica e térmica e, portanto, são apropriadas para separar gases em processos que ocorrem a elevadas pressões e temperaturas (ISMAIL *et al.*, 2011).

As propriedades de transporte das CMSM são favorecidas uma vez que a camada seletiva é formada por microporos, que atuam como sítios de adsorção e favorecem a permeabilidade das espécies gasosas, e por ultramicroporos que são responsáveis pelo efeito de peneiramento molecular, resultando em elevados fatores de separação, ou seletividades, entre gases com tamanhos semelhantes (DRIOLI; BARBIERI; BRUNETTI, 2018). Desta forma, as CMSM podem ser efetivamente empregadas em processos de separação de N₂ ou O₂ do ar, remoção de CO₂ do biogás e do gás natural, captura de CO₂ em processos de pós-

combustão, separação de H₂ de efluentes gasosos, separações na indústria petroquímica como propano/propeno e 1,3-butadieno/n-butano (ISMAIL *et al.*, 2011; DRIOLI; BARBIERI; BRUNETTI, 2018). Essas membranas também podem ser utilizadas para separar H₂ em reatores com membranas destinados à desidrogenação de hidrocarbonetos, como isobutano e ciclohexano, e reforma a vapor do metano ou metanol para geração de H₂ (ISMAIL *et al.*, 2011; ITOH; HARAYA, 2000; ZHANG *et al.*, 2006).

Uma membrana consiste em uma barreira fina que separa duas fases, uma denominada alimentação e a outra permeado. Nos processos de separação por membranas, um ou mais componentes são transportados, de forma seletiva, de um meio para outro, promovendo a separação. O escoamento de massa da alimentação para o permeado é induzido por uma força motriz e as espécies químicas migram, através da membrana, por meio de diferentes mecanismos (BAKER, 2004).

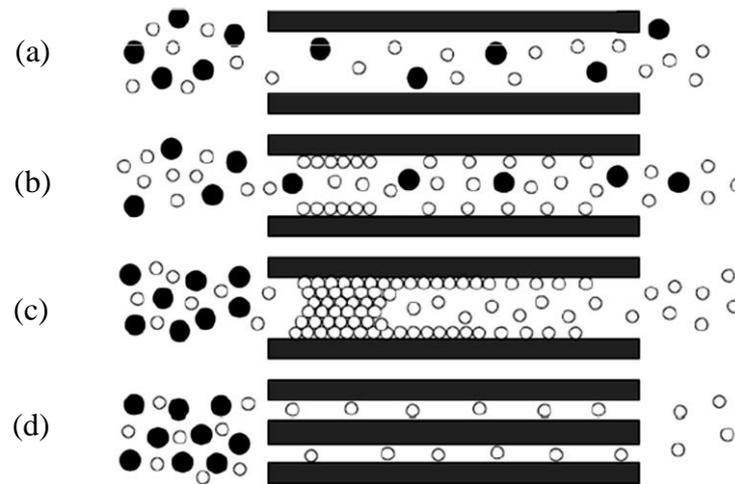
2.1.1 Transporte de gases em membranas porosas

Nas membranas porosas, o transporte dos gases é afetado pelo diâmetro (d_p) e distribuição de tamanho dos poros, bem como pela interação das moléculas gasosas com os poros e com o material da membrana (BASILE; GHASEMZADEH, 2019). A permeação de gases em materiais macroporosos ($d_p > 50$ nm), ou com mesoporos largos, ocorre por meio de escoamento viscoso e, nesse caso, a separação entre as diferentes espécies não ocorre. Em membranas mesoporosas (2 nm $< d_p < 50$ nm) os gases podem ser transportados através do material por meio de difusão de Knudsen, condensação capilar e difusão superficial, enquanto em membranas microporosas ($d_p < 2$ nm) o transporte dos gases ocorre pelo mecanismo de peneiramento molecular (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009).

A representação desses mecanismos é apresentada na Figura 2.1 (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). Em materiais macroporosos, como é o caso de determinados suportes utilizados para a fabricação de membranas, o transporte das moléculas ocorre através de escoamento viscoso, também denominado escoamento de Poiseuille, e por meio de difusão molecular, os quais são mecanismos não seletivos, uma vez que as diferentes espécies são transportadas sem a ocorrência de separação. O mecanismo de escoamento viscoso também ocorre em membranas que possuem defeitos na camada seletiva, que são originados durante o processo de fabricação desses materiais. Neste caso, as membranas apresentam um aumento contínuo na permeabilidade dos gases com o aumento da pressão e não possuem seletividade

(BASILE; FAVVAS, 2018). Na área de membranas, os defeitos referem-se a orifícios na camada seletiva que levam a perda da seletividade da membrana (BAKER, 2004).

Figura 2.1 - Representação dos mecanismos de transporte de gases através de membranas porosas (a) difusão de Knudsen, (b) difusão superficial, (c) condensação capilar e (d) peneiramento molecular



Fonte: Ismail; Khulbe; Matsuura, 2015.

A difusão de Knudsen ocorre quando o caminho livre médio das moléculas de gás é maior do que o diâmetro dos poros. O transporte dos gases ocorre devido a colisões das moléculas com as paredes dos poros, as quais, nesse caso, são mais frequentes do que as colisões entre as moléculas. As seletividades dos pares de gases transportados por difusão de Knudsen são proporcionais à raiz quadrada da razão inversa das massas molares, conforme representado pela Equação 2.1. O mecanismo de Knudsen ocorre em membranas inorgânicas microporosas ou através de defeitos existentes em membranas poliméricas.

$$\alpha_{K_{ij}} = \sqrt{\left(\frac{M_j}{M_i}\right)} \quad (2.1)$$

No mecanismo de adsorção seletiva, ou difusão superficial, os componentes que adsorvem mais fortemente na membrana, como hidrocarbonetos, permeiam preferencialmente. Esses componentes são adsorvidos nos microporos da membrana, ocupam parte do espaço vazio e, conseqüentemente, inibem a difusão de espécies com menor tendência à adsorção, como N₂, H₂, He e O₂ (FUERTES, 2000).

Quando uma fase condensada preenche os poros da membrana, o transporte ocorre através do mecanismo de condensação capilar, no qual somente as espécies solúveis na fase condensada podem permear através da membrana. A ocorrência de condensação capilar depende fortemente da natureza e composição dos gases presentes na corrente de alimentação e do tamanho dos poros, os quais são completamente preenchidos pelo gás que é condensado em determinadas pressões relativas críticas. Esse mecanismo ocorre em membranas com poros maiores do que 30 Å (LI *et al.*, 2008). Por condensação capilar, altas seletividades são esperadas, pois o gás condensável forma uma camada líquida que bloqueia o escoamento de gases não condensáveis através dos poros da membrana (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2011).

O mecanismo de peneiramento molecular ocorre em membranas com poros na ordem de 3 a 5,2 Å. Esse é o principal mecanismo de transporte através de membranas de carbono, onde moléculas de gases que apresentam diferenças pequenas entre os seus diâmetros cinéticos podem ser efetivamente separadas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2011). Para que o transporte ocorra, a molécula deve adquirir uma energia de ativação que ultrapasse a sua repulsão com as paredes da entrada dos poros. Quando o poro é menor do que a molécula de gás, uma elevada energia de ativação deve ser ultrapassada para que a molécula consiga difundir através desse meio. Assim, as moléculas pequenas, que requerem menores energias de ativação, difundem mais rapidamente através da membrana em comparação com as moléculas grandes (LI *et al.*, 2008). Portanto, o mecanismo de peneiramento molecular pode também ser explicado pelas diferenças de energia de ativação necessárias para o transporte dos gases através dos poros da membrana.

A permeabilidade de uma espécie i , através de uma membrana pode ser expressa pela Equação 2.3:

$$P_i = \frac{Q_i l}{A \Delta P_i} \quad (2.3)$$

onde Q_i (cm³(CNTP) s⁻¹) é a taxa de permeado do componente i , l (cm) é a espessura da membrana, A (cm²) é área da membrana, ΔP_i (cmHg) é a pressão transmembrana. A unidade utilizada para a permeabilidade de gases é o Barrer, sendo 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (CNTP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹. Quando existe dificuldade para a definição da espessura da membrana, como no caso de membranas assimétricas, o fluxo normalizado por pressão, ou permeância (P_i/l) é utilizado. Neste caso a unidade de permeação de gás é o GPU, sendo 1 GPU = 10⁻⁶

$\text{cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$. A seletividade ideal da membrana, que consiste na medida da habilidade de separação entre duas espécies i e j , é expressa pela razão das permeabilidades ou permeâncias das espécies, conforme demonstrado pela Equação 2.4.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.4)$$

2.2 Membranas de carbono de peneira molecular (CMSM)

As CMSM são constituídas por uma matriz de carbono rígida, com estrutura amorfa e um sistema de poros não homogêneo, produzidas a partir da pirólise de precursores poliméricos. Esses precursores devem apresentar alta quantidade de carbono aromático e carbono residual após o processo de pirólise, alta temperatura de transição vítrea e serem quimicamente estáveis. Tanto a composição química do precursor polimérico quanto as condições de pirólise influenciam nas características dos poros da matriz de carbono final (SALLEH *et al.*, 2011).

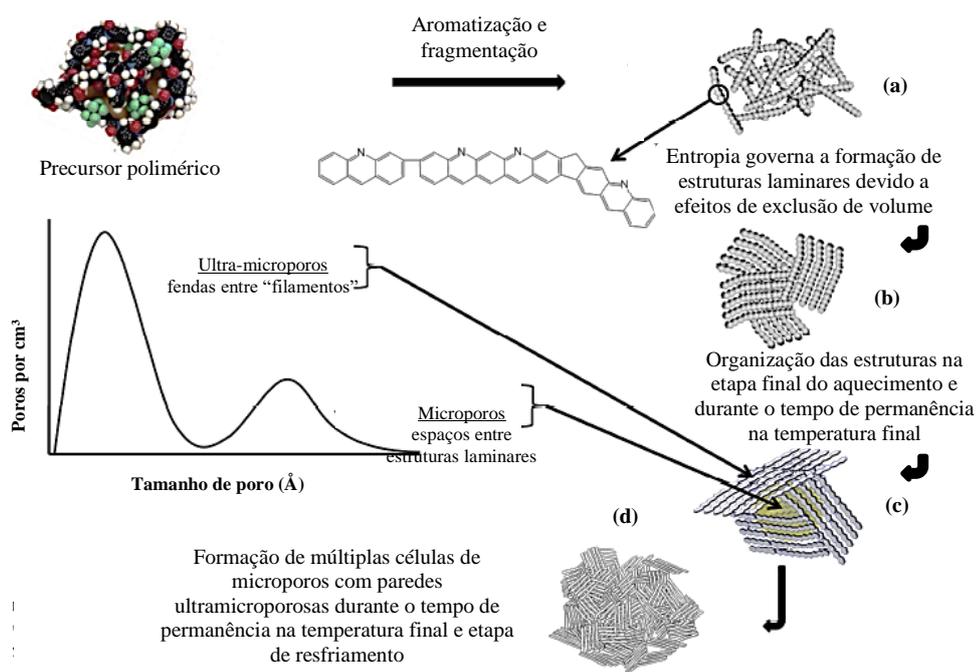
Os precursores mais utilizados consistem em poliimidaz, poli(éter imidas) e resinas fenólicas. Outros precursores consistem em poli(álcool furfurílico), óxido de polifenileno, poliacrilonitrila, resina fenólica sulfonada, resina fenolformaldeído, polipirrolidona, resina formaldeído, poli(ftalazinona éter cetona) (SALLEH *et al.*, 2011) e polissulfona (JIANG; CHUNG; RAJAGOPALAN, 2007). Além disso, é possível preparara membranas de carbono a partir da blenda de dois precursores poliméricos e membranas de carbono híbridas, ou de matriz mista, por meio da adição de partículas inorgânicas aos precursores orgânicos (SALLEH *et al.*, 2011).

O processo de pirólise é, geralmente, realizado na faixa de temperatura de 500 a 1000 °C, dependendo das propriedades térmicas dos polímeros, sob vácuo ou atmosfera inerte. Durante a pirólise dos polímeros termofixos não ocorre fusão ou amolecimento desses materiais e a estrutura da membrana de carbono é formada por meio do rearranjo da estrutura molecular do precursor polimérico. O processo de pirólise é complexo e diversas reações podem ocorrer ao mesmo tempo, como desidrogenação, condensação e isomerização. Paralelamente, ocorre a eliminação da maioria dos heteroátomos presentes nas macromoléculas poliméricas e, geralmente, os produtos voláteis gerados durante a pirólise consistem em amônia (NH_3), cianeto de hidrogênio (HCN), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), entre outros. A

composição exata dos gases gerados nesse tratamento térmico depende do tipo de precursor polimérico utilizado na fabricação da membrana. A difusão desses componentes voláteis para a atmosfera deve ocorrer lentamente, a fim de evitar a ruptura da rede de carbono (PIERSON, 1993).

Em relação às reações químicas que promovem a conversão dos precursores poliméricos na estrutura porosa de carbono, alguns autores relatam que, durante o processo de pirólise, as ligações das cadeias poliméricas são quebradas e ocorrem diversos rearranjos atômicos que geram radicais livres de diferentes massas moleculares, os quais continuam a se degradar ou reagem entre si para formar novas estruturas que originam a matriz de carbono (HAMM *et al.*, 2017). Na Figura 2.2 está apresentado um mecanismo proposto por alguns autores para explicar a conversão de um precursor polimérico semiflexível na estrutura de carbono, por meio do processo de pirólise (RUNGTA *et al.*, 2017).

Figura 2.2 – Transformação do precursor polimérico na estrutura de carbono durante a pirólise



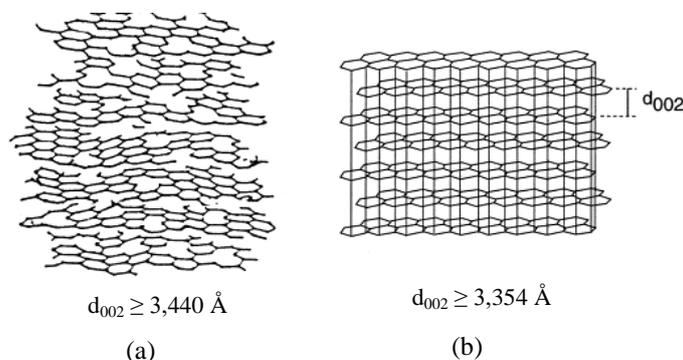
Fonte: Adaptado de Rungta et al., 2017.

Conforme representado na Figura 2.2(a), durante a etapa de aquecimento, estruturas aromáticas lineares, denominadas filamentos, são formadas a partir da fragmentação do precursor polimérico e se agrupam de forma aleatória. Na etapa final do aquecimento e durante o tempo de permanência na temperatura final de pirólise ocorre o rearranjo desses filamentos, de modo a promover a redução do volume interno presente na estrutura inicial

desorganizada (Figura 2.2(a)). Estruturas laminares (*plates*) alinhadas são constituídas de filamentos dispostos paralelamente (Figura 2.2(b)), sendo que a sobreposição dessas lâminas resulta em uma célula porosa (Figura 2.2(c)). Os espaços entre os filamentos paralelos, que constituem as paredes da célula, formam os ultramicroporos, enquanto os vazios entre as lâminas caracterizam os microporos. Durante o tempo de permanência na temperatura final de pirólise e na etapa de resfriamento, ocorre a coalescência de células adjacentes. Ao final do processo, uma estrutura de carbono com microporos separados por lâminas com ultramicroporos é obtida (Figura 2.2 (d)), a qual confere à membrana propriedades de peneira molecular (RUNGTA *et al.*, 2017).

A estrutura final obtida para as CMSM é constituída predominantemente por uma estrutura amorfa turbostrática com poros de diferentes dimensões (SALLEH *et al.*, 2011). O termo turbostrático se refere a uma estrutura formada por lâminas de grafeno curvadas e arrançadas de forma desordenada. O grafeno, por sua vez, consiste em uma rede de carbono com estrutura bidimensional tipo favo de mel e espessura equivalente a um átomo. O espaçamento entre as camadas de grafeno na estrutura turbostrática está em torno de 3,44 Å, enquanto o espaçamento entre essas camadas no grafite, que possui estrutura ordenada, é de 3,35 Å, conforme demonstrado na Figura 2.3 (MIREMADI; COLBOW, 1998). Em ambas as estruturas, as camadas de grafeno se mantêm unidas por meio de forças de van der Waals. A presença de estruturas de grafite na matriz das membranas de carbono foi observada por alguns autores (SALINAS *et al.*, 2017). É relatado que a fragmentação e rearranjos atômicos contínuos durante a pirólise podem resultar em estruturas mais organizadas, formadas por agrupamentos de anéis aromáticos, sendo essas caracterizadas como nano domínios grafíticos (HAMM *et al.*, 2017).

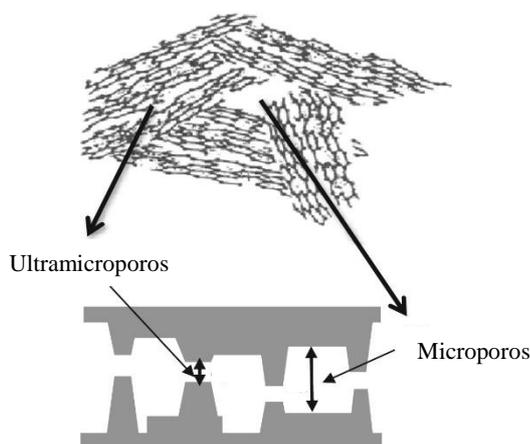
Figura 2.3 – Representação das estruturas de (a) grafeno e (b) grafite



Fonte: Miremadi; Colbow, 1998.

Os poros das CMSM, formados pelo empacotamento imperfeito dos domínios aromáticos, são descritos como do tipo fenda (Figura 2.4), sendo o tamanho, forma e grau de conectividade desses poros dependentes da natureza do precursor polimérico e das condições do processo de pirólise. Os ultramicroporos, com diâmetro em torno de 5 Å, são responsáveis pelo efeito de peneiramento molecular, enquanto os microporos têm dimensões na faixa de 5 a 20 Å, esses favorecem a difusão das moléculas de gás através da membrana de carbono. Essa combinação de estruturas de poros resulta em membranas com alta permeabilidade e seletividade, as quais ultrapassam o limite superior de Robeson para membranas poliméricas (XU; XU, 2017; SINGH; KOROS, 2013).

Figura 2.4 – Representação da estrutura de poros do tipo fenda das CMSM



Fonte: Singh; Koros, 2013.

A etapa mais importante na obtenção da estrutura final da membrana de carbono é o processo de pirólise. Este é afetado por diversas variáveis, como temperatura, tempo de imersão na temperatura final de pirólise, taxa de aquecimento e atmosfera do processo. Pequenas alterações nos parâmetros de pirólise têm impacto significativo nas propriedades das CMSM (ISMAIL *et al.*, 2011). Previamente à pirólise, a membrana deve ser submetida ao processo de estabilização, realizado na faixa de temperatura de 150 a 460 °C. Essa etapa é realizada em ar atmosférico, atmosfera inerte ou vácuo, com tempos de permanência que podem variar de 0,5 a 10 horas. É relatado que ar atmosférico é preferencialmente utilizado, uma vez que o oxigênio do ar contribui para a reação de desidrogenação, o que converte as ligações C-C em C=C e gera grupos –OH e C=O, os quais promovem ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e garantem maior estabilidade das estruturas durante o processo de

pirólise. A etapa de estabilização também tem como finalidade reduzir a volatilização de carbono durante a etapa de carbonização da membrana (SALLEH *et al.*, 2011).

O aumento da temperatura final de pirólise, na maioria das vezes, resulta em uma CMSM com estrutura turbostrática mais compacta e desenvolvida, maior cristalinidade e densidade, além de menor espaçamento interplanar entre as camadas de carbono. Essas características geralmente contribuem para o aumento da seletividade e redução da permeabilidade das membranas (ISMAIL *et al.*, 2011). É importante observar que a temperatura de pirólise ótima depende do tipo de precursor polimérico utilizado. Alguns autores relatam que, em membranas de PFA, poliimida, PEI ou PPO, o aumento da temperatura de pirólise, na faixa de 400 a 800 °C, resultou na redução dos tamanhos dos poros e aumento da porosidade da estrutura de carbono. Por outro lado, em membranas formadas a partir de resina fenólica, houve aumento das dimensões dos poros quando a temperatura foi aumentada na faixa de 700 a 800 °C e, posteriormente, quando a pirólise foi realizada em temperaturas maiores, houve fechamento dos poros (SALLEH *et al.*, 2011).

O tempo de permanência na temperatura final de pirólise também é importante, pois durante este período ocorre o rearranjo da microestrutura, o que afeta a distribuição de tamanhos de poros e a porosidade média das CMSM. É relatado que o aumento no tempo de permanência na temperatura final resulta em membranas com maior seletividade (ISMAIL *et al.*, 2011; SALLEH *et al.*, 2011). A taxa de aquecimento utilizada no processo de pirólise tem influência na taxa de remoção dos componentes voláteis da membrana polimérica precursora e, portanto, afeta a formação dos poros da estrutura de carbono. Geralmente a taxa de aquecimento varia em uma faixa de 1 a 10 °C/min. Taxas de aquecimento muito altas resultam na formação de defeitos na membrana, como pequenos orifícios, trincas microscópicas, bolhas e distorções, resultando em membranas com baixa seletividade, enquanto baixas taxas de aquecimento são favoráveis para a formação de membranas de carbono com poros pequenos (ISMAIL *et al.*, 2011). Porém, a influência do precursor polimérico também deve ser considerada. É relatado que CMSM obtidas a partir de resina fenólica e pirolisadas com taxas de aquecimento de 0,5 e 1 °C/min apresentaram desempenhos de separação semelhantes. Por outro lado, quando a taxa de aquecimento foi aumentada para 5 °C/min, membranas com menor permeabilidade foram obtidas, o que foi relacionado à formação de uma matriz de carbono com poros de menores dimensões em comparação às matrizes formadas utilizando baixas taxas de aquecimento (SALLEH *et al.*, 2011).

A pirólise pode ser realizada sob vácuo ou em atmosfera inerte, com os gases He, N₂ ou Ar. Para o caso de atmosfera inerte, há aumento na transferência de calor e massa, devido à presença do gás no sistema, e, assim, a carbonização ocorre mais rapidamente, gerando uma matriz de carbono com poros mais abertos. Além disso, a taxa de escoamento de gás inerte deve ser suficientemente alta para remover subprodutos não voláteis da membrana a fim de evitar a degradação e formação de depósitos de carbono superficiais, os quais podem causar redução do fluxo de gases (ZOU; ZHU, 2019).

Conforme mencionado, o mecanismo de transporte dominante em CMSM é o peneiramento molecular, por meio do qual os gases são separados em função da diferença entre os diâmetros cinéticos. Assim, membranas de carbono com poros na ordem de 3 a 5 Å podem ser utilizadas para separar pares de gases com pequenas diferenças de diâmetro cinético como, por exemplo, H₂ e CH₄, O₂ e N₂, CO₂ e CH₄, além de serem aplicadas na separação de hidrocarbonetos leves de outros maiores, como C₃H₈ e C₃H₆ e CH₄ de C₂H₄ e C₂H₆. Além do mecanismo de peneiramento molecular, podem também ocorrer em uma mesma membrana de carbono os mecanismos de difusão superficial seletiva e/ou difusão de Knudsen, devido à larga distribuição de tamanhos de poros das camadas amorfas de carbono que compõem a estrutura dessas membranas (BASILE; GHASEMZADEH, 2019).

Quando os efeitos de adsorção são dominantes na permeação, as membranas são classificadas como membranas de carbono de adsorção seletiva e possuem poros na faixa de 5 a 7 Å. Essas membranas apresentam bom desempenho na separação de gases com fraca tendência à adsorção, como H₂, N₂, O₂, e de gases com elevadas propriedades de adsorção, como hidrocarbonetos e clorofluorcarbonos (BASILE; GHASEMZADEH, 2019). A ocorrência de transporte de gases por difusão de Knudsen pode ser um indicativo que a membrana de carbono apresenta defeitos em sua estrutura, uma vez que este mecanismo é verificado em materiais com poros maiores do que 20 Å (DRIOLI; BARBIERI; BRUNETTI, 2018).

2.2.1 Configurações de membranas de carbono

As membranas de carbono podem ser preparadas com configurações auto-suportadas, como filmes planos e fibras ocas, ou podem ser do tipo suportadas, como as membranas planas e tubulares. Os filmes planos, geralmente são preparados por meio de *casting*. Nessa técnica, a solução polimérica precursora é espalhada em uma placa plana com uma faca de

espalhamento, a qual consiste em uma lâmina com um espaçamento preciso para a formação de um filme com espessura bem definida. Após o espalhamento da solução, ocorre a evaporação do solvente, ou precipitação por imersão em banho de não-solvente, e o filme polimérico pode ser removido da placa (BAKER, 2012). Posteriormente, o filme é submetido à pirólise para formar uma membrana de carbono plana não suportada. Esta configuração é utilizada somente para testes em laboratório e caracterização físico-química do material, uma vez que não mantem a forma plana e apresenta grande fragilidade após a pirólise. As fibras ocas são obtidas por meio do processo de fiação, no qual uma solução polimérica é pressurizada e forçada a passar através de uma extrusora composta por dois orifícios concêntricos. Nessa etapa, um líquido coagulante é injetado no sistema e escoar através do orifício interno, enquanto a solução polimérica escoar pelo orifício externo dando início à formação da fibra que, em seguida, é direcionada a um banho de coagulação para que ocorra a completa inversão de fases na superfície externa da fibra oca (HILAL; ISMAIL; WRIGHT, 2015). Posteriormente, as fibras ocas poliméricas são submetidas ao processo de pirólise para que ocorra a formação das fibras ocas de carbono (ISMAIL *et al.*, 2011).

A configuração suportada é obtida por meio da deposição de uma fina camada de solução polimérica precursora sobre um suporte poroso, sendo a CMSM obtida após o processo pirólise (SALLEH; ISMAIL, 2015). A etapa de recobrimento do suporte pode ser realizada por meio de diversas técnicas como *dip-coating*, *spray-coating*, *spin-coating*, polimerização por deposição a vapor, entre outras (SALLEH; ISMAIL, 2015).

Suportes cerâmicos e metálicos, planos ou tubulares, podem ser empregados para a fabricação das membranas, sendo que os primeiros apresentam propriedades superficiais mais adequadas em termos de distribuição de tamanhos de poros e rugosidade, além de maior estabilidade térmica (SANKIR; SANKIR, 2017). Os suportes cerâmicos são fabricados por meio de um processo de conformação da matéria-prima seguido da etapa de sinterização. As características físico-químicas da matéria-prima tais como a composição, a granulometria e a distribuição de tamanhos das partículas são importantes para conferir as propriedades desejadas ao suporte. Essas propriedades podem ser ajustadas por meio da alteração na taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de permanência no processo de sinterização.

2.2.2 Suportes para membranas

Geralmente, os materiais cerâmicos utilizados como suportes para membranas são fabricados a partir de α - Al_2O_3 (MONASH; PAGAZHENTHI; SARAVAN, 2013). A rede cristalina da α - Al_2O_3 é constituída pelo empacotamento de estruturas hexagonais, formadas por ânions O^{2-} , o que leva à geração de interstícios octaédricos, sendo os cátions Al^{3+} localizados em dois terços desses interstícios. A principal fonte de alumina na natureza é o minério bauxita, o qual pode ser transformada em diferentes formas alotrópicas como α -, γ -, δ -, η -, θ - e χ -alumina quando submetido ao aquecimento. Todos esses materiais quando sinterizados a 1000 °C são transformados em α -alumina, ou corundum, a qual consiste na fase alotrópica de maior estabilidade termodinâmica (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Os suportes cerâmicos utilizados na área de membranas são, geralmente, fabricados a partir de métodos de prensagem de pó, como prensagem axial ou isostática, métodos de processamento coloidal, como *slip casting*, *centrifugal casting* e *gel casting*, e por meio de métodos de processamento de pasta, como extrusão e *casting* manual de pasta. O método de prensagem axial, que pode ser uniaxial ou biaxial, é um procedimento de baixo custo, favorável para a fabricação de suportes planos.

O processo de prensagem ou compactação consiste na transformação de um pó, o qual apresenta escoamento-livre, em um material compacto, com uma forma bem definida e alta densificação. A prensagem axial pode ser realizada pelo procedimento de prensagem úmida (*wet-pressing*), com a adição de ligantes orgânicos ou água à matéria-prima, ou por prensagem a seco (*dry-pressing*), que envolve somente a prensagem da matéria-prima seca (MONASH; PAGAZHENTHI; SARAVAN, 2013).

A compactação de pó por prensagem a seco é o método mais utilizado industrialmente para preparar peças cerâmicas. Por meio desse método, utilizando prensagem uniaxial, é possível produzir corpos cerâmicos com dimensões precisas, em grandes quantidades e em um curto intervalo de tempo (RIEDEL; CHEN, 2012). A prensagem uniaxial é realizada por meio do preenchimento de uma matriz, ou molde, de aço inoxidável com a matéria-prima e subsequente aplicação de carga ao longo de um único eixo (FRANCIS; STADLER; ROBERTS, 2016).

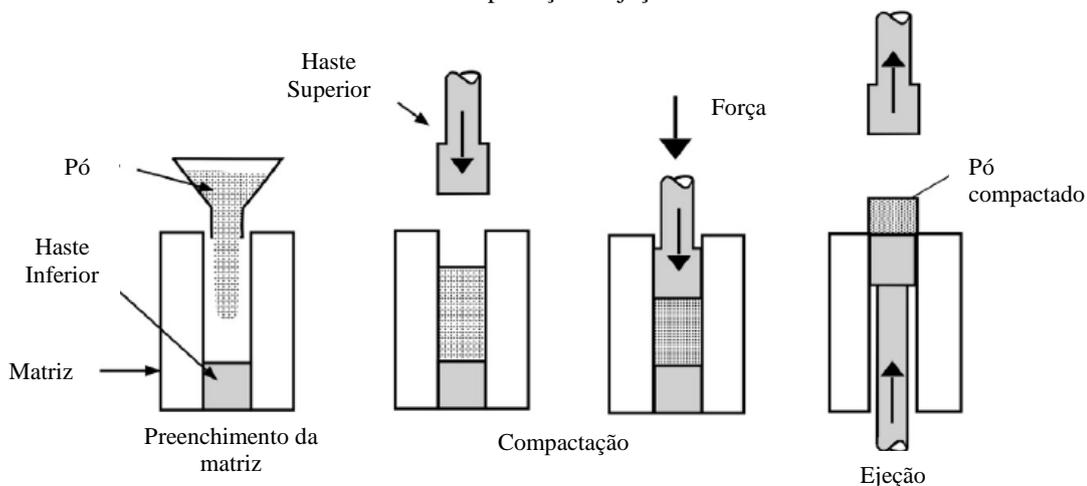
A disposição adequada das partículas da matéria-prima na matriz consiste em uma etapa importante do processo de prensagem, uma vez que tem influência direta na formação de corpos cerâmicos com densidade uniforme. Além disso, a densidade de empacotamento do pó

na matriz metálica depende da capacidade das partículas se rearranjarem e da distribuição de tamanhos das partículas. Quando os pós contêm partículas de vários tamanhos, as partículas menores preenchem os espaços entre as partículas maiores, resultando em uma maior densidade de empacotamento. Para esses casos, existem valores ótimos de quantidade de partículas finas e do tamanho relativo dessas partículas em relação às partículas maiores (FRANCIS; STADLER; ROBERTS, 2016).

O uso de partículas com diâmetros menores do que 1 μm favorece o desenvolvimento de produtos cerâmicos com densificação completa e, conseqüentemente, alta resistência mecânica. No entanto, as partículas finas apresentam baixas propriedades de escoamento, devido ao contato entre a superfície das partículas por unidade de volume ocorrer com maior frequência. Para contornar essa limitação o método de granulação por *spray-drying* pode ser utilizado. Nesse processo, uma suspensão contendo as partículas cerâmicas é preparada e direcionada para um atomizador. Nesta etapa, são criadas gotas esféricas, as quais são pulverizadas em uma câmara contendo ar quente ou gás inerte, promovendo a secagem dos materiais. Por meio dessa técnica, grânulos de 40 a 200 μm são formados, os quais são favoráveis ao preenchimento uniforme da matriz, minimizando a geração de defeitos no material compactado (FRANCIS; STADLER; ROBERTS, 2016).

O ciclo de prensagem uniaxial, conforme apresentado na Figura 2.5, ocorre em três etapas: (i) preenchimento da cavidade do molde e fechamento do molde; (ii) aplicação de pressão na haste superior com uma força controlada; (iii) ejeção do material compactado. A existência de um pequeno espaço entre a haste e o corpo da matriz é necessária, para que, durante a etapa de compressão, ocorra a eliminação do ar existente entre as partículas. As duas primeiras etapas do processo de prensagem influenciam a uniformidade, em escala micrométrica, do produto cerâmico, enquanto defeitos macroscópicos podem ser gerados na etapa de ejeção.

Figura 2.5 – Ciclo de compactação utilizado na prensagem uniaxial: preenchimento e fechamento da matriz, compactação e ejeção



Fonte: Francis; Stadler; Roberts, 2016

A uniformidade de empacotamento do pó dentro da matriz tem influência na densidade atingida após a compactação e nas propriedades finais após sinterização, como microestrutura e densidade do produto final. Conforme previamente mencionado, baixas densidades de empacotamento são obtidas com matérias-primas que apresentam uma distribuição de tamanho de partículas, ou grânulos, muito estreita. Além disso, em matrizes com cavidades muito pequenas também podem ser geradas peças com pouca homogeneidade, pois uma baixa densidade de empacotamento pode ser atingida próximo à parede da matriz (BUSCHOW *et al.*, 2001).

Na etapa de compactação do pó, a pressão aplicada sobre a matriz promove o rearranjo e a deformação dos grânulos e partículas, sendo que a densidade e a resistência mecânica do corpo verde, como é chamado o pó após compactado, aumentam com a pressão de compactação. Um problema comumente observado na etapa de compactação consiste na formação de gradientes de densidade, os quais podem gerar defeitos na peça cerâmica durante a etapa de sinterização. Os gradientes de densidade podem ser formados em escala macroscópica ou microscópica. No primeiro caso, ocorrem devido ao preenchimento não uniforme da matriz ou pela aplicação de gradientes de pressão durante a compactação. Por outro lado, as variações de densidade microscópicas ocorrem devido a defeitos de empacotamento, presença de grânulos ociosos e/ou por deformação insuficiente dos grânulos durante a compactação (BUSCHOW *et al.*, 2001).

Um dos parâmetros mais importantes do processo de prensagem consiste na pressão máxima aplicada, a qual deve corresponder à máxima densidade do material compactado, pois

a partir desse ponto o corpo compactado começa a se deformar elasticamente. Nessa situação, a deformação é contida pelas paredes da matriz e a força ou pressão necessária para remover o corpo verde da matriz aumenta. Assim, quando a ejeção é realizada, ocorre uma recuperação elástica denominada *springback*. Esse fenômeno, além de causar variações nas dimensões, resulta em defeitos e rachaduras no material compactado (FRANCIS; STADLER; ROBERTS, 2016).

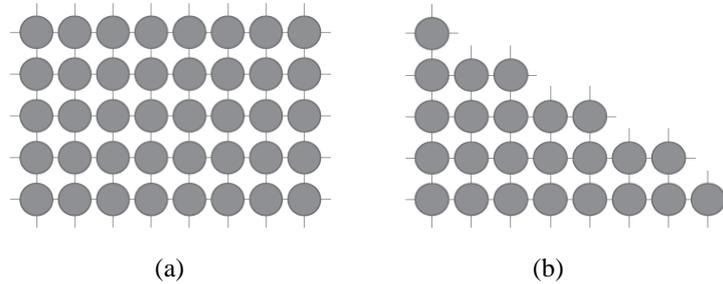
A uniformidade do material compactado também pode ser afetada pelo atrito entre as paredes da matriz e o pó da matéria-prima. A presença de atrito resulta em decréscimo na pressão transmitida àquelas regiões do material que se encontram mais próximas às paredes da matriz. O uso de um fluido lubrificante na matriz pode reduzir o atrito entre as paredes da matriz e as partículas, o que contribui para a efetiva transmissão da pressão aplicada e formação de corpos verdes com densidade uniforme (FRANCIS; STADLER; ROBERTS, 2016). Após a etapa de prensagem e compactação das partículas, o corpo verde passa pelo processo de sinterização.

2.2.3 Sinterização

A sinterização consiste em um tratamento térmico no qual formam-se contatos, ou ligações, entre partículas adjacentes que compõem um corpo verde, resultando em material sólido de alta resistência mecânica. Durante a sinterização os átomos do material se movem por diversos mecanismos de transporte, sendo a força motriz derivada da energia superficial das partículas que constituem a matéria-prima. Na Figura 2.6(a) está representado um cristal perfeito, onde os átomos estão ligados entre si, enquanto na Figura 2.6(b) está ilustrada uma situação em que o cristal foi cortado, resultando em uma superfície com ligações quebradas que originam a energia superficial. Portanto, a energia superficial está relacionada à densidade de ligações rompidas e varia de acordo com a orientação do cristal (FANG, 2010).

Quando o processo de sinterização inicia, a energia superficial é consumida por meio da formação de contatos entre as partículas, ou seja, à medida que a temperatura aumenta o movimento dos átomos induz a formação das ligações para reduzir a energia global do sistema. Por essa razão, a sinterização ocorre mais rapidamente em estruturas formadas por pós finos, os quais apresentam partículas de pequeno tamanho com alta energia superficial.

Figura 2.6 – Representação de estruturas de (a) um cristal perfeito com átomos ligados entre si e (b) um cristal com ligações interrompidas e alta energia superficial

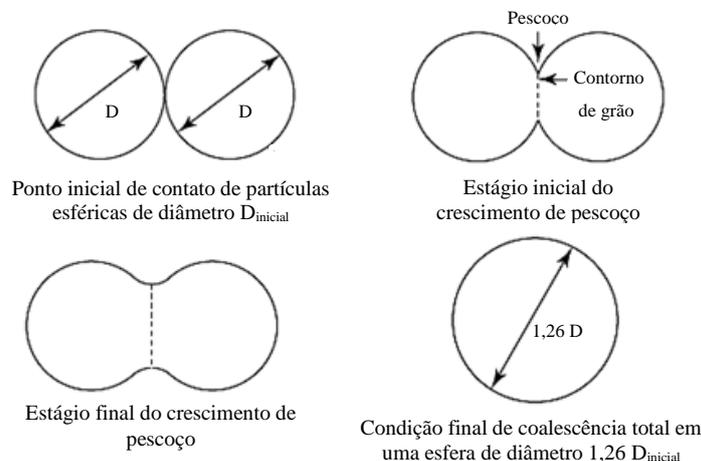


Fonte: Fang, 2010.

O modelo atômico do contorno de grãos em um aglomerado de partículas pode ser entendido de maneira semelhante, onde os cristais apresentam orientações distintas e, conseqüentemente, variações de energia superficial, dependendo da quantidade de ligações atômicas interrompidas. Em uma estrutura contendo partículas sólidas e poros, diversas configurações de contorno de grão podem ser formadas. Portanto, em um aglomerado, alguns grãos possuem maiores energias superficiais do que outros, e, uma vez que estes grãos estão em contato, ocorre rotação ou rearranjo para reduzir as energias superficiais durante a sinterização (FANG, 2010).

O processo de sinterização pode ser descrito em três etapas, conforme demonstrado na Figura 2.7, sendo que a inicial corresponde à formação de contato entre as partículas, denominado pescoço, o estágio intermediário corresponde ao arredondamento dos poros e início do crescimento dos grãos, enquanto o estágio final ocorre com o colapso dos poros em esferas fechadas que favorecem o crescimento dos grãos. Nos três estágios os átomos se movem por meio de diferentes mecanismos de transporte, incluindo difusão superficial e difusão no limite de grão (FANG, 2010).

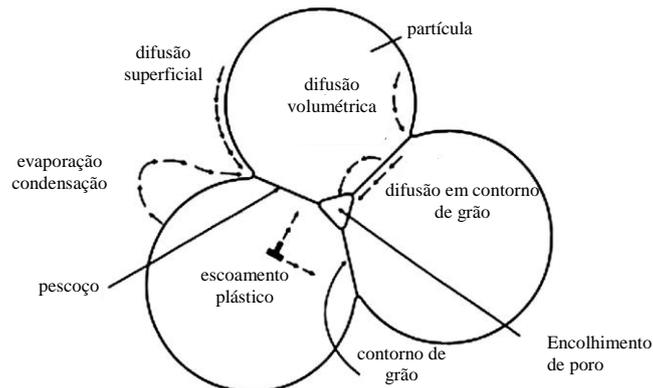
Figura 2.7 – Modelo de sinterização de duas partículas esféricas



Fonte: Fang, 2010.

Na Figura 2.8 estão apresentados os diferentes mecanismos de transporte de massa que podem ocorrer durante a sinterização. Nesse processo térmico, os átomos se movem preferencialmente na direção de maior tensão superficial do sólido, resultando em um aumento da área superficial de contato entre partículas adjacentes e na redução do tamanho dos poros.

Figura 2.8 – Representação dos mecanismos de transporte de massa durante a



Fonte: Adaptado de Al-Qudsi *et al.*, 2015.

A microestrutura de um aglomerado de partículas é composta por superfícies côncavas e convexas, resultantes das regiões de contato entre os materiais. Esse gradiente de curvaturas resulta em um gradiente termodinâmico que governa o transporte de massa durante o processo de sinterização, ou seja, ocorrem movimentos atômicos para minimizar esse gradiente (FANG, 2010). O mecanismo de evaporação e condensação ocorre quando átomos evaporam de uma superfície convexa e se aglomeram em uma superfície côncava, devido à diferença de pressão de vapor dessas duas regiões, ou seja, na região interna de um pó a pressão de vapor de uma área convexa é superior à pressão de vapor em uma área côncava. Através do mecanismo de difusão volumétrica, os átomos se deslocam para os interstícios da estrutura cristalina e migram para a região de formação do pescoço entre as partículas.

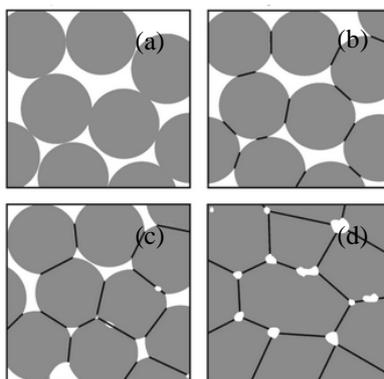
No mecanismo de difusão superficial, o movimento dos átomos nas superfícies das partículas ocorre pelo mecanismo de vacâncias, pois a energia de ativação requerida para esse processo é muito menor em comparação à energia necessária para o transporte intersticial de átomos. Esse mecanismo depende da energia necessária para criar uma vacância e da energia para mover um átomo para essa vacância, o que é influenciado pela frequência de vibração atômica e pelo tipo de cristal (LIU; CHEN, 2014). O termo vacância se refere a defeitos caracterizados como sítios cristalográficos vazios na rede do cristal, os quais são derivados de

fatores termodinâmicos, presença de impurezas ou fatores externos (BARD; INZELT; SCHOLZ, 2012).

A eliminação ou redução da quantidade de poros da estrutura e crescimento de grão durante a sinterização ocorre devido ao mecanismo de difusão de contorno de grão, no qual os átomos desses contornos se movem a partir da superfície côncava, com alta energia, para o centro de curvatura, com baixa energia. Na maioria dos pós inorgânicos a difusão no contorno de grão é o mecanismo dominante na sinterização, onde o calor é responsável por estimular o movimento dos átomos. Além desses mecanismos, o escoamento plástico pode ocorrer durante a sinterização, onde planos cristalinos tendem a deslizar e se deslocar no cristal (LIU; CHENG, 2014).

As mudanças que ocorrem na estrutura de poros do material no processo de sinterização estão representadas na Figura 2.9. Durante a sinterização, poros e contornos de grão encontram-se anexados e, dessa forma, o crescimento do grão leva à redução da porosidade, enquanto o tamanho dos poros inicialmente reduz e posteriormente, nos estágios finais do processo, aumenta. À medida que os grãos crescem, os diâmetros dos poros são reduzidos, porém, no interior do material, forma-se uma rede tubular de poros conectada aos limites de grão. No decorrer do processo, os grãos crescem e a rede de poros encolhe, até que, em determinado momento, formam-se poros esféricos fechados. Assim, no estágio final do processo de sinterização os poros existem como um conjunto de vacâncias esféricas de diferentes tamanhos, o que gera um gradiente de concentração dessas vacâncias. Nessa situação, os poros grandes atuam como sumidouros de vacância e os poros pequenos como fontes de vacâncias, levando ao aumento de tamanho (*coarsening*) dos poros e eliminação dos poros pequenos (FANG, 2010).

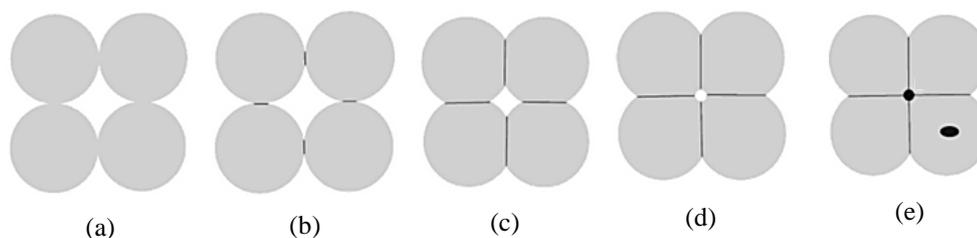
Figura 2.9 – Representação da evolução da estrutura de poro na sinterização (a) pó livre, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final



Fonte: Fang, 2010.

A difusão de contorno de grão é o mecanismo dominante no processo de sinterização da alumina, no qual também ocorrem difusão volumétrica e difusão superficial em menor proporção. Para a alumina, a sinterização pode ser descrita em 5 etapas, conforme demonstrado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Representação dos estágios de sinterização da alumina: (a) corpo verde; (b) estágio inicial – formação do pescoço; (c) estágio intermediário – presença de poros regulares; (d) estágio final – porosidade fechada; (e) sinterização total com porosidade residual



Fonte: Ruys, 2019.

Os estágios exibidos nas Figuras 2.10(a) e (b) representam, respectivamente, a formação inicial e o crescimento de pescoço entre partículas adjacentes. Nessas etapas, o mecanismo de difusão superficial domina e o encolhimento da estrutura pode ser negligenciado. O estágio intermediário é caracterizado pelos fenômenos de encolhimento de poros e coalescência das partículas, os quais podem ser visualizados nas Figuras 2.10(c) e (d). Nesse estágio ocorre fechamento dos poros e aumento na densidade do material, sendo esta etapa dominada pelos mecanismos de difusão de limite de grão e difusão volumétrica. O estágio final pode ser representado pela transição da Figura 2.10(d) para a Figura 2.10(e). Nesta etapa, os poros encontram-se fechados e com formas esféricas, encolhem lentamente por meio de difusão de vacâncias para os limites de grão. A temperatura em que cada estágio ocorre depende do tamanho de partícula da alumina e da presença de impurezas no material. Considerando um material livre de impurezas, o crescimento do pescoço entre as partículas de alumina ocorre na faixa de 1050-1100 °C, enquanto o encolhimento e a coalescência se tornam significantes em torno de 1400 °C. O estágio final da sinterização ocorre na faixa de 1500-1600 °C (RUYS, 2019).

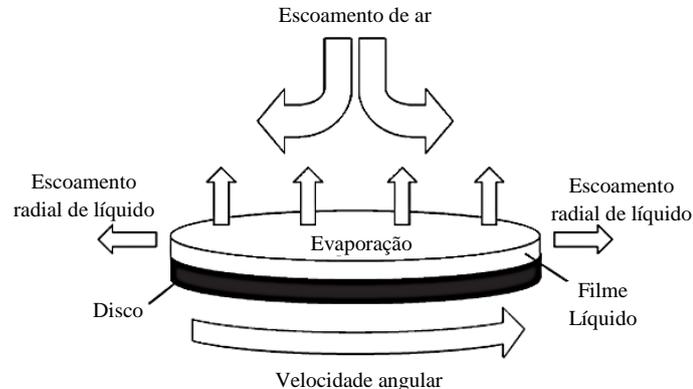
Após o processo de sinterização, os suportes podem ser utilizados no preparo das CMSM. De acordo com Wang *et al.* (2014), suportes com superfícies uniformes, baixa rugosidade e com poros de pequenas dimensões são considerados ideias para o desenvolvimento de membranas de carbono. O recobrimento uniforme dos suportes é fundamental para o preparo de membranas com características adequadas à separação de

gases. A técnica de *spin coating*, utilizada para recobrir superfícies planas, será detalhada a seguir.

2.2.4 Recobrimento dos suportes por *spin coating*

A técnica de *spin coating* consiste em um método que permite recobrir com uniformidade grandes áreas planas, de diâmetros maiores que 30 cm, sendo possível obter filmes com elevada reprodutibilidade. O processo típico de *spin coating*, apresentado na Figura 2.11, consiste na deposição de uma pequena quantidade de solução no centro de um substrato sujeito à rotação em alta velocidade. Nesse processo de recobrimento existem forças adesivas na interface entre o líquido e o substrato, além de forças centrífugas atuando no líquido depositado na superfície em rotação, sendo que essas últimas causam um escoamento radial e provocam a ejeção de maior parte da solução de recobrimento para fora do substrato (NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005).

Figura 2.11 – Representação do processo de recobrimento por *spin coating*



Fonte: Adaptado de Norrman; Ghanbari-Siahkali; Larsen, 2005

O processo de *spin coating* pode ser dividido em quatro estágios. A primeira etapa consiste na deposição da solução no centro do substrato, o qual pode estar parado, caracterizando o método estático, ou em rotação a baixa velocidade, o que consiste no método dinâmico. No segundo estágio, com o aumento da aceleração do substrato, ocorre a expulsão de parte do fluido da superfície. Essa etapa é denominada *spin-off* e pode ocorrer durante um tempo definido, por exemplo, 10 s, sendo que a combinação de velocidade de rotação com tempo escolhido, geralmente, tem influência direta na espessura do filme. O próximo estágio ocorre com rotação do substrato à taxa constante, o qual é dominado pelas forças viscosas e

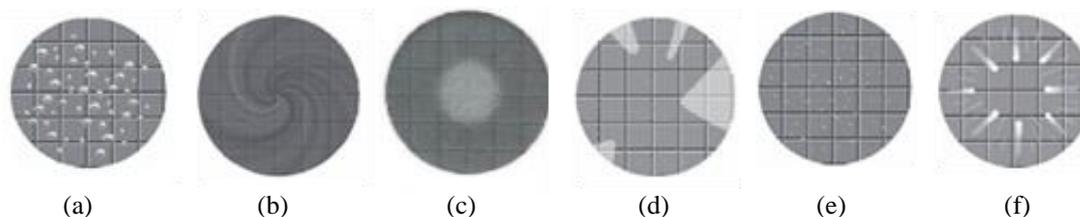
caracterizado pelo afinamento gradual do filme, o que geralmente ocorre de maneira uniforme. Estudos matemáticos comprovam que, no caso de soluções newtonianas, a obtenção de um filme com espessura inicial uniforme resultará em um recobrimento final uniforme. No último estágio o afinamento do filme é governado pelo efeito da evaporação do solvente. À medida que o processo ocorre, a espessura do filme atinge um patamar em que os efeitos da viscosidade não apresentam influência significativa e a evaporação do solvente se torna o processo dominante, a viscosidade do filme aumenta e ocorre a gelificação (TYONA, 2013).

Os principais fatores que influenciam a espessura de um filme formado por meio da técnica de *spin coating* são a velocidade angular, a taxa de evaporação do solvente, a viscosidade e a concentração da solução, enquanto outros parâmetros como taxa de deposição da solução no substrato, perfil de aceleração do disco e tempo total de rotação do substrato não têm influência significativa sobre a espessura (NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005).

A morfologia de filmes poliméricos produzidos por essa técnica é afetada pela interação competitiva entre polímero, solvente e substrato. Quando a energia de interação entre solvente e substrato é maior do que a energia de interação entre polímero e substrato, ocorre segregação e um filme rugoso é formado. A formação de filmes homogêneos ocorre preferencialmente quando a interação entre polímero e substrato é energeticamente favorecida (MOKARIAN-TABARI, 2009).

Em alguns casos, os recobrimentos realizados por *spin coating* apresentam defeitos, sendo alguns desses representados na Figura 2.12. Os principais defeitos incluem variações na espessura do filme, presença de bolhas de ar, recobrimento incompleto do substrato, formação de redemoinhos, defeitos com forma de cometas, filmes com estrias e formação de defeitos circulares ou em formato de cruz (MADOU, 2011; AEGERTER; MENNIG, 2004).

Figura 2.12 – Defeitos comumente observados em recobrimentos realizados por *spin coating* (a) bolhas de ar, (b) redemoinhos, (c) marca circular, (d) áreas não recobertas, (e) presença de orifícios e (f) defeitos em forma de cometas



Fonte: Madou, 2011.

Problemas relacionados à variação na espessura do filme podem ser minimizados por meio do ajuste da velocidade de rotação do substrato e do tempo utilizado no processo. A formação de bolhas nos filmes é decorrente de irregularidades, como, por exemplo, rebarbas presentes do dispositivo utilizado para depositar a solução no substrato, enquanto a formação de redemoinhos pode estar relacionada a diversos fatores, como rápida evaporação do solvente, deposição da solução sobre o substrato de forma descentralizada, alta velocidade de rotação e/ou tempo de rotação muito curto. Quando a quantidade de solução é insuficiente, áreas não recobertas são geradas no substrato, enquanto a presença de bolhas ou partículas na solução resulta na formação de orifícios no filme (MADOU, 2011).

Os defeitos com forma de cometas são decorrentes da presença de partículas sólidas na superfície do substrato ou impurezas na solução de recobrimento, as quais impedem o padrão de escoamento normal da solução durante o processo de *spin coating*. A formação de estrias, caracterizadas como linhas de espessura variável orientadas na direção radial do substrato, está relacionada a efeitos de tensão superficial derivados da evaporação do solvente. A rápida evaporação do solvente pode resultar em regiões enriquecidas com as espécies de elevada tensão superficial, resultando em instabilidade e na formação de estrias (AEGERTER; MENNIG, 2004).

Em algumas situações se observa a presença de marcas nos filmes produzidos, as quais possuem formato de cruz ou formas circulares e são denominadas *chuck marks*. As primeiras são derivadas do contato do substrato com ranhuras existentes no suporte câmara que se encontra conectado ao mandril giratório do equipamento, enquanto as segundas ocorrem devido ao uso de *o-rings* sob o substrato. Nas regiões de contato do substrato com as superfícies do equipamento, a taxa de evaporação do solvente é maior, resultando em variações na espessura do filme que geram as marcas observadas. O uso de solventes com menor volatilidade ou a realização do recobrimento em uma atmosfera saturada com solvente pode minimizar esses defeitos (AEGERTER; MENNIG, 2004). No caso de marcas circulares no centro da superfície recoberta, a redução da distância entre o dispositivo de deposição da solução e o substrato também pode ser uma forma de minimizar o problema (DAS; DHARA, 2021).

Problemas relacionados ao ambiente em que o processo é realizado também podem ser observados, resultando na formação de filmes rugosos, presença de microfaturas e geração de estrias nos filmes (TYONA, 2013). Uma das variáveis mais críticas consiste na umidade do ar, uma vez que, em um ambiente de alta umidade relativa, a água do ar pode ser absorvida

pelo filme polimérico induzindo a separação de fases no filme polimérico. Dessa forma, uma alta umidade relativa pode reduzir a reprodutibilidade do processo de preparo da membrana pela técnica de inversão de fases por evaporação do solvente (SCHÄFER; FANE, 2021). A realização da técnica em câmaras fechadas com atmosfera controlada pode minimizar a sensibilidade do recobrimento a condições do ambiente (TYONA, 2013).

Após o recobrimento do suporte, a membrana polimérica suportada é submetida ao processo de pirólise e as características do suporte influenciam nas propriedades finais da membrana de carbono.

2.3 Influência do suporte no desempenho das CMSM

As características dos suportes têm considerável influência na fabricação de CMSM com camadas seletivas livre de defeitos. A presença de irregularidades na superfície do substrato pode gerar pequenos orifícios na camada de carbono, resultando em membranas com baixa seletividade (ISMAIL *et al.*, 2011). Além disso, dependendo da estrutura de poros e da rugosidade do material pode haver intrusão da solução polimérica precursora no suporte, gerando danos na estrutura das membranas (TSENG *et al.*, 2016). Ainda que os suportes apresentem superfícies adequadas para a formação de membranas livre de defeitos, a rugosidade e o tamanho dos poros do substrato têm influência sobre a distância entre os planos de átomos de carbono que constituem a estrutura das CMSM.

Para a fabricação de membranas de carbono é desejável que os suportes apresentem superfícies uniformes e com baixa rugosidade, além de estrutura com alta porosidade e poros de pequenas dimensões (BASILE; FAVVAS, 2018). Os valores ótimos para esses parâmetros não são encontrados na literatura. Analisando alguns estudos sobre a influencia dos suportes no desempenho das CMSM, foi observado que membranas com boas propriedades de separação a gases foram preparadas sobre suportes cerâmicos planos com rugosidades entre 36 e 117 nm, volume de poros na faixa de 0,0043 a 0,223 cm³/g e diâmetros de poro entre 7 e 11 nm (TSENG *et al.*, 2016; WEY; TSENG; CHIANG, 2013; WEY; TSENG; CHIANG, *et al.*, 2014). De acordo com Li *et al.* (2014), suportes com poros menores do que 200 nm e superfícies lisas são preferencialmente utilizados para a formação de uma camada seletiva fina e sem defeitos. Além disso, é necessário que os suportes apresentem boa resistência mecânica, baixa resistência à difusão de gases e estabilidade térmica (WANG *et al.*, 2014).

Para uma determinada condição de recobrimento do suporte, o aumento na rugosidade dos materiais induz à maior desorganização das cadeias poliméricas depositadas na superfície dos mesmos, gerando, após o processo de pirólise, camadas ou planos de carbono com espaçamentos entre si relativamente grandes. Esses espaçamentos interplanares, ou espaçamentos-d, não devem ser considerados como dimensões dos poros da membrana (BASILE; GALLUCCI, 2011) e, devido à morfologia irregular das CMSM, também não devem ser vistos como uma medida exata da distância entre as camadas de carbono que constituem as membranas. Apesar disso, o espaçamento-d consiste em um indicativo do espaço disponível para o transporte das moléculas através da matriz de carbono (KIM; PARK; LEE, 2003).

No caso de suportes com estrutura mais fechada, ocorre pouca intrusão da solução polimérica precursora na estrutura do substrato, resultando na formação de uma camada de carbono de elevada espessura e baixo espaçamento-d. Por outro lado, quando os suportes possuem poros de grande tamanho, em conjunto com elevado volume de poros, ocorre intrusão da solução polimérica no suporte, resultando em uma estrutura de carbono com alto espaçamento-d (WEY; TSENG; CHIANG, 2014).

A adesão da solução polimérica precursora nos suportes pode ocorrer por meio dos mecanismos de interligação mecânica (*mechanical interlocking*) (WEY *et al.*, 2019; WEY; TSENG; CHIANG, 2014; TSENG *et al.*, 2016; WEY; TSENG; CHIANG, 2013), adsorção (TSENG *et al.*, 2016) ou ligação química (WEY *et al.*, 2019; TSENG *et al.*, 2016; WEY; TSENG; CHIANG, 2016). Por definição, a interligação mecânica consiste em um mecanismo de adesão em que a superfície aderente possui poros, nos quais a camada adesiva escoar e solidifica. Assim, um ancoramento mecânico é formado, ainda que a interação química entre as interfaces seja baixa. A adesão por adsorção ocorre quando há atração entre os meios adesivo e aderente, devido a características químicas específicas desses meios em contato, como polaridade, presença de sítios para formação de ligações de hidrogênio ou de grupos iônicos. O mecanismo de adesão química, por sua vez, envolve ligações covalentes e iônicas entre os meios adesivo e aderente (GHOSH, 2008).

Em suportes cerâmicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem modificação, apenas o mecanismo de interligação mecânica é observado, resultando em uma camada de carbono no interior do substrato que, em determinados casos, apresenta maior seletividade na separação de gases do que a camada disposta sobre o topo do suporte (WEY; TSENG; CHIANG, 2014). Quando os

suportes são modificados por camadas intermediárias de outros materiais, os mecanismos de adesão por adsorção e ligação química também são observados.

Alguns autores relatam o preparo de membranas de carbono sobre suportes cerâmicos modificados por camadas de γ -alumina, sílica, zeólita MFI (estrutura invertida da mordenita), TiO_2 e carbono mesoporoso (MA *et al.*, 2013; WEY *et al.*, 2013; TSENG *et al.*, 2016; WEY *et al.*, 2019; LI *et al.* 2014). A variação das propriedades físicas dos suportes por meio da variação dos parâmetros da etapa de sinterização também é relatada em alguns estudos (TSENG *et al.*, 2012; WEY *et al.*, 2014).

Na maioria dos trabalhos a respeito da influência do suporte nas propriedades das membranas de carbono são utilizados suportes de alumina comerciais. Nos estudos em que os suportes cerâmicos foram produzidos, por meio de prensagem de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou de partículas de carvão, a superfície desses materiais foi modificada por adição de outros materiais e a metodologia utilizada no preparo dos suportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foi descrita em detalhes pelos autores, uma vez que o objetivo dos autores era avaliar a influência da camada intermediária nas propriedades da membrana final (MA *et al.*, 2013, LI *et al.*, 2014).

A adição de camadas intermediárias nos suportes pode minimizar as irregularidades das superfícies desses materiais (TSENG *et al.*, 2016) e melhorar a qualidade da camada seletiva de carbono, uma vez que a intrusão dessa na estrutura dos substratos é minimizada (MA *et al.*, 2013, LI *et al.*, 2014). Além disso, os materiais adicionados como camada intermediária modificam os mecanismos de adesão entre a camada de carbono e o suporte (TSENG *et al.*, 2016), a rugosidade (WEY *et al.*, 2013) e a estrutura de poros (TSENG *et al.*, 2016) do substrato. Geralmente, o aumento da rugosidade do suporte resulta em aumento do espaçamento-d das estruturas de carbono da camada seletiva (TSENG *et al.*, 2012). Dessa forma, CMSM preparadas sobre suportes com superfícies muito rugosas, geralmente, apresentam altas permeabilidades (TSENG *et al.*, 2016), enquanto as seletividades são reduzidas em função dos altos valores de espaçamento-d dessas membranas (WEY *et al.*, 2019). No entanto, quando os suportes cerâmicos são modificados por outros materiais, a interação química entre o polímero precursor e o material da camada intermediária pode resultar em redução do espaçamento-d das estruturas com o aumento da rugosidade do substrato (WEY *et al.*, 2013).

Além disso, superfícies muito rugosas facilitam a intrusão da solução polimérica precursora adicionada sobre os suportes (TSENG *et al.*, 2016), principalmente quando soluções poliméricas de baixa viscosidade são utilizadas no preparo das membranas de

carbono (WEY *et al.*, 2019). Portanto, a rugosidade dos suportes deve ser ajustada de acordo com a viscosidade da solução polimérica precursora utilizada no preparo das CMSM, sendo o valor ótimo de rugosidade aquele que resulta na formação de membranas livres de defeitos e com espaçamentos-d adequados para a separação de gases.

A espessura da camada seletiva das CMSM pode ser influenciada pelas propriedades texturais do suporte e pelos mecanismos de adesão entre o suporte e a camada seletiva (Tseng *et al.*, 2016; Wey *et al.*, 2019). A modificação de suportes de alumina por partículas de TiO₂ sintetizadas em diferentes condições, resultou em superfícies com diferentes rugosidades, áreas superficiais, diâmetros de poros e ângulos de contato. Consequentemente, camadas seletivas de carbono com diferentes espessuras foram obtidas sobre esses substratos, o que foi relacionado à adesão entre os dois meios pelos mecanismos de interligação mecânica, ligação química e adsorção (TSENG *et al.*, 2016). De acordo com Wey *et al.* (2019) o aumento da rugosidade de suportes, modificados por TiO₂, levou à formação de membranas de carbono com altos espaçamentos-d e baixas espessuras, devido à ocorrência de interligação mecânica de alta profundidade.

Por outro lado, Tseng *et al.* (2012) sinterizaram suportes de alumina em diferentes temperaturas e relataram que membranas de carbono com maior espessura foram formadas sobre substratos de alumina de alta rugosidade. Esses autores afirmaram que a elevada espessura da camada seletiva pode ser relacionada ao aumento da hidrofiliabilidade dos suportes de alumina com a rugosidade, ou seja, há intensificação do caráter polar de Al₂O₃, resultando em maior repulsão entre substrato e a solução polimérica não polar, formada por PEI e NMP, a qual tende a ficar concentrada na superfície do suporte.

Na Tabela 2.1 estão apresentados dados de trabalhos que avaliam a influência da modificação do suporte no desempenho das membranas de carbono.

Tabela 2.1 – Dados referentes aos estudos sobre a influência do suporte no desempenho das CMSM (continua)

Suporte	Modificação do Suporte	Precursor/ Técnica de Recobrimento	Condição de Pirólise	Seletividade Ideal	Referência
Plano, α -Al ₂ O ₃ , comercial + ligante	Condições de sinterização (T = 900 – 1200 °C, t = 1 – 2 h)	PEI <i>Spin coating</i>	T = 600 °C r = 5 °C/min t = 2 h	O ₂ /N ₂ ≈ 7 CO ₂ /CH ₄ ≈ 25 H ₂ /N ₂ ≈ 75 H ₂ /CH ₄ ≈ 70	Tseng <i>et al.</i> , 2012

Tabela 2.1 – Dados referentes aos estudos sobre a influência do suporte no desempenho das CMSM (continuação)

Suporte	Modificação do Suporte	Precursor/Técnica de Recobrimento	Condição de Pirólise	Seletividade Ideal	Referência
Plano, α -Al ₂ O ₃ , fabricado pelos autores	Polimento da superfície, camada intermediária de γ -Al ₂ O ₃	PI <i>Dip coating</i>	T = 550 – 750 °C Ar r = 4 °C/min t = 2 h	He/N ₂ = 57 C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ = 36	Ma <i>et al.</i> , 2013
Plano, α -Al ₂ O ₃ , comercial	Condições de sinterização (T = 1100 – 1400 °C, r = 2 °C/min, t = 2 h), camada intermediária de SiO ₂ ou zeólita MFI	PEI <i>Spin coating</i>	T = 600 °C Vácuo r = 5 °C/min t = 2 h	H ₂ /CH ₄ = 261 H ₂ /N ₂ = 127 O ₂ /N ₂ = 10 CO ₂ /CH ₄ = 74	Wey <i>et al.</i> , 2013
Plano, Carvão + ligante, fabricado pelos autores	Camada intermediária de carbono mesoporoso ordenado	Ácido Poliâmico <i>Spin coating</i>	T = 700 °C Ar r = 2 °C/min t = --	O ₂ /N ₂ = 10 CO ₂ /N ₂ = 18 H ₂ /N ₂ = 94	Li <i>et al.</i> , 2014
Tubular, α -Al ₂ O ₃ , comercial	Camada intermediária de pseudo-boemita (γ -AlOOH), álcool polivinílico e polietileno glicol	Álcool polifurfurílico <i>Dip-coating</i>	T = 700 °C Ar r = 1 °C/min t = 4 h	H ₂ /N ₂ = 24 CO ₂ /N ₂ = 11 O ₂ /N ₂ = 5	Wang <i>et al.</i> , 2014
Plano, α -Al ₂ O ₃ , comercial	Condições de sinterização (T = 1100 – 1400 °C, r = 2 – 10 °C/min, t = 2 – 3 h)	PEI <i>Spin coating</i>	T = 600 °C r = 5 °C/min t = 2 h	H ₂ /CH ₄ = 67 O ₂ /N ₂ = 5 CO ₂ /CH ₄ = 31	Wey <i>et al.</i> , 2014
Plano, α -Al ₂ O ₃ , comercial	Polimento da superfície, camada intermediária de TiO ₂	PEI <i>Spin coating</i>	T = 600 °C Vácuo r = 5 °C/min t = 2 h	H ₂ /CH ₄ = 468 CO ₂ /CH ₄ = 102	Wey <i>et al.</i> , 2019

2.4 Membranas de carbono de matriz mista (CMMM)

As CMSM possuem uma matriz porosa com canais interconectados que, muitas vezes, resultam em elevada resistência à difusão das moléculas de gases. Apesar dessas membranas apresentarem maiores permeabilidades aos gases do que as membranas poliméricas, o aumento da permeabilidade sem perda na seletividade, associado com a redução de custos desses materiais, ainda consistem em desafios a serem superados para acelerar a aplicação industrial das CMSM (HOEK; TARABARA, 2013). Conforme mencionado, as propriedades de separação das CMSM podem ser alteradas por meio da modificação dos precursores poliméricos e ajustes nos parâmetros de pirólise como temperatura, taxa de aquecimento, vazão de gás e tempo de permanência na temperatura de pirólise (HAN *et al.*, 2008). Além disso, a incorporação de partículas inorgânicas na matriz de carbono consiste em uma alternativa para modificar a estrutura porosa desordenada característica dessas membranas e, assim, melhorar as suas propriedades de separação. Estudos a respeito de membranas de carbono de matriz mista (CMMM), ou híbridas, contendo partículas metálicas (Pt, Pd, Ni, Ag), óxidos (Al_2O_3 , SiO_2) e materiais porosos (zeólitas, sílica mesoporosa) são encontrados na literatura (AROON *et al.*, 2010).

Diferentes metodologias podem ser empregadas para preparar a solução precursora das CMMM, as quais diferem na ordem de dissolução do polímero e das partículas inorgânicas no solvente. Em uma das opções, as partículas são dispersas no solvente durante determinado tempo e, posteriormente, o polímero é adicionado, sendo que a dissolução do polímero no solvente com posterior adição das partículas inorgânicas também consiste em um método de preparo. Alternativamente, as partículas e o precursor polimérico são dispersos no solvente separadamente e, posteriormente, essas soluções são misturadas. O primeiro e o terceiro método possibilitam obter uma melhor dispersão das partículas inorgânicas na solução, minimizando a aglomeração das mesmas (AROON *et al.*, 2010).

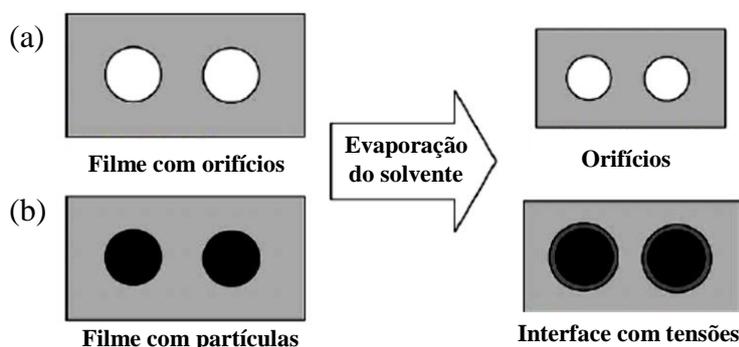
As diferentes propriedades entre os polímeros e as partículas inorgânicas podem resultar em uma fraca adesão entre essas fases e, muitas vezes, membranas de matriz mista com defeitos na interface polímero e partícula são formadas (AROON *et al.*, 2010). É relatado que até cinco diferentes morfologias podem ser formadas na interface entre polímero e partícula, as quais estão associadas à rigidificação das cadeias poliméricas ao redor das partículas, a existência de espaços entre a matriz polimérica e as partículas maiores ou da mesma ordem de tamanho das moléculas gasosas e a sorção de moléculas nas partículas, causando o bloqueio

total ou parcial dos poros desses materiais inorgânicos (MOORE; KOROS, 2005). Consequentemente, as propriedades de transporte das CMMM serão influenciadas pelo tipo de morfologia de interface formada na membrana polimérica de matriz mista precursora.

Os casos de rigidificação das cadeias poliméricas ou existência de espaços na interface matriz polimérica-partícula estão relacionados à formação de tensões interfaciais durante o preparo da membrana. Na etapa de evaporação do solvente, há uma redução no volume dos filmes polimérico e, conseqüentemente, as cadeias poliméricas tendem a sofrer um relaxamento para alcançar a nova conformação de equilíbrio com menor quantidade de solvente, caso contrário, uma tensão será gerada no material. No entanto, à medida que o solvente evapora e o polímero vai atingindo o estado vítreo, as cadeias não conseguem continuar difundindo para se adaptar ao novo estado, originado da eliminação do solvente, e devido a isso uma tensão residual é gerada no material (MOORE; KOROS, 2005).

A vitrificação impede que ocorra difusão do centro de massa de uma cadeia polimérica em relação à outra, mas não impossibilita o encolhimento global (*bulk*) da membrana. Como resultado da evaporação do solvente, cada cadeia ocupa um volume menor e, considerando um filme polimérico com orifícios esféricos (Figura 2.13(a)), o escoamento global provoca a redução do tamanho desses orifícios. Assim, devido ao encolhimento, as cadeias poliméricas eliminam as tensões geradas na etapa de evaporação do solvente. Na Figura 2.13(b) está apresentado o caso em que existem partículas inorgânicas no filme polimérico. Nessa situação, as cadeias poliméricas estão em contato com as partículas e, à medida que o solvente evapora, essas cadeias sofrem redução de volume apenas na direção normal a superfície, formando camadas. Como resultado da inibição de contração horizontal, as cadeias poliméricas formam tensões compressivas na superfície dos materiais inorgânicos, resultando em uma baixa mobilidade segmental das cadeias próximo às partículas, levando à redução da permeabilidade nessas zonas (MOORE; KOROS, 2005).

Figura 2.13 – Representação do efeito da evaporação do solvente em um filme polimérico (a) redução dos orifícios presentes no filme e (b) formação de uma região rígida na superfície das partículas presentes no filme

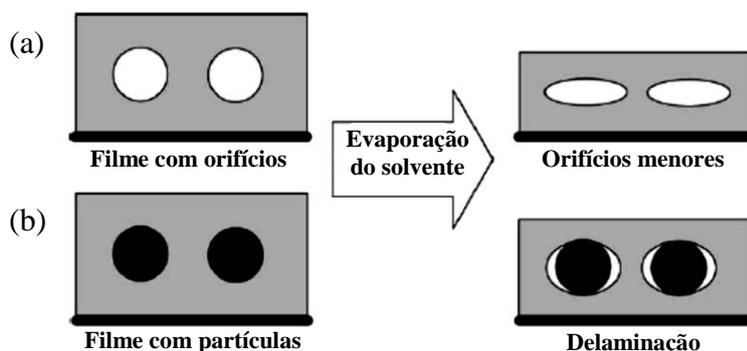


Fonte: Adaptado de Moore; Koros, 2005.

Na análise anterior foi assumido que o filme poderia sofrer contração em três dimensões, porém, na prática, a solução é espalhada em um substrato, conforme demonstrado na Figura 2.14. Nos casos em que os substratos têm elevada afinidade pelo polímero, o filme não sofre contração no plano do substrato e, dessa forma, a redução de volume ocorre por meio da redução da espessura do filme. Na situação apresentada na Figura 2.14(a), a eliminação das tensões entre as cadeias poliméricas, decorrente da evaporação do solvente, ocorre via redução do volume na direção perpendicular ao substrato, resultando em orifícios com formas de elipses. Nesse caso, uma grande tensão se desenvolve no plano do filme devido à impossibilidade das cadeias do polímero relaxarem nessa direção. Em matrizes poliméricas contendo partículas, conforme a representação na Figura 2.14(b), a interação entre o material inorgânico e o polímero é, na maioria das vezes, fraca e a grande tensão gerada na superfície das partículas, na direção paralela ao substrato, causa falhas na interface orgânica-inorgânica (MOORE; KOROS, 2005).

Existem algumas alternativas para evitar, ou minimizar, a formação de espaços entre a matriz polimérica e as partículas, tais como manter a flexibilidade das cadeias durante a formação da membrana por meio da realização de espalhamento da solução em condições de elevada temperatura, adicionar agentes de compatibilização na superfície da partícula inorgânica e/ou realizar o espalhamento da solução em substratos com pouca afinidade pela solução polimérica para, assim, permitir que ocorra adequada contração do filme com a evaporação do solvente.

Figura 2.14 – Representação da evaporação do solvente em um filme polimérico preparado sobre uma superfície (a) redução do volume dos orifícios de um filme polimérico fabricado sobre um substrato e (b) formação de espaços entre a matriz polimérica e as partículas



Fonte: Adaptado de Moore; Koros, 2005.

Em membrana de matriz mista contendo partículas porosas, a redução da permeabilidade, em comparação a membranas puramente poliméricas, pode estar associada ao bloqueio dos poros das partículas inorgânicas. No caso de zeólitas, que consistem em materiais porosos muito hidrofílicos, os poros das partículas podem ser bloqueados antes, durante ou após o preparo das membranas. Um exemplo consiste no bloqueio dos poros por água, devido à secagem inadequada da zeólita. Além disso, solventes como metanol também podem causar o bloqueio dos poros das zeólitas e, portanto, o uso de solventes contendo molécula de dimensões maiores do que essas cavidades é um parâmetro importante a ser considerado (MOORE; KOROS, 2005).

O bloqueio dos poros das partículas inorgânicas é, geralmente, acompanhado pela rigidificação das cadeias poliméricas em torno desses materiais. Porém, o fenômeno de rigidificação ocorre em uma camada micrométrica em torno das partículas e elevadas quedas de permeabilidade devem ser atribuídas ao bloqueio dos poros dessas partículas inorgânicas. Dependendo do tamanho dos poros, o bloqueio pode ser total ou parcial e, em ambos os casos, essa situação resulta na redução da permeabilidade da membrana. Quando a partícula tem poros com tamanhos comparáveis aos diâmetros cinéticos dos gases e o bloqueio dos poros é total, há decréscimo na seletividade da membrana. Por outro lado, quando as partículas têm poros grandes e o bloqueio desses é parcial, pode ocorrer aumento na seletividade da membrana (CHUNG *et al.*, 2007).

As CMMM do presente trabalho foram preparadas com partículas de zeólitas, as quais são analisadas na próxima seção.

2.4.1 Zeólitas

As zeólitas consistem em aluminossilicatos cristalinos e microporosos, formados por unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 ligadas por átomos de oxigênio (WEITKAMP, 2000). Esses materiais possuem poros e canais de tamanhos uniformes, apresentam capacidade de peneira molecular e habilidade de adsorver componentes polares, sendo esta característica influenciada pela razão Si/Al e pelos cátions presentes em sua estrutura (ACKLEY *et al.*, 2003). Além disso, as zeólitas apresentam elevada estabilidade térmica e, dessa forma, são materiais com capacidade de manter a estrutura de canais preservada durante a etapa de pirólise, realizada para a fabricação das CMMM.

A incorporação de zeólitas em membranas poliméricas e de carbono é relatada em diversos estudos (LI *et al.*, 2018; AROON *et al.*, 2010). As propriedades da CMMM são influenciadas pela concentração e propriedades da zeólita adicionada à membrana, como tamanho, estrutura e tamanho de poros, capacidade de dispersão e resistência térmica.

2.4.2 Membranas de carbono de matriz mista com zeólitas

O preparo de CMMM contendo zeólitas KY, ZSM-5, NaA, silicalita-1, T, L, SAPO-34, Y e β é relatada por diversos autores (TIN *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2006; ZENG *et al.*, 2008; KONG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2009; YIN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2014). A quantidade de zeólita utilizada no preparo da membrana (ZENG *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2011), tamanho de partícula e de aglomerados (LIU *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2014), adesão entre o polímero precursor e as partículas de zeólita (LIU *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2011, LI *et al.*, 2014, ZHANG *et al.*, 2015), número de recobrimentos do suporte pela solução de polímero e zeólita (ZENG *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2011) e a temperatura de pirólise (LI *et al.*, 2014) influenciam o desempenho das CMMM e são avaliados nesses estudos.

Conforme relatado em alguns estudos, a incorporação de partículas de zeólita na matriz de carbono leva ao aumento do tamanho (LIU *et al.*, 2006) e do volume de poros, da área superficial da membrana (YIN *et al.*, 2010) e, conseqüentemente, resulta na formação de CMMMs com elevadas permeabilidades. Paralelamente, o transporte dos gases pode ocorrer através dos poros das zeólitas e/ou por espaçamentos presentes entre as partículas inorgânicas e a matriz de carbono, contribuindo para o aumento da permeabilidade das CMMM (KONG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2014). É relatado que quando as partículas de zeólita

possuem poros com dimensões maiores do que o diâmetro cinético dos gases, a seletividade da membrana aumenta devido à modificação dessas aberturas por estruturas de carbono formadas durante o processo de pirólise (TIN *et al.*, 2005, LIU *et al.*, 2006). Por outro lado, espaçamentos entre as partículas e a matriz de carbono resulta em CMMM menos seletivas (LI, *et al.* 2014).

De acordo com alguns autores, as CMMM apresentaram maiores seletividades a alguns pares de gases do que membranas de carbono sem zeólitas. O aumento na seletividade pode ocorrer devido à adsorção preferencial de determinadas espécies gasosas na superfície das zeólitas (TIN *et al.*, 2005; ZHOU *et al.*, 2006), formação de uma matriz de carbono mais ordenada (LIU *et al.*, 2006) e a formação de maior quantidade de poros ativos em comparação com membranas de carbono sem zeólitas (ZHOU *et al.*, 2006). Além disso, a ocorrência de rigidificação das cadeias poliméricas localizadas próximas às partículas de zeólita pode favorecer a seletividade da membrana de carbono para determinados pares de gases (LI *et al.*, 2011). Porém, o fenômeno de rigidificação resulta em redução da permeabilidade das CMMM (TIN *et al.*, 2005, LI *et al.*, 2011, ZANG *et al.*, 2015).

A concentração de zeólita adicionada à CMMM deve ser otimizada, pois se for muito elevada pode causar o aumento na permeância e decréscimo na seletividade aos gases (ZENG *et al.*, 2008). Além disso, pode levar à formação de defeitos nas CMMM devido à aglomeração das partículas. A dispersão das zeólitas na matriz de carbono também é influenciada pela forma e dimensões das partículas. A incorporação de cristais de grandes dimensões nas membranas, ou a formação de aglomerados, causa queda na seletividade das CMMM, pois os canais das zeólitas localizados no centro dos aglomerados não podem ser modificados pela matriz de carbono, reduzindo a capacidade de separação dessas aberturas por meio do mecanismo de peneiramento molecular (LI *et al.*, 2014).

Os principais estudos relacionados à CMMM com zeólitas, encontrados na literatura até o momento, são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Dados referentes aos estudos encontrados na literatura de CMMM com zeólitas

(continua)

Configuração da membrana	Precursor polimérico	Tipo de zeólita	Condição de pirólise	Dados de permeação	Referência
Filme não suportado	Matrimid®	KY	T = 800 °C vácuo r = -- t = --	PCO ₂ = 266 Barrer PCH ₄ = 2,5 Barrer αCO ₂ /CH ₄ = 124	Tin <i>et al.</i> , 2005
Filme não suportado	Ácido poliâmico	ZSM-5	T = 600 °C Ar r = 2 °C/min t = 2 h	PO ₂ = 431 Barrer PN ₂ = 30 Barrer αO ₂ /N ₂ = 14,4	Liu <i>et al.</i> , 2006
Filme não suportado	Ácido poliâmico	ZSM-5	T = 600, 700, 800 °C r = 2 °C/min t = 2 h	PH ₂ = 5399 Barrer PCO ₂ = 3020 Barrer PO ₂ = 671 Barrer PN ₂ = 59 Barrer αH ₂ /N ₂ = 92 αCO ₂ /N ₂ = 51 αO ₂ /N ₂ = 11,4	Liu <i>et al.</i> , 2006
Suporte tubular α-Al ₂ O ₃ dip coating	Resina fenólica	NaA	T = 600 °C N ₂ r = 0,5 °C/min t = 2 h	PCO ₂ = 2024 Barrer PN ₂ = 334 Barrer αCO ₂ /N ₂ = 6	Zhou <i>et al.</i> , 2007
Suporte tubular α-Al ₂ O ₃ slip casting com vácuo	Resina fenólica	silicalita -1	T = 600 °C N ₂ r = 2 °C/min t = 2 h	PO ₂ = 141 Barrer PN ₂ = 28 Barrer αO ₂ /N ₂ = 5,1	Kong <i>et al.</i> , 2007
Suporte tubular α-Al ₂ O ₃ recoberto com γ-Al ₂ O ₃ dip coating	Resina fenólica	NaA	T = 600 °C N ₂ r = 1 °C/min t = 2 h	PH ₂ = 4,8 Barrer PCO ₂ = 17,5 Barrer PO ₂ = 1,6 Barrer PN ₂ = 1,1 Barrer αH ₂ /N ₂ = 44 αCO ₂ /N ₂ = 159 αO ₂ /N ₂ = 15	Zheng <i>et al.</i> , 2008
Filme não suportado	Ácido poliâmico	T	T = 700 °C Ar r = 2 °C/min t = 2 h	PO ₂ ≈ 500 Barrer PCO ₂ ≈ 1750 Barrer PCH ₄ ≈ 15 Barrer αO ₂ /N ₂ ≈ 13 αCO ₂ /CH ₄ ≈ 130	Liu <i>et al.</i> , 2009
Suporte tubular α-Al ₂ O ₃ recoberto com γ-Al ₂ O ₃ recobrimento a vácuo	Álcool polifurfurílico	L	T = 600 °C N ₂ r = 1 °C/min t = 2 h	PH ₂ = 1047 Barrer PCO ₂ = 598 Barrer PN ₂ = 29 Barrer PCH ₄ = 17 Barrer αH ₂ /CH ₄ = 63 αCO ₂ /CH ₄ = 36 αCO ₂ /N ₂ = 20	Yin <i>et al.</i> , 2010

Tabela 2.2 – Dados referentes aos estudos encontrados na literatura de CMMM com zeólitas

(continuação)

Configuração da membrana	Precursor polimérico	Tipo de zeólita	Condição de pirólise	Dados de permeação	Referência
Suporte tubular α -Al ₂ O ₃ <i>dip coating</i>	Resina fenólica	SAPO-34	T = 600 °C N ₂ r = 1 °C/min t = 2 h	PH ₂ = 597 Barrer PCO ₂ = 519 Barrer PN ₂ = 18 Barrer PCH ₄ = 6 Barrer α CO ₂ /CH ₄ = 87 α H ₂ /N ₂ = 33	Li <i>et al.</i> , 2011
Filme não suportado	Ácido poliâmico	ZSM-5, β , Y	T = 600, 700, 800 °C Ar r = 2 °C/min t = 2 h	PH ₂ = 1721 Barrer PCO ₂ = 810 Barrer PO ₂ = 274 Barrer PN ₂ = 21,3 Barrer α H ₂ /N ₂ = 81 α CO ₂ /N ₂ = 38 α O ₂ /N ₂ = 13	Li <i>et al.</i> , 2014
Filme não suportado	ODPA–ODA PEI	ZSM-5	T = 650 °C r = 1 °C/min t = 60 min	PH ₂ = 264,2 Barrer PCO ₂ = 30,7 Barrer PO ₂ = 13 Barrer PN ₂ = 3,1 Barrer α H ₂ /N ₂ = 86 α CO ₂ /N ₂ = 10 α O ₂ /N ₂ = 4	Zhang <i>et al.</i> , 2015

2.5 CMSM preparadas a partir de blendas poliméricas

A mistura de polímeros consiste em um modo econômico e efetivo de desenvolver materiais poliméricos com propriedades específicas, as quais não são obtidas a partir de polímeros individuais e podem ser ajustadas por meio da variação de composição da mistura (KOBAYASHI; MÜLLEN, 2015; THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015). As blendas poliméricas são definidas como misturas de polímeros e/ou copolímeros em que a quantidade do componente minoritário deve ser maior do que 2 % em massa (SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013). A partir das blendas é possível desenvolver novos materiais em um curto intervalo de tempo, com propriedades satisfatórias e preços competitivos, visto que não há custos relacionados à síntese de novas macromoléculas de polímeros (ISAYEV; PALSULE, 2011). Dessa forma, as blendas poliméricas vêm sendo empregadas nas áreas automotivas, aeroespacial, médica e também em membranas destinadas à separação de gases (CARREON, 2017).

Dependendo do grau de miscibilidade, as blendas podem ser classificadas como completamente miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis (KUO, 2008). No primeiro caso, a blenda apresenta morfologia homogênea e propriedades que são derivadas da combinação das características dos componentes da mistura. Em contrapartida, a imiscibilidade resulta em morfologias heterogêneas, devido à separação de fases entre os componentes, e, nesse caso, a blenda retém as propriedades originais de cada polímero (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015). Assim, desempenho global de blendas imiscíveis depende das propriedades dos componentes individuais e, também, da morfologia e das propriedades interfaciais entre as fases (ISAYEV; PALSULE, 2011).

Muitas vezes as blendas poliméricas imiscíveis apresentam propriedades mecânicas limitadas e morfologia instável (AL-MALAIKA, 1997) e, por essa razão, blendas miscíveis são preferencialmente utilizadas na fabricação de membranas (RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013). No entanto, a obtenção de blendas poliméricas miscíveis não é facilmente alcançada e os casos de miscibilidade são considerados exceção à regra geral de imiscibilidade entre um par de polímeros (UTRACKI; WILKIE, 2014). Devido a isso, filmes de blendas poliméricas que não apresentam miscibilidade vêm sendo empregados no desenvolvimento de dispositivos semicondutores, recobrimentos antirreflexo, membranas biocompatíveis (ZHANG; TAKEOKA, 2012) e membranas para separação de gases (HOLT *et al.*, 2017; SAZALI *et al.*, 2019).

É importante mencionar que o conceito de miscibilidade pode ser definido de diferentes maneiras. De acordo com alguns autores, o termo miscibilidade termodinâmica é empregado para descrever blendas poliméricas que são completamente miscíveis e homogêneas a nível molecular. Em contrapartida, a compatibilidade prática se refere a blendas que possuem propriedades úteis para práticas comerciais, mesmo sem apresentar miscibilidade termodinâmica. Nesse caso, as blendas geralmente formam morfologias com múltiplas fases, que produzem sinergicamente um balanço de propriedades favoráveis que não são encontradas em um único polímero (VASILE, 2000). Além disso, a miscibilidade no contexto de blendas poliméricas pode ser definida como o grau de mistura que resulta em propriedades, como temperatura de transição vítrea e permeabilidade, esperadas por um material de única fase, mas não implica em uma mistura ideal a nível segmental. Assim, as blendas miscíveis podem apresentar flutuações de concentração na ordem de nanômetros (ROBESON, 2007).

Em membranas obtidas a partir de misturas de polímeros, o transporte de gases é influenciado pela morfologia da blenda, empacotamento das cadeias, interação entre os

segmentos e pela dinâmica local das cadeias poliméricas. Alguns autores relataram que a permeabilidade e os coeficientes de difusão dos gases N_2 e O_2 foram mais baixos em uma membrana obtida a partir de uma blenda miscível em comparação com as membranas em que a separação de fases foi observada. Nesse caso, a membrana com morfologia dispersa apresentou maior permeabilidade aos gases do que a membrana com morfologia co-contínua, o que foi relacionado ao maior movimento das cadeias do polímero minoritário na morfologia dispersa (KIM *et al.*, 1999).

Além da aplicação direta como membranas, as blendas poliméricas também podem ser empregadas como materiais precursores de CMSM. Inicialmente, estudos com blendas de precursores poliméricos com diferentes propriedades térmicas foram realizados. Nessas situações, o polímero termoestável forma a matriz final de carbono, enquanto o polímero termolábil é completamente decomposto durante o processo de pirólise gerando poros adicionais de diversas dimensões nas membranas (KIM *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2007; RAO *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008; ITTA *et al.*, 2011; SALLEH, ISAMAIL, 2021). A partir do ajuste da composição das blendas, massa molar dos precursores termolábeis e condições de pirólise, alguns autores relatam a obtenção de membranas de carbono com desempenho superior àquelas preparadas somente a partir do precursor termoestável. No entanto, membranas de carbono com poros largos não são ideais para a separação de pares de gases com pequenas dimensões e, por essa razão, estudos de blendas formadas a partir de dois precursores termoestáveis para o preparo de membranas de carbono também são relatados. Apesar do desempenho satisfatório dessas membranas, apenas dois estudos a respeito de desenvolvimento de membranas de carbono a partir de blendas constituídas por pares de polímeros termoestáveis foram encontrados na literatura (HOSSEINI; CHUNG, 2009; FU *et al.*, 2017).

Os fenômenos de separação de fases que ocorrem em blendas poliméricas e o método de preparo de filmes de blendas poliméricas por *spin coating* estão apresentados na próxima seção. Na sequência, os estudos encontrados na literatura envolvendo o preparo de CMSM a partir de blendas poliméricas são analisados.

2.5.1 Separação de fases em blendas poliméricas

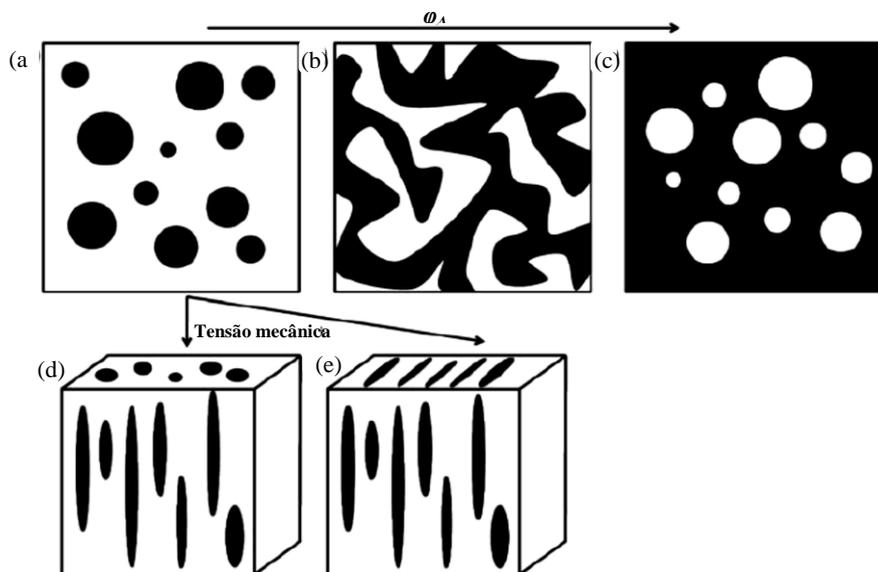
A separação de fases em blendas poliméricas pode ocorrer pelo mecanismo de nucleação e crescimento, ou pelo mecanismo de decomposição espinodal. Na Figura 2.17

estão apresentadas as variações de morfologias de acordo com mudanças na composição da blenda. Quando a separação de fases ocorre por meio de nucleação e crescimento, a morfologia é classificada como dispersa, na qual o componente minoritário forma partículas dispersas, ou domínios, de forma esférica para minimizar a energia livre do sistema, conforme apresentado nas Figuras 2.17(a) e (c). Outras formas como elipsóides, fibrilas ou plaquetas também podem ser observadas, como resultado de deformações causadas por tensões durante o processo de mistura, como pode ser visualizado nas Figuras 2.17(d) e (e). Essas partículas encontram-se distribuídas em uma matriz formada pelo componente presente em maior quantidade na mistura (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015).

Com o aumento da quantidade do componente minoritário na blenda, denominado componente A, os domínios dispersos crescem e a estrutura co-contínua aparece, conforme apresentado na Figura 2.17(b), onde ambas as fases são contínuas. Essa morfologia é observada quando a separação de fases ocorre por decomposição espinodal. Quando a concentração de A é aumentada, a estrutura da fase B se desintegra e ocorre uma inversão de morfologia, ou seja, a fase A passa a formar a matriz contínua e a fase B forma a fase dispersa, conforme representado na Figura 2.17(c) (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015).

Para uma mistura com composição em torno de 50:50, com duas soluções poliméricas de viscosidades semelhantes, a estrutura co-contínua é formada. No entanto, para precursores poliméricos de diferentes viscosidades, o componente menos viscoso formará a fase contínua, sendo a co-continuidade observada em uma faixa estreita de composições compostas por pequenas quantidades deste componente. Além disso, em blendas com elevada tensão interfacial, a fase minoritária forma domínios esféricos e a co-continuidade é observada em uma estreita faixa de composições (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015).

Figura 2.17 – Tipos de morfologias observadas em blends poliméricas (a) e (c) dispersa, (b) co-contínuo, (d) domínios elípticos e (e) domínios na forma de plaquetas



Fonte: Adaptado de Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015.

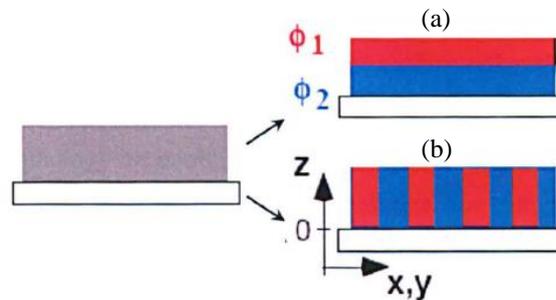
A separação de fases de um par de polímeros em um solvente é, geralmente, indicativa de imiscibilidade, embora quando existe uma diferença grande nos parâmetros de interação de cada polímero com o solvente, a separação de fases pode ocorrer mesmo quando os dois polímeros possuem características físico-químicas adequadas para formar uma mistura miscível. Muitas vezes a separação de fases não é facilmente identificada, ou seja, é comum encontrar exemplos de soluções envolvendo pares de polímeros que, quando em solução, aparentam formar uma blenda miscível, mas, na ausência de solvente, formam uma blenda com separação de fases. Nesse caso, a separação de fases pode ser verificada por meio da análise de filmes finos obtidos a partir da solução polimérica (BHOWMICK; STEPHENS, 2001).

Nos filmes finos, obtidos por técnicas de *casting* ou *spin coating*, a separação de fases na blenda polimérica é influenciada por diversos parâmetros como interações entre polímero e substrato, espessura do filme, massa molar dos polímeros, razão dos componentes, tensão superficial dos polímeros e parâmetros relacionados ao solvente, como solubilidade dos polímeros e velocidade de evaporação.

Em geral, o componente com menor energia interfacial migra para a superfície livre, enquanto o componente com maior afinidade pelo substrato se agrega na interface do mesmo, resultando na separação de fases vertical. No caso de um substrato neutro, a separação de fases é do tipo horizontal, onde os limites de fase são perpendiculares à superfície. Na Figura

2.18 está apresentado um esquema dos tipos de separação de fases que podem ocorrer em uma blenda polimérica (ϕ_1 e ϕ_2 representam as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2, respectivamente) durante o processo de *spin coating*. No primeiro caso (Figura 2.18 (a)), o filme apresenta estruturas com domínios de fase organizados em multicamadas paralelas ao substrato, caracterizando a separação de fases vertical e formação de morfologia autoestratificada, enquanto que, na segunda situação (Figura 2.18 (b)), o filme apresenta domínios perpendiculares ao substrato, o que caracteriza a separação de fases horizontal e a morfologia tipo coluna.

Figura 2.18 – Representação da separação de fases em filmes de blenda polimérica produzidos por *spin coating*. Separação de fases vertical – morfologia de multicamadas (a) e separação de fases horizontal – morfologia tipo coluna (b)



Fonte: Mokarian-Tabari, 2009.

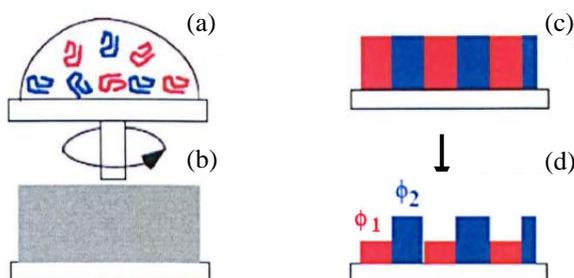
Para filmes finos formados por espalhamento das soluções de blendas imiscíveis pela técnica de *spin coating*, a separação de fases ocorre durante a etapa de rotação, quando a viscosidade da solução espalhada se torna alta devido à evaporação de parte do solvente. A morfologia final depende das propriedades dos polímeros, da evaporação e volatilidade do solvente e das condições adequadas de espalhamento da solução (MOKARIAN-TABARI, 2009). Além disso, as massas molares (LI; HAN; AN, 2003), tensões superficiais dos polímeros e a interação entre polímeros e solvente (WALHEIM *et al.*, 1997) também influenciam na morfologia dos filmes fabricados por *spin coating*.

É possível aumentar a miscibilidade das blendas por meio da redução das massas molares dos componentes, o que resulta na formação de micro domínios de menores dimensões. No caso de blendas compostas por polímeros de baixa massa molar, a separação de fases também será afetada pela diferença entre as energias superficiais dos grupos constituintes das moléculas, pois os grupos ligados à cadeia principal com maior energia tendem a segregar na superfície do filme. Em relação à evaporação do solvente, para misturas de polímeros que apresentam diferentes solubilidades em determinado solvente, a superfície

do filme é enriquecida pelo componente com maior solubilidade, enquanto os domínios da fase menos solúvel são solidificados mais rapidamente, resultando em um processo de separação de fases vertical (GUO, 2016).

Como foi demonstrado na Figura 2.18, tanto a morfologia paralela quanto a morfologia de colunas perpendiculares ao substrato podem ser formadas. Nesse último caso, conforme representado na Figura 2.19, os domínios formados pelos polímeros componentes da blenda resultam em ondulações superficiais, o que está relacionado à diferença da taxa de evaporação do solvente em cada fase. Na maioria dos casos os polímeros da mistura apresentam diferentes afinidades com o solvente, sendo que na fase contendo o polímero com menor afinidade a taxa de evaporação do solvente é maior, resultando em rápida solidificação do polímero. Em contrapartida, na fase rica do polímero com maior afinidade com o solvente a liberação do solvente é lenta e, após o processo de evaporação, essa fase sofre colapso e forma a região de menor elevação na superfície (MOKARIAN-TABARI, 2009).

Figura 2.19 – Representação da separação de fases no processo de *spin coating* (a-b) e formação de superfície com ondulações (c-d). As colunas mais altas representam a fase rica no polímero com menor afinidade com o solvente



Fonte: Adaptado de Mokarian-Tabari, 2009.

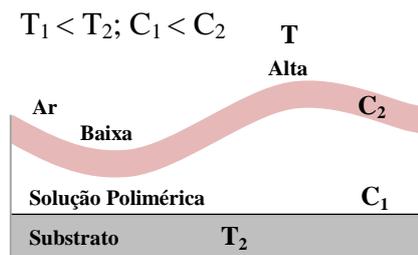
O caso de morfologia multicamada, derivada da separação de fases vertical, ocorre quando, durante o espalhamento por *spin coating*, o polímero com maior atração pelo substrato entra em contato primeiro com essa superfície e camadas subsequentes são formadas posteriormente. No entanto, a interface entre as camadas se torna instável e, dependendo do grau de instabilidade, a separação de fases horizontal, com morfologia em colunas, será formada. A ocorrência de transição de morfologia multicamadas para morfologia em coluna, durante o processo de *spin coating*, é relatada por diversos autores (HERIOT; JONES, 2005; MOKORIAN-TABARI *et al.*, 2010; COVENEY; CLARKE, 2014). Essa variação nas morfologias pode ser controlada por meio de ajustes na concentração da solução e pelo

controle da taxa de evaporação do solvente (DUNBAR *et al.*, 2010; MOKORIAN-TABARI *et al.*, 2010).

Uma das causas da instabilidade da morfologia em camadas está associada ao efeito denominado instabilidade de Marangoni, o qual é criado quando gradientes de tensão superficial são criados na solução e provocam o escoamento do fluido (GUYON *et al.*, 2012). A tensão superficial é função da concentração e temperatura, sendo alta para misturas e nas situações de baixas temperaturas. Durante o processo de *spin coating*, o solvente evapora mais rapidamente na superfície e, assim, o topo da solução apresenta maior concentração de polímero. Além disso, a parte superior da solução encontra-se mais fria devido à exposição ao ar e ao resfriamento evaporativo. Portanto, a evaporação do solvente durante o processo resulta tanto em gradientes de concentração quanto em gradientes de temperatura, conforme ilustrado na Figura 2.20.

Para minimizar a energia livre do sistema, as regiões de alta tensão promovem o deslocamento dos fluidos para regiões de menor tensão, o que gera um efeito de circulação, resultando em convecção contínua, e torna a interface entre ar e fluido instável, o que caracteriza o efeito de Marangoni durante o processo de *spin coating*. Quando a taxa de evaporação é baixa, não existem gradientes de composição ao longo do filme e a instabilidade de Marangoni pode ser desconsiderada (MOKARIAN-TABARI, 2009).

Figura 2.20 – Representação da instabilidade de Marangoni, com gradientes de temperatura (T), concentração (C) e tensão superficial (σ)



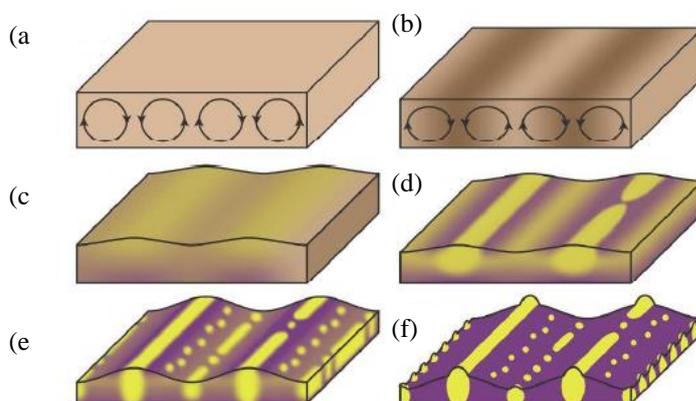
Fonte: Adaptado de Mokorian-Tabari, 2009.

Para situações de separação de fases no qual a morfologia dispersa é formada, a maior parte dos domínios esféricos adquire uma morfologia alongada durante o espalhamento por *spin coating*. Nesse caso, variações de espessura do filme podem ser observadas devido à formação de estrias, onde os domínios alongados formam picos e os domínios circulares remanescentes ficam localizados nos vales. Essa morfologia, com domínios alongados, é atribuída tanto à deformação das formas dos domínios esféricos, devido a fenômenos de

coalescência e à força de cisalhamento provocada no processo de *spin coating*, quanto ao efeito da convecção de Marangoni (ZHANG; OKAMURA, 2018).

Na Figura 2.21 está apresentada a sequência de etapas que resultam na formação de domínios alongados devido ao efeito da convecção de Marangoni. À medida que ocorre a evaporação do solvente, o efeito de convecção de Marangoni inicia (Figura 2.21 (a)). Como na região superior do filme a evaporação do solvente é maior, os polímeros se acumulam na região mais próxima ao substrato (Figura 2.21 (b)) e, na sequência, uma estrutura verticalmente estratificada é formada (Figura 2.21 (c)). Em seguida, uma morfologia com domínios alongados nas regiões mais elevadas, as quais são mais frias devido à evaporação do solvente, é formada (Figura 2.21 (d)), sendo que nos vales ocorre a quebra das estratificações, resultando em domínios de fase dispersos (Figura 2.21 (e)). Após a completa evaporação do solvente a morfologia com domínios alongados e dispersos é formada (Figura 2.21 (f)) (ZHANG; OKAMURA, 2018).

Figura 2.21 – Influência da instabilidade de Marangoni na morfologia de filmes espalhados por *spin coating*: (a) convecção de Marangoni, (b) variação nas concentração de polímero na direção vertical, (c) formação de estrutura estratificada, (d) formação de morfologia com domínios alongados, (e) quebra das estratificações, (f) filme com domínios de fase alongados e dispersos.



Fonte: Zhang; Okamura, 2018.

2.5.2 CMSM derivadas de blendas poliméricas

Os primeiros estudos publicados sobre o desenvolvimento de membranas de carbono a partir de blendas poliméricas relatam a mistura de precursores termoestáveis, que dão origem à matriz de carbono da membrana, e termolábeis, os quais se decompõem no processo de pirólise e, dessa forma, atuam como agentes formadores de poros. Os precursores

termoestáveis utilizados nessas blendas precursoras de membranas de carbono consistem em poliimida (PI), poliéterimida (PEI), resina fenol-formaldeído (PFNR), óxido de polifenileno (PPO), polibenzimidazol (PBI) e poli(ftalazinona éter cetona) sulfonado (PPESK). Em relação aos precursores termolábeis, polietilenoglicol (PEG) e polivilpirrolidona (PVP), que consistem em polímeros de baixa estabilidade térmica, são amplamente empregados para o desenvolvimento das blendas (HATORI *et al.*, 2000; KIM, PARK, LEE, 2004; KIM, PARK, LEE, 2005; ZHANG *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2007; RAO *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008; ITTA *et al.*, 2011; SALLEH *et al.*, 2011; ZAINAL, TAN, AHMAD, 2017). Em um estudo recente, celulose microcristalina (MCC) e celulose nanocristalina (NCC) foram utilizadas como aditivos termolábeis (SAZALI *et al.*, 2018).

Diversos estudos relatam a formação de blendas com diferentes concentrações de PEG e PVP, a fim de avaliar a influência das quantidades desses precursores na estrutura da membrana de carbono final. Geralmente, as soluções são preparadas em uma faixa estreita de composições, a fim de atender aos critérios de miscibilidade das blendas. No entanto, nesses trabalhos há pouco detalhamento a respeito da avaliação da miscibilidade das blendas poliméricas precursoras das membranas de carbono. Os efeitos das massas molares dos precursores termolábeis e das condições de pirólise empregadas no desenvolvimento das membranas também são analisados.

De acordo com alguns autores, houve aumento nas áreas BET e no volume total de poros das membranas de carbono com o aumento da massa molar de PEG utilizado no preparo das blendas poliméricas precursoras (ZHANG *et al.*, 2007; ZAINAL; TAN; AHMAD, 2017). Em relação à proporção dos polímeros, o aumento da razão de PEG/PFNR utilizada no preparo das soluções precursoras, resultou em membranas de carbono mais permeáveis e com poros de dimensões moleculares (ZHANG *et al.*, 2007). Por outro lado, o transporte dos gases através de membranas de carbono produzidas a partir de soluções de PEG/PEI, com razão entre os polímeros maior do que 0,2, ocorreu predominantemente por difusão de Knudsen (ZAINAL; TAN; AHMAD, 2017). De acordo com alguns autores (HATORI *et al.*, 2000), a estrutura porosa de filmes de carbono pode ser controlada pela composição da blenda polimérica precursora, enquanto a variação da massa molar do precursor termolábil não tem influência significativa sobre essa propriedade física das membranas.

Em relação às membranas preparadas com PVP, alguns autores verificaram que houve aumento no espaçamento-d das camadas de carbono produzidas a partir de blendas PI/PVP

quando a quantidade de PVP foi aumentada de 5 para 10 % (m/m). Apesar disso, essas membranas apresentaram propriedade de peneira molecular e, em comparação com a membrana de carbono derivada de PI puro, as membranas contendo PVP apresentaram maiores permeabilidades aos gases testados (KIM, PARK, LEE, 2004). Porém, o aumento na massa molar de PVP causou redução nas seletividades aos pares de gases testados (KIM, PARK, LEE, 2005). Resultados semelhantes foram observados para as membranas de carbono preparadas a partir da blenda de PPEK/PVP (ZHANG *et al.*, 2008).

Em contrapartida, uma membrana de carbono suportada obtida a partir da blenda de PEI e PVP apresentou maiores permeabilidades e maiores seletividade aos gases testados em comparação à membrana de carbono de PEI puro (RAO *et al.*, 2008). Em outro estudo, a blenda PEI/PVP foi utilizada no preparo de membranas de carbono de fibra oca. De acordo com os autores, membranas com propriedades de peneira molecular foram formadas e as permeâncias aos gases aumentaram com o aumento da quantidade de PVP de 6 para 8 % em massa. Por outro lado, quando a quantidade de PVP foi aumentada para 10 % houve decréscimo das permeâncias, o que foi relacionado à produção de membranas de carbono com estruturas densas, devido à elevada viscosidade da blenda polimérica precursora das fibras ocas (SALLEH *et al.*, 2011).

Em oposição aos resultados relatados por diversos autores, nos quais a volatilização dos domínios formados por precursores termolábeis (PEG ou PVP) resultou em aumento do volume dos poros das membranas de carbono, Lee *et al.* (2007) afirmaram que as membranas de carbono obtidas a partir de blendas PPO/PVP apresentaram redução da área superficial e do volume de poros, em comparação à membrana de carbono produzida a partir de PPO puro. É importante ressaltar que, nesse estudo, a concentração total das soluções de blenda foi mantida constante. Assim, à medida que a concentração de PVP foi aumentada, a de PPO foi reduzida. Dessa forma, as características das membranas de carbono finais devem ser associadas tanto às variações de concentração de PVP quanto de PPO.

A redução da área superficial e do volume dos poros das membranas também foi verificada quando houve aumento da massa molar de PVP de 29000 g mol⁻¹ para 40000 e 55000 g mol⁻¹. Apesar dessas características, as membranas de carbono apresentaram propriedade de peneira molecular, independentemente da massa molar do precursor termolábil, e as membranas preparadas a partir das blendas com PVP de massas molares iguais a 10000, 29000 e 40000 g mol⁻¹ apresentaram menor permeabilidade aos gases testados, em comparação à membrana de PPO puro. Em contrapartida, as membranas

preparadas com PVP de massas molares 55000 e 90000 g mol⁻¹ apresentaram maiores permeabilidades aos gases N₂, CH₄ e C₂H₆ em comparação à membrana de carbono obtida a partir de PPO puro. Os autores justificaram esse resultado afirmando que a estrutura de microporos das membranas foi melhorada pela adição de PVP de elevada massa molar, favorecendo o caminho difusional para os gases (LEE *et al.* 2007).

Em outro estudo, os autores também produziram membranas de carbono a partir de blendas de PPO e PVP. Em comparação às membranas de PPO puro, melhores resultados de permeação foram obtidos com a membrana preparada a partir de solução polimérica de 15 % em massa, razão de PPO/PVP de 0,25 e pirolisada em 700 °C. Essa membrana apresentou maior permeabilidade aos gases e manteve características de peneira molecular, o que foi relacionado ao melhor desenvolvimento do caminho difusional para os gases na estrutura de carbono (ITTA, TSENG, WEY, 2011). Embora caracterizações da estrutura de poros não tenham sido realizadas, os autores mencionam que houve aumento das dimensões da estrutura de poros das membranas de carbono, devido à decomposição do precursor termolábil PVP na etapa de pirólise, o que se opõe ao relatado por Lee *et al.* (2007).

De acordo com Sazali *et al.* (2018), membranas de carbono produzidas a partir de blendas de PI com NCC, MCC ou PVP apresentaram menores espaçamentos-d do que uma membrana produzida a partir de PI puro, o que contrasta com os resultados relatados em outros estudos (KIN, PARK, LEE, 2004; RAO *et al.*, 2008). Todas as membranas de carbono produzidas apresentaram propriedade de peneira molecular e, apesar dos menores valores de espaçamento-d, as membranas derivadas de blendas com aditivos termolábeis apresentaram maiores permeâncias e seletividades do que membranas de carbono produzidas a partir de PI puro. Os melhores resultados foram obtidos com a membrana de carbono derivada de PI/NCC, o que foi atribuído à degradação da estrutura nanocristalina de NCC resultar em membranas de carbono com propriedades físico-químicas mais adequadas à separação dos gases testados.

O aumento na temperatura de pirólise das membranas produzidas a partir da pirólise de blendas compostas por precursores de diferentes estabilidades térmicas, resulta na redução do tamanho dos poros (KIM, PARK, LEE, 2004; KIM, PARK, LEE, 2005; ZHANG *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2007; ITTA *et al.*, 2011, ZAINAL *et al.*, 2017), redução do volume de microporos (KIM, PARK, LEE, 2005) e do espaçamento-d (KIM, PARK, LEE, 2004; ZAINAL *et al.*, 2017) das membranas de carbono. Assim, na maioria das vezes, membranas de carbono menos permeáveis e mais seletivas são formadas. No entanto, quando os valores de

permeabilidade de todos os gases testados são reduzidos, uma queda nos valores de seletividade é observada (LEE *et al.*, 2007; SALLEH *et al.*, 2011).

Os estudos relacionados ao desenvolvimento de membranas de carbono a partir de dois precursores termoestáveis demonstram que a variação na razão desses componentes resultou em membranas de carbono com diferentes propriedades, o que foi relacionado à presença de interações moleculares entre os polímeros e a alteração do volume livre das blendas precursoras (FU *et al.*, 2017; HOSSEINI; CHUNG, 2009). É relatado que o volume livre de blendas poliméricas é influenciado tanto pela estrutura dos componentes da mistura quanto pela presença de interações moleculares entre os polímeros (ZHANG *et al.*, 2006; PIERSON, 1993; GEISZLER, KOROS, 1996).

O desenvolvimento de membranas de carbono a partir de blendas de PBI e PI, os quais consistem em precursores termoestáveis, é relatado por Hosseini e Chung (2009). Nesse estudo, soluções de blendas poliméricas foram preparadas por meio da mistura do precursor polimérico polibenzimidazol (PBI) com três diferentes tipos de poliimidas, compreendendo Matrimid[®] 5218, Torlon[®] 4000 T e P84. A membrana de carbono produzida a partir de PBI e Matrimid[®] apresentou maior redução de permeabilidade em comparação à membrana de carbono de PBI puro, o que foi relacionado à forte interação intermolecular entre os dois precursores. Além disso, foi observado que a membrana de carbono de PBI e Matrimid[®], desenvolvida a partir da mistura na razão de polímero 50/50, apresentou melhor desempenho em comparação com as membranas de PBI/Torlon[®] e PBI/P84.

A membrana formada a partir da blenda contendo o maior percentual de PBI em relação a Matrimid[®] se mostrou favorável para a separação entre H₂ e CO₂, pois a alta densidade de empacotamento das cadeias de PBI resultou na formação em uma estrutura de poros refinados capazes de separar gases com tamanhos semelhantes de forma mais efetiva em comparação às outras membranas. Por outro lado, a membrana derivada da blenda contendo maior quantidade de Matrimid[®] se mostrou como a mais adequada para separação dos pares N₂/CH₄ e CO₂/CH₄. Os autores mencionaram que essa membrana possui uma estrutura de poros específica que restringe a passagem de moléculas grandes, como CH₄, permitindo somente o transporte de moléculas que possuem certo grau de liberdade translacional/rotacional/vibracional ou que são alinhadas em uma direção favorável em relação à geometria dos poros (HOSSEINI; CHUNG, 2009).

Fu *et al.* (2017) prepararam membranas de carbono a partir da mistura dos precursores poliméricos termoestáveis PEI e PI. Foi verificado que as membranas de blendas poliméricas

com maior proporção PI/PEI apresentaram maiores permeabilidades, o que foi relacionado ao aumento do volume livre nos filmes poliméricos e também maiores seletividades aos pares O_2/N_2 e CO_2/N_2 . A partir desses resultados os autores concluíram que os microporos da estrutura de carbono, derivados de PI, são mais seletivos do que os microporos derivados de PEI.

Na Tabela 2.3 são apresentados dados de estudos encontrados na literatura de CMSM preparadas a partir de blendas polimérica, incluindo os precursores poliméricos utilizados no preparo das blendas, as técnicas utilizadas para avaliar a miscibilidade, as configuração das membranas preparadas, condições de pirólise e o desempenho dessas membranas na separação de gases.

Tabela 2.3 - Dados de estudos encontrados na literatura de CMSM preparadas a partir de blendas poliméricas (continua)

Configuração da membrana	Precursor termostável/termolábil	Avaliação da miscibilidade	Condições de pirólise	Dados de permeação**	Referência
Filmes não suportados	PI/PVP	FTIR, DSC	550 ou 700 °C Ar	PHe \approx 2000 Barrer PCO ₂ \approx 1800 Barrer PO ₂ \approx 580 Barrer PN ₂ \approx 50 Barrer $\alpha_{He/N_2} \approx$ 100 $\alpha_{CO_2/N_2} \approx$ 40 $\alpha_{O_2/N_2} \approx$ 15	Kim <i>et al.</i> , 2004
Filmes não suportados	PI/PVP*	FTIR	550 ou 700 °C Ar	PHe \approx 1500 Barrer PH ₂ \approx 3000 Barrer PCO ₂ \approx 500 Barrer PO ₂ \approx 180 Barrer PN ₂ \approx 15 Barrer $\alpha_{H_2/N_2} \approx$ 250 $\alpha_{He/N_2} \approx$ 110 $\alpha_{CO_2/N_2} \approx$ 40 $\alpha_{O_2/N_2} \approx$ 12	Kim <i>et al.</i> , 2005
Suporte tubular	PFNR/PEG*	--	800°C 0,5 °C/min N ₂	PH ₂ \approx 40 PCO ₂ \approx 1,1 PO ₂ \approx 1 PN ₂ \approx 0,1 PCH ₄ \approx 0,05 ($\times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) $\alpha_{H_2/CH_4} =$ 694 $\alpha_{H_2/N_2} =$ 407 $\alpha_{CO_2/CH_4} =$ 20 $\alpha_{O_2/N_2} =$ 9,7	Zhang <i>et al.</i> , 2007

Tabela 2.3 - Dados de estudos encontrados na literatura de CMSM preparadas a partir de blendas poliméricas (continua)

Configuração da membrana	Precursor termoestável/termolábil	Avaliação da miscibilidade	Condições de pirólise	Dados de permeação**	Referência
Suporte tubular	PPO/PVP*	--	500 a 800 °C 5 °C/min Ar	$P_{He} \approx 1 \times 10^{-7}$ $PCO_2 \approx 1,5 \times 10^{-8}$ $PN_2 \approx 1,7 \times 10^{-10}$ $PCH_4 \approx 1,5 \times 10^{-10}$ $PC_2H_6 \approx 1,7 \times 10^{-10}$ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) $\alpha_{CO_2/CH_4} \approx 45$ $\alpha_{He/CO_2} \approx 10$	Lee <i>et al.</i> , 2007
Suporte plano	PEI/PVP	--	500 °C 5 °C/min vácuo	$PCO_2 \approx 63,8$ Barrer $PO_2 \approx 21,4$ Barrer $PN_2 \approx 4,6$ Barrer $\alpha_{CO_2/O_2} \approx 3$ $\alpha_{CO_2/N_2} \approx 14$ $\alpha_{O_2/N_2} \approx 5$	Rao <i>et al.</i> , 2008
Filmes não suportados	PEESK/PVP	--	650 e 800 °C 1 °C/min Ar	$PH_2 = 602,4$ Barrer $PCO_2 = 356,8$ Barrer $PO_2 = 124,9$ Barrer $PN_2 = 29,7$ Barrer $\alpha_{H_2/N_2} = 20$ $\alpha_{CO_2/N_2} = 12$ $\alpha_{O_2/N_2} = 4$	Zhang <i>et al.</i> , 2008
Filmes não suportados	PBI, PI/-	DSC Observação visual	600, 700 ou 800 °C 0,2 °C/min vácuo	$PH_2 = 660,2$ Barrer $PO_2 = 30,4$ Barrer $PN_2 = 3,8$ Barrer $PCH_4 = 0,47$ Barrer $PCO_2 = 96,5$ Barrer $\alpha_{H_2/N_2} = 175$ $\alpha_{N_2/CH_4} = 8$ $\alpha_{CO_2/CH_4} = 204$ $\alpha_{O_2/N_2} = 8$ $\alpha_{H_2/CO_2} = 7$	Hosseini; Chung, 2009
Suporte plano	PPO/PVP	--	400, 500, 600 e 700 °C, 5 °C/min vácuo	$PH_2 = 1121$ Barrer $PN_2 = 6,8$ Barrer $PCH_4 = 6,9$ Barrer $\alpha_{H_2/N_2} = 163$ $\alpha_{H_2/CH_4} = 160$	Itta <i>et al.</i> , 2011

Tabela 2.3 - Dados de estudos encontrados na literatura de CMSM preparadas a partir de blendas poliméricas (continuação)

Configuração da membrana	Precursor termoestável/termolábil	Avaliação da miscibilidade	Condições de pirólise	Dados de permeação**	Referência
Fibra oca	PEI/PVP	DSC, observação visual	650 °C 0,05 °C/min N ₂	PN ₂ = 0,04 GPU PCO ₂ = 1,7 GPU PCH ₄ = 0,03 GPU $\alpha_{CO_2/CH_4} = 55$ $\alpha_{CO_2/N_2} = 41$	Salleh; Ismail, 2012
Suporte plano	PI, PEI/-	DSC	700 °C 1 °C/min vácuo	PO ₂ ≈ 40 GPU PCO ₂ ≈ 160 GPU $\alpha_{O_2/N_2} \approx 9$ $\alpha_{CO_2/N_2} \approx 40$	Fu <i>et al.</i> , 2017
Suporte plano	PEI/PEG	--	550, 600, 650, 700 °C 1 °C/min ar	PCO ₂ = 211 Barrer PN ₂ = 5,5 Barrer PCH ₄ = 3,3 Barrer $\alpha_{CO_2/CH_4} = 65$ $\alpha_{CO_2/N_2} = 38$	Zainal <i>et al.</i> , 2017
Suporte tubular	PI/PVP, MCC, NCC	--	800 °C, 3 °C/min N ₂	PCH ₄ = 2,1 GPU; PN ₂ = 3,2 GPU; PCO ₂ = 214 GPU; PO ₂ = 30 GPU $\alpha_{CO_2/CH_4} = 68$; $\alpha_{CO_2/N_2} = 66$; $\alpha_{O_2/N_2} = 9,3$	Sazali <i>et al.</i> , 2018

*avaliação de diferentes massas molares

**resultados para a CMSM de melhor desempenho

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho, assim como as metodologias e técnicas empregadas no preparo e caracterização dos suportes cerâmicos e das membranas de carbono. A metodologia empregada nos testes de permeação também é apresentada.

3.1 Preparo e caracterização dos filmes e das membranas poliméricas suportadas

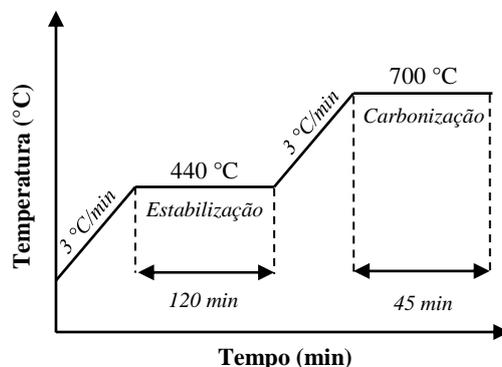
Os filmes poliméricos foram obtidos por meio da técnica de *casting*, utilizando placas de vidro para o espalhamento das soluções. Após, os filmes foram secos em estufa, a 60 °C por 12 horas. A fim de verificar a dispersão da zeólita nos filmes poliméricos e a separação de fases nos filmes de PEI/PES, esses materiais foram caracterizados por meio de microscopia óptica (MO), utilizando o modo transmitância e magnificação de 5× em um microscópio Biotika B100. As técnicas de análise termogravimétrica (TG-DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram empregadas, respectivamente, para verificação de perda de massa dos filmes de PEI/PES e obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) de todos os filmes poliméricos preparados. As T_g s foram determinadas a partir de curvas de DSC, com base na norma ASTM E1356. A fim de verificar a existência de interações intermoleculares entre os polímeros, os filmes, compostos pelas blendas poliméricas, foram caracterizados por FTIR, empregando o modo de análise de refletância total atenuada.

As membranas poliméricas suportadas foram obtidas por meio do recobrimento dos suportes cerâmicos, utilizando, para este fim, a técnica de *spin coating*, a qual foi realizada em um equipamento construído no laboratório. Os suportes cerâmicos fabricados foram fixados no equipamento e submetidos a rotação, na velocidade de 1000 rpm. O volume de 1 mL de solução polimérica precursora foi adicionado sobre o substrato em rotação, a qual foi mantida por 30 segundos. Essa etapa foi repetida por 2, 3 ou 4 vezes, obtendo-se membranas com diferentes números de recobrimentos. Após, os suportes recobertos foram mantidos em estufa a 45 °C por 24 horas para evaporação do solvente e formação das membranas poliméricas de PEI, MMM e PEI/PES.

3.2 Preparo e caracterização das membranas de carbono

As membranas de carbono foram obtidas por meio da pirólise das membranas poliméricas suportadas. O processo foi realizado em um forno tubular com atmosfera de N_2 , com vazão de 2 L/min. A rampa de aquecimento utilizada no processo de pirólise foi baseada no estudo de Hamm (2018) e está apresentada na Figura 3.2. Partindo da temperatura ambiente, o forno é aquecido à taxa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $440\text{ }^\circ\text{C}$, caracterizando a etapa de estabilização, sendo mantido nesta temperatura por 120 minutos. Posteriormente, ocorre o aumento da temperatura, à mesma taxa de aquecimento, até $700\text{ }^\circ\text{C}$, caracterizando a etapa de carbonização, sendo esta condição de temperatura mantida por 45 minutos. Após estas etapas, a temperatura é reduzida até $350\text{ }^\circ\text{C}$ à taxa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e, posteriormente, o resfriamento ocorre sem uma taxa definida. Filmes poliméricos, de composições idênticas às das membranas de carbono, foram dispostos em cadinhos e pirolisados. Os materiais resultantes foram macerados e utilizados para caracterização das estruturas de carbono que compõem as membranas.

Figura 3.2 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de pirólise



As espessuras das camadas seletivas de carbono foram estimadas a partir de imagens de MEV, por meio do *software* livre de análise de imagens *ImageJ*. A técnica de difração de raios-X de feixe rasante (*grazing incidence diffraction*, GIDRX) foi empregada para obter os difratogramas das camadas seletivas de carbono. Nesse método, o ângulo de incidência de raios-X sobre a amostra é pequeno e permanece constante para que somente as informações referentes aos filmes finos, depositados sobre os substratos, cheguem ao detector, o qual é movimentado ao redor da amostra. Essa análise foi realizada em um difratômetro modelo D8 Advance (Bruker, Alemanha), com radiação $\text{Cu K}\alpha$. A partir dos difratogramas, os valores de espaçamento-d foram calculados utilizando a lei de Bragg, apresentada na Equação 3.6, onde

n é a ordem de reflexão, estabelecida em 1, λ é o comprimento de onda (1,5406 Å), d é o espaçamento interplanar (espaçamento- d) e θ é o ângulo de difração. As membranas de carbono de matriz mista (CMMM) também foram caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de verificar a presença da zeólita na matriz de carbono. Essa análise foi realizada paralelamente à obtenção de imagens de MEV, em um microscópio Zeiss EVO MA10.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.6)$$

A análise de DRX dos pós de carbono foi realizada em um difratômetro modelo D2 Phaser (Bruker, Alemanha), com fonte de Cu ($K\alpha$), passo de varredura 0,02°, em uma faixa de 2θ de 5° a 80°. A partir da análise dos difratogramas e da Equação 3.5, os valores de espaçamento- d foram obtidos. Esses materiais também foram caracterizados por espectroscopia Raman, realizadas em um equipamento InVia (Renishaw, Reino Unido) utilizando um laser de 532 nm.

3.3 Testes de permeação

Para avaliar o desempenho das membranas na separação de gases, uma célula de permeação circular foi utilizada, na qual os filmes poliméricos foram diretamente inseridos. Para as membranas de carbono suportadas, com espessuras em torno de 3 mm, foi necessário utilizar um anel metálico acoplado à célula de permeação. O sistema de permeação está representado na Figura 3.3. Os testes foram realizados na faixa de temperatura de 15 a 30 °C. O sistema foi submetido a vácuo, por um período de 20 minutos, entre os testes de permeação realizados com os diferentes gases. Para medir o fluxo de gases nas membranas poliméricas, o método a volume constante foi empregado, sendo o sinal da variação de pressão (dP/dt) monitorado por meio de um transdutor de pressão ligado a um sistema de registro e coleta de dados, composto por um registrador modelo *FieldLogger* (NOVUS, Brasil) e um computador. O cálculo da permeabilidade foi realizado utilizando a Equação 3.7, onde P é a permeabilidade ($\text{cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ou Barrer, 1 Barrer = $1.10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$), V_c é o volume da célula de permeação a jusante da membrana ($5,5 \text{ cm}^3$), A e l são, respectivamente, a área (cm^2) e a espessura da membrana (cm), ΔP é a pressão transmembrana (cmHg), T_{amb} é a temperatura do ambiente (K), T_{CNTP} (273,15 K) é a

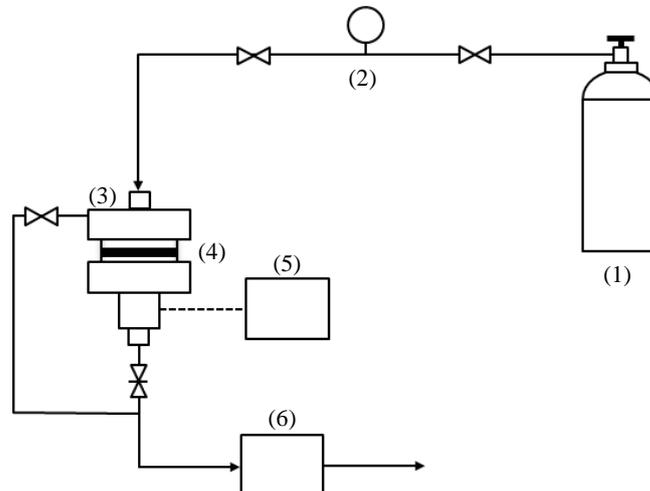
temperatura e P_{CNTP} (76 cmHg) é a pressão nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e dP/dt é a taxa de aumento de pressão no permeado (cmHg s⁻¹). Esse método de medição também foi utilizado com as membranas de carbono que apresentaram baixas permeabilidades aos gases. Quando houve dificuldade de medir a espessura da membrana, como no caso das membranas de carbono, utilizou-se a permeância (P/l) para avaliar o desempenho das membranas, com os valores expressos em GPU (1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³ cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹). Para o caso de suportes porosos de alumina ou membranas de carbono muito permeáveis aos gases, um sistema a pressão constante foi utilizado, onde a vazão de gás permeado (dV/dt) foi medida por meio de um bolhômetro, e, nesse caso, as permeabilidades foram calculadas por meio da Equação 3.8. Para suportes com estrutura muito aberta, um fluxímetro digital, ADM Flow Meter (Agilent, Estados Unidos), foi empregado para medir as altas vazões dos gases através dos materiais. A seletividade ideal da membrana para a separação entre dois gases i e j foi calculada pela relação entre as respectivas permeabilidades, conforme a Equação 3.8.

$$P = \frac{V_c l T_{CNTP}}{\Delta P A T_{amb} P_{CNTP}} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (3.7)$$

$$P = \left(\frac{dV}{dt} \right) \frac{l}{\Delta P A} \quad (3.8)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.9)$$

Figura 3.3 – Representação do sistema de permeação de gases: (1) cilindro de gás, (2) manômetro, (3) célula de permeação, (4) membrana, (5) sistema de aquisição de dados – registrador e computador, (6) bolhômetro ou fluxímetro digital.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho são apresentados e discutidos. Inicialmente, são relatados os resultados de caracterização da alumina e dos suportes desenvolvidos a partir dessa matéria-prima. Na sequência, são apresentados os resultados de caracterização e permeação das CMSM desenvolvidas sobre os suportes. Posteriormente, os resultados relacionados às CMMM são apresentados, incluindo as caracterizações da zeólita, das membranas poliméricas de matriz mista e das CMMM, bem como os resultados de permeação dessas membranas. Após, os resultados relacionados as membranas desenvolvidas a partir de blendas poliméricas, como a caracterização dos polímeros precursores, filmes poliméricos e das membranas de carbono, bem como os resultados de permeação, são descritos e discutidos.

4.1 Caracterização das matérias-primas dos suportes

A alumina apresenta elevado grau de pureza, contendo menos de 1 % de outros óxidos na sua composição, conforme a ficha técnica disponibilizada pelo fornecedor (ALMATIS, alumina CT3000SG), apresentada na Tabela A1, na seção Anexos.

Nas Figuras 4.1 (a) e (b) estão apresentados os dados de distribuição granulométrica da alumina, obtida pela técnica de difração a laser. De acordo com os resultados, as partículas de alumina possuem diâmetro médio de 3,91 μm . Porém, nessa técnica os materiais são adicionados a um meio líquido e, muitas vezes, formam-se aglomerados de partículas, os quais são analisados como partículas de grande tamanho constituintes da amostra (DESROCHES; CASTILLO; MUNZ, 2005). Sendo assim, a análise da distribuição de tamanho de partículas da alumina foi realizada por meio de sedimentação líquida centrífuga, em um equipamento LUMiSizer. De acordo com o resultado, apresentado na Figura 4.2, o pó de alumina possui diâmetro médio de 0,58 μm , o qual é um valor muito próximo ao informado na ficha técnica do material.

Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partícula obtida pela técnica difração a laser (CILAS) para a α - Al_2O_3

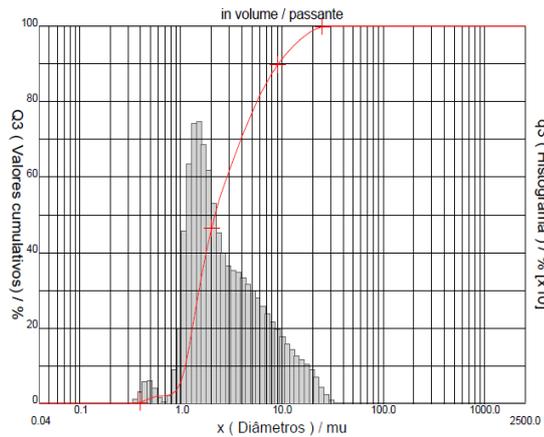
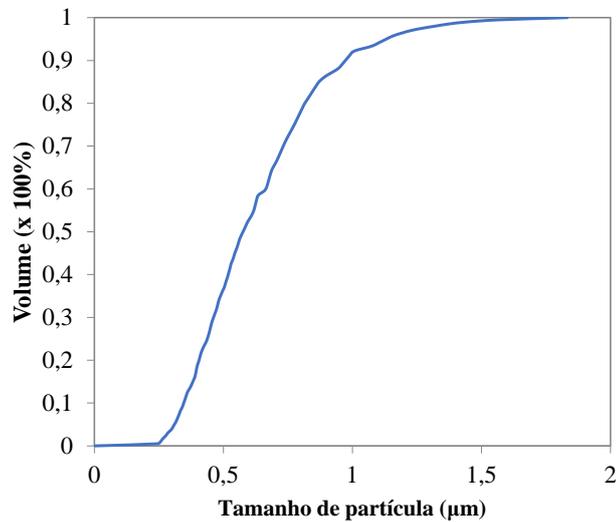
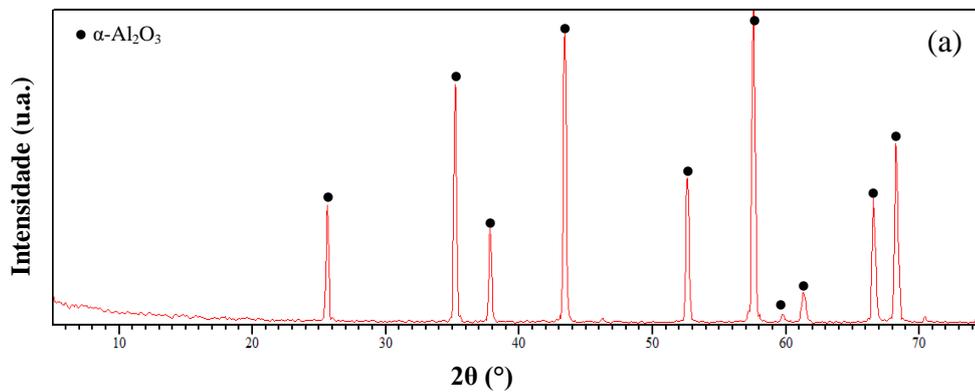


Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partícula da alumina obtida pela técnica de sedimentação (LUMiSizer)



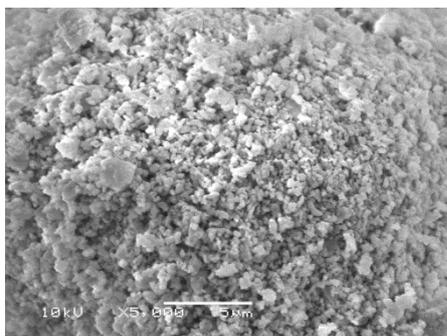
Conforme apresentado na Figura 4.3, o difratograma da alumina possui picos em torno de $25,6^\circ$, $35,2^\circ$, $37,8^\circ$, $43,4^\circ$, $52,6^\circ$, $57,5^\circ$, $59,7^\circ$, $61,3^\circ$, $66,5^\circ$ e $68,2^\circ$, os quais são característicos de α - Al_2O_3 (FERET; ROY; BOULANGER, 2000).

Figura 4.3 – Difratogramas das matérias-primas utilizada na fabricação dos suportes (a) alumina



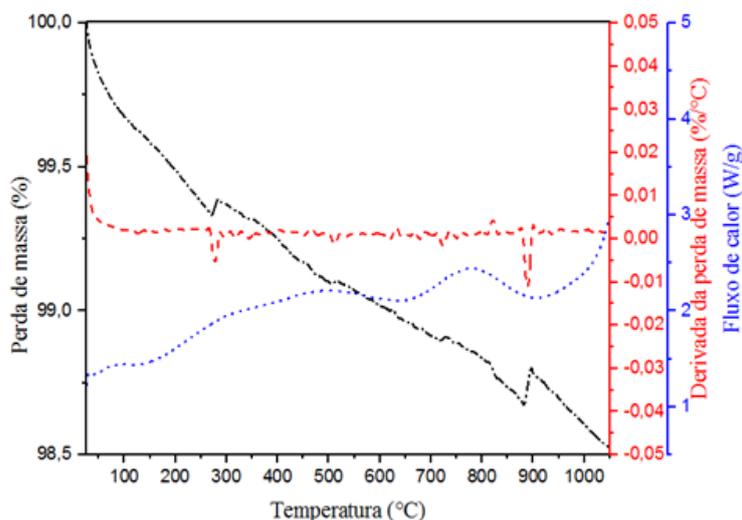
A imagem de MEV obtida para a alumina é apresentada na Figura 4.4. As partículas de alumina possuem morfologia esférica, com algumas irregularidades, e encontram-se aglomeradas.

Figura 4.4 – Imagens de MEV das matérias-primas utilizadas no preparo dos suportes alumina (tensão 10 kV, ampliação 5000 ×, escala 15 μm)



Os resultados de TG-DTG e DSC da alumina são apresentados na Figuras 4.5, respectivamente. Verifica-se que a perda de massa da alumina foi de aproximadamente 2,5 % e está relacionada à eliminação de água de fases hidratadas da alumina, ou seja, o pico na curva de DTG em torno de 300 °C corresponde à decomposição de alumina trihidratada (gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$) em alumina monohidratada (boemita, AlOOH), enquanto um pequeno pico em torno de 530 °C está relacionado à transformação desta última fase em gama-alumina (KATZ; MILEWSKI, 1987). O pico em torno de 900 °C indica a transformação de gama-alumina em teta-alumina, a qual, ao ser aquecida a 1050 °C, será transformada em alfa-alumina (HEIMMAN, 2010). Os picos correspondentes a essas transformações foram pouco pronunciados, indicando que a fase trihidratada, que origina essa série de reações, está presente em pequena quantidade na amostra.

Figura 4.5 – Curvas de TG-DTG e DSC para alumina



4.2 Caracterização dos suportes cerâmicos

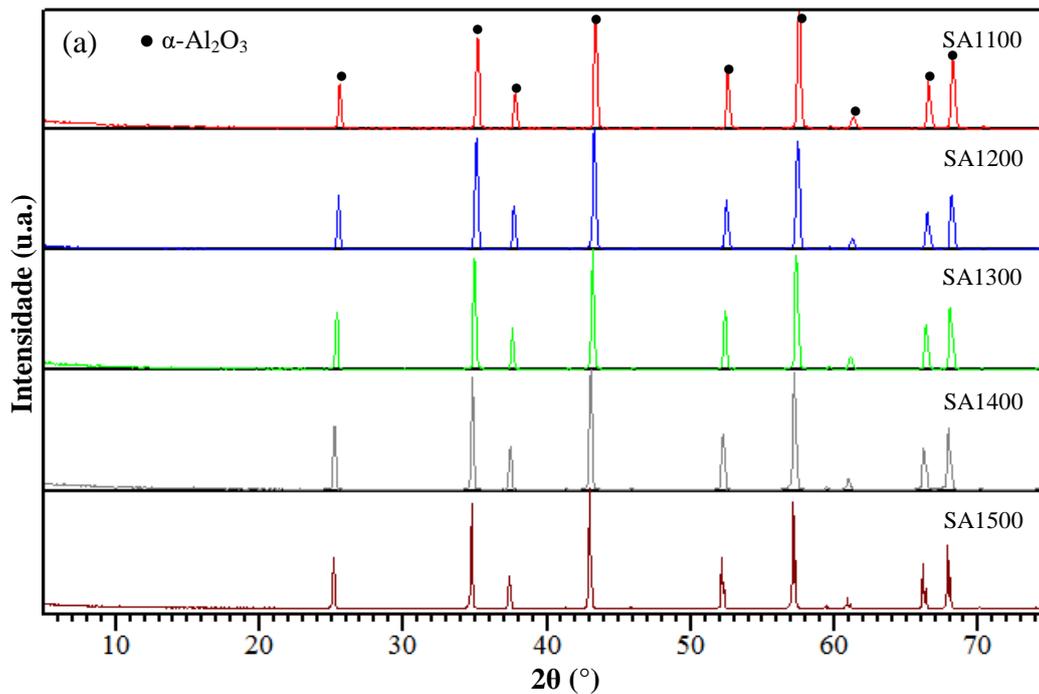
O aspecto visual das matérias-primas alumina, após peineiramento em malha 42 *mesh*, e dos suportes preparados por prensagem e sinterização a 1200 °C é apresentado na Figura 4.6. Na sequência, as caracterizações dos suportes sinterizados em diferentes temperaturas são discutidas.

Figura 4.6 – Fotografias das matérias-primas e de suportes (diâmetro = 3,4 cm) preparados por prensagem e sinterização a 1200 °C alumina



Observa-se nos difratogramas da Figura 4.7 que os suportes de alumina (SA) sinterizados em diferentes temperaturas apresentaram padrões de difração iguais, pois a alumina utilizada no preparo dos suportes está na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual consiste no alótropo da alumina de maior estabilidade termodinâmica (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

Figura 4.7 – Difratogramas dos suportes preparados a partir de alumina sinterizados em diferentes temperaturas



De acordo com as imagens de MEV das superfícies dos suportes de alumina apresentados nas Figura 4.8 (a) a (e), é possível observar que o aumento da temperatura de sinterização resultou na formação de contatos entre as partículas de alumina adjacentes. Assim, aglomerados com partículas interligadas foram formados, resultando no fechamento de alguns poros. Observa-se a densificação crescente da estrutura com o aumento da temperatura de sinterização e, conseqüentemente, SA1500 possui regiões com ausência de poros.

Figura 4.8 – Imagens de MEV dos suportes de alumina sinterizados em diferentes temperaturas (tensão 10 kV, ampliação 10000 ×, escala 1µm)

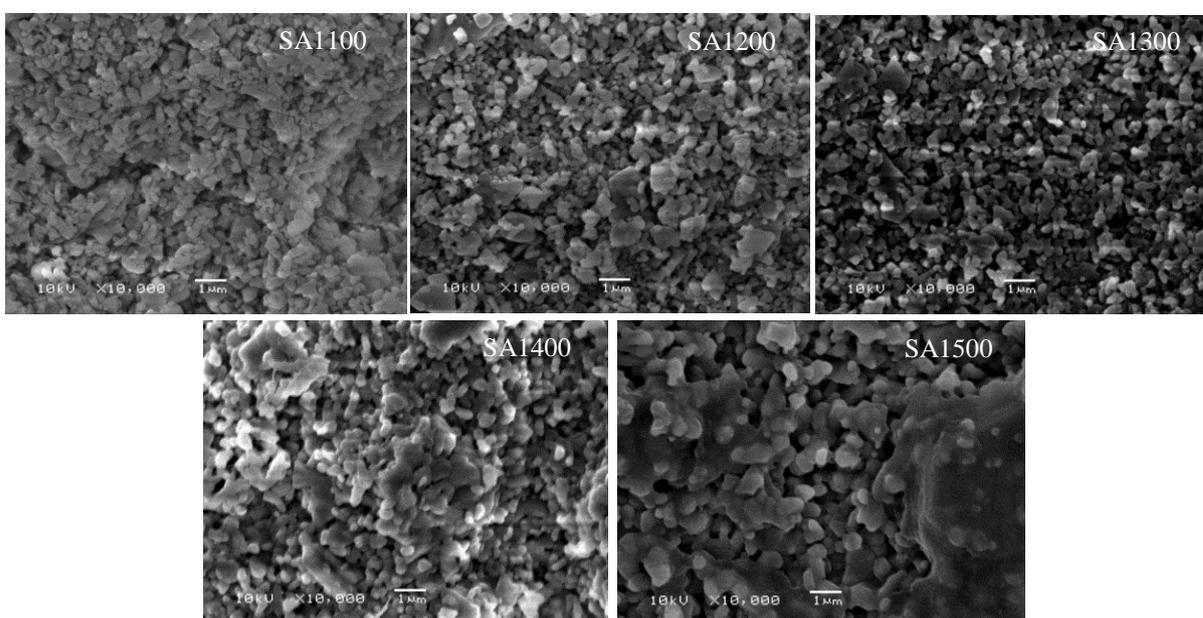


Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos suportes fabricados a partir de alumina sinterizados em diferentes temperaturas: área superficial específica (S_{BET} , m²/g), diâmetro de poro (D_p , Å), volume de poros (V_t (BJH), cm³/g) e diâmetro médio de cristalito (d , nm)

Suporte	S_{BET} (m ² /g)	D_p (Å)	V_t (cm ³ /g)	d (nm)
SA1100	5,3	20,3	0,01	153
SA1200	4,1	20,3	0,009	172
SA1300	2,6	20,2	0,006	342
SA1400	1,3	20,3	0,004	494
SA1500	0,8	20,2	0,002	768

Verifica-se que houve aumento no tamanho dos poros dos suportes de alumina quando a temperatura de sinterização foi maior do que 1300 °C. Esse resultado, provavelmente, está relacionado ao fenômeno de coalescência dos poros durante o processo de sinterização

(FANG, 2010). O aumento no tamanho de poros não está, necessariamente, relacionado ao aumento de poros da superfície do material, ou seja, essa análise também inclui os poros no interior do corpo cerâmico. Assim, o aumento de tamanho de poros não deve impactar diretamente na uniformidade das camadas de membranas depositadas sobre as superfícies dos suportes cerâmicos.

Para avaliar a rugosidade dos suportes, os parâmetros Ra e Rq, denominados como rugosidade média e raiz quadrada média da rugosidade, foram utilizados. Os perfis de rugosidade dos suportes, obtidos por perfilometria óptica, e a definição detalhada dos parâmetros de rugosidade são apresentados no Apêndice A.

Tabela 4.3 – Valores de rugosidade, ângulo de contato e resistência à flexão dos suportes

Suporte	Ra (μm)	Rq (μm)	Ângulo de contato ($^\circ$)	σ (MPa)
SA1100	1,16	1,53	--	18,06
SA1200	1,25	1,64	22,3	61,48
SA1300	1,29	1,72	15,9	147,77
SA1400	1,33	1,74	--	263,9
SA1500	1,56	2,17	50,9	353,07

Também pode ser observado o aumento da rugosidade com o aumento da temperatura de sinterização. Esse resultado está relacionado ao crescimento de grãos, i.e., há um aumento na heterogeneidade superficial dos materiais com o aumento dos tamanhos dos grãos durante o processo de sinterização (TALEBI; HAJI; RAISSI, 2010). Quando o corpo-verde apresenta heterogeneidades na superfície, derivadas tanto da distribuição granulométrica da matéria prima quanto por irregularidades da superfície da matriz utilizada na etapa de prensagem, a deformação nos pontos de contato entre as partículas durante a sinterização tende a ser não uniforme. Assim, os grãos crescem de forma heterogênea e, conseqüentemente, um material com maior rugosidade é produzido (NAMPI *et al.*, 2011).

Foi verificado que para suportes comerciais de alumina utilizados no preparo de CMSM os valores de Ra estão na faixa de 26 a 99 nm (TSENG *et al.*, 2016; WEY *et al.*, 2014) e de Rq na faixa de 38 a 339 nm (WEY *et al.*, 2019). Portanto, os suportes de alumina fabricados nesse trabalho apresentam rugosidades muito superiores em relação aos suportes comerciais utilizados no preparo de CMSM.

Os valores de ângulo de contato dos suportes são apresentados na Tabela 4.3. Para um material hidrofílico, o ângulo de contato é baixo devido ao maior grau de molhamento da superfície, enquanto ângulos de contato maiores do que 90° são obtidos para materiais hidrofóbicos. Em ambos os casos, o maior ou menor grau de molhamento é intensificado com o aumento da rugosidade (WENZEL, 1936). Porém, os suportes cerâmicos analisados são porosos e a intrusão da gota de água na estrutura também influencia nos valores de ângulo de contato. A ausência de dados para SA1100 está relacionada à rápida intrusão da gota no material, enquanto SA1400 possui elevada rugosidade, o que também impossibilitou a medida do ângulo de contato.

A Al_2O_3 tem caráter polar (TSENG *et al.*, 2012) e, dessa forma, as superfícies dos suportes cerâmicos fabricados a partir desse óxido são hidrofílicas (SOLEIMANI; ZAMANI, 2017). Com o aumento da rugosidade, a característica hidrofílica da alumina é intensificada e, conseqüentemente, há redução do ângulo de contato, comparando-se os resultados de SA1200 e SA1300. Apesar disso, acredita-se que esses valores foram baixos devido à intrusão da gota nos poros do suporte. No entanto, SA1500 apresenta a estrutura mais fechada e, ainda assim, o ângulo de contato foi em torno de 50°, o que pode ser relacionado à afinidade da gota de água pela superfície hidrofílica dos suportes de alumina. Sabendo que a solução polimérica precursora de PEI e NMP tem caráter hidrofóbico (TSENG *et al.*, 2012), conclui-se que, durante a etapa de recobrimento, existirá interação repulsiva entre a solução polimérica e a superfície do suporte de alumina.

Os resultados de resistência mecânica, apresentados na Tabela 4.3, mostram que houve aumento na resistência mecânica com o aumento da temperatura de sinterização. Para os suportes de alumina, esse resultado está relacionado a maior densificação das estruturas com o aumento da temperatura de sinterização, ou seja, a redução da quantidade de poros leva ao aumento da resistência mecânica do material (ZHAO *et al.*, 2017).

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados de permeação obtidos para os suportes cerâmicos. Verifica-se que os valores de permeância aos gases diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, o que está de acordo com a menor área BET e volume de poros dos suportes sinterizados em elevadas temperaturas. Além disso, observa-se que seletividades ideais menores do que os valores de seletividade de Knudsen foram obtidas na maioria dos suportes, desse modo, esses substratos não terão influência nos fatores de separação das membranas de carbono suportadas. Conforme é possível verificar, seletividades um pouco acima dos fatores de Knudsen foram obtidas com os suportes sinterizados a 1400 °C, no

entanto, esses valores ainda são considerados baixos. Assim, a separação de gases obtidas por membranas preparadas sobre esses suportes provavelmente estará mais relacionada ao efeito das camadas seletivas.

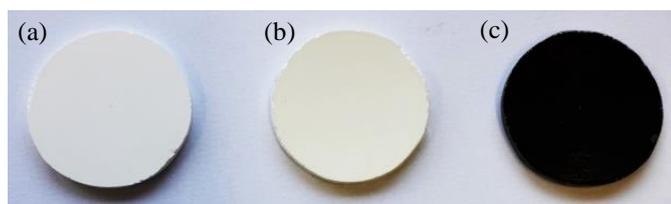
Tabela 4.4 – Resultados de permeação de gases para os suportes

Suporte	Permeância (GPU)					Seletividade ideal			
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	He/CH ₄	He/N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
SA1200	6680	2585	2928	2894	4102	1,6	2,3	1	0,6
SA1300	4072	1514	1644	1747	2474	1,6	2,3	0,9	0,6
SA1400	1339	495	500	568	779	1,7	2,4	0,9	0,6
SC1300	423059	25501	21300	24322	40094	1	1,7	0,9	0,6
SC1400	38789	11414	10025	9310	14748	2,6	4,2	1	0,8
Seletividade de Knudsen						2	2,64	0,94	0,60

4.3 CMSM preparadas sobre suportes de alumina

A Figura 4.10 apresenta o aspecto visual de um suporte de alumina sinterizado a 1400 °C, do suporte após a etapa de recobrimento por *spin coating* e da CMSM formada após a etapa de pirólise. Na sequência, são discutidos os resultados de caracterização e permeação de CMSM preparadas sobre suportes de alumina.

Figura 4.10 – Fotografias de (a) suporte de alumina sinterizado a 1400 °C, (b) membrana polimérica suportada e (c) CMSM suportada (diâmetros iguais a 3,4 cm)



4.3.1 Caracterização das CMSM

Nas Figuras 4.11 e 4.12 estão apresentadas as micrografias das seções superior e transversal das membranas de carbono, obtidas a partir de 2, 3 ou 4 recobrimentos dos suportes de alumina pela solução polimérica precursora de PEI e NMP. As superfícies dos suportes foram, aparentemente, recobertas por camadas de carbono livres de defeitos,

conforme as micrografias da seção superior apresentadas na Figura 4.11. Além disso, verifica-se, por meio das micrografias da Figura 4.12, que camadas de carbono com espessuras uniformes de carbono foram formadas sobre os substratos.

Figura 4.11 – Micrografias da seção superior das membranas de carbono suportadas em suportes de alumina calcinados em diferentes temperaturas (colunas) e número de recobrimentos (linhas) (tensão 15 kV, ampliação 10000 ×, escala 1 μm)

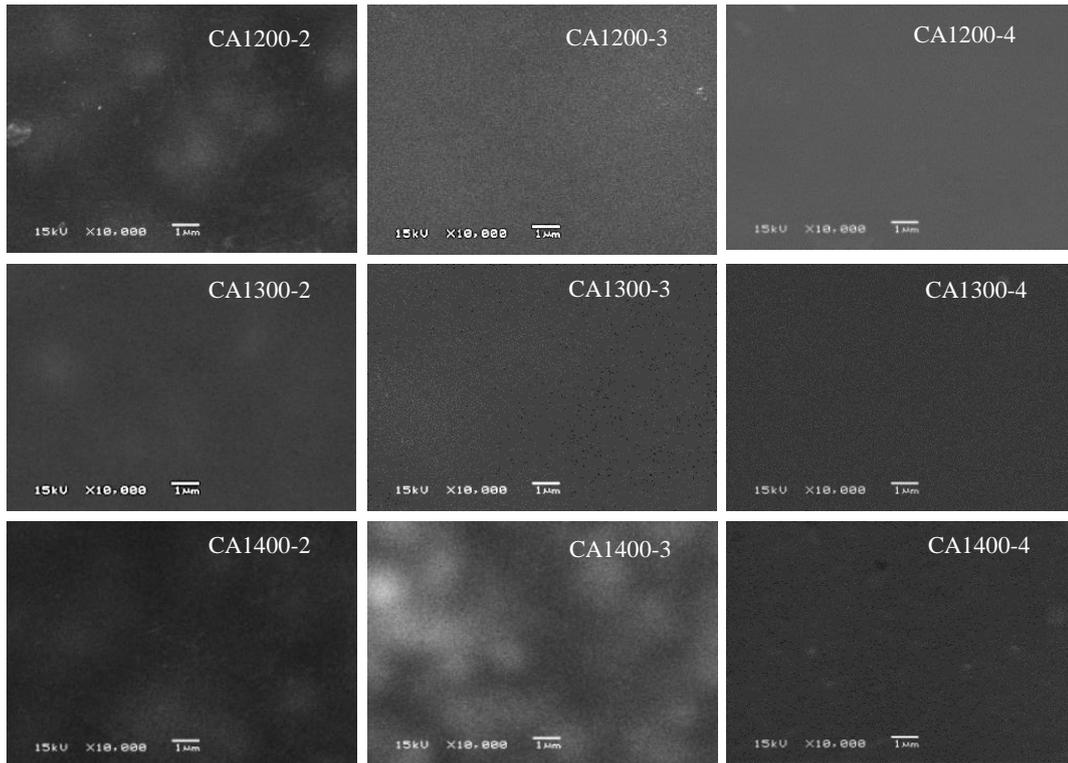
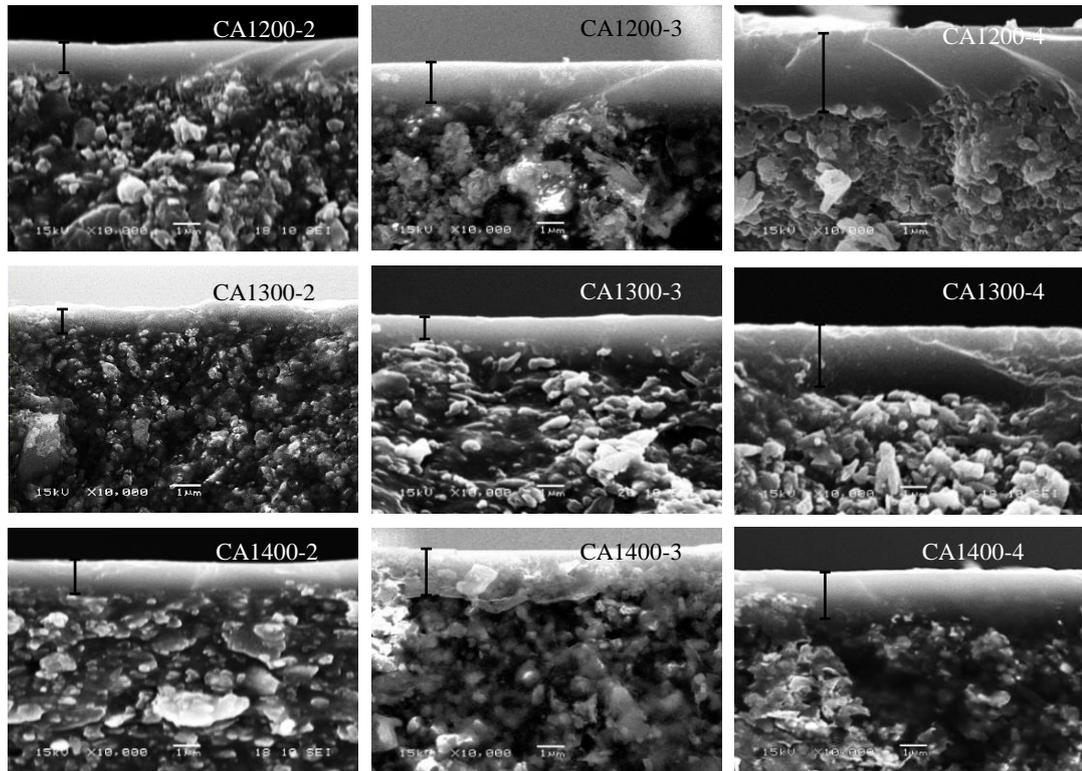


Figura 4.12 – Micrografias da seção transversal das membranas de carbono preparadas em suportes de alumina sinterizados em diferentes temperaturas (colunas) e número de recobrimentos (linhas) (tensão 15 kV, ampliação de 10000 ×, escala 1 μm)



As espessuras das camadas seletivas, indicadas pelas barras dispostas nas micrografias (Figura 4.12), são apresentadas na Tabela 4.5. Os resultados demonstram que, de modo geral, houve aumento na espessura das camadas de carbono com o aumento do número de recobrimentos da solução polimérica precursora, comparando as membranas preparadas em suportes sinterizados nas mesmas condições de temperatura. Para as membranas de carbono preparadas sobre diferentes suportes, mas com o mesmo número de recobrimentos, verifica-se que, exceto para CA1400-4, as membranas CA1200 e CA1400 apresentam camadas de carbono com maior espessura do que CA1300. Esses resultados estão relacionados às propriedades dos suportes, ou seja, SA1200 possui elevado volume de poros, o que pode favorecer a intrusão da solução polimérica precursora no suporte, formando uma camada de carbono localizada na superfície e no interior do suporte. Por outro lado, no suporte SA1400, que possui menor volume de poros, a solução se concentra na superfície do substrato. Essas duas situações resultam, após a etapa de pirólise, na formação de camadas de carbono com elevada espessura. A baixa espessura da camada de carbono de CA1400-4 está relacionada ao efeito de *spin-off* durante o processo de *spin coating*, ou seja, a maior parte da solução

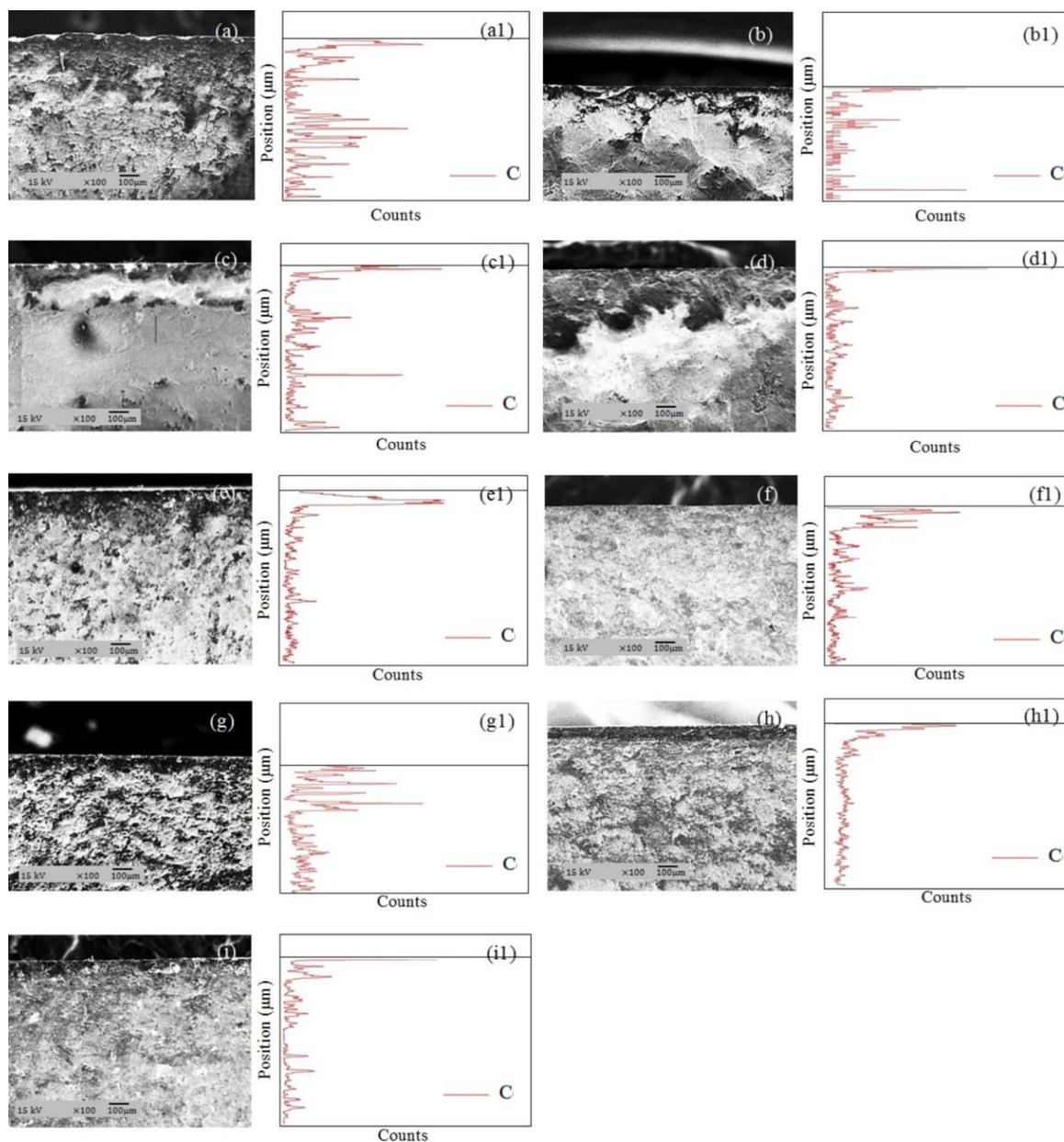
adicionada durante a quarta etapa de recobrimento foi lançada para fora da superfície do suporte, devido à estrutura de poros mais fechada de SA1400.

Tabela 4.5 – Espessuras das camadas seletivas das CMSM suportadas em suportes de alumina calcinados em diferentes temperaturas e número de recobrimentos

Membrana	CA1200-2	CA1200-3	CA1200-4	CA1300-2	CA1300-3	CA1300-4	CA1400-2	CA1400-3	CA1400-4
Espessura (µm)	1,6	2,1	2,9	1,1	1,9	2,6	1,4	2	2,1

As análises de EDS das membranas de carbono suportadas foram realizadas a fim de verificar o grau de intrusão da camada de carbono no suporte e ampliações de 100 e 5000 vezes foram utilizadas. Embora as imagens ampliadas permitam uma melhor diferenciação entre suporte e camada de carbono, as linhas de EDS para os elementos carbono e alumínio não seguiram uma tendência nas referidas micrografias e, portanto, não auxiliaram na discussão do grau de intrusão. Dessa forma, na Figura 4.13 são apresentados os resultados de EDS com baixa magnificação, onde as linhas em vermelho referem-se ao carbono e permitem realizar uma análise qualitativa do grau de intrusão da camada seletiva nos diferentes suportes. Observa-se que para as membranas CA1200, conforme as Figuras 4.10(a1), (a2) e (a3), a linha do EDS apresenta-se distribuída aleatoriamente na seção analisada, o que pode ser associado ao elevado grau de intrusão da camada de carbono nos suportes sinterizados a 1200 °C. Esses apresentam estrutura mais aberta, conforme indicado pela elevada área BET, e elevado volume de poros (Tabela 4.2). Para as membranas CA1300 e CA1400, exceto para CA1300-2, as linhas apresentam intensidade mais pronunciada próximo ao topo das amostras, indicando que o menor grau de intrusão das camadas seletivas nas estruturas dos suportes SA1300 e SA1400.

Figura 4.13 – Imagens da análise de EDS por linha das membranas de carbono (a, a1) CA1200-2, (b, b1) CA1200-3, (c, c1) CA1200-4, (d, d1) CA1300-2, (e, e1) CA1300-3, (f, f1) CA1300-4, (g, g1) CA1400-2, (h, h1) CA1400-3, (i, i1) CA1400-4 (tensão 15 kV, ampliação de 100 ×, escala 100 μm)



Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores de espaçamento-d calculados para as CMSM. Os difratogramas utilizados para os cálculos, apresentados na Figura A4 do Apêndice A, possuem um pico largo em torno de 23° , o qual é característico da estrutura turbostrática de carbono (LI *et al.*, 2018; FEY *et al.*, 2003). Além disso, todas as membranas apresentaram espaçamentos-d superiores ao do grafite, $3,35 \text{ \AA}$, o que indica que estruturas de carbono amorfas foram formadas (RAO; SIRCAR, 1993). Observa-se que os espaçamentos-d das membranas de carbono preparadas sobre suportes SA1200, os quais apresentam a menor rugosidade superficial, não foram influenciados pelo número de recobrimentos, pois valores

muito próximos foram obtidos para CA1200-2 e CA1200-4, conforme apresentado na Tabela 4.6. É relatado que as propriedades do suporte como diâmetro de poro, volume de poros e rugosidade superficial têm influência no espaçamento-d das membranas de carbono (WEY; TSENG; CHIANG, 2013; WEY; TSENG; CHIANG, 2014). No entanto, as CMSM preparadas sobre SA1200 e SA1300 apresentaram espaçamentos-d semelhantes, embora esses suportes apresentem propriedades distintas. Em contrapartida, as CMSM preparadas sobre suportes SA1400 apresentaram maiores espaçamentos-d. Esse resultado pode ser explicado pela elevada rugosidade desses suportes, o que gera uma variação de altura na superfície dos mesmos e, conseqüentemente, induz a um arranjo irregular das cadeias poliméricas sobre essa superfície. Dessa forma, após a pirólise, uma microestrutura de carbono pouco compacta é formada (TSENG *et al.*, 2012; WEY; TSENG; CHIANG, 2014).

Tabela 4.6 – Valores de espaçamento interplanar das CMSM

Membrana	Espaçamento-d (Å)
CA1200-2	$3,85 \pm 4 \times 10^{-5}$
CA1200-3	$3,79 \pm 7 \times 10^{-4}$
CA1200-4	$3,85 \pm 5 \times 10^{-5}$
CA1300-2	$3,85 \pm 3 \times 10^{-5}$
CA1300-3	$3,80 \pm 3 \times 10^{-4}$
CA1300-4	$3,88 \pm 5 \times 10^{-4}$
CA1400-2	$3,94 \pm 4 \times 10^{-4}$
CA1400-3	$4,14 \pm 10 \times 10^{-3}$
CA1400-4	$4,09 \pm 3 \times 10^{-4}$

4.3.2 Resultados de permeação das CMSM

Nas Figuras 4.14 (a) e (b) e na Tabela A2, do Apêndice A, estão apresentados os dados de permeância e seletividade obtidos para as CMSM preparadas com diferentes números de recobrimento dos suportes de alumina sinterizados em diferentes temperaturas. Conforme pode ser observado, as membranas CA1200 e CA1400 apresentam menores permeâncias aos gases em comparação com as membranas CA1300. Para membranas suportadas, a resistência total à permeação de gases é composta pelas resistências da camada seletiva de topo, da camada seletiva localizada dentro dos poros do suporte e pela resistência do suporte cerâmico, a qual deve ser mínima (HAMAD; KHULBE; MATSUURA, 2005; MOADDEB; KOROS,

1996). Além disso, alguns autores relataram que as estruturas de carbono localizadas dentro dos poros do suporte são mais densas, apresentam menor volume de poro (TSENG *et al.*, 2012; WEY *et al.*, 2019) e, conseqüentemente, podem contribuir para o decréscimo da permeância das espécies gasosas. Conforme discutido na análise de EDS (Figura 4.10), houve intrusão da camada de carbono nos poros do suporte SA1200. Dessa forma, pode-se dizer que a CA1200 apresentou baixa permeabilidade aos gases devido à resistência gerada pela grande quantidade de carbono depositada dentro dos poros dos suportes sinterizados a 1200 °C.

Em contrapartida, para a CA1400 o grau de intrusão da camada de carbono nos suportes é baixo e, então, a resistência ao transporte dos gases está associada à camada seletiva localizada no topo do suporte. Conforme foi verificado, as membranas CA1400 possuem os maiores espaçamentos-d dentre as membranas analisadas, o que favorece a permeação através da estrutura de carbono. Portanto, a baixa permeância de CA1400 pode estar associada a existência de um caminho difusional mais tortuoso para os gases na camada seletiva das membranas. É relatado que múltiplas camadas de polímero resultam em estruturas tortuosas, através das quais existe resistência a difusão de gases (AJITHA *et al.*, 2016). Considerando a estrutura mais densificada de SA1400 (Tabela 4.3), o grau de intrusão da solução polimérica nesse suportes é menor do que em SA1100 e SA1300. Dessa forma, as múltiplas camadas de PEI, depositadas sobre os suportes sinterizados a 1400 °C, tendem a permanecer sobre as superfícies dos materiais. Essas estruturas poliméricas de múltiplas camadas formadas sobre SA1400 podem, durante a pirólise, resultar em uma matriz de carbono mais tortuosa, e com maior resistência a difusão aos gases (ZHANG; KOROS, 2017), em comparação às geradas sobre os suportes S1200 e S1300, o que justifica as baixas permeâncias observadas para CA1400-4.

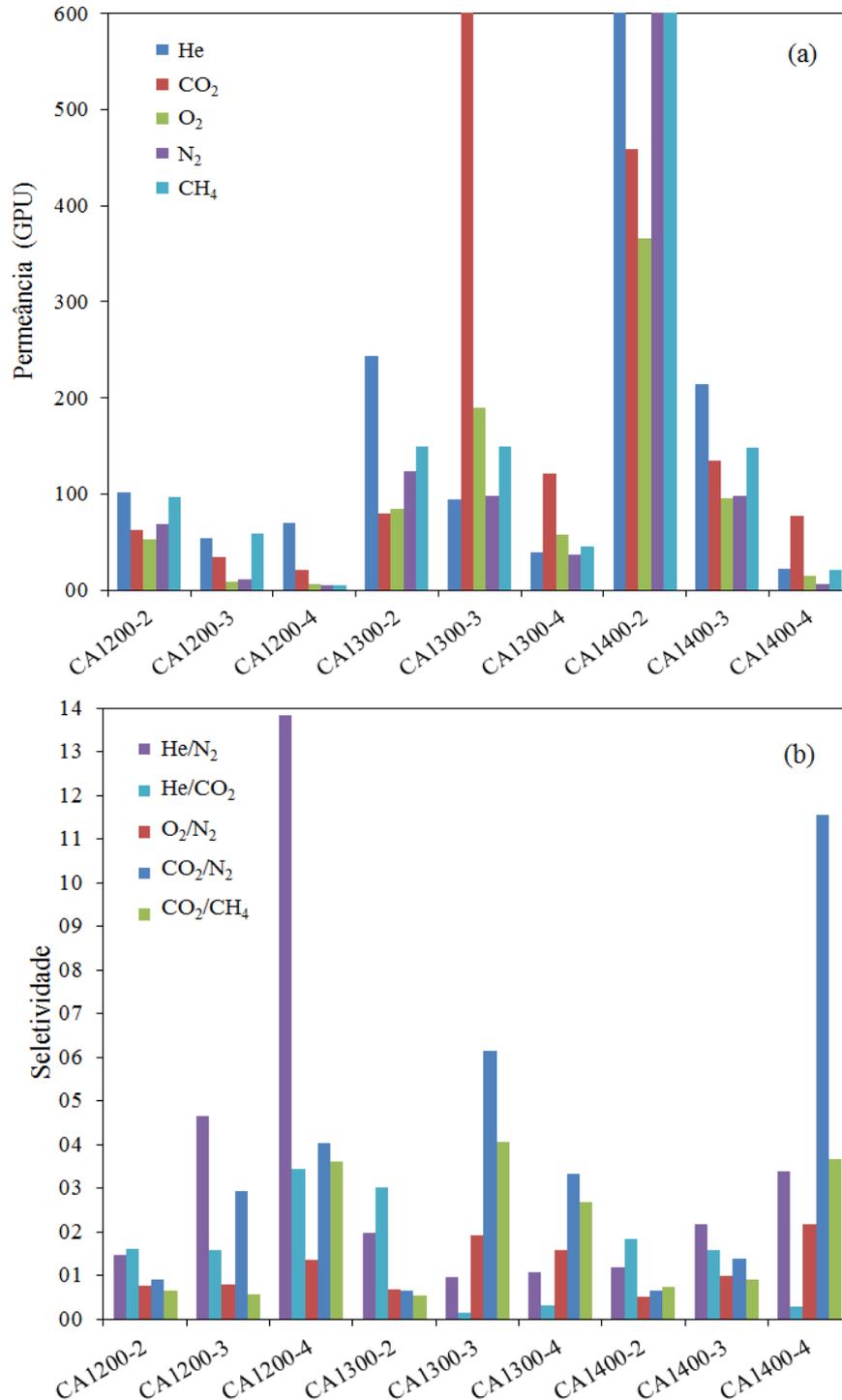
O transporte dos gases He, CO₂, O₂ e N₂ através da membrana CA1200-4 seguiu o mecanismo de peneiramento molecular, no qual a permeância decresce com o aumento do diâmetro cinético das moléculas de gases, ou seja, $P_{He} (2,6 \text{ \AA}) > P_{CO_2} (3,3 \text{ \AA}) > P_{O_2} (3,46 \text{ \AA}) > P_{N_2} (3,64 \text{ \AA})$. Esse resultado está relacionado ao baixo espaçamento-d da estrutura de carbono dessa membrana e à propriedade seletiva da camada localizada dentro dos poros do suporte (TSENG *et al.*, 2012; WEY; TSENG; CHIANG, 2014). Porém, é possível concluir que, paralelamente à estrutura responsável pelo mecanismo de peneiramento molecular, essa membrana também possui alguns poros de grande tamanho, resultando em maior permeância ao CH₄ (3,8 Å) em comparação ao N₂, o que é característico do mecanismo de transporte por difusão superficial (TANCO; TANAKA, 2016).

Comparando os resultados de permeação das membranas preparadas sobre os suportes SA1200, é possível observar que o mecanismo de transporte dos gases através das membranas é mais influenciado pela propriedade da camada de carbono localizada dentro dos poros do suporte do que pelo espaçamento-d da camada de carbono superficial, pois, embora as membranas CA1200-2, CA1200-3 e CA1200-4 apresentem espaçamentos-d semelhantes, as duas primeiras não seguiram o mecanismo de peneiramento molecular. Assim, a combinação de 4 etapas de recobrimento com um suporte com baixa rugosidade e elevado volume de poros, como observado para SA1200, resulta em um arranjo específico das cadeias poliméricas no interior e sobre o substrato, que, após a pirólise, gera uma membrana de carbono com propriedades de peneira molecular.

Analisando os resultados de permeação, verifica-se que, com exceção da CA1200-4, a permeação dos gases nas membranas de carbono preparadas nesse trabalho não está diretamente correlacionada com o diâmetro cinético dos gases. Pode-se inferir que o transporte dos gases nessas membranas seguiu, preferencialmente, o mecanismo de difusão superficial, o qual é governado pela adsorção e transporte preferencial de moléculas gasosas através da membrana, uma vez que as permeâncias aos gases CO₂ e CH₄, os quais possuem propriedades de adsorção acentuadas (TANCO; TANAKA, 2016), foram maiores ou comparáveis aos valores de permeância dos gases com pequenos diâmetros cinéticos, como He (2,6 Å) e N₂ (3,64 Å) (CENTENO; VILAS; FUERTES, 2004; FUERTES, 2000).

Alguns autores relatam que em membranas de carbono preparadas sobre suportes comerciais, com rugosidade na faixa de 38 a 103 nm, o transporte dos gases ocorreu unicamente pelo mecanismo de peneiramento molecular (TSENG *et al.*, 2016; WEY; TSENG; CHIANG, 2014; WEY *et al.*, 2019). Assim, o transporte dos gases por difusão superficial nas membranas de carbono preparadas nesse trabalho pode ser relacionado à formação de uma estrutura de carbono com microporos largos (FUERTES, 2001), os quais são derivados da organização específica das cadeias poliméricas dispostas sobre os suportes de elevada rugosidade.

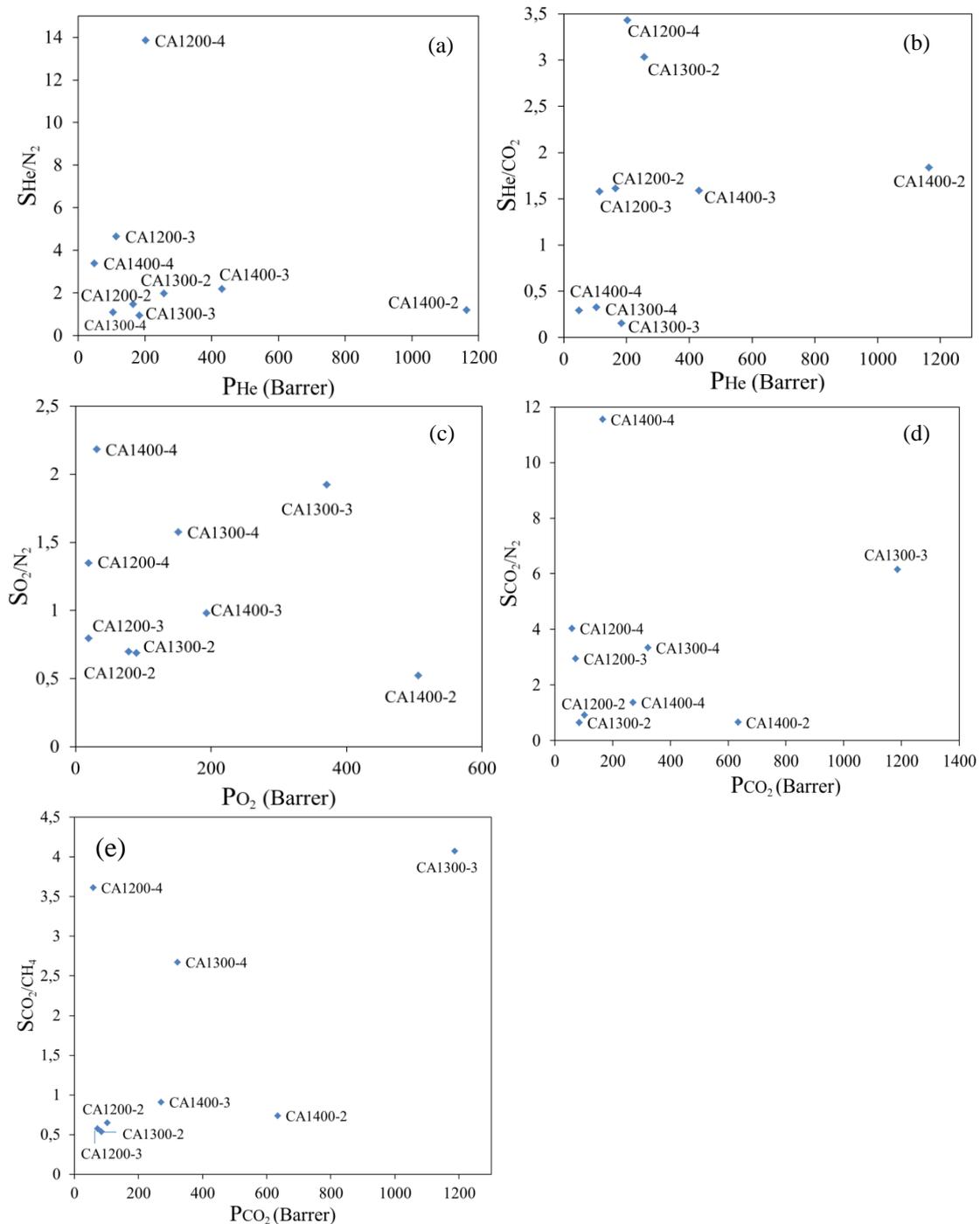
Figura 4.14 – Resultados de permeação das CMSM produzidas em suportes de alumina (a) permeâncias aos gases He, CO₂, O₂, N₂ e CH₄ (b) seletividades aos pares He/N₂, He/CO₂, O₂/N₂, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄



Para analisar relação (*trade-off*) entre permeabilidade e seletividade, os valores de permeabilidade foram calculados, utilizando as espessuras das camadas seletivas de carbono obtidas a partir das análises de MEV (Figura 4.12). Conforme pode ser observado na Figura 4.15 (a), (b) e (c), a membrana CA1300-3 mostrou o melhor desempenho para as separações

dos pares de gases O_2/N_2 , CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 . Portanto, o suporte sinterizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e submetido a 3 etapas de recobrimento resultou em uma membrana de carbono com melhores propriedades para a separação de gases, em comparação as outras membranas de carbono analisadas. Assim, essas condições de suporte e número de recobrimento foram utilizadas para preparar as membranas de carbono de matriz mista (CMMM) e de blenda polimérica.

Figura 4.15 – Relação entre permeabilidade e seletividade das membranas de carbono suportadas em suportes de alumina sinterizados em diferentes temperaturas, com diferentes números de recobrimentos, para a separação dos pares de gases (a) He/N_2 , (b) He/CO_2 , (c) O_2/N_2 , (d) CO_2/N_2 , (e) CO_2/CH_4



Na Tabela 4.7 está apresentada a comparação entre os resultados de permeação obtidos para o suporte de SA1300, para a membrana polimérica suportada com três etapas de recobrimento (PA1300-3) e para a membrana de carbono CA1300-3. Conforme foi discutido anteriormente, o suporte possui elevada permeância e seletividades menores do que os valores de Knudsen. Para a membrana CA1300-3 baixas permeâncias foram obtidas, visto que o transporte dos gases em camadas seletivas poliméricas ocorre por meio do mecanismo de solução-difusão.

Em contrapartida, a membrana CA1300-3 apresentou elevadas permeâncias aos gases, o que está associado à estrutura de carbono porosa do material. Nessa membrana, o transporte dos gases ocorre, preferencialmente, pelo mecanismo de peneiramento molecular, e, por essa razão, altas permeâncias e maiores seletividades aos pares de gases O₂/N₂, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ foram obtidas em comparação à PA1300-3. Por outro lado, as membranas poliméricas e de carbono apresentaram seletividades semelhantes em relação aos pares He/N₂ e He/CO₂. Essa situação pode ser explicada pela baixa permeância da CA1300-3 ao gás He, que pode estar associado a algum erro experimental.

Tabela 4.7 – Comparação dos resultados de permeação aos gases para o suporte de alumina sinterizado a 1300 °C (SA1300), a membrana polimérica suportada (PA1300-3) e a membrana de carbono (CA1300-3) preparadas com três etapas de recobrimento

Material	Permeância (GPU)					Seletividade				
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	He/N ₂	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
SA1300	4073	1514	1645	1748	2475	1,6	2,3	0,9	0,6	2,7
PA1300-3	0,23	0,25	0,19	0,19	0,28	1,2	0,9	1	1,3	0,9
CA1300-3	94	606	190	98	149	1	0,2	1,9	6,2	4,1

5. CONCLUSÕES

O método de prensagem a seco foi adequado ao preparo dos suportes cerâmicos a partir de alumina. Os suportes de alumina apresentaram alta resistência mecânica. Além disso, a baixa rugosidade e característica hidrofílica das superfícies dos suportes de alumina favoreceu o recobrimento dessas matérias pela solução polimérica de PEI. Foi observado que a membrana de carbono, derivada de PEI, com o melhor desempenho na separação de gases foi formada sobre o suporte de alumina sinterizado a 1300 °C e recoberto com 3 camadas de solução polimérica precursora.

O desempenho da membrana de carbono de matriz mista contendo o menor percentual de zeólitas avaliado nesse estudo ficou próximo ao limite de Robeson para a maioria dos pares de gases avaliados e, portanto, essa composição resultou em uma membrana com melhor desempenho geral de separação a gases em comparação às demais membranas de carbono contendo zeólita.

Os dados de desempenho de separação das membranas CMSM preparadas a partir de blenda PEI e PES ultrapassaram os limites de Robeson para a separação de O₂/N₂ e CO₂/CH₄. Portanto, as estruturas de carbono derivadas de PES resultaram em CMSM com uma rede de poros mais refinada que favoreceu a separação das espécies gasosas com dimensões semelhantes.

Os resultados do presente trabalho demonstraram que membranas com bom desempenho de separação podem ser preparadas sobre suportes desenvolvidos a partir da prensagem a seco de alumina, minimizando a dependência de suportes comerciais para o desenvolvimento de CMSM em laboratório. Ainda, as estruturas de carbono de matriz mista com e as dervadas de blendas PEI/PES, desenvolvidas neste estudo, podem ser consideradas como materiais promissores para o preparo de membranas destinadas a separação de gases a nível comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKLEY, M.W.; REGE, S.U.; SAXENA, H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, p. 25-42, 2003.

AEGERTER, M.A.; MENNIG, M. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. New York: Springer, 2004.

AGUILAR-ARMENTA, G.; HERNANDEZ-RAMIREZ, G.; FLORES-LOYOLA, E.; UGARTE-CASTENADA, A.; SILVIA-GONZALEZ, R.; TABRES-MUNOZ, C.; JIMENEZ-LOPES, A.; CASTELLON-RODRIGUEZ, E. Adsorption Kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in Cation-Exchanged Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 1313-1319, 2001.

AL-MALAIKA, S. *Reactive Modifiers for Polymers*. Blackie Academic & Professional, 1997.

AL-QUDSI, A.; KAMMLER, M.; BOUGUECHA, A.; BONK, C.; BEHRENS, B.-A. Porous Materials: Processing and Applications. *Production Engineering - Research and Development*, v.9, p. 11-24, 2015.

ALVES, H.P.A.; SILVA, J.B.; CAMPOS, L.F.A.; TORRES, S.A.; DUTRA, R.P.S.; MACEDO, D.A. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. *Ceramics International*, v. 42, p. 19086-19090, 2016.

AMBROSI, A. Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ANITHAA, V.S.; SHANKER, R.; VIJAYAKUMAR, S. DFT-based investigation on adsorption of methane on pristine and defected graphene. *Structural Chemistry*, v. 28, p. 1935-1952, 2017.

AROON, M.A.; ISMAIL, A.F.; MATSURA, T.; MONTAZER-RAHMATI, M.M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 75, p. 229-242, 2010.

ASTM E1356-03, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003. Disponível em: www.astm.org.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 2003.

BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S.J. *Heat Release in Fires*. London: Chapman & Hall, 1995.

BAKER, R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. England: John Wiley & Sons, 2004.

- BAKER, R.W. Membrane Technology and Applications. 3rd ed. Newark: Wiley, 2012.
- BAKERI, Gh.; ISMAIL, A.F.; DASHTARZHANDI, M.R.; MATSUURA, T. Porous PES and PEI hollow fiber membranes in a gas–liquid contacting process—A comparative study. *Journal of Membrane Science*, v. 475, p. 57-64, 2015.
- BARD, A.J.; INZELT, G.; SCHOLZ, F. *Electrochemical Dictionary*. 2nd ed. Springer, 2012.
- BASILE, A.; FAVVAS, E.P. Current trends and future developments on (bio-) membranes: carbon dioxide separation/capture by using membranes. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- BASILE, A.; GALLUCCI, F. *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, 2011
- BASILE, A.; GHASEMZADEH, K. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Microporous Membranes and Membrane Reactors. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- BASILE, A.; NUNES, S.P.; *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011.
- BAUDOT, A. CH₄/N₂ Separation. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, 2016.
- BHUSHAN, B. Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques. *Modern Tribology Handbook*. p. 72. 2000.
- BIRU, E.I.; IOVU, H. Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. In: NASCIMENTO, M.G. *Raman Spectroscopy*, Intechopen, 2018.
- BISH, D.L.; CAREY, B. Thermal Behavior of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45, p. 403-452, 2001.
- BOFFA, V.; ETMIMI, H.; MALLON, P.E.; TAO, H.Z.; MAGNACCA, G.; YUE, Y.Z. Carbon-based building blocks for alcohol dehydration membranes with disorder-enhanced water permeability. *Carbon*, v. 118, p. 458-466, 2017.
- BORDIA, R.K.; OLEVSKY, E.A. *Advances in Sintering Science and Technology: Ceramic Transactions*. Wiley, 2009.
- BUDZIANOWSKI, W.M. *Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas-Liquid Absorption: Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems*. Springer, 2017.
- BUSCHOW, K.H.J.; FLEMINGS, M.C.; KRAMER, E.J.; VEYSSIERE, P.; CAHN, R.W.; ILSCHNER, B.; MAHAJAN, S. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001.
- CALLEJA, F.J.B.; FAKIROV, S. *Microhardness of Polymers*. Cambridge University Press, 2007.
- CARREON, M.A. *Membrane for Gas Separations*. World Scientific Publishing Company, 2017.

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

CHAKRABORTY, A.K. *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer, 2014.

CHAKRABORTY, A.K.; GHOSH, D.K. Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 61, p. 170-173, 1978.

CHARGUI, F.; HAMIDOUCHE, M.; BELHOUCHE, H.; JORAND, Y.; DOUFNOUNE, R.; FANTOZZI, G. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. v.57, p. 160-177, 2018.

CHEN, B.-K.; SU, C.-T.; TSENG, M.-C.; TSAY, S.-Y. Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties. *Polymer Bulletin*, v. 57, p. 671-681, 2006.

CHEN, Y.-F.; WANG, M.-C.; HON, M.-H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2389-2397, 2004.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A.D. Free volume and mass transport in polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 17, p. 132-140, 2012.

CHUNG, T.-S.; JIANG, L.Y.; KULPRATHIPANJA, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, v. 32, p. 483-507, 2007.

DAS, S.; DHARA, S. *Chemical solution synthesis for materials design and thin film device applications*. Elsevier, 2021.

DEKA, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. *Indian Journal of Chemical Technology*, v.5, p. 109-123, 1998

DEROUANE, E.G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RAMÔA, R.R. *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*. Springer, 1992.

DESROCHES, M.J.; CASTILLO, I.A.; MUNZ, R.J. Determination of Particle Size Distribution by Laser Diffraction of Doped-CeO₂ Powder Suspensions: Effect of Suspension Stability and Sonication. *Particle and Particle Systems Characterization*, v. 22, p. 310-319, 2005.

DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Material Chemistry A*, v.1, p. 4610-4630, 2013.

DRESSELHAUS, M.S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 1, p. 89-108, 2010.

DRIOLI, E.; BARBIERI, G.; BRUNETTI, A. *Membrane engineering for treatment of gases - Volume 2: Gas-separation issues combined with membrane reactors*. London: The Royal Society of Chemistry, 2018.

DUCHEYNE, P.; HEALY, K.E.; HUTMACHER, D.W.; GRAINGER, D.W.; KIRKPATRICK, C.J. *Comprehensive Biomaterials - Volume 1: Metallic, Ceramic and Polymeric Biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, 2011.

ECKMANN, A.; FELTEN, A.; MISHCHENKO, A.; BRITNELL L.; KRUPKE, R.; NOVOSELOV, K.S.; CASIRAGH, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, v. 12, p. 3925–3930, 2012.

ESCORIHUELA, S; VALERO, L.; TENA, A.; SHISHATSKIY, S.; ESCOLÁSTICO, S.; BRINKMANN, T.; SERRA, J.M. Study of the Effect of Inorganic Particles on the Gas Transport Properties of Glassy Polyimides for Selective CO₂ and H₂O Separation. *Membranes*, v.8, p. 128, 2018.

FAHAD, M.; FARID, U.; IQBAL, Y. Phase and Microstructural Evolution, and Densification Behaviour of Kaolin Powder Compacts. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, v. 75, p. 47-52, 2016

FANG, Z.Z. *Sintering of advanced materials: Fundamentals and processes*. Abington: Woodhead Publishing Limited, 2010.

FAVRE, E.; ROIZARD, D.; BOUNACEUR, R.; KOROS, W.J. CO₂/N₂ Reverse Selective Gas Separation Membranes: Technological Opportunities and Scientific Challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 3700-3701, 2009.

FERET, F.R.; ROY, D.; BOULANGER, V. Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 55, p. 1051-1061, 2000.

FERRARI, A.C.; MEYER, J.C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; GEIM, A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, v. 97, 2006.

FEY, G.T.-K.; LEE, D.C.; LIN, Y.Y.; KUMAR, T.P. High-capacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials. *Synthetic Metals*, v. 139, p. 71–80, 2003.

FRANCIS, L.F.; STADLER, B.J.H.; ROBERTS, C.C. *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*. London: Academic Press, 2016.

FRANKIEWICZ, T.C.; DONNELLY, R.G. Methane/Nitrogen Gas Separation over the Zeolite Clinoptilolite by the Selective Adsorption of Nitrogen. *Industrial Gas Separation*, ACS, v. 223, 1983.

FU, S.; SANDERS, E.S.; KULKARNI, S.S.; WENZ, G.B.; KOROS, W.J. Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation. *Carbon*, v. 95, p. 995-1006, 2015.

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

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

FULEKAR, M.H.; PATHAK, B.; KALE, R.K. *Environment and Sustainable Development*. Springer, 2014.

GASPARINI, E.; TARANTINO, S.C.; GHIGNA, P.; RICCARDI, M.P.; CEDILLO-GINZÁLEZ, E.I.; SILIGARDI, C.; ZEMA, M. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. *Applied Clay Science*, v. 80–81, p. 417–425, 2013.

GEISZLER, V.C.; KOROS, W.J. Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 9, 2999–3003, 1996.

GERMAN, R.M.; SURI, P.; PARK, S.J. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 1-39, 2009.

GHANEM, F.; ALGHUNAIMI, F.; ALASLAI, N.; MA, X.; PINNAU, I. New phenazine-containing ladder polymer of intrinsic microporosity from a spirobisindane-based AB-type monomer. *RSC Advances*, v. 6, p. 79625-79630, 2016.

GHOSH, P. *Adhesive And Coating Technology*. New Delhi: Tata McGraw-Hill, 2008.

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

GITIS, V.; ROTHENBERG, G. *Ceramic membranes: new opportunities and practical applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.

GOVARDHAN, B.; CHANDRASEKHAR, S.S.; SRIDHAR, S. Purification of surface water using novel hollow fiber membranes prepared from polyetherimide/polyethersulfone blends. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 1068-1078, 2017.

GRAY, S.; TSURU, T.; COHEN, Y.; LAU, W.-J. *Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification*. New York: CRC Press, 2019.

GUATAME, A.; BUXTON, M. Prediction of Soluble Al₂O₃ in Calcined Kaolin Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Minerals*, v. 8, p. 136-150, 2018.

HAAN, A.B.; BOSCH, H. *Industrial Separation Process: Fundamentals*. Berlin: Walter de Gruyter, 2013.

HAIDER, S.A. *Semi-Industrial Scale Process To Produce Carbon Membranes For Gas Separation*. 2019. 280 p. Doctoral Thesis - Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2019.

HAMAD, F.; KHULBE, K.C.; MATSUURA, T. Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 256, p. 29-37, 2005.

HAMM, J. B. S. *Membranas de carbono suportadas para separação de gases*. 2018. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

- HAMM, J.B.S.; MUNIZ, A.R.; POLLO, L.D.; MARCILIO, N.R.; TESSARO, I.C. Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis. *Carbon*, v. 119, p. 21-29, 2017.
- HAN, S.H.; KIM, G.W.; JUNG, C.H.; LEE, Y.M. Control of pore characteristics in carbon molecular sieve membranes (CMSM) using organic/inorganic hybrid materials. *Desalination*, v. 233, p. 88-95, 2008.
- HAO, X.; HU, H.; LI, Z.; WU, L.; LIU, X.; ZHANG, Y. Adsorption Properties of Modified Clinoptilolite for Methane and Nitrogen. *Materials (Basel)*, v. 11, p. 2024, 2018.
- HÄRING, H.-W. *Industrial Gases Processing*. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- HAZAZI, K.; MA, X.; WANG, Y.; OGIEGLO, W.; ALHAZMI, A.; HAN, Y.; PINNAU, I. Ultra-selective carbon molecular sieve membranes for natural gas separations based on a carbon-rich intrinsically microporous polyimide precursor. *Journal of Membrane Science*, v. 585, p. 1-9, 2019.
- HEIMANN, R.B. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- HESKETH, H.E. *Air Pollution Control: Traditional Hazardous Pollutants, Revised Edition*. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1996.
- HILAL, N.; ISMAIL, A.F.; WRIGHT, C. *Membrane Fabrication*. New York: CRC Press, 2015.
- HILAL, N.; KHAYET, M.; WRIGHT, C.J. *Membrane Modification: Technology and Applications*. New York: CRC Press, 2012.
- HOEK, E.M.V.; TARABARA, V.V. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. Wiley, 2013.
- HU, C.-P.; POLINTAN, C.K.; TAYO, L.L.; CHOU, S.-C.; HUNG, W.-S.; HU, C.-C.; LEE, K.-R.; LA, J.-Y. The gas separation performance adjustment of carbon molecular sieve membrane depending on the chain rigidity and free volume characteristic of the polymeric precursor. *Carbon*, v. 143, p. 343-351, 2019.
- HUBADILLAH, S.T.; OTHMAN, M.H.D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A.F.; RAHMAN, M.A.; HARUN, Z.; JAAFAR, J.; NOMURA, M. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International*, v. 44, p. 4538-4560, 2018.
- HWANG, J.; LI, P.; CARROLL, W.R.; SMITH, M.D.; PELLECHIA, P.J.; SHIMIZU, K.D. Additivity of Substituent Effects in Aromatic Stacking Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, p. 14060-14067, 2014.
- ION, R.-M.; FERASCU, R.-C.; TEODORESCU, S.; FIERASCU, I.; BUNGHEZ, I.-R.; TURCANO-CARUTIU, D.; ION, M.-L. *Ceramic Materials Based on Clay Minerals in Cultural Heritage Study. Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals*, 2016.

ISAYEV, A.I.; PALSULE, S. Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 2: Processing. Wiley-VCH, 2011.

ISMAIL, A.F.; KHULBE, K.C.; MATSUURA, T. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic. Switzerland: Springer, 2015.

ISMAIL, A.F.; RANA, D.; MATSUURA, T.; FOLEY, H.C. Carbon-based membranes for separation processes. New York: Springer, 2011.

ITOH, N.; HARAYA, K. A carbon membrane reactor. *Catalysis Today*, v. 56, p. 103-111, 2000.

JACOBS, P.A.; SANTEN, R.A. Zeolites: Facts, Figures, Future, Volume 49. Elsevier Science, 1989.

JACOBS, P.A.; UYTTERHOEVEN, J.B.; BEYER, H.K.; KISS, A. Preparation and properties of hydrogen form of stilbite, heulandite and clinoptilolite zeolites. *Journal of the Chemical Society, Daraday Transactions 1*, v. 75, p. 883-891, 1979.

JENKIS, G.M.; KAWAMURA, K. Polymeric Carbons–Carbon Fibre, Glass and Char. Cambridge University Press, New York, 1976.

JIAN, M.Q.; XIE, H.H.; XIA, K.L.; ZHANG, Y.Y. Challenge and Opportunities of Carbon Nanotubes. In: *Industrial Applications of Carbon Nanotubes: Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2017.

JIANG, L.Y.; CHUNG, T.-S.; RAJAGOPALAN, R. Dual-layer hollow carbon fiber membranes for gas separation consisting of carbon and mixed matrix layers. *Carbon*, v. 45, p. 166-172, 2007.

JIAO, W.; BAN, Y.; SHI, Z.; JIANG, X.; LI, Y.; YANG, W. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. *Journal of Membrane Science*, v. 533, p. 1-10, 2017.

JOHNSON, R.O.; TEUTSCH, E.O. Thermoplastic aromatic polyimide composites. *Polymer Composites*, v. 4, p. 162-166, 1983.

KATAYAMA, M.; KAWAI, Y.; MIZUNO, Y.; MIZUNO, K.; AOYAMA, M.; KOBAYASHI, Y. Preparation of dense mullite polycrystals by reaction sintering of kaolin materials and alumina and their microstructure. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 122, p. 300-306, 2014.

KATZ, H.S.; MILEWSKI, J.V. Handbook Of Fillers For Plastics. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.

KENNEDY, D.A.; TEZEL, F.H. Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 262, p. 235-250, 2018.

KHAN, S.; WANG, K.; FENG, X.; ELKAMEL, A. Carbon molecular sieve membranes for natural gas purification: role of surface flow. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, p. 775-784, 2020.

KHODABANDEH, S.; DAVIS, M.E. Synthesis of a heulandite-type zeolite by hydrothermal conversion of zeolite P1. *Chemical Communications*, v. 10, p. 1205-1206, 1996.

KIM, H.S.; PARK, N.-K.; LEE, T.J.; UM, M.-H; KANG, M. Preparation of Nanosized α -Al₂O₃ Particles Using a Microwave Pretreatment at Mild Temperature. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.

KIM, M.H.; KIM, J.H.; KIM, C.K.; KANG, Y.S.; PARK, H.C.; WON, J.O. Control of phase separation behavior of PC/PMMA blends and their application to the gas separation membranes. *Polymer Physics*, v. 37, p. 2950-2959, 1999.

KIM, Y.K.; PARK, H.B.; LEE, Y.M. Carbon molecular sieve membranes derived from metal-substituted sulfonated polyimide and their gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 226, p. 145-158, 2003.

KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 19. 4th ed. Wiley, 2001.

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

KLOSEK-WAWRZYN, E.; MALOLEPSZY, J.; MURZYN, P. Sintering Behavior of Kaolin with Calcite. *Procedia Engineering*, v. 57, p. 572-582, 2013.

KOBAYASHI, S.; MÜLLEN, K. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer: 2015.

KONG, C.; WANG, J.; YANG, J.; LU, J.; WANG, A.; ZHAO, Q. Thin carbon-zeolite composite membrane prepared on ceramic tube filter by vacuum slip casting for oxygen/nitrogen separation. *Carbon*, v. 45, p. 2843-2854, 2007.

KOROS, W.J.; PAUL, D.R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *Journal of Polymer Science*, v. 14, p. 1903-1907, 1976.

KOUVELOU, E.; KESORE, B.; STERIOU, T.; GRIGOROPOULOU, H.; BOULOUBASI, D.; THEOPHILOU, N.; TZINTZOS, S.; KANELOPOULOS, N. High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 106-111, 2007.

KRÓL-MORKISZ, K.; PIELICHOWSKA, K. Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Application*, p. 405-435, 2019.

KUO, S.-W. Hydrogen-bonding in polymer blends. *Journal of Polymer Research*, v. 15, p.459-486, 2008.

LAU, C.H.; LI, P.; LI, F.; CHUNG, T.-S.; PAUL, D.R. Reverse-selective polymeric membranes for gas separations. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 740-766, 2013.

- LAU, W.-J.; ISMAIL, A.F. Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEKblend nanofiltration membranes. *Desalination*, v. 249, p. 996-1005, 2009.
- LEBLANC, N.; LE CERF, D.; CHAPPEY, C.; LANGEVIN, D.; MÉTAYER, M.; GUY, M. Influence of solvent and non-solvent on polyimide asymmetric membranes formation in relation to gas permeation. *Separation and Purification Technology*, v. 22, p. 277-285, 2001.
- LEE, W.E.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2583–2586, 2001.
- LI, G.; YANG, J.; WANG, J.; XIAO, W.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; LU, J.; YIN, D. Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, v. 374, p. 83-92, 2011.
- LI, H.; SONG, Z.; ZHANG, X.; HUANG, Y.; LI, S.; MAO, Y.; PLOEHN, H.J.; BAO, Y.; YU, M. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation. *Science*, v. 342, p. 95-98, 2013.
- LI, L.; SONG, C.; JIANG, H.; QIU, J.; WANG, T. Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer. *Journal of Membrane Science*, v. 450, p. 469-477, 2014.
- LI, L.; WANG, C.; WANG, N.; CAO, Y.; WANG, T. The preparation and gas separation properties of zeolite/carbon hybrid membranes. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 2561-2570, 2015.
- LI, L.; XU, RUISONG; SONG, C.; ZHANG, B.; LIU, Q.; WANG, T. A Review on the Progress in Nanoparticle/C Hybrid CMS Membranes for Gas Separation; Performance studies of mixed matrix membranes. *Membranes*, v.8, 2018.
- LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T. *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- LIU, H.; WEI, C.; PENG, L.; FAN, Q.; MATINDI, C.; WANGM Y.; MA, C.; SHI, J. High-effective preparation of 3D hierarchical nanoporous interpenetrating network structure carbon membranes as flexible free-standing anodes for stable lithium and sodium storage, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 608, p. 125593, 2021.
- LIU, P.S.; CHEN, G.F. *Porous Materials: Processing and Applications*. Waltham: Butterworth-Heinemann, 2014.
- LIU, Q.; WANG, T.; GUO, H.; LIANG, C.; LIU, S.; ZHANG, Z.; CAO, Y. SU, D.S.; QIU, J. Controlled synthesis of high performance carbon/zeolite T composite membrane materials for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, p. 460–466, 2009.
- LIU, Q.; WANG, T.; QIU, J.; CAO, Y. A novel carbon/ZSM-5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation. *Chemical Communication*, v. 11, p. 1230-1232, 2006.

LIU, X.; XIE, W.; CUI, X.; TAN, Z.; CAO, J.; CHEN, Y. Clinoptilolite tailored to methane or nitrogen selectivity through different temperature treatment. *Chemical Physics Letters*, v. 707, p. 75-79, 2018.

LIU, Y.A.; BAUGHMAN, D.R. *Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering*. San Diego: Academic Press, 1995.

LU, H.-Y.; WANG, W.-L.; TUAN, W.-H.; LIN, M.-H. Acicular Mullite Crystals in Vitriified Kaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, v.86, p. 1843-1847, 2004.

LUNA, A.J.M.; LEÓN, G.C.; RODRÍGUEZ, S.P.G., LÓPEZ, N.C.F., CAMACHO, O.P.; MARCADOM Y.A.P. Na⁺/Ca²⁺ aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 54, p. 47-53, 2018.

LUSZCZYNSKA, B.; MATYJASZEWSKI, K.; ULANSKI, J. *Solution-Processable Components for Organic Electronic Devices*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.

MA, X.; LIN, B.K.; WEI, X.; KNIEP, J.; LIN, Y.S. Gamma-Alumina Supported Carbon Molecular Sieve Membrane for Propylene/Propane Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 4297-4305, 2013.

MADOU, M.J. *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology: Manufacturing Techniques for Microfabrication and nanotechnology*. 3rd ed. New York: CRC Press, 2011.

MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; PANAH, H.A.; ATABI, F. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent. *Environment Protection Engineering*, v. 39, p. 139-152, 2013.

MARFO, K.K.; ARHIN, D.D.; AGYEI-TUFFOU, B.; NYANKSON, E.; OBADA, D.O.; DAMOAH, L.N.W.; ANNAN, E.; YAY, A.; ONWONA-AGYEMAN, B.; BEDIAKO, M. The physico-mechanical influence of dehydroxylized activated local kaolin: A supplementary cementitious material for construction applications. *Case Studies in Construction Materials*, v. 12, 2020.

MAZINANI, S.; RAMEZANI, R.; DARVISHMANESH, S.; MOLELWKWA, G.F.; FELICE, R.D.; BRUGGEN, B. A ground breaking polymer blend for CO₂/N₂ separation. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 27, p. 536-546, 2018.

McKEEN, L.W. *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. 2nd ed. Elsevier, 2009.

McWAY, T.N. Physical–Chemical Reactions in Firing Whiteware. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 19, p. 195-201, 2007.

MEIS, D.D.; RICETTA, M.; SERRA, E. Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation and Purification. *International Ceramic Review*, v. 67, p. 16-21, 2018.

MENSITIERI, G.; SCHERILLO, G.; MANNA, P.L.; MUSTO, P. Sorption Thermodynamics of CO₂, H₂O, and CH₃OH in a Glassy Polyetherimide: A Molecular Perspective. *Membranes*, v. 9, p. 23, 2019.

MERKEL, T.C.; FREEMAN, B.D.; SPONTAK, R.J.; HE, Z.; PINNAU, I.; MEAKIN, P.; HILL, A.J. Ultrapermeable, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes. *Science*, v. 296, pp. 519-522, 2002.

MERKEL, T.C.; TOY, L.G.; ANDRADY, A.L.; GRACZ, H.; STEJSKAL, E.O. Investigation of Enhanced Free Volume in Nanosilica-Filled Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) by ^{129}Xe NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, v. 36. p. 353-358, 2003.

MIREMADI, B.K.; COLBOW, K. A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 46, p. 30-34, 1998.

MISHRA, R.K.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N. *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*. Woodhead Publishing, 2017.

MITTAL, V. *Polymer-Graphene Nanocomposites*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012.

MOADDEB, M.; KOROS, W.J. Effects of colloidal silica incorporation on oxygen/nitrogen separation properties of ceramic-supported 6FDA-IPDA thin films. *Journal of Membrane Science*, v. 111, p. 283-290, 1996.

MOKARIAN-TABARI, P. *Controlling the Morphology of Spin coated Polymer Blend Films*. 2009. 200 f. PhD thesis, University of Sheffield.

MONASH, P.; PAGAZHENTHI, G.; SARAVAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 29, p. 357-383, 2013.

MOORE, T.T.; KOROS, W.J. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *Journal of Molecular Structure*, v. 739, p. 87-98, 2005.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

National Research Council. *Separation Technologies for the Industries of the Future*. Washington, DC: The National Academies Press, 1998.

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

NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N.B. Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section C: Physical Chemistry*, v. 101, p. 174-201, 2005.

OGIEGLO, W.; FURCHNER, A.; MA, X.; HAZAZI, K.; ALHAZMI, A.T.; PINNAU, I. Thin Composite Carbon Molecular Sieve Membranes from a Polymer of Intrinsic Microporosity Precursor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 18770-18781, 2019.

OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. *Membrane Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 1992.

OYAMA, S.T.; STAGG-WILLIAMS, S.M. Inorganic Polymeric and Composite Membranes: Structure, Function and Other Correlations. Amsterdam: Elsevier, 2011.

PABBY, A.K.; RIZVI, S.S.H.; SASTRE, A.M. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. New York: CRC Press, 2009.

PARDO, P.; BASTIDAM J.; SERRANO, F.J.; IBANEZ, R.; KOJDECKI, M.A. X-Ray diffraction line-broadening study on two vibrating, dry-milling procedures in kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, v. 57, p. 25–34, 2009.

PARIS, O. Structure and Multiscale Mechanics of Carbon Nanomaterials. Springer, 2015.

PARK, M.J.; NISOLA, G.M.; SEO, D.H.; WANG, C.; PHUNTSHO, S.; CHOO, Y.; CHUNG, W.-J.; SHON, H.K. Chemically Cross-Linked Graphene Oxide as a Selective Layer on Electrospun Polyvinyl Alcohol Nanofiber Membrane for Nanofiltration Application. *Nanomaterials*, v. 11, p. 2867, 2021.

PIERSON, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993.

PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 1276-1290, 2007.

PROVIS, J.L.; YONG, S.L.; DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. *Geopolymers Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, p. 72-88. Woodhead Publishing, 2009.

PTACEK, P.²; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVA, M.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique. *Powder Technology*, v. 203, p. 272-276, 2010.

PTACEK, P.; KRECKOVA, M.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology*, v. 232, p. 24-30, 2012.

PTACEK, P.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVA, M.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 2661-2667, 2011.

PTACEK, P.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVA, M.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. The kinetics of Al–Si spinel phase crystallization from calcined kaolin. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, p. 2565-2569, 2010.

QIU, T.; YANG, J.-G.; BAIB, X.-J.; WANG, Y.-L. The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. *RSC Advances*, v.9, p. 12737, 2019.

QIU, W.; LI, F.S.; FU, S.; KOROS, W. Isomer-Tailored Carbon Molecular Sieve Membranes with High Gas Separation Performance. *ChemSusChem*, v. 13, p. 5318-5328, 2020.

RAJ, A. Studies on Polyethersulfone-Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes. 2011. Tese (Doutorado em Chemical Engineering). Anna University. Disponível em: <<https://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/24987>> Acesso em: 25 mar. 2020.).

RAMASWAMY, S.; HUANG, H.-J.; RAMARAO, B.V. Separation and Purification Technologies in Biorefineries. Wiley, 2013.

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

RAO, P.S.; WEY, M.-Y.; TSENG, H.-H.; KUMAR, I.A.; WENG, T.-H. A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 113, p. 499-510, 2008.

RASHED, M.N.; PALANISAMY, P.N. Zeolites and Their Applications. 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/zeolites-and-their-applications>, Acesso em: 12 dez. 2019.

RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. *Ceramics Science and Technology, Volume 3: Synthesis and Processing*, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

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

ROBESON, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 62, p. 165-185, 1991.

ROSA, C.; AURIEMMA, F. *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*. Wiley, 2013.

RUNGTA, M.; WENZ, G.B.; ZHANG, C.; XU, L.; QIU, W.; ADAMS, J.S.; KOROS, W.J. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. *Carbon*, v. 115, p. 237-248, 2017.

RUYS, A. *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*. Woodhead Publishing, 2019.

RUZ, P.; BANERJEE, S.; PANDEY, M.; SUDARSAN, V.; SASTRY, P.U.; KSHIRSAGAR, R.J. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H₂ storage. *Solid State Sciences*, v. 62, p. 105-111, 2016.

SAEDI, S.; MADAENI, S.S.; SHAMSABADI, A.A. Fabrication of asymmetric polyethersulfone membranes for separation of carbon dioxide from methane using polyetherimide as polymeric additive. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, p. 2431-2438, 2014.

SAINZ, M.A.; SERRANO, F.J.; AMIGO, J.M.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 403-412, 2000.

SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Wiley-VHC, 2013.

SALINAS, O.; MA, X.; WANG, Y.; HAN, Y.; PINNAU, I. Carbon molecular sieve membrane from a microporous spirobisindane-based polyimide precursor with enhanced ethylene/ethane mixed-gas selectivity. *RSC Advances*, v. 7, p. 3265-3272, 2017.

SALLEH, W.N.W.; ISMAIL, A.F. Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective, *Journal of Membrane Science & Research*, v. 1, p. 2-15, 2015.

SALLEH, W.N.W.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; ABDULLAH, M.S. Precursor Selection and Process Conditions in the Preparation of Carbon Membrane for Gas Separation: A Review. *Separation & Purification Reviews*, v. 40, p. 261-311, 2011.

SANKIR, M.; SANKIR, N.D. *Hydrogen Production Technologies*. Beverly: John Wiley & Sons, 2017.

SAZALI, N.E.S.; DERAMAN, M.; OMAR, R.; OTHMAN, M.A.R.; SULEMAN, M.; SHAMSUDIN, S.A.; TAJUDDIN, N.S.M.; HANAPPI, M.F.Y.M.; HAMDAN, E.; NOR, N.S.M.; BASRI, N.H. *AIP Conference Proceedings*, v. 1784, 2016.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G. *Nanofiltration: principles, applications, and new materials*. 2nd ed. Wiley-VCH, 2021.

SHANMUGAM, M. Production and evaluation of agroforestry Waste reinforced ceramic electrical Insulators. Thesis. Annamalai University. 2016.

SIMONS, K.; NIJMEIJER, K.; SALA, J. G.; WERF, H.; BENES, N.E.; DINGEMANS, T.J.; WESSLING, M. CO₂ sorption and transport behavior of ODPa-based polyetherimide polymer films. *Polymer*, v. 51, p. 3907-3917, 2010.

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

SMITH, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. New York: CRC Press, 1998.

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

TANCO; M.A.K.; TANAKA, D.A.P. Recent Advances on Carbon Molecular Sieve Membranes (CMSMs) and Reactors. *Processes*, v. 4, p. 29-40, 2016.

TECHNAVIO. Gas Separation Membrane Market 2020-2024. Disponível em: <<https://www.reportlinker.com/p05862924/Gas-Separation-Membrane-Market-by-Product-Application-End-user-and-Geography-Forecast-and-Analysis.html>>. Acesso em: 10 jul. 2020.

TEWARI, P.K. Nanocomposite Membrane Technology: Fundamentals and Applications. New York: CRC Pressa, 2016.

THIERFELDER, C.; WITTE, M.; BLANKENBURG, S.; RAULS, E.; SCHIMIDT, W.G. Methane adsorption on graphene from first principles including dispersion interaction. *Surface Science*, v. 605, p. 746-749, 2011.

THOMAS, S.; BALAKRISHNAN, P. *Green Composites*. Springer, 2021.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Wiley-VCH, 2015.

TIN, P.S.; CHUNG, T.-S.; JIANG, L.; KULPRATHIPANJA, S. Carbon-zeolite composite membranes for gas separation. *Carbon*, v. 43, p. 2013-2032, 2005.

TONKONOGYI, V.; IVANOV, V.; TROJANOWSKA, J.; OBORSKYI, G.; PAVLENKO, I. *Advanced Manufacturing Processes III*. Springer, 2021.

TRANCHARD, P.; DUQUESNE, S.; SAMYN, F.; ESTÉBE, B.; BOURBIGOT, S. Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 126, p. 14-21, 2017.

TSENG, H.-H.; SHIH, K.; SHIU, P.-T.; WEY, M.-Y. Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 405-406, p. 250-260, 2012.

TSENG, H.-H.; WANG, C.-T.; ZHUAN, G.-L.; UCHYTIL, P.; REZNICKOVA, J.; SETNICKOVA, K. Enhanced H₂/CH₄ and H₂/CO₂ separation by carbon molecular sieve membrane coated on titania modified alumina support: Effects of TiO₂ intermediate layer preparation variables on interfacial adhesion, *Journal of Membrane Science*, 510, 391-404, 2016.

TYONA, M.D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, v.2, p. 195-208, 2013.

ULLMANN'S, *Polymers and Plastics: Products and Processes*. Germany: Wiley-VCH, 2016.

UTRACKI, L.A.; WILKIE, C.A. *Polymer Blends Handbook*. Springer, 2014.

VASILE, C. *Handbook of polyolefins*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2000.

WANG, C.; HU, X.; YU, J.; WEI, L.; HUANG, Y. Intermediate gel coating on macroporous Al₂O₃ substrate for fabrication of thin carbon membranes, *Ceramics International*, 40, 7, 10367-10373, 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 175-188, 2000.

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

WEY, M.-Y.; TSENG, H.-H.; CHIANG, C. Improving the mechanical strength and gas separation performance of CMS membranes by simply sintering treatment of α -Al₂O₃ support, *Journal of Membrane Science*, v. 453, p. 603-613, 2014.

WEY, M.-Y.; WANG, C.-T.; LIN, Y.-T.; LIN, M.-D.; UCHYTIL, P.; SETNICKOVA, K.; TSENG, H.-H. Interfacial interaction between CMS layer and substrate: Critical factors affecting membrane microstructure and H₂ and CO₂ separation performance from CH₄. *Journal of Membrane Science*, v. 580, p. 49-61, 2019.

WHELAN, T. *Polymer Technology Dictionary*. London: Chapman & Hall, 1994.

WOLLBRINK, A.; VOLGMANN, K.; KOCH, J.; KANTHASAMY, K.; TEGENKAMP, C.; LI, Y.; RICHTER, H.; KAMNITZ, S.; STEINBACH, F.; FELDHOF, A.; CARO, J. Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity. *Carbon*, v. 106, p. 93-105, 2016.

WORRALL, D. M. *Clays and Ceramic Raw Materials*. Dordrecht: Springer, 1986

XU, R.; XU, Y. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 2nd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017.

YAMPOLSKII, Y.; ALENTIEV, A.; BONDARENKO, G.; KOSTINA, Y. HEUCHEL, M. Intermolecular Interactions: New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 12031-12037, 2010.

YAMPOLSKII, Y.; FINKELSHTEIN, E. *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers*. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2017.

YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. England: John Wiley & Sons, 2006.

YANG, N.; YANG, D.; ZHANG, G.; CHEN, L.; LIU, D.; CAI, M.; FAN, X. The Effects of Graphene Stacking on the Performance of Methane Sensor: A First-Principles Study on the Adsorption, Band Gap and Doping of Graphene. *Sensors*, v. 18, p. 422, 2018.

YAVE, W.; CAR, A.; PEINEMANN, K.-V.; SHAIKH, Q.M.; RATZKE, K.; FAUPEL, F. Gas permeability and free volume in poly(amide-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 339, p. 177-183, 2009.

YIN, X.; WANG, J.; CHU, N.; YANG, J.; LU, J.; ZHANG, Y.; YIN, D. Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 181-189, 2010.

YOON, H.W.; CHO, Y.H.; PARK, H.B. Graphene-based membranes: status and prospects. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 13, 2016.

ZBIK, M.; SMART, R.St.C. Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution: nano-morphology and nano-bubble entrapment. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 277-286, 2002.

ZENG, C.; ZHANG, L.; CHENG, X.; WANG, H.; XU, N. Preparation and gas permeation of nano-sized zeolite NaA-filled carbon membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 628-633, 2008.

ZHANG, B.; WANG, T.; LIU, S.; ZHANG, S.; QIU, J.; CHEN, Z.; CHENG, H. Structure and morphology of microporous carbon membrane materials derived from poly(phthalazinone ether sulfone ketone). *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 96, Issues 1–3, 26 November 2006, 79-83.

ZHANG, B.; WU, Y.; LU, Y.; WANG, T.; JIAN, X.; QIU, J. Preparation and characterization of carbon and carbon/zeolite membranes from ODPA–ODA type polyetherimide. *Journal of Membrane Science*, v. 474, p.114–121, 2015.

ZHANG, C; KOROS, W.J. Ultraselective Carbon Molecular Sieve Membranes with Tailored Synergistic Sorption Selective Properties. *Advanced Materials*, v. 29, 2017.

ZHANG, H.; OKAMURA, Y. Elongated phase separation domains in spin-cast polymer blend thin films characterized using a panoramic image. *Soft Matter*, v. 14, p. 1050-1055, 2018.

ZHANG, H.; TAKEOKA, S. Morphological Evolution within Spin-Cast Ultrathin Polymer Blend Films Clarified by a Freestanding Method. *Macromolecules*, v. 45, p. 4315–4321, 2012.

ZHANG, J.J.; COONEY, R.; ZHANG, S. Synthesis of polymers of intrinsic microporosity using an AB-type monomer. *Polymer*, v. 57, p. 45-50, 2015.

ZHANG, M.; LIU, W.; NIU, H.; WU, D. Structure–property relationship of carbon fibers derived from polyimide/ polyacrylonitrile blends. *High Performance Polymers*, v. 31, p. 68-177, 2019.

ZHANG, X.; HU, H.; ZHU, Y.; ZHU, S. Methanol Steam Reforming to Hydrogen in a Carbon Membrane Reactor System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 7997-8001, 2006.

ZHAO, D.; CLEARE, K.; OLIVER, C.; INGRAM, C.; COOK, D.; SZOSTAK, R.; KEVAN, L. Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 371-379, 1998.

ZHENG, C.; ZHANG, L.; CHENG, X.; WANG, H.; XU, N.; Preparation and gas permeation of nano-sized zeolite NaA-filled carbon membranes. *Separation and Purification Technology*, v.63, p. 628–633, 2008.

ZHOU, H.M.; QIAO, X.C.; YU, J.G. Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. *Applied Clay Science*, v. 80–81, p. 176–181, 2013.

ZHOU, Z.; YANG, J.; ZHANG, Y.; CHANG, L.; SUN, W.; WANG, J. NaA zeolite/carbon nanocomposite thin films with high permeance for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 392–395, 2007.

ZOU, X.; ZHU, G. *Microporous Materials for Separation Membranes*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.

ANEXO

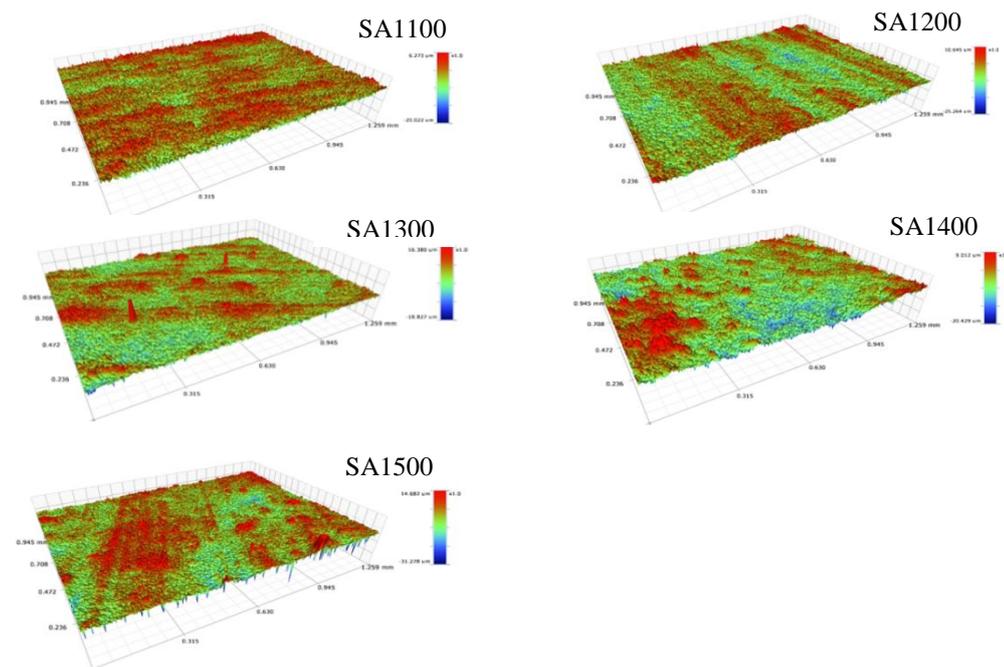
Tabela A1 – Ficha técnica da alumina fornecida pela empresa Almatris

Propriedade/Método	Típico	Mín	Máx
Área superficial específica/BET (m ² /g)	7,5	6,5	8,5
Tamanho de partícula/D50 Cilas (µm)	0,5	0,3	0,6
Análise química (%)			
Al ₂ O ₃	99,78		
Na ₂ O	0,08		0,10
Fe ₂ O ₃	0,02		0,03
SiO ₂	0,03		0,07
CaO	0,02		0,03
MgO	0,07	0,05	0,10

APÊNDICE A

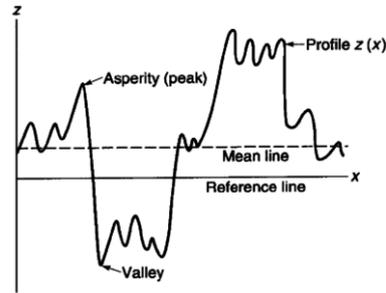
Resultados de caracterização dos suportes, preparados a partir de alumina e das membranas de carbono derivadas de PEI.

Figura A1 – Perfis de rugosidade obtidos por perfilometria óptica para os suportes de alumina



Nas Figuras A1 e A2, os locais dos perfis de rugosidade com cor vermelha representam as regiões mais altas da superfície (picos), enquanto as regiões com coloração azul representam os vales. Para realizar a comparação entre a rugosidade dos suportes, os parâmetros Ra e Rq, definidos como rugosidade média e raiz quadrada média da rugosidade foram utilizados. Esses parâmetros estão relacionados apenas com o perfil na direção vertical e, portanto, não fornecem informação sobre inclinações ou formas das regiões rugosas e não indicam a frequência ou regularidades da ocorrência dessas regiões (BHUSHAN, 2000). A Figura A3 apresenta um perfil que representa uma superfície rugosa, onde a variação de altura é medida a partir de uma linha de referência. Além disso, uma linha média é definida em uma posição onde as áreas acima e abaixo deste segmento são iguais. Ra, calculado pela Equação A1, indica a média aritmética dos valores absolutos do desvio vertical (picos e vales) em relação a linha média. Rq, por sua vez, é a raiz quadrada da média aritmética dos valores quadráticos do desvio vertical, conforme a Equação A2.

Figura A3 – Representação de um perfil de rugosidade

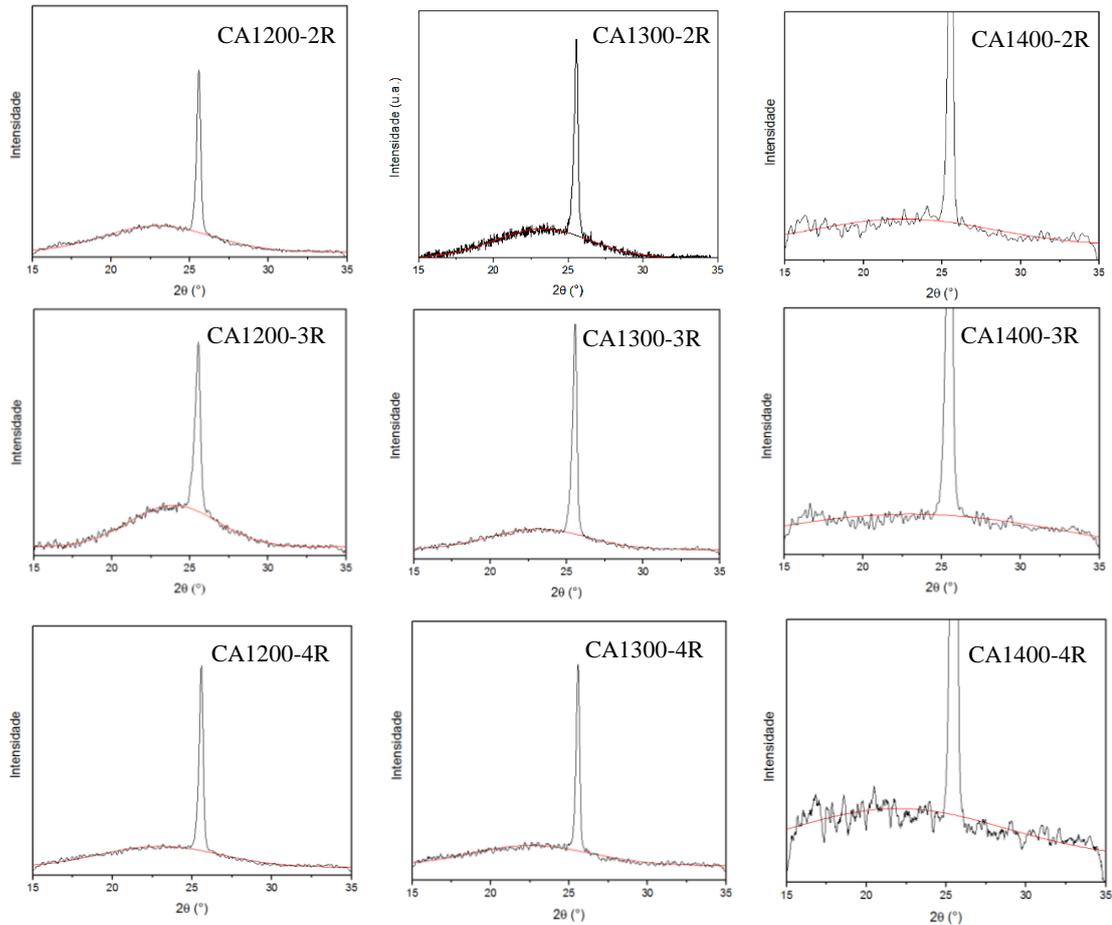


Fonte: Bhushan, 2000.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |r(x)dx| \quad (A1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L r^2(x)dx} \quad (A2)$$

Figura A4 – Difratogramas utilizados no cálculo do espaçamento-d das CMSM preparadas sobre suportes de alumina



Resultados de permeação das CMSM de PEI preparadas sobre suportes de alumina sinterizados em diferentes temperaturas.

Tabela A2 – Resultados de permeância e seletividade das CMSM preparadas sobre suportes de alumina no processo de permeação a gases puros

Membrana	Permeância (GPU)					Seletividade				
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	He/N ₂	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
CA1200-2	101	63	48	69	97	1.5	1.6	0.7	0.9	0.6
CA1200-3	53	34	9	11	59	4.8	1.6	0.8	3.1	0.6
CA1200-4	70	20	7	5	6	14	3.5	1.4	4	3.3
CA1300-2	243	80	85	123	150	2	3	0.7	0.6	0.5
CA1300-3	94	606	190	99	149	0.9	0.2	1.9	6.1	4.1
CA1300-4	40	122	57	36	46	1.1	0.3	1.6	3.4	2.6
CA1400-2	843	459	366	502	623	1.7	1.8	0.7	0.9	0.7
CA1400-3	214	135	96	98	148	2.2	1.6	1	1.4	0.9
CA1400-4	23	77	15	7	21	3.3	0.3	2.1	11	3.7