

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

**MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS OBTIDAS A PARTIR DO  
PRECURSOR POLIMÉRICO POLI(ÉTER SULFONA)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANA KATIUCE FELLENBERG

**Porto Alegre  
2019**

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

**MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS OBTIDAS A PARTIR DO  
PRECURSOR POLIMÉRICO POLI(ÉTER SULFONA)**

Ana Katiuce Fellenberg

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e  
Operações Unitárias

Orientadores:

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

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Coorientador:

Dr<sup>a</sup>. Claudia Leites Luchese

Porto Alegre  
2019

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 Dissertação de Mestrado MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS OBTIDAS A PARTIR DO PRECURSOR POLIMÉRICO POLI(ÉTER SULFONA), elaborada por Ana Katiuce Fellenberg como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Annelise Kopp Alves

---

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

---

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e pelas pessoas que de alguma forma participaram dela.

Aos meus pais, Dalia e Ernesto (in memoriam), que antes de qualquer coisa me ensinaram que a maior qualidade que uma pessoa pode ter é a honestidade, obrigada por terem sido exatamente os pais que foram pra mim.

À minha irmã, Soila, por toda dedicação à mim e por ser exemplo de mulher na minha vida.

Aos meus sobrinhos Henrique e Leonardo, pelas alegrias que me dão e por me mostrarem o que é o amor incondicional.

Ao meu marido, Tiago, por toda paciência e amor que me dedicas, obrigada por ser meu companheiro.

Ao meu cunhado, Jaderson, obrigada por tua amizade, e obrigada pelas infinitas mudanças que me ajudou a fazer.

Às minhas amigas de longa data Deizi, Nay e Josi. Vocês foram fundamentais em muitos momentos difíceis que passei, obrigada por tantas vezes serem meu ombro amigo, meu apoio e meu ânimo. E obrigada pelas intermináveis conversas.

Aos meus amigos queridos, Pati e Gui, Janice e Tauê, Kelin e Fábio, que, quando eu cheguei em Porto Alegre, me acolheram de braços e corações abertos.

Aos amigos que a UFRGS e a capital me deram, Lucille, Melissa, Helena, Thaís, Vanessa, Paulo e Diego, Flávia, João JP, João Pessoa, Renata, Júlia, Felipe, Igor, agradeço por toda amizade e todas as brincadeiras, tenho um carinho enorme por cada um de vocês.

Aos meus colegas de pós-graduação e do Dequi, em especial aos colegas de laboratório, LPR e LASEM, por tantas vezes compartilharem momentos e conhecimento comigo.

Aos meus orientadores Isabel e Nilson e coorientadora Cláudia, obrigada pela paciência e por todo o aprendizado, vocês foram peças fundamentais para esse trabalho.

Aos professores e funcionários do PPGEQ e do DEQUI, que de alguma forma ou de outra, contribuíram para minha formação nesse período do mestrado, em especial ao professor Pedro pela ajuda com o forno, ao Patrício, competente e sempre tão solícito, e aos técnicos da Central Analítica pela ajuda com as análises.

Aos que de alguma forma ou de outra, contribuíram para este trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Nunca desista daquilo que você não passa um dia sem pensar.”

(Autor desconhecido)

## RESUMO

A separação de gases utilizando membranas de carbono ainda está em processo de desenvolvimento. Devido às muitas vantagens que apresentam, as membranas de carbono são alvo de diversas pesquisas e permitem o desenvolvimento de novos materiais objetivando aprimorar esse tipo de estrutura em termos de desempenho e seletividade, no que diz respeito ao processo industrial de separação de misturas gasosas. Neste trabalho foram fabricadas membranas de carbono suportadas (MCS) em tubos cerâmicos de alumina, pelo processo de pirólise (700 °C sob N<sub>2</sub>) da poli(éter sulfona) (PES). Os filmes poliméricos e de carbono e as membranas poliméricas e de carbono suportadas foram caracterizados em relação à estrutura utilizando técnicas de microscopia e espectroscopia, além de testes de permeação de gases realizados nas membranas de carbono suportadas. Foi observado pelos resultados de FTIR e DRX que o polímero precursor, poli(éter sulfona), foi totalmente pirolisado na temperatura final de pirólise empregada. Os resultados das análises estruturais mostraram que as membranas de carbono (MC) são constituídas basicamente por carbono amorfo e turbostrático, com domínios grafíticos, confirmando a heterogeneidade da matriz de carbono. A estrutura de carbono obtida possui elevada área superficial BET e caráter microporoso. As MCS apresentaram uma camada seletiva bem definida com pouca ou nenhuma intrusão de polímero nos poros do suporte, porém com alguns defeitos (microfissuras). Os filmes de carbono produzidos apresentaram elevada estabilidade térmica na presença de oxigênio, permitindo a aplicação das membranas em processos de separação de gases a temperaturas mais elevadas, até aproximadamente 400 °C. Os testes de permeação de gases (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) para avaliação do desempenho das membranas de carbono nas diferentes concentrações de polímero (16 e 18 %; m/m) indicaram que houve a formação de uma estrutura porosa, onde o mecanismo de permeação predominante foi adsorção seletiva, indicando a presença de poros maiores e/ou defeitos na estrutura da membrana. Os resultados obtidos demonstraram que as MC desenvolvidas neste trabalho, mesmo não apresentando o desempenho para atuar como peneiras moleculares, o que geralmente é esperado para membranas de carbono, apresentam potencial para aplicação em processos de separação de gases, inclusive de gás natural. Entretanto, é importante ressaltar que há necessidade de aprimorar as estruturas formadas a fim de atingir melhores desempenhos de processo.

**Palavras-chave:** membrana de carbono, precursor polimérico, separação de gases, gás natural, dimetil sulfóxido, pirólise.

## ABSTRACT

Gas separation using carbon membranes is still under development. Due to their many advantages, carbon membranes are the subject of several researches and allow the development of new materials aiming to improve this type of structure in terms of performance and selectivity, regarding the industrial process of gas mixture separation. In this work, supported carbon membranes (SCM) were manufactured in ceramic alumina tubes by the pyrolysis process (700 °C under N<sub>2</sub>) of poly(ether sulfone) (PES). The polymeric and carbon films and the supported polymeric and carbon membranes were characterized in relation to the structure using microscopy and spectroscopy techniques, in addition to gas permeation tests performed on the supported carbon membranes. The results of FTIR and XRD showed that the precursor polymer, poly(ether sulfone), was totally pyrolyzed at the final pyrolysis temperature used. The results of the structural analysis showed that the carbon membranes (CM) are basically composed of amorphous and turbostratic carbon, with graphite domains, confirming the heterogeneity of the carbon matrix. The carbon structure obtained has a high BET surface area and a microporous character. SCM presented a well defined selective layer with little or no polymer intrusion in the support pores, but with some defects (microcracks). The carbon films produced showed high thermal stability in the presence of oxygen, allowing the application of membranes in gas separation processes at higher temperatures, up to approximately 400 °C. The gas permeation tests (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) to evaluate the performance of the carbon membranes at different polymer concentrations (16 and 18 %; w/w) indicated that there was the formation of a porous structure, where the predominant permeation mechanism was selective adsorption, indicating the presence of larger pores and/or defects in the membrane structure. The results obtained showed that the SCM developed in this study, even not presenting the performance to act as molecular sieves, which is generally expected for carbon membranes, present potential for application in processes of gas separation, including natural gas. However, it is important to emphasize that there is a need to improve the structures formed in order to achieve better process performance.

**Keywords:** carbon membrane, polymeric precursor, gas separation, natural gas, dimethyl sulfoxide, pyrolysis.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	8
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE SÍMBOLOS .....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	14
LISTA DE TABELAS .....	15
1. Introdução.....	16
2. Objetivos.....	17
3. Revisão Bibliográfica .....	18
3.1 Gás Natural.....	18
3.2 Processos de Separação e Purificação de Gases com Membranas .....	21
3.2.1 Membranas .....	23
3.3 Membranas Inorgânicas.....	25
3.4 Membranas de Carbono.....	27
3.4.1 Precursores poliméricos.....	28
3.4.2 Suporte e Métodos de Revestimento .....	31
3.4.3 Pirólise.....	33
3.4.4 Estruturas de carbono formadas na pirólise.....	35
3.5 Mecanismos de Transporte e Separação de Gases em Membranas de Carbono .....	39
3.6 Considerações Finais da Revisão Bibliográfica .....	43
4. Materiais e Métodos .....	43
4.1 Materiais .....	43
4.2 Preparo da Solução Polimérica.....	44
4.3 Fabricação dos Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono.....	45
4.3.1 Preparo dos Filmes Poliméricos e Membranas Poliméricas .....	45
4.3.2 Preparo dos Filmes de Carbono e Membranas de Carbono .....	46
4.4 Caracterizações dos Filmes Poliméricos, Filmes de Carbono e Membranas de Carbono .....	47
4.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	48
4.4.2 Viscosidade .....	50
4.4.3 Análise Termogravimétrica.....	50
4.4.4 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	51
4.4.5 Espectroscopia Raman .....	51
4.4.6 Difração de Raios - X.....	52
4.4.7 Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poros (BET/BJH)...	53

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	54
4.5 Permeação de gases.....	55
4.5.1 Sistema de Permeação de Gases .....	55
4.5.2 Testes de Permeação .....	56
5. Resultados e Discussão.....	57
5.1 Testes Preliminares.....	58
5.1.1 Caracterização do Suporte Cerâmico .....	60
5.1.2 Condições de Pirólise.....	60
5.2 Caracterizações dos Filmes Poliméricos, Filmes de Carbono e Membranas de Carbono .....	62
5.2.1 Análise Térmica por Diferencial de Varredura.....	63
5.2.2 Viscosidade das Soluções Poliméricas .....	64
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	66
5.2.4 Espectroscopia Raman .....	67
5.2.5 Difração de Raios-X.....	70
5.2.6 Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poros (BET/BJH)...	72
5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	75
5.2.7 Análise Termogravimétrica em Presença de Oxigênio.....	79
5.3 Testes de Permeação de Gases Puros .....	81
6. Conclusões.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
APÊNDICE A .....	111
ANEXO A .....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de participação do gás natural na matriz energética mundial e brasileira. Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética, 2018. ....	19
Figura 2. Representação da membrana assimétrica com camada seletiva densa sobre suporte poroso. Imagem adaptada de Rufford et al. (2012). ....	24
Figura 3. Representação tridimensional de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) grafeno; d) nanotubos; e) fulereno. Adaptado de Zarbin & Oliveira, 2013. ....	36
Figura 4. Representação da estrutura hexagonal de carbono-turbostrático. Adaptado de Miremedi & Colbow, 1998. ....	37
Figura 5. Distribuição bimodal idealizada do tamanho de poros em relação ao número de poros. Adaptada de Kiyono, Williams & Koros, 2010. ....	39
Figura 6. Mecanismos de transporte e separação de gases em membranas de carbono porosas. Adaptado de Hamm, 2018. ....	40
Figura 7. Fórmulas químicas estruturais das unidades monoméricas da poli(éter sulfona) (PES) utilizada como precursor polimérico e do dimetilsulfóxido (DMSO) , utilizado como solvente, empregados no preparo das soluções poliméricas. ....	44
Figura 8. Fotografia do tubo cerâmico TCB99 (Tecnicer Cerâmica - Brasil) utilizado como suporte. ....	44
Figura 9. Fluxograma simplificado das etapas envolvidas no processo de fabricação dos filmes poliméricos (FP) e filmes de carbono (FC), para as membranas poliméricas suportadas (MPS) e membranas de carbono suportadas (MCS) obtidas por <i>dip coating</i> . ....	45
Figura 10. Imagens da (a) base de apoio para as membranas poliméricas suportadas (MPS) e (b) forno tubular vertical bipartido (Sanchis, Brasil) utilizado para a pirólise das MPS. ....	46
Figura 11. Protocolo de aquecimento utilizado durante a etapa de pirólise sob atmosfera de N <sub>2</sub> para a produção de membranas de carbono suportadas e filmes de carbono. ....	47
Figura 12. Representação esquemática do sistema de permeação de gases utilizado para avaliação da permeância e seletividade das membranas de carbono suportadas. Adaptado de Hamm, 2018. ....	56
Figura 13. Análise termogravimétrica para avaliação da perda de massa do polímero PES e dos filmes poliméricos FP16 e FP18. ....	60
Figura 14. Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o polímero precursor de carbono, poli(éter sulfona), PES. ....	63
Figura 15. Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o filme polimérico FP16, produzido a partir da solução contendo 16 % (m/m) de PES. ....	63

Figura 16. Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o filme polimérico FP18, produzido a partir da solução contendo 18 % (m/m) de PES. ....	64
Figura 17. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o filme polimérico, FP16, produzido a partir de uma solução polimérica contendo 16 % de PES, e para o respectivo filme de carbono, FC16, após o processo de pirólise.....	66
Figura 18. Espectroscopia Raman do polímero PES.....	68
Figura 19. Espectroscopia Raman do filme de carbono FC16. ....	68
Figura 20. Espectroscopia Raman do filme de carbono FC18. ....	69
Figura 21. Difratoograma dos filmes de carbono FC16 e FC18. ....	70
Figura 22. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> em amostras de filme de carbono FC16. ....	72
Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> em amostras de filme de carbono FC18. ....	73
Figura 24. Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra de filme de carbono FC16. ....	74
Figura 25. Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra de filme de carbono FC18. ....	74
Figura 26. Fotografias e micrografias da (a) superfície externa do tubo cerâmico TCB99 (magnitude de 3000x) (HAMM, 2018), (b) superfície externa das membranas poliméricas suportadas, MPS16 (magnitude de 500 x) e MPS18 (magnitude de 500 x), (c) superfície externa das membranas de carbono suportadas MCS16 (magnitude de 1000 x) e MCS18 (magnitude de 1000 x).....	76
Figura 27. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da membrana de carbono suportada, MCS16 (ampliação de 2000x) com indicativo da espessura estimada (seta vermelha). ....	77
Figura 28. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da membrana de carbono suportada, MCS18 (ampliação de 2000x) com indicativo da espessura estimada (seta vermelha). ....	78
Figura 29. Análise Termogravimétrica para os filmes de carbono FC16 e FC18, em presença de atmosfera oxidante (O <sub>2</sub> ). ....	80
Figura 30. Relação entre o fluxo molar médio do CO <sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada. ....	111
Figura 31. Relação entre o fluxo molar médio do CO <sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada. ....	111
Figura 32. Relação entre o fluxo molar médio do He das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada. ....	112

Figura 33. Relação entre o fluxo molar médio do He das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada. ....	112
Figura 34. Relação entre o fluxo molar médio do CH <sub>4</sub> das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada. ....	113
Figura 35. Relação entre o fluxo molar médio do CH <sub>4</sub> das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada. ....	113
Figura 36. Relação entre o fluxo molar médio do N <sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada. ....	114
Figura 37. Relação entre o fluxo molar médio do N <sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada. ....	114
Figura 38. Micrografias dos tubos cerâmicos TCB99 (a) superfície externa e (b) seção transversal obtidas por MEV, com ampliação de 5000 x. Adaptado de Hamm, 2018.....	116
Figura 39. Difratoograma do tubo cerâmico comercial TCB99 utilizado como suporte poroso para o desenvolvimento de membranas de carbono suportadas. Adaptado de Hamm, 2018.	116

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$	Ângulo de Bragg ( $^{\circ}$ )
$A_m$	Área externa da membrana ( $m^2$ )
$\Delta_{cp}$	Altura do passo ( $J K^{-1}$ )
$K_i$	Coefficiente de sorção do componente $i$ na membrana ( $mol m^{-3} Pa^{-1}$ )
$L$	Comprimento do tubo cerâmico (m)
$D_i$	Coefficiente de difusão do componente $i$ pela membrana ( $m^2 s^{-1}$ )
$\lambda$	Comprimento de onda do raio X (nm)
$R$	Constante universal dos gases ( $0,082 atm L mol^{-1} K^{-1}$ )
$D_e$	Diâmetro externo do tubo cerâmico (m)
$\phi_p$	Diâmetro do poro (nm)
$\phi_{interno}$	Diâmetro interno (mm)
$d$	Espaçamento entre as camadas (nm)
$l$	Espessura da membrana ( $\mu m$ )
$\alpha_{Kd}$	Fator de separação de Knudsen
$J_i$	Fluxo molar do componente $i$ ( $mol m^{-2} s^{-1}$ )
$\Delta T$	Largura da transição vítrea ( $^{\circ}C$ )
$\bar{t}_{ee}$	Média dos quatro tempos no estado estacionário (s)
$n$	Número de mols de gás $i$ que passa pela membrana (mol)
$P/P_0$	Pressão relativa
$p_{i,o}$ e $p_{i,l}$	Pressões parciais do componente $i$ em cada lado da membrana (Pa)
$p_o$	Pressão aplicada ao lado de alimentação da membrana (Pa)
$p_l$	Pressão do gás permeado (Pa)
$\mathcal{P}_i$	Permeabilidade de $i$ na membrana ( $mol m^{-1} s^{-1} Pa^{-1}$ )
$P_i$	Permeância de $i$ na membrana ( $mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$ )
$P_j$	Permeância de $j$ na membrana ( $mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$ )
$\alpha_{ij}$	Seletividade ideal entre dois gases puros ( $i$ e $j$ )
$\alpha$	Seletividade ideal
$T_d$	Temperatura de decomposição térmica ( $^{\circ}C$ )
$T_g$	Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}C$ )

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASCM	Membranas de carbono de adsorção seletiva
BET	Área de Superfície de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Tamanho e Volume de Poros de Barrett-Joyner-Halenda
CMSM	Membranas de carbono de peneira molecular
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise térmica diferencial
FC	Filme de carbono
FP	Filme polimérico
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPU	<i>Gas Permeation Unit</i> (1 GPU = $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> (CNTP) cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> cmHg <sup>-1</sup> )
GN	Gás natural
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPS	Membrana polimérica suportada
MCS	Membrana de carbono suportada
MC	Membrana de carbono
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PES	Poli(éter sulfona)
PEI	Poli(éter imida)
TGA	Análise Termogravimétrica
TCB99	Tubo cerâmico com 99 % de alumina
<i>Casting</i>	Espalhamento
<i>Dip coating</i>	Recobrimento por imersão
<i>Stubs</i>	Suportes para amostras de MEV
<i>Scale-up</i>	Aumento de escala

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Códigos e legenda dos filmes e membranas produzidos. ....	58
Tabela 2. Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) determinada a partir do Método do Ponto de Inflexão para as amostras de poli(éter sulfona), PES, e para os filmes poliméricos FP16 e FP18.....	64
Tabela 3. Viscosidade (mPa s) das soluções poliméricas de PES preparadas a partir de diferentes concentrações.....	65
Tabela 4. Parâmetros estruturais dos poros dos filmes de carbono FC16 e FC18 obtidos a partir das Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K (Métodos BET e BJH).....	75
Tabela 5. Classificação dos tamanhos dos poros de acordo com a Associação Internacional IUPAC ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ) dos poros em função do seu tamanho. Adaptada de Ismail, Khulbe e Matsuura (2015). ....	75
Tabela 6. Valores de permeância e seletividade ideal para os gases puros (He, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> ) testados nas membranas de carbono suportadas MCS16 e MCS18, sem sistema de permeação de gases de bancada. ....	81
Tabela 7. Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> e a pressão transmembrana aplicada na membrana MC16. ....	115
Tabela 8. Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> e a pressão transmembrana aplicada na membrana MC18. ....	115
Tabela 9 - Resultados da análise de FRX para os tubos cerâmicos comerciais TCB99 utilizados como suporte poroso. Adaptado de Hamm, 2018.....	117

## 1. Introdução

A crescente demanda por energia e o acelerado crescimento populacional requer o desenvolvimento de novas tecnologias e matrizes energéticas a fim de atender a demanda mundial e, ao mesmo tempo, minimizar possíveis impactos ambientais. Visando uma diminuição da emissão de gases poluentes na atmosfera, alguns países utilizam o gás natural como substituto energético ao petróleo e ao carvão natural. Assim este combustível está ganhando espaço na matriz energética mundial. Como a maioria das reservas de gás natural somente pode ser encontrada em locais distantes dos grandes centros consumidores, essa fonte energética deve ser transportada até os pontos de consumo. O transporte do gás natural é realizado por meio de tubulações ou tanques de gás natural liquefeito, mas para tanto, uma etapa de purificação é requerida. As tecnologias comumente utilizadas em processos de purificação de gás natural são: absorção, adsorção, processos de separação com membranas e criogenia. Comparando essas tecnologias, é possível indicar as vantagens econômicas da utilização dos processos de separação por membranas, uma vez que não requerem mudanças de fase. As membranas poliméricas são extensivamente utilizadas em processos de separação e purificação de gases, devido ao baixo custo e à facilidade de fabricação desse material e também pelo fato de já serem comercializadas e estudadas há algum tempo. No entanto, as membranas poliméricas apresentam algumas limitações em relação às condições de operação adversas, como por exemplo, elevadas temperaturas e pressões, que muitas vezes são empregadas nos processos de separação de gases. As membranas inorgânicas surgem como alternativas promissoras às membranas poliméricas, pois além de serem inertes, apresentam elevada resistência química e térmica. Dentre as membranas inorgânicas, tem-se as membranas de carbono que apresentam elevado potencial para utilização nos processos de separação e purificação de gases. As membranas de carbono são, na maioria das vezes, obtidas pela pirólise de um precursor polimérico, podendo ser fabricadas separadamente (não suportadas) ou em conjunto com algum suporte poroso (suportadas). O suporte deve ser inerte e não interferir nas características de permeabilidade e seletividade da membrana, sendo utilizado para conferir resistência mecânica para a membrana de carbono. O precursor polimérico deve apresentar algumas características desejáveis para a produção de membranas de carbono como, por exemplo, elevada estabilidade térmica. A poli(éter sulfona) é um polímero extensivamente utilizado na fabricação de membranas poliméricas para processos de separação de gases e que apresentam bons resultados de desempenho, inclusive no processo

de purificação do gás natural. Esse polímero possui boa estabilidade térmica e vasta disponibilidade comercial. Apesar das muitas vantagens, as membranas de carbono ainda apresentam algumas limitações que podem dificultar sua utilização em processos de separação utilizando membranas. A falta de reprodutibilidade é a principal dificuldade encontrada nos trabalhos que visam a fabricação de membranas de carbono, produzir uma membrana de carbono livre de defeitos e que ao mesmo tempo apresente valores de permeabilidade e seletividade satisfatórios, que justifiquem sua aplicação, requer muita pesquisa. Nesse quesito, o presente trabalho almeja contribuir com os estudos sobre membranas de carbono, estudando a utilização da poli(éter sulfona), polímero extensamente utilizado na fabricação de membranas poliméricas, porém pouco ou ainda não utilizado na fabricação de membranas de carbono, bem como a utilização de um solvente menos tóxico, no desenvolvimento de membranas de carbono suportadas e sua caracterização, visando a aplicação das mesmas nos processos de separação de gases.

## 2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos comerciais, obtidas a partir do processo de pirólise do precursor polimérico poli(éter sulfona) para posterior aplicação na separação de gases, com foco na purificação do gás natural.

A partir do objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- fabricar membranas de carbono suportadas utilizando a poli(éter sulfona) como polímero precursor em diferentes concentrações (16 e 18 %; m/m);
- caracterizar a matriz polimérica de poli(éter sulfona), os filmes poliméricos, os filmes de carbono e as membranas de carbono suportadas em relação à morfologia, estrutura química e comportamento térmico;
- avaliar a estabilidade dos filmes de carbono em altas temperaturas;
- avaliar o desempenho das membranas de carbono em testes de permeação de gases puros (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>);
- calcular a permeância e a seletividade ideal das membranas de carbono suportadas para os gases testados.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Gás Natural

Em 2017, a produção global de gás natural atingiu um recorde de 3768 bilhões de metros cúbicos (bcm). Esta produção representa um aumento de 3,6 % em relação a 2016, que constitui o maior aumento desde 2010. A produção de gás natural vem aumentando a cada ano desde a crise econômica de 2009, com uma taxa de crescimento anual composta de 2,6 % (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

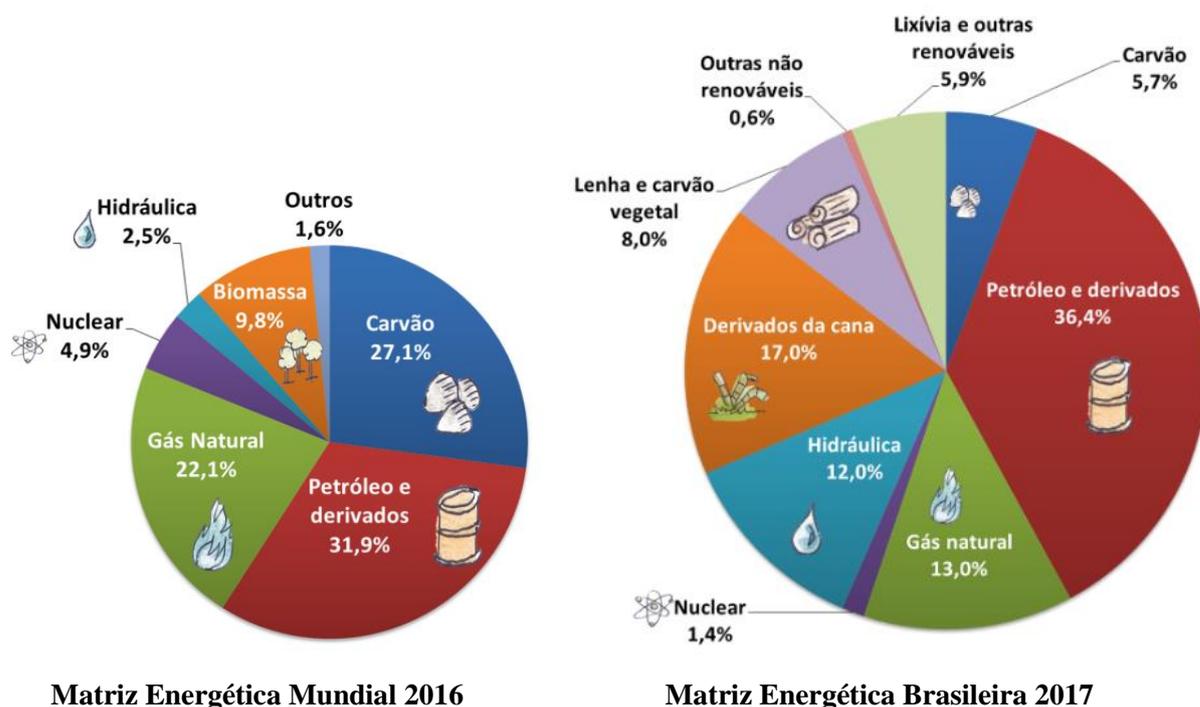
O ano de 2018 foi de ouro para o gás natural. A demanda cresceu 4,6%, ou seja, o ritmo anual mais rápido desde 2010, com o gás respondendo por 45% do aumento total do consumo de energia primária em todo o mundo. O consumo de gás natural deverá crescer a uma taxa média anual de 1,6 % até 2024, retornando à tendência anterior a 2017. Até 2024, o consumo de gás deverá ultrapassar 4,3 trilhões de metros cúbicos (tcm), em comparação com 3,9 tcm em 2018. A indústria continua sendo o principal impulsionador do aumento da demanda por gás. O uso industrial de gás natural, tanto como combustível quanto como matéria-prima, deve crescer a uma taxa média anual de 3 % e representar 46 % do aumento do consumo global até 2024. Espera-se que o gás na geração de energia aumente a uma menor taxa por causa da forte concorrência de energias renováveis e carvão. Mas a geração de energia continuará sendo o maior consumidor de gás natural, respondendo por quase 40 % da demanda total até 2024 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

Assim como os demais combustíveis fósseis, o GN é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, provenientes da decomposição, ao longo de milhões de anos, de matéria orgânica fossilizada. O gás natural, em seu estado bruto, é composto principalmente por metano, etano, propano, butano, alguns hidrocarbonetos mais pesados e também algumas impurezas, tais como o CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ácido clorídrico, água e metanol (ANEEL, 2002).

O aumento na demanda global de gás natural (GN) fez com que as reservas de gás não convencionais, contaminadas e até então consideradas inviáveis, fossem reavaliadas quanto ao seu potencial de desenvolvimento (RUFFORD et al., 2012).

Como é um combustível bastante versátil, o consumo do GN é usado predominantemente na área de transportes, como combustível, substituindo o petróleo e o diesel; nas indústrias, como fonte de geração de energia e matéria-prima; e nas residências, como gás de cozinha (PESSOA, 2019).

Em 2016, a porcentagem de utilização de GN na matriz energética mundial era de cerca de 22 % (Figura 1), segundo dados da IEA. No Brasil, essa porcentagem de utilização era de 13 % da matriz energética brasileira em 2017 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018). Mas esses valores de utilização de gás natural nas matrizes energéticas mundial e brasileira vem crescendo, uma vez que o gás natural é uma das principais fontes de energia do mundo, perdendo apenas para o carvão e o petróleo e seus derivados (PESSOA, 2019).



**Figura 1.** Gráfico de participação do gás natural na matriz energética mundial e brasileira. Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética, 2018.

No Brasil, o GN é utilizado quase que exclusivamente para usos domésticos; no setor industrial é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço; também é utilizado como combustível para ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool (ENERGIA INTELIGENTE, 2014).

O GN é a opção de combustível mais barata para automotores, porém, sua rede de distribuição é pouco eficiente: são poucos os postos de combustíveis nas estradas e cidades, fazendo com que os preços oscilem bastante, além da questão do espaço requerido no bagageiro dos automóveis para colocação do cilindro de gás (ENERGIA INTELIGENTE, 2014). Em 2016, Sorocaba foi a primeira cidade do Brasil a participar de um projeto-piloto de

energia limpa para ônibus, os testes com ônibus movidos a GN iniciaram em setembro desse mesmo ano (ENERGIA INTELIGENTE, 2016). Em março de 2019 foi a vez de Curitiba realizar testes com alguns ônibus movidos a gás veicular natural e biometano, o uso do GN na frota do transporte coletivo visa contribuir para a redução da poluição. Segundo informações da Scania, fabricante dos motores dos ônibus utilizados nesse projeto, o GN emite cerca de 80 % menos material particulado no ar atmosférico quando comparado ao óleo diesel comum, combustível usualmente empregado nos ônibus de transporte coletivo (REDAÇÃO RICMAIS, 2019).

Muitas das reservas significativas de gás natural estão localizadas em lugares distantes dos grandes consumidores, sendo assim, o transporte do gás natural geralmente ocorre por dutos de longa distância entre os países exportadores e os países consumidores, ou então, por tanques de gás natural liquefeito (GNL) (RUFFORD et al., 2012). A maior parte das reservas brasileiras de gás natural está em campos marítimos, sendo necessário que as perfurações atinjam maiores profundidades, atuando em áreas do pré-sal e pós-sal. A maioria das plataformas está nas regiões Sudeste e Nordeste, mas em terra, a geração está nas regiões Norte e Nordeste, e em menor escala, na região Sudeste (TODA MATÉRIA, 2016).

Para o transporte do gás natural é necessária sua purificação, uma vez que os contaminantes presentes podem acarretar sérios problemas nesse processo. Dentre os contaminantes, pode-se destacar o CO<sub>2</sub>, impureza que na presença de água pode formar ácidos que corroem tubulações e equipamentos. Além de não fornecer poder calorífico, o CO<sub>2</sub> deve ser removido do GN para atender às especificações de qualidade do gás, antes da sua distribuição aos usuários. Geralmente, o nível máximo de CO<sub>2</sub> permitido no GN é menor do que 3 %, em alguns casos deve ser menor do que 50 ppmv (partes por milhão em volume), pois pode ocorrer a formação de gelo seco em processos que ocorrem em baixas temperaturas (RUFFORD et al., 2012).

Outro contaminante presente no GN é o N<sub>2</sub> e sua remoção é importante para aumentar o poder calorífico do gás. Os valores de N<sub>2</sub> geralmente permitidos em gasodutos são de aproximadamente 3 %, porém, para o GNL, a concentração máxima de N<sub>2</sub> é 1 %, a fim de evitar a estratificação e o capotamento do líquido durante o transporte (RUFFORD et al., 2012).

### 3.2 Processos de Separação e Purificação de Gases com Membranas

A separação de gases utilizando membranas é uma tecnologia madura e em expansão, os processos de separação e purificação que utilizam membranas são empregados em diversos setores industriais, tais como: produção de oxigênio enriquecido e nitrogênio a partir do ar, a separação de contaminantes como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O do gás natural, recuperação de hidrogênio a partir do gás de purga no processo de produção de amônia, recuperação dos vapores de gases de exaustão da indústria petrolífera, entre outros. Esforços intensivos de pesquisa e desenvolvimento estão em andamento para expandir ainda mais o número de aplicações de membranas de separação de gases. Uma das aplicações mais relevantes no atual contexto de mitigação de gases de efeito estufa é a captura de CO<sub>2</sub> de usinas de energia e emissões industriais. Mas a indústria de separação de gás por membranas de hoje surgiu do desenvolvimento da tecnologia de membranas para tratamento de água (BAKER; LOKHANDWALA, 2008; CASTEL et al., 2018; GALIZIA et al., 2017; ISMAIL; DAVID, 2001; RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018).

Quando comparado com os processos de separação de gases tradicionalmente empregados, como por exemplo, absorção gás-líquido e destilação criogênica, o processo de separação de gases com membranas apresenta algumas vantagens como: menor investimento de capital, melhor eficiência energética, capacidade de separar espécies químicas sem mudança de fase, facilidade de operação, instalação e *scale-up* do processo, com fluxogramas simples de processo e instalações compactas, elevada flexibilidade das unidades de permeação, operação em regime contínuo, possibilidade de incorporar novas membranas nas instalações existentes e de combinação com outros processos (LI et al., 2011; RUFFORD et al., 2012; SAUFI; ISMAIL, 2004).

A tecnologia de separação de gases por membranas é utilizada na indústria de gás natural, desde 1980, para a remoção de contaminantes como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, dentre outros, e mesmo assim, representam apenas cerca de 5 % do mercado para novos equipamentos de processamento de gás natural instalados. O processo de captura de CO<sub>2</sub> do gás natural por membranas é o único processo de separação de gás natural implantado capaz de competir com a tecnologia de absorção por aminas (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

Para a remoção de alguns contaminantes tais como, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, vapores de mercúrio e hidrocarbonetos superiores, o gás natural é tratado no poço. A utilização de membranas nessa etapa é uma alternativa interessante, uma vez que uma análise econômica

preliminar demonstra que o tempo de retorno de investimento é curto, sendo, portanto, uma tecnologia favorável (ARRUEBO et al., 2001).

O desempenho em processos de separação por membranas é caracterizado por dois parâmetros: permeabilidade e seletividade; o primeiro está relacionado com o volume de gás que passa pelas membranas, e o segundo é uma medida da capacidade das membranas em separar diferentes componentes. Existem ainda outros fatores que são importantes para o sucesso da operação com membranas: estabilidade química, térmica e mecânica dos materiais usados, tempo de vida útil das membranas, custos de produção, tendência de incrustação e modularidade (ROBESON, 1991, 2008).

Com relação ao tamanho de uma planta de produção de GN, pode-se dizer que um sistema para remover CO<sub>2</sub> por absorção com aminas aumenta de acordo com o aumento da massa de CO<sub>2</sub> a ser removida, ou seja, uma planta de amina projetada para tratar 20 milhões de pés cúbicos padrão/dia (scf/d) de GN contendo 5 % de CO<sub>2</sub> é somente um pouco mais dispendiosa do que uma planta projetada para tratar 5 milhões de scf/d de GN contendo 20 % de CO<sub>2</sub>. Isso ocorre porque somente é necessário aumentar o tamanho da torre de absorção de alta pressão, proporcionalmente ao volume de GN a ser tratado. Enquanto que, o dimensionamento de um sistema para remoção de CO<sub>2</sub> do GN utilizando membranas é determinado pelo volume de gás a ser processado, sendo assim, uma planta projetada para tratar 5 milhões de scf/d de GN contendo 20 % de CO<sub>2</sub> pode ter menos da metade do tamanho de uma planta projetada para tratar 20 milhões de scf/d de GN contendo 5 % de CO<sub>2</sub>. Desta maneira, as plantas envolvendo a utilização de membranas possuem elevada eficiência em processos de purificação de correntes de GN com altas concentrações de CO<sub>2</sub> e pequenas vazões de gás (geralmente inferiores a 20 milhões de scf/d), enquanto que as plantas de absorção com aminas, por sua vez, são mais eficientes para a separação de correntes de GN com concentrações relativamente mais baixas de CO<sub>2</sub> (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

O custo de capital das unidades de permeação de gases é afetado pelo material utilizado para fabricação das membranas, uma vez que o desempenho do mesmo determina tanto a área da membrana quanto o número de estágios requerido (RUFFORD et al., 2012). Mesmo que a capacidade de separação de misturas gasosas usando membranas poliméricas tenha sido reconhecida muito anteriormente (1950), somente em meados de 1970 passou a ser utilizada comercialmente, promovendo um aumento expressivo das pesquisas industriais e em nível acadêmico relacionadas com esse tema (ROBESON, 2008).

Na década de 1980, empresas que utilizavam processos de separação com membranas entraram para a indústria de gás natural, competindo com o processo de absorção que utiliza

aminas, e os primeiros sistemas com membranas para separar o CO<sub>2</sub> do GN foram introduzidos pelas empresas *Grace Membrane Systems*, *Separex* e *Cynara*. Essas empresas utilizaram membranas de acetato de celulose, ainda hoje amplamente comercializadas, porém, membranas produzidas a partir de outros materiais estão ganhando espaço nesse campo de aplicação de separação e purificação de gás natural (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

### 3.2.1 Membranas

As membranas podem ser descritas como uma barreira física semipermeável e seletiva que separa duas fases e restringe, parcial ou totalmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases gasosas (BURGGRAAF; COT, 1996). Geralmente, várias membranas são combinadas em um módulo, que pode ser definido como a menor unidade prática contendo um conjunto de membranas e quaisquer estruturas de suporte (BURGGRAAF; COT, 1996).

As membranas podem ser classificadas em duas categorias principais, de acordo com sua estrutura: densas e porosas. As membranas podem ainda ser subdivididas em membranas simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas têm uma composição e estrutura uniformes; essas membranas podem ser porosas ou densas. As membranas anisotrópicas, por outro lado, consistem em várias camadas, cada uma com diferentes estruturas e permeabilidades (BAKER, 2004).

As membranas porosas possuem estrutura com poros interconectados e distribuídos aleatoriamente. As partículas que forem maiores que o maior tamanho de poro serão completamente retidas pela membrana, já as que forem menores do que o menor tamanho de poro passarão pela membrana. As demais partículas serão parcialmente retidas. Logo, a separação nas membranas porosas ocorre principalmente em função do tamanho molecular e da distribuição de tamanhos de poros (BAKER, 2004).

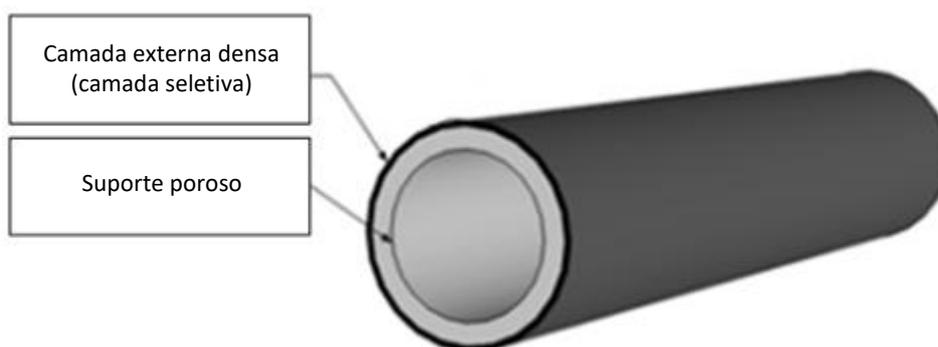
As membranas densas consistem de um filme denso através do qual os agentes permeantes são transportados por difusão sob a força motriz de uma pressão, concentração ou gradiente de potencial elétrico. A separação de vários componentes de uma mistura está relacionada diretamente à sua taxa de transporte relativa dentro da membrana, que é determinada pela sua difusividade e solubilidade no material da membrana. Assim, membranas densas podem separar permeantes de tamanho similar se sua concentração no material da membrana (isto é, sua solubilidade) diferir significativamente. A maioria dos

processos de separação de gases por membranas, processos de pervaporação e osmose reversa, usam membranas densas para realizar a separação (BAKER, 2004).

As membranas podem ser ainda divididas em orgânicas e inorgânicas, baseando-se no material utilizado para sua fabricação: orgânicas (membranas poliméricas) e inorgânicas (metal, sílica e carbono).

As membranas poliméricas podem ser classificadas quanto ao estado do polímero: elastomérico ou vítreo, baseando-se na temperatura de operação estar acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. Abaixo dos valores de  $T_g$ , os polímeros encontram-se no estado vítreo, sendo que as cadeias poliméricas são mais rígidas e a separação ocorre em função da diferença no diâmetro cinético das espécies gasosas. Acima da  $T_g$ , os polímeros estão no estado elastomérico, no qual as cadeias poliméricas são mais elásticas e possuem maior mobilidade, sendo que, neste caso, a separação é determinada pela diferença na solubilidade dos gases no polímero (RUFFORD et al., 2012).

Inúmeras pesquisas estão sendo realizadas visando a redução do custo de unidades de membranas a partir do desenvolvimento de membranas compostas assimétricas, essa estratégia foi utilizada em geometrias planas e tubulares (AL-JUAIED; KOROS, 2006; RUFFORD et al., 2012; STRATHMANN, 2001). Na Figura 2 está apresentado o esquema de uma membrana composta, constituída por uma camada ultrafina de polímero de alto desempenho sobre um suporte poroso.



**Figura 2.** Representação da membrana assimétrica com camada seletiva densa sobre suporte poroso. Imagem adaptada de Rufford et al. (2012).

Membranas compostas geralmente são constituídas de uma camada de suporte microporosa revestida com uma ou mais camadas de polímero, sendo que essa fina camada é a que irá promover a separação seletiva. Esse tipo de configuração de membranas permite que polímeros de alto custo sejam utilizados de maneira econômica, quando comparado à membranas não-suportadas, uma vez que a quantidade de polímero necessária para conferir

estabilidade e resistência mecânica à membrana não-suportada é muito maior do que a quantidade de polímero utilizada para o recobrimento do suporte em membranas compostas (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

É importante ressaltar que o uso de membranas poliméricas em processos de separação de misturas de gases, em especial na purificação de gás natural, pode promover a perda de seletividade e desempenho de separação resultante da ocorrência de plastificação e degradação dos polímeros durante a operação. A plastificação promove um aumento do volume livre devido ao inchamento da matriz polimérica e, conseqüentemente, ocorre uma redução nas diferenças relativas dos coeficientes de difusão dos componentes a serem separados, causando uma diminuição na seletividade de separação. A plastificação pode ser favorecida pela presença de impurezas encontradas no GN, em especial o CO<sub>2</sub> (MAHAJAN; KOROS, 2001).

Embora em alguns casos a plastificação possa ser revertida, muitas vezes a regeneração da membrana não é viável, e ainda, muitos materiais poliméricos utilizados para a fabricação das membranas sofrem um efeito de condicionamento devido ao tempo de uso (AL-JUAIED; KOROS, 2006). A plastificação em membranas pode ser controlada ou até mesmo evitada incorporando operações de pré-tratamento, a fim de remover os agentes plastificantes, porém, no caso de sistemas de remoção de CO<sub>2</sub> por membranas, o efeito plastificante do CO<sub>2</sub> não pode ser evitado pelo pré-tratamento (ISMAIL; LORNA, 2003).

Como uma alternativa às membranas poliméricas, membranas de carbono têm atraído a atenção devido a alguns resultados promissores: alta seletividade e hidrofobicidade, assim como elevada resistência ao calor e ao processo de corrosão (ISMAIL; DAVID, 2001). Membranas de carbono são membranas inorgânicas que podem ser obtidas pela carbonização de membranas poliméricas ou então, pela carbonização de material polimérico utilizado como revestimento em suportes porosos (ISMAIL; DAVID, 2001; SAUFI; ISMAIL, 2004).

Por serem foco do presente estudo, as membranas inorgânicas, em especial membranas de carbono, suas classificações, tipos e possíveis configurações, bem como os mecanismos de transporte para a separação de gases, serão apresentados a seguir.

### **3.3 Membranas Inorgânicas**

Mesmo que pareça recente, o desenvolvimento de membranas inorgânicas para múltiplos usos iniciou-se na década de 1940 e pode ser dividido em 3 períodos: (I) desenvolvimento e produção de membranas inorgânicas para separação de isótopos de urânio

por difusão gasosa; (II) desenvolvimento e uso industrial de membranas de matriz inorgânica adaptadas à processos de ultra e micro-filtração, na década de 1980, decorrente do acúmulo de conhecimento por companhias que trabalharam com processo de difusão gasosa nuclear e as limitações das membranas poliméricas em termos de condições de operação (temperatura, pressão, durabilidade e inerteza química); (III) pesquisa visando a utilização de diferentes processos e caracterização das membranas comerciais já existentes, buscando separações mais seletivas e aplicação em reações catalíticas (BHAVE, 1991).

As membranas inorgânicas, em sua maioria, apresentam elevados fluxos de gás, são estáveis química e termicamente, são resistentes a solventes e possuem uma estrutura de poros estável e bem definida. Podem ser obtidas a partir dos seguintes materiais: cerâmica, carbono, sílica, zeólitas, diversos óxidos como alumina, titânia e zircônia, e diferentes metais, como por exemplo, paládio, prata e suas ligas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

As membranas inorgânicas também são classificadas em relação ao tamanho de poros: microporosas ( $\varnothing_p < 2$  nm), mesoporosas ( $2 \text{ nm} < \varnothing_p < 50$  nm) e macroporosas ( $\varnothing_p > 50$  nm) (GEISZLER; KOROS, 1996; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). Sendo que as membranas com tamanho de poros superiores a  $0,3 \text{ \AA}$ , geralmente atuam como peneiras para grandes moléculas, sendo as mais utilizadas compostas por sílica, metal, alumina, zircônia, zeólitas e carbono (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). Essas membranas (de sílica, zeólita e carbono) funcionam por mecanismo de peneira molecular ou por transporte facilitado, apresentando potencial para aplicação no processamento/purificação do gás natural. Além disso, devido à elevada resistência térmica, sua utilização permite operações em elevadas temperaturas, superiores à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (DUKE et al., 2010; LU et al., 2007; SCHNEIDER et al., 2007).

Membranas inorgânicas microporosas ( $0,5 \text{ nm} < \varnothing_p < 2$  nm) possuem potencial para utilização em processos de separação de gases, em comparação com as membranas poliméricas. Membranas inorgânicas microporosas cujo mecanismo possui elevada similaridade com o mecanismo de peneira molecular apresentam valores de permeabilidade gasosos relativamente elevados e estabilidade em operações que são realizadas em temperaturas mais altas e atmosferas corrosivas (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

Devido ao bom desempenho das membranas de carbono em condições de operação adversas, como temperatura e pressão elevadas, estas se apresentam como uma alternativa promissora para aplicação industrial em processos de separação de gases nos quais essas condições são requeridas (SAUFI; ISMAIL, 2004). As pressões de alimentação em processos de separação de gases, particularmente o gás natural, podem ser moderadas (40 bar) ou até

mesmo elevadas, i.e., superiores a 60 bar (CHU; HE, 2018). Geralmente o gás natural está disponível em altas pressões, podendo variar de 20 a 90 bar, aproximadamente (JAVAID ZAIDI, 2010).

### 3.4 Membranas de Carbono

As primeiras membranas microporosas de carbono foram produzidas por Barrer, nas décadas de 1950 e 1960, pelo processo de compressão de pó de carbono de alta área superficial sob altas pressões. Maneiras mais práticas de obter membranas de carbono foram desenvolvidas posteriormente por Koresh & Soffer (1980), Rao & Sirkar (1993) e Hayashi et al. (1997). Esses três grupos produziram membranas de carbono microporosas extremamente finas, pela pirólise de poliimida (PI) ou poliacrilonitrila (PAN), em atmosfera inerte ou vácuo, nas temperaturas finais de pirólise variando de 500 a 800 °C. As membranas obtidas possuíam diâmetros de poros entre 10 e 20 Å. As membranas de fibra oca fabricadas por Koresh & Soffer (1980) apresentaram excelentes propriedades de separação para algumas misturas gasosas, porém, eram extremamente frágeis e difíceis de produzir em grande escala (BAKER, 2004; DRIOLI; GIORNO, 2010; HAYASHI et al., 1997; KORESH; SOFFER, 1980; RAO; SIRCAR, 1993).

A configuração das membranas de carbono pode ser dividida em duas categorias: suportadas e não-suportadas. As membranas não-suportadas têm três configurações diferentes: plana (filme), fibra oca e capilar, enquanto as membranas suportadas podem ser preparadas em duas configurações: plana e tubular (DRIOLI; GIORNO, 2010; ISMAIL et al., 2011a; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A fabricação de membranas de carbono envolve seis etapas importantes: seleção do precursor, preparação da membrana polimérica, pré-tratamento, pirólise/carbonização, pós-tratamento, construção de módulos, membrana de carbono de alto desempenho (DRIOLI; GIORNO, 2010; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015). As propriedades de separação da membrana, a permeabilidade, a seletividade, a morfologia e as características das membranas de carbono suportadas são influenciadas por algumas variáveis: o tipo de precursor polimérico, o método de revestimento do suporte, assim como as propriedades do suporte poroso, as condições de carbonização utilizadas, entre outras (DAUD; HOUSHAMND, 2010).

O processo de pirólise é o passo mais importante e pode ser considerado como o coração do processo de produção da membrana de carbono. Durante este estágio, a estrutura

de poros da membrana de carbono é formada, e isso determina a capacidade de uma membrana de carbono para separar os gases. A escolha do precursor polimérico é o primeiro fator importante, uma vez que o processo de pirólise de distintos precursores pode produzir diferentes tipos de membranas de carbono. Estas, por sua vez, podem ser obtidas pelo processo de carbonização ou pirólise de materiais adequados contendo carbono, tais como resina, grafite, carvão, piche e plantas, sob atmosfera inerte ou vácuo. Ultimamente, numerosos precursores sintéticos têm sido utilizados para formar membranas de carbono, como por exemplo: poliimida e seus derivados, poli-acrilonitrila (PAN), resina fenólica, álcool polifurfurílico (PFA), terpolímero de cloreto de acrilato de polivinilideno (PVDC-AC), fenol formaldeído e celulose (DRIOLI; GIORNO, 2010; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A fim de desenvolver membranas de carbono suportadas eficazes no processo de separação de gases, diferentes parâmetros devem ser avaliados e otimizados, entre eles destacam-se o precursor polimérico, o suporte, a técnica de recobrimento e as condições do processo de pirólise. Esses aspectos serão discutidos a seguir, bem como os tipos de estruturas de carbono que podem ser formadas durante o processo de pirólise.

### **3.4.1 Precursores poliméricos**

A seleção de material é um critério essencial para a preparação de qualquer tipo de membrana. Entretanto, a fim de utilizar esse material em processos de separação de gases, essa escolha torna-se fundamentalmente importante. Portanto, além da tecnologia de fabricação, o precursor polimérico escolhido deve apresentar as propriedades requeridas a fim de executar as funcionalidades desejadas. Embora o mesmo conceito possa ser aplicado às membranas de carbono, na maioria dos casos, a escolha dos materiais deve atender à condições ainda mais rigorosas. Podem ser considerados pré-requisitos adicionais, por exemplo: boa estabilidade química e térmica; capacidade de reter as estruturas macromoleculares e a manutenção da integridade da rede durante o processo de pirólise (HOSSEINI; CHUNG, 2009).

O precursor polimérico deve ser escolhido cuidadosamente, dando preferência para materiais que apresentem elevada temperatura de transição vítrea, mantendo sua forma e estrutura originais durante os processos de aquecimento térmico e decomposição, evitando modificações abruptas em sua estrutura. Além disso, é importante que apresentem comportamento de grafitização, isto é, sejam capazes de se transformar em filmes de grafite

altamente cristalizados após o processo de carbonização (BASILE, 2013; DRIOLI; GIORNO, 2010; SHIFLETT; FOLEY, 1999).

As membranas de carbono são preparadas pela pirólise controlada de precursores sintéticos ou naturais que tenham 25-50 % ou mais de rendimento em massa de carbono, com base na massa original do precursor. Para precursores que forneçam recuperações em massa abaixo de 25 %, as perdas de rendimento são tão altas que quase impossibilitam seu uso (FOLEY, 1995).

As características do precursor polimérico desempenham um papel significativo na performance resultante de membranas de carbono (FU et al., 2017). De acordo com Jones & Koros (1994), a estrutura molecular do precursor polimérico é essencialmente importante quando se trata das características gerais de desempenho em processos de separação da membrana pirolisada.

Em virtude das características intrínsecas, até o presente momento, diversos precursores poliméricos têm sido estudados para fabricar membranas de carbono, dentre eles podemos citar: fenol formaldeído (KATSAROS et al., 2007; WEI et al., 2007; ZHANG et al., 2006b), poli(álcool furfurílico) (ACHARYA; FOLEY, 1999; CHENG et al., 2014; SHIFLETT; FOLEY, 2000; SONG et al., 2010; WANG et al., 1998), celulose (CAMPO; MAGALHÃES; MENDES, 2010; GILRON; SOFFER, 2002; HAIDER et al., 2019; LIE; HÄGG, 2005; RODRIGUES et al., 2019), poli(óxido de fenileno) (YOSHIMUNE; FUJIWARA; HARAYA, 2007), poliacrilonitrila (DAVID; ISMAIL, 2003; SAUFI; ISMAIL, 2002), poliimida e derivados (GEISZLER; KOROS, 1996; LI et al., 2014; LIAO et al., 2013; SEDIGH et al., 1999; STEEL; KOROS, 2003; TIN et al., 2004; TIN; CHUNG; HILL, 2004; WANG; SUDA; HARAYA, 2003), e resina fenólica (CENTENO; FUERTES, 2001; FUERTES; MENENDEZ, 2002; MAHDYARFAR; MOHAMMADI; MOHAJERI, 2013). As pesquisas relacionadas ao processo de fabricação de membranas de carbono está mais concentrada na utilização de precursores poliméricos termoendurecíveis, materiais que podem suportar altas temperaturas sem liquefazer (SAUFI; ISMAIL, 2004).

Adicionalmente, alguns estudos avaliam a utilização de misturas de polímeros, tais como: poliimida e poli(etileno glicol) (HATORI et al., 2001), poliimida e poli(vinil pirrolidona) (KIM; PARK; LEE, 2004), fenol formaldeído e poli(etileno glicol) (ZHANG et al., 2007). Nesses casos, geralmente são utilizados materiais com diferentes características, sendo um termicamente estável (visando a formação de microporos) e outro termicamente lábil (visando a formação de mesoporos, que não são ideais para a separação de pequenas moléculas de gás), a fim de conferir diferentes propriedades (FU et al., 2017).

As poliimidas têm sido amplamente estudadas como precursores poliméricos devido à sua elevada permeabilidade, alta seletividade, boa resistência mecânica e estabilidade térmica e química (AYALA et al., 2003; HIRAYAMA et al., 1996; MA et al., 2013; MATSUMOTO; XU, 1993; SALINAS et al., 2016). Em virtude dessas vantagens, os precursores poliméricos a partir de poliimidas podem suportar altas temperaturas e desta forma, podem produzir membranas de carbono livres de defeitos (HU et al., 2019).

As resinas fenólicas também foram estudadas para aplicação como precursores poliméricos para a obtenção de membranas de carbono. Esse material pode ser particularmente desejável devido ao seu baixo custo e elevado rendimento de carbono (CENTENO; FUERTES, 2001; CENTENO; VILAS; FUERTES, 2004; FUERTES; CENTENO, 1999).

A poli(éter sulfona), PES, é um material importante para a fabricação de membranas, pois possui estabilidades química e térmica vantajosas (AHMAD et al., 2013). A principal característica da PES é que permanece em condições satisfatórias, mesmo sob uso contínuo em longo prazo em temperaturas até 200 °C, sem que haja qualquer alteração dimensional ou deterioração física. Desta forma, a PES pode ser considerada um polímero de engenharia de elevado desempenho (ARTHANAREESWARAN; STAROV, 2011). Na estrutura química desse polímero estão presentes anéis aromáticos conectados por grupos funcionais sulfonila ( $\text{SO}_2$ ) alternados e ligações do tipo éter ( $-\text{O}-$ ). Os grupos sulfonil são capazes de conferir rigidez (devido à elevada temperatura de transição vítrea) e, juntamente com as estruturas dos anéis, elevada resistência química e relativa hidrofobicidade. As ligações éter tornam o polímero menos hidrofóbico e mais flexível, facilitando o processamento (ARKHANGELSKY; KUZMENKO; GITIS, 2007).

A poli(éter sulfona) tem sido amplamente utilizada em aplicações médicas e também para sistemas com membranas para tratamento de efluentes, uma vez que possui propriedades mecânicas e térmicas adequadas (ALENAZI et al., 2017). Pode ser considerada um material polimérico promissor para utilização como membranas de microfiltração (MF), de ultrafiltração (UF) e também, membranas específicas para separação de gases, uma vez que possui propriedades singulares, como excelente resistência térmica, mecânica e hidrolítica quando exposta a ambientes quentes e úmidos (elevada temperatura e umidade relativa). A PES possui elevada  $T_g$  (cerca de 225 °C). Existem diferentes fabricantes que produzem PES comercialmente, tais como a empresa BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik, Alemanha), que comercializa PES com os seguintes nomes comerciais: Ultrason E e Ultrason S, a empresa Solvay (Rhodia, Bélgica) que comercializa PES com o nome comercial de Radel

PES, e a empresa química Sumitomo (Havant, United Kingdom) que utiliza o nome comercial Sumika para o mesmo polímero. Os produtos mais utilizados para sintetizar a membrana PES em estudos de pesquisa são o Ultrason (BASF), com massa molar de 58 kDa, e o Radel (Solvay), com massa molar de 15 kDa (ALENAZI et al., 2017).

### 3.4.2 Suporte e Métodos de Revestimento

A estabilidade mecânica proporcionada pelo suporte permite que as membranas sejam utilizadas em processos industriais operando em condições de pressão mais severas superiores a 60 bar (CHU; HE, 2018; FUERTES, 2000; GALLUCCI et al., 2013; PINNAU; FREEMAN, 2000; WEI et al., 2011, 2007). Geralmente, membranas suportadas (materiais cerâmicos e metálicos são os mais utilizados como suporte) são preparadas utilizando uma solução polimérica e um método de revestimento e então, o suporte recoberto é submetido a uma etapa de pirólise sob condições controladas (FUERTES, 2000; LI et al., 2014; WEI et al., 2007).

As características do suporte são importantes para a qualidade da própria membrana, uma vez que a presença de defeitos e irregularidades no suporte geralmente acarreta em defeitos na camada seletiva. Alguns defeitos podem ser citados, como por exemplo, poros muito maiores do que o diâmetro médio dos poros do suporte, bem como grãos quebrados da superfície de suporte, que podem gerar orifícios na camada da membrana. Essas irregularidades na superfície do suporte podem impedir a formação de uma camada de membrana fina e livre de defeitos. Desta forma, é importante ressaltar que a utilização de um suporte de boa qualidade, com a superfície lisa e homogênea, e de preferência que apresente uma distribuição de tamanho de poros relativamente estreita é fundamental, além de conferir a resistência mecânica necessária e ser duradouro (BURGGRAAF; COT, 1996).

A rugosidade superficial e o caráter hidrofílico do suporte também desempenham um papel importante na formação das membranas. As interações entre o suporte e a solução polimérica são fundamentais na definição da estrutura da membrana de carbono formada e interferem nos parâmetros de seletividade e permeabilidade da membrana. Quando o suporte cerâmico possui elevada rugosidade, ocorre um aumento da espessura da camada seletiva. Esse fenômeno ocorre porque o caráter hidrofílico do suporte, aliado ao aumento da rugosidade, pode dificultar a penetração da solução polimérica nos poros do suporte cerâmico, fazendo com que uma quantidade de solução em excesso permaneça na superfície, aumentando assim a espessura da camada seletiva. Isso se deve às interações repulsivas entre

o suporte cerâmico, geralmente polar, e a solução polimérica, normalmente não-polar. O número de falhas finais na membrana de carbono pode ser minimizado pela utilização de um suporte com baixa rugosidade, o que induz o aumento da organização das cadeias poliméricas (TSENG et al., 2012).

Em contrapartida, baixa rugosidade do suporte pode facilitar a aderência do precursor polimérico, qualidade essa, geralmente presente em suportes cerâmicos, e ausente em suportes metálicos (GALLUCCI et al., 2013). A fim de obter membranas de carbono suportadas adequadas para o processo de separação de gases é imprescindível que fatores como a uniformidade do suporte, o grau de penetração da solução polimérica nos poros do suporte e a adesão da camada seletiva sejam considerados. Sendo assim, o uso de suportes com poros pequenos (micro ou mesoporos,  $0,5 < \phi_p < 2 \text{ nm}$  ou  $2 < \phi_p < 50 \text{ nm}$ ) torna-se preferencial, a fim de garantir a adesão interfacial do processo de recobrimento e, desta forma, minimizar o aparecimento de falhas na membrana (LI et al., 2014; PINNAU; FREEMAN, 2000; WEI et al., 2011).

Outros fatores que devem ser considerados são o tamanho e a distribuição dos poros, a presença de poros muito grandes no suporte inviabiliza a produção de uma fina camada seletiva, pois a solução polimérica pode penetrar expressivamente nos poros do suporte, o que além de resultar em um aumento da resistência ao fluxo de permeado, pode acarretar na formação de uma camada seletiva instável, que pode ser facilmente removida (descascamento) ou então, apresentar trincas e/ou rachaduras (BURGGRAAF; COT, 1996).

Existem vários métodos para o recobrimento do suporte a partir de uma solução polimérica: (a) deposição por ultrassom, (b) deposição por vapor químico, (c) revestimento por imersão, (d) revestimento por rotação, (e) revestimento por pulverização (ACHARYA; FOLEY, 1999; AZIZ; ISMAIL, 2015; HAMM, 2018; ITTA; TSENG; WEY, 2010; JIAO et al., 2017; LEE et al., 2016; RAO et al., 2008; SHIFLETT; FOLEY, 1999; TEIXEIRA et al., 2014; WANG et al., 2014; WANG; CHAU-NAN HONG, 2005; XIE et al., 2015; ZHOU et al., 2003; ZONG et al., 2007).

A técnica de deposição por ultrassom consiste em atomizar a solução polimérica com o auxílio de uma seringa gerando uma névoa fina, com gotículas micronizadas (10-102  $\mu\text{m}$ ). A utilização de baixas velocidades de pulverização permite a deposição das gotas sobre a superfície do suporte formando películas extremamente finas. Essa técnica de deposição de precursor polimérico é extremamente precisa e possui boa reprodutibilidade (SHIFLETT; FOLEY, 1999).

Na técnica de deposição por vapor químico o suporte é exposto a um ou mais precursores voláteis, que reagem e/ou se decompõem sobre a superfície do suporte para produzir uma camada seletiva. Essa técnica possui algumas desvantagens, como elevado custo e baixa reprodutibilidade, uma vez que é complexo controlar as reações de decomposição dos precursores voláteis (XIE et al., 2015).

A técnica de recobrimento por imersão consiste na inserção do suporte na solução polimérica, podendo ou não aplicar vácuo para auxiliar na aderência da solução polimérica ao suporte, e posteriormente, tem-se uma etapa de remoção do solvente (JIAO et al., 2017; LEE et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2014; ZONG et al., 2007).

O recobrimento por rotação consiste em depositar uma quantidade pré-determinada do precursor polimérico no suporte previamente inserido em um mandril por um determinado período de tempo, com velocidade de rotação constante e aplicação de vácuo. Nesta técnica, a etapa de evaporação do solvente é acelerada devido ao fluxo de ar gerado pela elevada velocidade de rotação. A vantagem desta técnica é que as etapas de aplicação, recobrimento e secagem das membranas suportadas podem ser realizadas simultaneamente em um período de tempo reduzido (FU et al., 2017; ITTA; TSENG; WEY, 2010; LARSON; REHG, 1997; RAO et al., 2008).

A técnica de revestimento por pulverização consiste na pulverização de uma solução polimérica de baixa viscosidade no suporte através de um orifício com diâmetro pequeno, formando finos filmes de carbono. Essa técnica não é muito utilizada para obter membranas de carbono suportadas, mas é bastante utilizada para fabricar membranas poliméricas suportadas para separação de gases (ACHARYA; FOLEY, 1999; AZIZ; ISMAIL, 2015).

### 3.4.3 Pirólise

Além da escolha do precursor da membrana, bem como o suporte e o método de revestimento a ser utilizado, a temperatura final da pirólise tem uma influência significativa sobre a microestrutura, o desempenho da separação e os mecanismos de transporte de gás das membranas de carbono (HOSSEINI; CHUNG, 2009; SHAO et al., 2004; SHAO; CHUNG; PRAMODA, 2005).

Shao, Chung & Pramoda (2005) prepararam membranas de carbono a partir do precursor 6FDA-durene (temperatura de transição vítrea equivalente a 425 °C e temperatura de decomposição de 496 °C). Os autores descobriram que, para todos os gases investigados, houve um aumento na permeabilidade das membranas com um aumento na temperatura final

de pirólise de 325 para 475 °C. No entanto, utilizando temperaturas finais de pirólise na faixa de 475 a 525 °C, a permeabilidade das moléculas dos gases de menor diâmetro cinético (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) permaneceu constante, enquanto a permeabilidade do gás com maior diâmetro cinético (CH<sub>4</sub>) diminuiu (SHAO; CHUNG; PRAMODA, 2005).

Suda & Haraya (1997) prepararam membranas de carbono suportadas por carbonização de filmes densos de Kapton (poliimida) a temperaturas na faixa de 500 a 1000 °C e sob vácuo (10<sup>-5</sup> Torr). Essas membranas exibiram alta permeabilidade e seletividade de gases que foram influenciadas pela temperatura final de pirólise. A permeabilidade das membranas diminuiu com o aumento gradual da temperatura final de pirólise de 600 a 1000 °C e, conseqüentemente, a seletividade do par de gases das membranas foi melhorada. Isso foi atribuído ao efeito da temperatura final da pirólise na cristalinidade, na densidade e na formação de um espaçamento interplanar médio mais baixo na microestrutura das membranas (SUDA; HARAYA, 1997).

Em outro estudo, Hayashi et al. (1995) sintetizaram membranas a partir da poliimida BPDA-ODA que foi revestida na superfície externa de um tubo de alumina poroso (suporte), esse sistema foi então carbonizado entre as temperaturas de 600 e 900 °C, em atmosfera de gás inerte com algumas modificações posteriores. Similarmente ao observado em outros estudos, verificou-se que a relação entre permeância e a permeseletividade foi fortemente afetada pela temperatura final da pirólise. A permeância diminuiu e a permeseletividade aumentou (2 a 4 vezes a ordem de grandeza) devido ao aumento da temperatura final de pirólise. Pode-se concluir que a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> foi controlada pela distribuição de tamanho dos microporos, não sendo regida pelo volume total de microporos (HAYASHI et al., 1995).

A pirólise (por vezes referida como carbonização) é um processo em que um precursor de carbono adequado é aquecido numa atmosfera controlada (vácuo ou inerte) à temperatura de pirólise, geralmente de 500 °C até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento específica durante um tempo de imersão térmica suficientemente longo (DRIOLI; GIORNO, 2010; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

Geralmente a pirólise dos polímeros resulta em materiais carbonosos amorfos. Os parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de exposição ao patamar de temperatura, a atmosfera da câmara de pirólise, a vazão do gás, a pressão e também a concentração do polímero precursor afetam diretamente a estrutura de carbono formada. Qualquer que seja a mudança nesses parâmetros acaba impactando nas propriedades finais da membrana de carbono resultante. O tamanho dos poros das membranas tende a diminuir com

o aumento da temperatura final de pirólise. Maiores temperaturas finais de pirólise também tendem a produzir membranas mais seletivas, enquanto que temperaturas finais de pirólise mais baixas produzem membranas com fluxos maiores. Em geral, a maioria das membranas são pirolisadas em atmosfera inerte, tais como argônio e nitrogênio. Entretanto, pirólises feitas sob vácuo, em geral, produzem membranas mais seletivas, embora possam apresentar redução em termos de permeabilidade (BARBARINI, 2010; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; JONES; KOROS, 1994; SAUFI; ISMAIL, 2004).

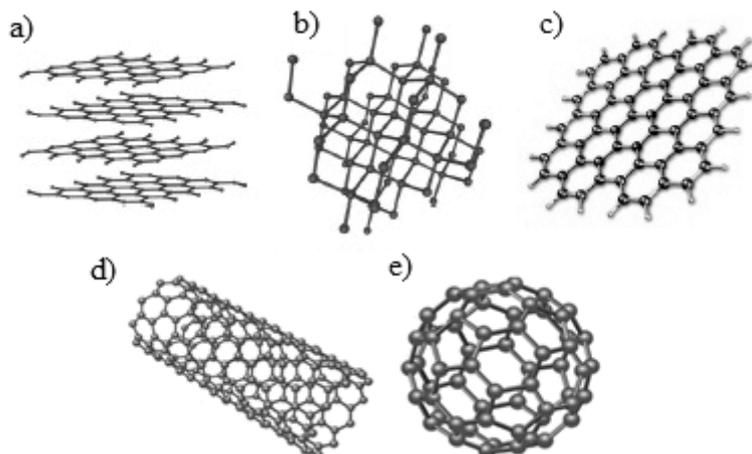
Durante o processo de pirólise ocorre a remoção da maior parte dos heteroátomos originalmente presentes nas macromoléculas do precursor, isso acontece devido à cisão e à reorganização das cadeias poliméricas, liberando pequenas moléculas de gás e formando radicais livres. Dependendo do polímero, diferentes subprodutos voláteis como: amônia ( $\text{NH}_3$ ), ácido cianídrico ( $\text{HCN}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) podem ser liberados, resultando em uma grande perda de massa. E ainda, os radicais livres podem formar reticulados ou tornarem-se reticulados, originando possíveis estruturas de grafeno e/ou grafite. Ao final do processo de pirólise, tem-se uma matriz de carbono amorfa, rígida, reticulada e porosa (GEISZLER; KOROS, 1996; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; JONES; KOROS, 1994; STEEL; KOROS, 2003).

Como dito anteriormente, a temperatura de pirólise é um fator que tem forte influência no processo de formação das membranas, influenciando diretamente nas propriedades das membranas de carbono obtidas. Vale salientar que o aumento da temperatura de pirólise tende a formar poros menores, o que pode reduzir a permeabilidade e promover um aumento na seletividade da membrana de carbono, ao mesmo tempo que o aumento das taxas de aquecimento pode promover a formação de pequenos orifícios, fissuras, bolhas microscópicas e deformações, até mesmo restringir o uso da membrana (GEISZLER; KOROS, 1996; ISMAIL et al., 2011a; LEE et al., 2006; LI et al., 2008).

#### **3.4.4 Estruturas de carbono formadas na pirólise**

As membranas de carbono são formadas por carbonos alótropos. O diamante, o grafite e o fulereno são alótropos bastante conhecidos e se diferem somente pelo arranjo geométrico das estruturas de carbono. Dentre os alótropos mais amplamente investigados como materiais presentes em membranas de carbono estão o carbono amorfo e o grafite (BASILE, 2013;

PIERSON, 1993). Na Figura 3 estão apresentadas as estruturas de alguns carbonos alótropos mais conhecidos, tais como, grafite, diamante, grafeno, nanotubos e fulerenos.



**Figura 3.** Representação tridimensional de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) grafeno; d) nanotubos; e) fulereño. Adaptado de Zarbin & Oliveira, 2013.

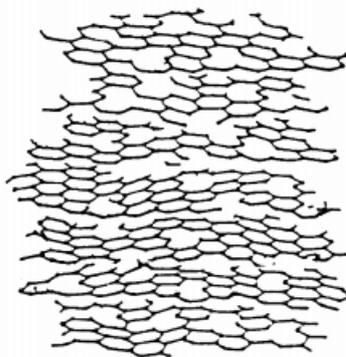
Carbono amorfo é o termo usado para descrever as estruturas mal definidas que resultam da pirólise do polímero. Esta forma de carbono foi descrita como  $sp^2$  e  $sp^3$  hibridizada em camadas bidimensionais semelhantes a grafite com anéis hexagonais curvados para fora do plano e possivelmente estabilizados por heteroátomos (FOLEY, 1995; KIPLING et al., 1964; STOECKLI, 1990). O carbono amorfo é formado por uma variedade de átomos de carbono em um estado não-cristalino, irregular e vítreo. Já o grafite tem uma estrutura planar em camadas na qual, em cada camada, os átomos de carbono estão dispostos em uma rede hexagonal com separação de 0,142 nm, com uma distância entre os planos de 0,335 nm (BASILE, 2013).

O grafite é a forma de carbono mais estável, ocorre de forma espontânea, sendo uma estrutura formada por átomos ligados em um mesmo plano formando anéis hexagonais; as lâminas de hexágono mantêm-se unidas devido às forças mútuas de atração. O grafite é um exemplo clássico de sólido com estrutura lamelar, sendo que cada átomo de carbono com hibridização  $sp^2$  está ligado a outros três átomos, formando folhas bidimensionais com a aparência de uma colmeia. Cada uma destas folhas individuais recebe o nome de folha de grafeno, e o empilhamento das mesmas, por forças de Van der Waals (pelos elétrons nos orbitais  $p$  puros de cada átomo de carbono), confere ao grafite sua estrutura tridimensional (BASILE, 2013; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O grafeno, material sintético muito resistente e leve, excelente condutor de calor e eletricidade, pode ser representado por uma folha plana contendo átomos de carbono

altamente compactados e com espessura de apenas um átomo, formando uma estrutura cristalina hexagonal (GEIM; NOVOSELOV, 2007; MEYER et al., 2007).

As membranas de carbono também apresentam estruturas turbostráticas, formadas por blocos de construção fundamentais denominados domínios de carbono amorfo e microcristalino, nos quais os planos hexagonais não estão alinhados, mas sim deslocados ou sobrepostos uns dos outros, conferindo à estrutura um caráter altamente desordenado, com espaços vazios e defeitos nos planos, conforme apresentado na Figura 4 (FOLEY, 1995; GEIM; NOVOSELOV, 2007; MEYER et al., 2007; MIREMADI; COLBOW, 1998; PIERSON, 1993; SAZALI et al., 2016).



**Figura 4.** Representação da estrutura hexagonal de carbono-turbostrático. Adaptado de Miremadi & Colbow, 1998.

Podem ser considerados carbonos turbostráticos aqueles que apresentam distâncias interplanares da ordem de  $3,44 \text{ \AA}$ , ou seja, valores superiores ao apresentado pela estrutura grafítica, e altura de empilhamento inferior a  $50 \text{ \AA}$ . A estrutura turbostrática apresenta planos de carbono que se assemelham a fitas entrelaçadas com características grafíticas, porém, apresentando ordenação bidirecional na direção dos planos de carbono e, na terceira direção, arranjos dispostos aleatoriamente. Essa estrutura sugere a presença, além das ligações  $sp^2$ , de ligações  $sp^3$ , nas quais a rede de fitas encontra-se disposta aleatoriamente. Isso impede o maior ordenamento da estrutura, mesmo após o tratamento térmico em elevadas temperaturas (MARSH, 1989).

As membranas de carbono de peneira molecular (CMSM) são um tipo de material de membrana de carbono turbostrático com estrutura nanoporosa que permite a separação de moléculas com base na diferença entre as taxas de adsorção, relacionadas com as diferenças de tamanho e formato das moléculas (GEIM; NOVOSELOV, 2007; MEYER et al., 2007; MIREMADI; COLBOW, 1998; SAZALI et al., 2016).

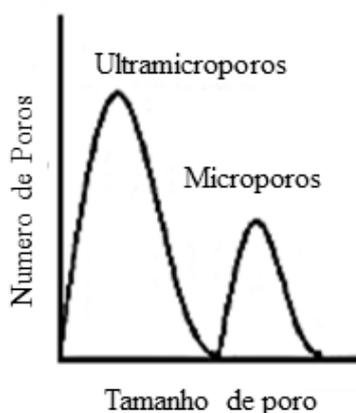
Membranas de carbono podem ser classificadas em três categorias: (I) membranas de carbono de peneira molecular (CMSMs) e membranas de carbono de adsorção seletiva (ASCMS); (II) membranas de nanotubos de carbono (CNTs); e (III) grafeno (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

As CMSMs e as ASCMS podem ser distinguidas pelo mecanismo de separação. As CMSMs possuem constrições ou aberturas com tamanho de poros menor que 4 Å, dessa forma, a separação das moléculas de gás por meio dessas membranas ocorre pelo mecanismo de peneira molecular, ou seja, permite a separação de gases com tamanhos moleculares similares. Nessas constrições, a energia de interação entre a molécula de gás e a membrana de carbono é composta por interações dispersivas e repulsivas, então, quando a abertura se torna suficientemente pequena em relação ao tamanho da molécula difusora, as forças repulsivas dominam e a molécula requer energia de ativação para passar pelas constrições. Nesta região de difusão ativada, moléculas de gases com pequenas diferenças de tamanho podem ser efetivamente separadas por peneiramento molecular. Porém, a separação de gás por CMSM é limitada a gases com tamanho moleculares menores do que 4,0 a 4,5 Å, demonstrando eficácia para separar misturas gasosas tais como O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; JONES; KOROS, 1994).

A separação das moléculas de gás utilizando ASCMS ocorre como consequência de suas propriedades de adsorção. Os componentes mais fortemente condensáveis são preferencialmente adsorvidos nos microporos da membrana. Isso reduz a porosidade aberta (rede de poros conectados) e, conseqüentemente, limita a difusão dos gases menos adsorvíveis nos microporos. Como consequência, os componentes mais fortemente adsorvidos permeiam preferencialmente pelas ASCMS, gerando duas correntes, uma de fluxo permeado (lado de baixa pressão) e outra correspondente ao retido (lado de alta pressão), na qual os componentes menos adsorvidos da mistura de gás de alimentação são recuperados. Assim, o uso das ASCMS é mais eficaz na separação de gases não-adsorvíveis ou fracamente adsorvíveis (He, H<sub>2</sub>, ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, entre outros) de gases facilmente adsorvíveis (hidrocarbonetos (C<sub>2+</sub>), NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CFCs, entre outros) (FUERTES, 2000; ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015; JONES; KOROS, 1994).

As CMSMs são constituídas de carbono quase puro, formadas pela decomposição térmica de precursores poliméricos. Esses materiais possuem uma estrutura altamente aromática, constituída por camadas aproximadamente paralelas de anéis hexagonais condensados sem ordem cristalina tridimensional. Os poros são formados por imperfeições de compactação entre regiões microcristalinas no material, e a estrutura de poros é descrita como

“semelhante a uma fenda” com uma estrutura de poros “idealizada”. Esta estrutura de poros está apresentada na Figura 5 em termos da distribuição de poros bimodal idealizada. Essa distribuição consiste em poros grandes, microporos, de 6 a 20 Å conectados por poros menores, ultramicroporos, até 6 Å (DAS; PERRY; KOROS, 2010; GEISZLER; KOROS, 1996; KIYONO; WILLIAMS; KOROS, 2010; PIERSON, 1993; SALLEH; ISMAIL, 2017).



**Figura 5.** Distribuição bimodal idealizada do tamanho de poros em relação ao número de poros. Adaptada de Kiyono, Williams & Koros, 2010.

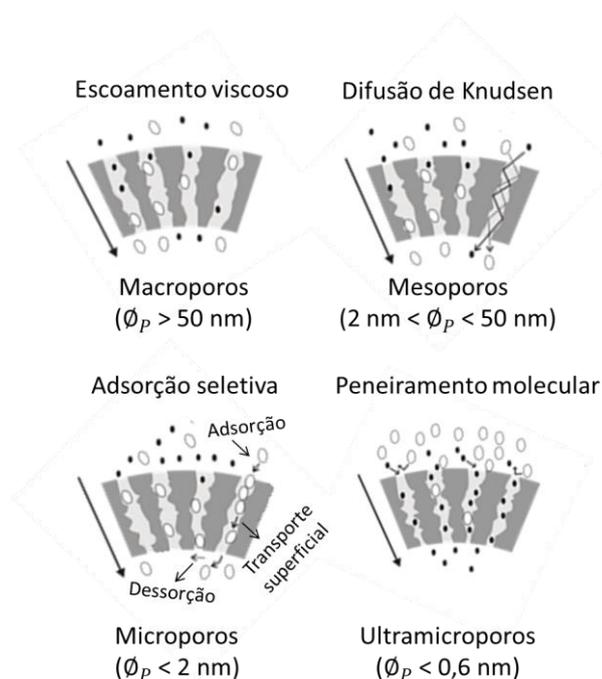
Durante o processo de separação de gás, os microporos forneceriam locais de sorção, enquanto os ultramicroporos permitiriam o peneiramento molecular, tornando a membrana de carbono altamente permeável e seletiva, com propriedades acima do limite superior da membrana polimérica (DAS; PERRY; KOROS, 2010; SALLEH; ISMAIL, 2017). Acredita-se que essa combinação de ultramicroporos e microporos forneça a função combinada de peneiramento molecular e alta permeabilidade característica desses materiais (KIYONO; WILLIAMS; KOROS, 2010).

### 3.5 Mecanismos de Transporte e Separação de Gases em Membranas de Carbono

A técnica de separação por membranas tem sido amplamente empregada em várias operações de separação de gases (ABD. HAMID et al., 2019). A força motriz para o processo é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996). Existem diversos fatores que determinam o mecanismo de transporte dos gases em membranas de carbono porosas, tais como o material da membrana e a natureza dos gases, a proporção entre o tamanho e o número de poros, o comprimento do percurso livre médio das moléculas do gás, as condições de operação (temperatura e pressão) do sistema,

assim como a interação química entre as espécies de gases (FUERTES, 2000; MAHAJAN; KOROS, 2001).

Os possíveis mecanismos de transporte que podem ocorrer em membranas de carbono porosas descritos na literatura são: (a) escoamento viscoso (macroporos,  $\varnothing_p > 50$  nm), (b) difusão de Knudsen (mesoporos,  $2 < \varnothing_p < 50$  nm), (c) adsorção seletiva ou difusão superficial (microporos,  $\varnothing_p < 2$  nm), e (d) peneiramento molecular (ultramicroporos,  $\varnothing_p < 0,6$  nm) (HAMM et al., 2017; ISMAIL; DAVID, 2001; ISMAIL et al., 2011b, 2015; JULBE; FARRUSSENG; GUIZARD, 2001). A Figura 6 a seguir é uma representação dos diferentes mecanismos de transporte e separação de gases em membranas de carbono porosas.



**Figura 6.** Mecanismos de transporte e separação de gases em membranas de carbono porosas. Adaptado de Hamm, 2018.

No mecanismo de separação de gases por escoamento viscoso (regido pela equação de Hagen-Poiseuille), o fluxo de gás ocorre pelos macroporos ( $\varnothing_p > 50$  nm) e o número de colisões intermoleculares efetivas é um fator fortemente dominante. No caso das membranas de carbono, é possível observar a ocorrência do escoamento viscoso em virtude do aumento contínuo da permeabilidade ao gás ou pela falta de seletividade apresentada por membranas contendo defeitos, tais como fissuras ou orifícios na camada seletiva, gerados durante as etapas de fabricação da membrana (BURGGRAAF; COT, 1996; HAMM, 2018).

O mecanismo de difusão de Knudsen ocorre quando os diâmetros de poro são menores ( $2 < \varnothing_p < 50$  nm) e o percurso livre médio das moléculas de gás é maior do que o tamanho

dos poros. Nesse caso, as colisões das moléculas com as paredes dos poros são mais frequentes do que a colisão entre moléculas, ocorrendo principalmente em membranas macroporosas e microporosas (HAMM, 2018; ISMAIL et al., 2011b).

No mecanismo de adsorção seletiva ou difusão superficial ( $\varnothing_p < 2$  nm), que pode ocorrer em paralelo com outros mecanismos de transporte como por exemplo, os mecanismos de difusão de Knudsen e peneira molecular, o transporte de espécies geralmente ocorre quando os gases que são permeados possuem intensa afinidade pela superfície da membrana e são capazes de serem adsorvidos ao longo do percurso livre médio nas paredes dos poros (FUERTES; MENENDEZ, 2002; HAMM, 2018; RAO; SIRCAR, 1996). A eficiência desse mecanismo será determinada pelo material da membrana, assim como pelas características superficiais e pela proporção entre o tamanho e o número de poros. Para esse mecanismo, a permeabilidade dos gases adsorventes ocorre principalmente em diâmetros cinéticos menores que 2 nm, e os elevados valores de permeabilidade e seletividade das espécies gasosas podem ser decorrentes do efeito de preenchimento dos poros na estrutura da membrana (ELYASSI; SAHIMI; TSOTSIS, 2008; HAMM, 2018; LEE et al., 2006). Os componentes mais facilmente condensáveis são preferencialmente adsorvidos nos microporos da membrana, reduzindo a porosidade aberta e limitando a difusão dos gases menos adsorvíveis nos microporos (FUERTES; MENENDEZ, 2002).

No mecanismo de peneiramento molecular ( $\varnothing_p < 0,6$  nm) a separação de uma mistura de gases ocorre devido à diferença de tamanho das moléculas, ou seja, moléculas de menor tamanho passam através dos poros enquanto que as moléculas maiores são retidas (ISMAIL; DAVID, 2001; RAO; SIRCAR, 1993; SIRCAR; RAO, 2000). Esse mecanismo de transporte de gases é o desejável para membranas de carbono, e também é o mecanismo predominante. Diversos autores relatam que as membranas de carbono estudadas apresentaram ultramicroporos como poros seletivos, o que pode acarretar no aumento da resistência ao transporte dos gases pela membrana (CENTENO; FUERTES, 2001; CHENG et al., 2014; FU et al., 2017; LEE et al., 2016; LI et al., 2014; TEIXEIRA et al., 2014; TSENG et al., 2012; WEI et al., 2007; ZHANG et al., 2006b).

Para determinar qual a membrana a ser utilizada para uma dada aplicação, diversos parâmetros devem ser considerados, de acordo com os objetivos propostos, mas de maneira geral, todos os fatores estão relacionados com a eficiência de separação da membrana, ou seja, a seletividade e o fluxo de permeado, parâmetros que são intrinsecamente dependentes das características das membranas e das condições de operação (PABBLY; RIZVI; SASTRE, 2009).

Na separação de gases utilizando sistemas com membranas, à mistura de gases no lado da alimentação é aplicada uma determinada pressão  $p_o$ , e o gás permeado, em uma pressão menor,  $p_l$ , é removido pelo lado a jusante (BAKER, 2012). Para a maioria dos processos de permeação de gases, a Lei de Fick, dada pela Equação (3.5.1), permite descrever o fluxo do componente  $i$  em termos de permeabilidade, relacionando os coeficientes de difusão e sorção.

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} (p_{i,o} - p_{i,l}) \quad (3.5.1)$$

Sendo  $J_i$  o fluxo molar do componente  $i$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $D_i$  o coeficiente de difusão do componente  $i$  pela membrana ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $K_i$  o coeficiente de sorção do componente  $i$  na membrana ( $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ),  $l$  a espessura da membrana (m),  $p_{i,o}$  e  $p_{i,l}$  as pressões parciais (Pa) do componente  $i$  no lado da alimentação e do permeado, respectivamente. A expressão  $(p_{i,o} - p_{i,l})$  é denominada como pressão transmembrana e o produto  $D_i K_i$  é conhecido como permeabilidade do componente  $i$  na membrana ( $\mathcal{P}_i$ ) ( $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ). A permeância ( $P_i$ ) do componente  $i$  é dada pela Equação (3.5.2), e pode ser representada pela razão entre a permeabilidade ( $\mathcal{P}_i$ ) e a espessura ( $l$ ) da membrana.

$$P_i = \frac{\mathcal{P}_i}{l} \quad (3.5.2)$$

Permeância é o fluxo de permeação normalizado pela pressão ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ), e pode ser usado para caracterizar o transporte de gás através da membrana. Uma unidade prática de permeância é GPU (unidade de permeação de gás,  $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (CNTP) cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ) (NAGY, 2019; WU, 2018).

A seletividade ideal ( $\alpha_{i,j}$ ) pode ser representada como a razão entre as permeâncias dos componentes  $i$  e  $j$  e pode ser determinada quando se utilizam gases puros pela Equação (3.5.3) (BAKER, 2012; HAN et al., 2010).

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.5.3)$$

Geralmente, a menor permeância é o denominador, levando a valores de seletividade ideal maiores ou iguais a um. A seletividade ideal é uma excelente ferramenta para comparação em relação ao uso de diferentes materiais de membranas, uma vez que é uma propriedade independente da geometria das membranas (PERRY, 2007).

A produtividade das membranas utilizadas nos processos de separação de gás pode ser expressa em termos de permeância, ou seja, representa a quantidade de permeado que passa por uma determinada área de membrana em um dado tempo em virtude de uma diferença de

pressão específica. Os valores de permeância são frequentemente fornecidos em unidades de GPU (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

Conforme comentado anteriormente, o desempenho das membranas pode ser caracterizado principalmente pelos resultados de seletividade e permeabilidade, ou permeância. A permeância é uma medida de produtividade mais adequada para membranas assimétricas, uma vez que a espessura real da camada seletiva não pode ser precisamente mensurada. Utilizando estes parâmetros, o processo de purificação de gás natural em sistemas com membranas pode ser examinado, avaliando os parâmetros de separação para o par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (AL-JUAIED; KOROS, 2006).

### **3.6 Considerações Finais da Revisão Bibliográfica**

Diante do que foi apresentado nessa revisão bibliográfica, é possível perceber que diversos fatores influenciam na formação das membranas de carbono. Desta forma, mais estudos são necessários para melhor compreender os mecanismos envolvidos, visando avaliar as propriedades de desempenho (permeabilidade e seletividade) no processo de separação de gases, em particular, do gás natural.

Neste contexto, este trabalho que trata do desenvolvimento de membranas de carbono suportadas a partir do precursor polimérico poli(éter sulfona) e DMSO, utilizando a técnica de recobrimento por imersão, para posterior aplicação em processos de purificação do gás natural, pretende contribuir no entendimento dos fenômenos envolvidos e avaliar os parâmetros que influenciam na etapa de fabricação dessas membranas, assim como investigar as propriedades térmicas e estruturais e as características morfológicas das estruturas formadas.

## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1 Materiais**

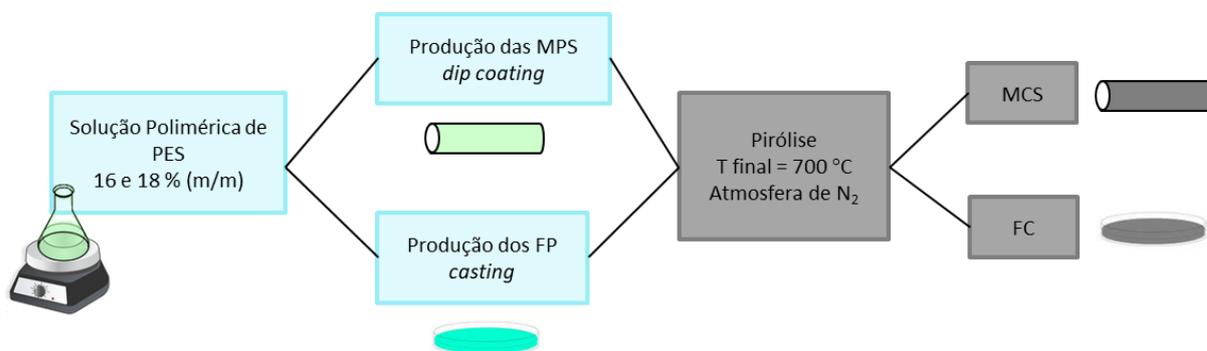
A poli(éter sulfona) - PES (Ultrason®E 6020 P), polímero utilizado neste trabalho, foi doado pela empresa BASF (Brasil). A massa molar do monômero da PES é de 232,26 g mol<sup>-1</sup> e, de acordo com as informações do fabricante, a temperatura de transição vítrea desse polímero é de 225 °C.



agitação magnética (30 rpm) durante um período de aproximadamente 12 horas, até a completa solubilização, utilizando um agitador magnético (Fisatom 752A, Brasil). Após a completa solubilização, as soluções foram empregadas para a fabricação dos filmes poliméricos e para o recobrimento dos tubos cerâmicos.

### 4.3 Fabricação dos Filmes Poliméricos e das Membranas de Carbono

No fluxograma apresentado na Figura 9, estão apresentadas as etapas envolvidas no processo de fabricação dos filmes poliméricos (FP), membranas poliméricas suportadas (MPS), filmes de carbono (FC) e membranas de carbono suportadas (MCS). As diferentes configurações das membranas, planas e tubulares, foram produzidas a partir da mesma solução polimérica. Os filmes poliméricos obtidos por espalhamento (*casting*) apresentavam estrutura densa, da mesma forma que as membranas suportadas (*dip coating*). Essas amostras de filme polimérico foram utilizadas para a caracterização da camada seletiva sem que houvesse influência do suporte.



**Figura 9.** Fluxograma simplificado das etapas envolvidas no processo de fabricação dos filmes poliméricos (FP) e filmes de carbono (FC), para as membranas poliméricas suportadas (MPS) e membranas de carbono suportadas (MCS) obtidas por *dip coating*.

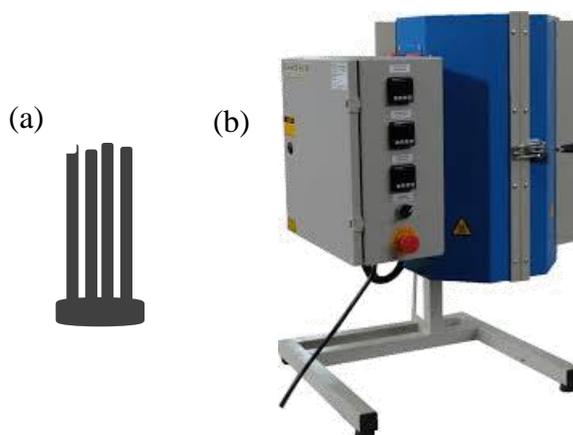
#### 4.3.1 Preparo dos Filmes Poliméricos e Membranas Poliméricas

Os filmes poliméricos foram produzidos pelo espalhamento da solução polimérica em placas de Petri de vidro, de modo a cobrir toda a superfície da placa, formando uma fina camada sobre a mesma. A placa com a solução polimérica foi imersa em banho de não-solvente (água destilada) durante 3 min e após esse tempo, o excesso de água da placa foi retirado, inclinando a placa para que a água escoasse. Em seguida, as placas foram dispostas em estufa na temperatura de 60 °C, a fim de promover a lenta liberação do solvente evitando o surgimento de bolhas e defeitos, até a completa evaporação do solvente.

As membranas poliméricas suportadas (MPS) foram obtidas pela técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*), utilizando diferentes concentrações do polímero precursor PES (16 e 18 %; m/m) e os tubos cerâmicos de alumina (TCB99) como suporte. O recobrimento do suporte a partir da solução polimérica foi realizado de acordo com a metodologia descrita na Patente BR 10 2018 009075-5 - Método para a formação de camada polimérica densa em suporte poroso.

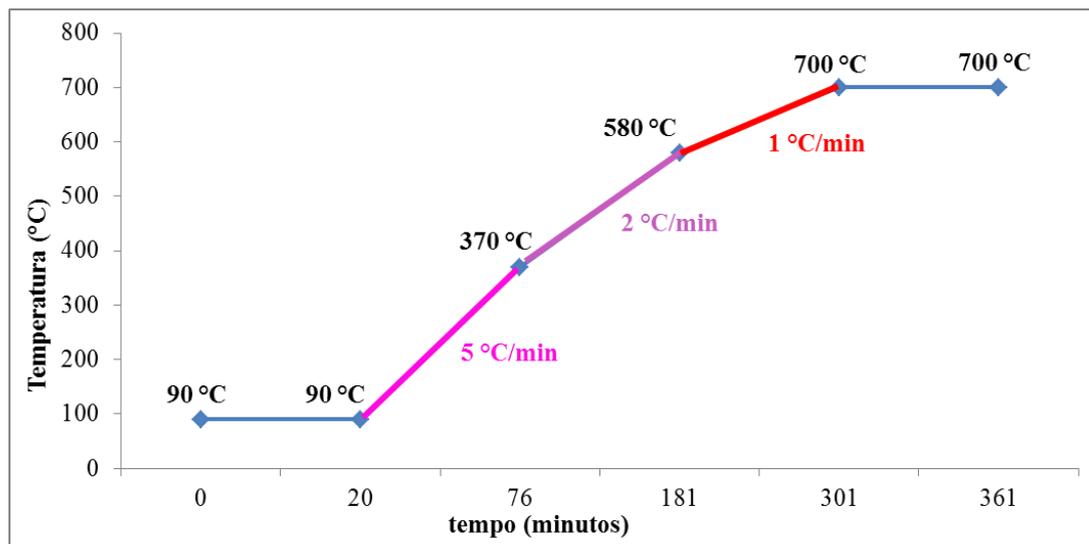
#### 4.3.2 Preparo dos Filmes de Carbono e Membranas de Carbono

Os FC e as MCS foram obtidas pelo processo de pirólise dos FP e das MPS, respectivamente. As MPS foram acomodadas em uma base de apoio (aço inoxidável 310) e então inseridas em uma câmara de pirólise composta por um reator tubular de quartzo ( $\varnothing_{interno} = 42 \text{ mm}$ ) no interior de um forno tubular vertical bipartido (Sanchis, Brasil) com controladores de temperatura (Novus, Brasil). O suporte utilizado como base para disposição das MPS e o forno tubular vertical bipartido para pirólise estão representados na Figura 10.



**Figura 10.** Imagens da (a) base de apoio para as membranas poliméricas suportadas (MPS) e (b) forno tubular vertical bipartido (Sanchis, Brasil) utilizado para a pirólise das MPS.

A pirólise foi conduzida até a temperatura final de  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , com vazão de  $2 \text{ L min}^{-1}$  ajustada por um rotâmetro (Omel/P - Brasil). Os resultados do estudo reportado na literatura por Hosseini et al. (2014), juntamente com os resultados da análise termogravimétrica em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), foram utilizados como referência base para a elaboração do protocolo de aquecimento deste trabalho. O protocolo de aquecimento utilizado está apresentado na Figura 11.



**Figura 11.** Protocolo de aquecimento utilizado durante a etapa de pirólise sob atmosfera de  $N_2$  para a produção de membranas de carbono suportadas e filmes de carbono.

Assim que o protocolo de aquecimento é iniciado no forno, a amostra leva cerca de 20 minutos para atingir a temperatura de 90 °C e entrar em equilíbrio com a temperatura do forno, aí então é que realmente se dá o início da rampa da pirólise. A primeira e maior taxa de aquecimento da amostra é de 5 °C min<sup>-1</sup> e a temperatura passa de 90 °C para 370 °C. A segunda taxa de aquecimento é de 2 °C min<sup>-1</sup> e a temperatura da amostra passa para 580 °C. A terceira e também a menor taxa de aquecimento é de 1 °C min<sup>-1</sup> e a temperatura da amostra atinge a temperatura final da pirólise, 700 °C, permanecendo nesta temperatura pelo período de uma hora, para só então, com o encerramento do protocolo de aquecimento, iniciar o arrefecimento da amostra até a temperatura ambiente.

Para o preparo dos filmes de carbono seguiu-se o mesmo protocolo de aquecimento descrito anteriormente. Neste caso, no entanto, o filme polimérico foi cortado em pedaços, acondicionado em cadinho de alumina, e então inserido no reator de quartzo dentro do forno. Após a pirólise, as MCS e os FC somente foram retirados do forno tubular vertical após atingirem a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e armazenados em dessecador até a sua utilização.

#### 4.4 Caracterizações dos Filmes Poliméricos, Filmes de Carbono e Membranas de Carbono

Para a compreensão a respeito da estrutura das membranas formadas, bem como da transformação da matriz polimérica em matriz de carbono em virtude do processo de pirólise, a caracterização físico-química, térmica e morfológica dos materiais é fundamental (HAMM,

2018). A caracterização de membranas de carbono para separação de gases, tipicamente realizada, inclui a medição de permeação de gases e a caracterização estrutural e morfológica, usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (DRIOLI; GIORNO, 2010). Neste trabalho foram realizadas as análises de calorimetria diferencial de varredura, viscosidade, análise termogravimétrica em atmosferas de N<sub>2</sub> e de O<sub>2</sub>, espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, difração de raios-X, análise de área superficial específica e tamanho de poros (BET/BJH) e microscopia eletrônica de varredura, além dos testes de permeação de gases puros.

#### 4.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica em que a variação da diferença na taxa de calor para a amostra e para uma amostra de referência é analisada enquanto são submetidas a uma alteração de temperatura (BROWN, 1998; WAGNER, 2017). A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (BROWN, 1998; WAGNER, 2017).

O DSC é amplamente utilizado para medir a temperatura de transição vítrea. É uma técnica que oferece algumas vantagens, tais como: simples preparo das amostras, uso de pequenas quantidades de amostra e sensibilidade adequada. Na temperatura de transição vítrea, ocorrem mudanças na mobilidade das moléculas acompanhadas por mudanças correspondentes na capacidade térmica (quantidade de calor a ser fornecida para uma determinada massa de um material para produzir uma alteração unitária em sua temperatura) (WAGNER, 2017).

A transição vítrea é um fenômeno que pode ser observado em substâncias amorfas como um passo na curva de capacidade térmica. Essa inflexão na curva pode ser caracterizada pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a altura do passo ( $\Delta_{cp}$ ) e a largura da transição. Diversos métodos podem ser usados para determinar a temperatura de transição vítrea. Exceto pelo método de Richardson, todos os outros métodos de avaliação produzem resultados similares (RICHARDSON; SAVILL, 1975). A temperatura de transição vítrea é determinada

principalmente pelas interações moleculares e, portanto, pode ser usada para detectar pequenas diferenças na estrutura das substâncias (WAGNER, 2017).

Além de materiais que são completamente amorfos ou completamente cristalinos, existem materiais que são parcialmente cristalinos. Em tais materiais semicristalinos, cristais e regiões amorfas coexistem em conjunto. À medida que o grau de cristalinidade do material aumenta, o conteúdo amorfo diminui e a transição vítrea (altura do passo,  $\Delta_{cp}$ ) torna-se menor. Particularmente com polímeros, a mobilidade molecular nas regiões amorfas é influenciada pela presença de cristalitos porque algumas macromoléculas são parte das fases cristalina e amorfa. Como resultado, a transição vítrea é mais ampla e deslocada para uma temperatura mais alta (WAGNER, 2017).

Vários métodos podem ser usados para determinar a temperatura de transição vítrea. Uma vez que a utilização de distintas metodologias pode conferir resultados um pouco diferentes, o método de avaliação e os parâmetros de medição sempre devem ser indicados (WAGNER, 2017). O Método de Bissetor determina que a  $T_g$  é a temperatura na qual a bissetriz do ângulo entre as duas tangentes intercepta a curva. O Método do Ponto de inflexão determina que a  $T_g$  é a temperatura do ponto de inflexão da curva de DSC obtida. O Método ASTM D 3418 determina que a  $T_g$  é um valor médio entre determinadas temperaturas. O Método de Richardson determina a  $T_g$  como a temperatura fictícia do vidro. Essa temperatura corresponde ao ponto de intersecção das curvas de entalpia extrapoladas do vidro e do líquido no diagrama de entalpia ou capacidade térmica *versus* temperatura. A determinação é realizada usando um método de cálculo de área (WAGNER, 2017).

Neste trabalho, para determinar a  $T_g$  do precursor polimérico, utilizou-se a análise de DSC e o método do ponto de inflexão, de acordo com Wagner (2017). Para tanto, foi necessário destruir a memória térmica do material. Isso porque o pico de relaxamento da entalpia causado pelo envelhecimento físico também depende de tensões internas que se originam do processo de produção e do histórico térmico durante o processamento e armazenamento. Esses picos podem ocorrer em diferentes locais na região de transição vítrea, dependendo da amostra e de seu histórico térmico. Antes de realizar o segundo aquecimento, as amostras foram rapidamente resfriadas e então aquecidas até temperaturas bastante superiores (determinadas pela máxima temperatura de operação do equipamento) ao valor da  $T_g$ , seguido de um resfriamento controlado, eliminando assim, a influência da história térmica do material.

A análise de DSC foi realizada em Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo DSC 6000 (Perkin Elmer), sendo que a faixa de temperatura da análise variou de -50 °C a 430 °C, com duas rampas de aquecimento e resfriamento e um patamar isotérmico entre cada rampa. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C min<sup>-1</sup> e a análise foi conduzida em atmosfera inerte de nitrogênio. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

#### 4.4.2 Viscosidade

A viscosidade das soluções poliméricas foi determinada em um Viscosímetro SMART rotacional (FUNGILAB S.A.). Realizaram-se leituras durante o período de uma hora. O valor de viscosidade é a média dos valores de viscosidade obtidos acima da porcentagem da escala de confiabilidade dos dados indicada pelo fabricante. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Embalagens e Desenvolvimento de Membranas (LATEM), do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

#### 4.4.3 Análise Termogravimétrica

A fim de avaliar a degradação térmica e a perda de massa do polímero e dos filmes poliméricos, a análise termogravimétrica (TGA) combinada com a análise térmica diferencial (DTA) (SDT Q600, TA *Instruments-Waters*) foi realizada submetendo-se as amostras ao aquecimento (temperaturas variando entre 25 e 800 °C), a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Foi possível obter a temperatura de decomposição térmica (T<sub>d</sub>) e a porcentagem de perda de massa. Foi calculado também o rendimento dos filmes poliméricos (FP) em filmes de carbono (FC), fazendo o cálculo por diferença de massa dos mesmos antes e depois da pirólise.

Além disso, a análise de TGA também foi utilizada para avaliar a estabilidade da camada de carbono à oxidação térmica nas amostras de filme de carbono, FC16 e FC18, nas concentrações de 16 e 18 % (m/m), respectivamente. Para este fim, substituiu-se o gás inerte (N<sub>2</sub>) pelo oxigênio (O<sub>2</sub>) e mantiveram-se as mesmas faixas de temperatura e taxa de aquecimento utilizadas anteriormente. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

#### 4.4.4 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permite a identificação de grupamentos funcionais presentes nas amostras podendo ser usada para identificar um composto ou investigar a composição química de um material. Mais especificamente para membranas de carbono, essa técnica é amplamente utilizada para investigar os grupamentos químicos presentes na matriz polimérica antes da pirólise e na matriz carbonácea formada após o processo de pirólise (CHENG et al., 2014; FU et al., 2017; HAMM, 2018; ISMAIL et al., 2018a, 2018b; LI et al., 2011; WANG et al., 2014).

As análises de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do filme polimérico (FP16) e do filme de carbono (FC16) foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis modificações na estrutura química do polímero decorrentes da etapa de pirólise. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Perkin Elmer - Frontier, no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varreduras por espectro e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas de FTIR foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica frequentemente utilizada para identificar materiais carbonosos por suas características vibracionais. Essa técnica permite identificar os tipos de ligações dos átomos de carbono e as ressonâncias das regiões ordenadas e desordenadas do material de carbono, fornecendo informações acerca do grau de desordem da rede cristalina. Com medidas de modos vibracionais, o espectro Raman fornece informações sobre pureza e composição química do material analisado, com a vantagem de ser uma técnica de análise direta, rápida e não destrutiva. A análise de Raman é uma excelente ferramenta para identificação da estrutura de carbono, podendo fornecer informações úteis sobre os defeitos (banda D), a vibração no plano de átomos de carbono  $sp^2$  (banda G, característica de todos os materiais carbonosos com hibridização  $sp^2$ ) e a ordem de empilhamento (banda 2D ou G'). Porém, é uma técnica pontual e, portanto, uma área muito pequena é considerada durante a análise, sem que haja representatividade da amostra como um todo, sendo necessário avaliar esses resultados em conjunto com informações obtidas a partir de outras técnicas (ALVARENGA, 2013; ISMAIL et al., 2018a, 2018b; JIAO et al., 2017; LIU et al., 2008; RUNGTA, 2012; TEIXEIRA et al., 2014).

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para analisar as características estruturais do polímero PES e dos filmes de carbono FC16 e FC18. Um equipamento do tipo micro-Raman, acoplado a um microscópio (Olympus), foi utilizado para obtenção dos espectros. A excitação foi realizada através de um laser HeNe ( $\lambda$  632,8 nm) com cerca de 10 mW de potência, focalizado com objetiva de 50x em um ponto com 2-3  $\mu$ m de diâmetro, por 20 s para o polímero e 30 s para os filmes de carbono. O sinal Raman foi detectado pela mesma objetiva, um filtro do tipo Super Notch Plus foi utilizado para eliminar a radiação elástica espalhada. Para a detecção foi utilizado um monocromador (iHR320 - Jobin-Yvon) com detector do tipo CCD (*Charge Coupled Device*) refrigerado com auxílio de nitrogênio líquido. Estas análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

#### 4.4.6 Difração de Raios - X

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas para avaliar o tipo de estrutura presente no material de carbono. Essa técnica pode ser usada para a determinação precisa de estruturas cristalinas e amorfas, ordem de longo e curto alcance, respectivamente, até mesmo para o caso de estruturas inorgânicas. Podendo fornecer uma medida da quantidade de ordem presente em materiais de carbono e do tamanho dos cristalitos que compõem a estrutura ordenada, o DRX também pode ser utilizado para determinar o espaçamento  $d$  entre as camadas (distância interplanar) (CHENG et al., 2014; HAMM, 2018; KABURAGI, Y., AOKI, H., & YOSHIDA, 2012; LI et al., 2011, 2014; TEIXEIRA et al., 2012, 2014; ZHANG et al., 2014, 2015), utilizando a Lei de Bragg, conforme a Equação (4.4.6.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.4.6.1)$$

Sendo que  $\lambda$  representa o comprimento de onda dos raios X ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  para a radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) e,  $\theta$  representa o ângulo de Bragg e  $n = 1$ .

A análise de Difração de Raios - X foi realizada para auxiliar na caracterização das estruturas químicas dos filmes de carbono FC16 e FC18. Essa análise foi realizada por um difratômetro D2 Phaser (Bruker) e as condições de operação utilizadas foram: 30 kV de potência e radiação Cu ( $\text{K}\alpha$ ), com passo de varredura de  $0,05^\circ$  e na região ( $2\theta$ ) variando de  $2^\circ$  a  $90^\circ$ . Para o cálculo dos espaçamentos ( $d$ ), foi utilizada a Lei de Bragg, representada pela Equação (4.4.6.1). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia CNANO da UFRGS.

#### 4.4.7 Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poros (BET/BJH)

A adsorção de nitrogênio, associada à teoria Brunauer, Emmett & Teller (BET), permite a determinação da área superficial específica e, quando conjugada com a teoria Barret, Joyner & Hallenda (BJH), permite a distribuição de tamanho de micro- e mesoporos (LOWELL; SHIELDS, 1991; SCHMITT, 2009). O modelo clássico desenvolvido por Barret, Joyner & Halenda (BJH) em 1951, é o mais popular. Esse método baseia-se na equação de Kelvin e correlaciona multicamadas de adsorção para a determinação do tamanho de poros (GROEN; PEFFER; JAVIER, 2003).

O método BET permite a determinação da área superficial específica, a partir da isotermas de adsorção de nitrogênio (a 77 K), de materiais macroporosos ( $\varnothing_p > 50$  nm) (isotermas do tipo II), mesoporosos ( $2 \text{ nm} < \varnothing_p < 50$  nm) (isotermas do tipo IV) e microporosos ( $\varnothing_p \geq 2$  nm) (isotermas do tipo I). O método BJH permite a determinação da distribuição dos volumes de poros e a área de poros nas faixas de meso e macroporos, bem como a determinação do diâmetro médio de poros (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; LEOFANTI et al., 1998).

O nitrogênio (na temperatura de 77 K) é um gás tradicionalmente usado em processos de adsorção para obtenção de resultados de área superficial (calculados de acordo com a metodologia BET). Entretanto, alternativamente, é possível realizar testes de adsorção para a determinação da área de superfície em materiais microporosos, particularmente utilizando argônio. Por muitos anos, a adsorção de nitrogênio a 77 K tem sido geralmente aceita como método padrão para análise de tamanho de microporos e mesoporos, mas por várias razões está se tornando evidente que o nitrogênio não é um adsorvente inteiramente satisfatório para avaliar a distribuição de tamanho de microporos. Sabe-se que a natureza quadrupolar da molécula de nitrogênio é amplamente responsável pela interação específica com uma variedade de grupos funcionais de superfície e íons expostos. Isso não influencia apenas a orientação da molécula de nitrogênio adsorvido na superfície do adsorvente, mas também afeta fortemente a pressão de enchimento de microporos (THOMMES et al., 2015).

Em suma, caracterizar a estrutura de poros de membranas de carbono a partir de isotermas de  $\text{N}_2$  a 77 K pode não ser a metodologia mais adequada, não apenas pela informação limitada sobre a ultramicroporosidade, mas também pela existência de constrições (referentes aos possíveis poros internos que podem ser formados em membranas de carbono), que podem inviabilizar o acesso do  $\text{N}_2$  (KATSAROS et al., 2007).

Problemas adicionais podem estar relacionados com as moléculas de  $\text{N}_2$  pré-

adsorvidas, que são capazes de bloquear as entradas de microporos estreitos ou então, podem causar interações específicas com grupos funcionais de superfície, de modo que a pressão de preenchimento dos poros não possa ser unicamente correlacionada com o tamanho/estrutura dos poros. A adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K tornou-se um método aceito para o estudo de materiais carbonáceos com microporos muito estreitos e foi descrito em vários livros e revisões (CAZORLA-AMORÓS; ALCANIZ-MONGE; LINARES-SOLANO, 1996; COHEN et al., 2007; GARCÍA-MARTÍNEZ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2000; GARRIDO et al., 1987; LOWELL et al., 2004; THOMMES; CYCHOSZ, 2014). No entanto, o CO<sub>2</sub> não pode ser recomendado para análise de tamanho de poros de sólidos microporosos com grupos de superfícies polares (por exemplo, óxidos, zeólitas), pois o momento quadrupolo de CO<sub>2</sub> é ainda maior que o de N<sub>2</sub>, o que dificulta a correlação da pressão de enchimento do poro de CO<sub>2</sub> com o tamanho do poro (THOMMES et al., 2015).

A análise da área superficial específica e a distribuição do tamanho de poros pelos métodos BET e BJH foram realizadas nas amostras de filme de carbono FC16 e FC18, a fim de caracterizar o material carbonáceo formado. O analisador de tamanho de poros e área específica (NOVA 4200e, Quantachrome) utiliza N<sub>2</sub> como gás adsorbato e possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção a 77 K. Antes da realização da análise, as amostras passam por um pré-tratamento, que consiste na degaseificação sob vácuo (durante 3 horas) e aquecimento (até a temperatura final de 300 °C), a fim de promover a completa remoção de água e outros contaminantes que podem estar adsorvidos nas amostras, garantindo que as medidas sejam corretas e apresente elevada precisão. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

#### **4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para avaliar a morfologia das membranas formadas. No caso das membranas de carbono, o MEV é comumente empregado para identificar possíveis defeitos, a topografia da superfície, a aderência da camada seletiva no suporte e espessura da mesma. Porém as análises de MEV possuem como limitação a resolução, fazendo com que pequenos detalhes algumas vezes passem despercebidos, e pelo fato de ser uma análise pontual, leva em consideração somente uma pequena área da amostra (FU et al., 2017; HAMM, 2018; ITTA; TSENG; WEY, 2010; JIAO et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2014). Apesar de suas limitações, a técnica de MEV é

uma ferramenta muito importante na caracterização morfológica de materiais, permitindo auxiliar na visualização estrutural das membranas (HAMM, 2018).

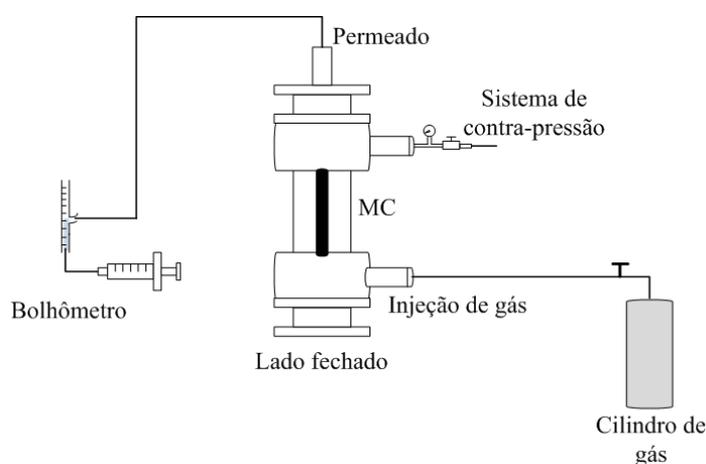
A morfologia das membranas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento Leo Evo 50 HV (Carl Zeiss AG), com resolução de 3,0 nm e tensão de aceleração de 10 keV. Alguns pedaços das membranas de carbono suportadas foram colocados sobre *stubs* com auxílio de uma fita de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro, sendo realizada a análise da seção transversal e da superfície externa. Utilizando as imagens da análise morfológica da seção transversal e a escala de dimensão foi possível estimar a espessura das membranas de carbono formadas sobre o suporte. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS.

## **4.5 Permeação de gases**

### **4.5.1 Sistema de Permeação de Gases**

Para a realização dos testes de permeação em membranas de carbono suportadas (MCS), foi utilizada uma unidade de permeação de gases, apresentada esquematicamente na Figura 12, esta unidade foi elaborada por Hamm (2018). O módulo tubular (aço inoxidável 310) para o armazenamento das membranas possui quatro extremidades abertas, permitindo diferentes configurações de escoamento. Neste trabalho, uma das extremidades do módulo foi fechada e completamente vedada. As MCSs foram inseridas pela extremidade superior, e o gás pressurizado fluiu a partir da direção externa para o interior da membrana, com o gás sendo direcionado pelo interior do suporte tubular. Nas outras duas extremidades do módulo foram conectadas as linhas de entrada e de saída do gás. Na linha de saída do gás, foi instalado um sistema de contrapressão composto por uma válvula agulha em aço inoxidável (Valsul 200 bar, Brasil) e um manômetro (NuovaFima 20 bar, Brasil). Esse sistema de contrapressão permite manter a pressão dentro do módulo no valor desejado ao fechar a válvula. Ainda, essa linha permite fazer a purga e o controle/alívio da pressão de entrada de gás, além de estar conectado a uma bomba de ultra vácuo (E2M5 EDWARDS, Inglaterra) que foi utilizada para remover os gases da unidade e da membrana, previamente à realização dos testes. Em todas as extremidades do módulo foram utilizados anéis de vedação de borracha e teflon, e entre as conexões a vedação foi realizada com teflon e silicone, impedindo quaisquer possíveis vazamentos (HAMM, 2018).

A pressão de alimentação do módulo de permeação de gases foi controlada pela válvula reguladora de pressão que permite um ajuste fino na faixa de pressão variando entre 0 e 10 bar. Os gases puros (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) foram alimentados sem uma ordem específica. A limpeza do sistema foi realizada com o gás de alimentação (para garantir que houvesse somente a presença do gás de interesse) pela linha de purga, após o sistema ter sido submetido à aplicação de vácuo durante 40 min. Em seguida, o gás de interesse foi pressurizado a fim de estabelecer uma diferença de pressão através da membrana e, então, as determinações de permeância foram avaliadas por medidas de vazão volumétrica (mL s<sup>-1</sup>) utilizando um bolhômetro (HAMM, 2018).



**Figura 12.** Representação esquemática do sistema de permeação de gases utilizado para avaliação da permeância e seletividade das membranas de carbono suportadas. Adaptado de Hamm, 2018.

#### 4.5.2 Testes de Permeação

Foram realizados testes de permeação com gases puros (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) em membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos com área externa de 42,7 cm<sup>2</sup>, produzidas a partir de diferentes concentrações de polímero (16 e 18 %; m/m). A faixa de pressão de alimentação das membranas variou de 0 - 5 bar e o tempo de permeação foi variável, uma vez que foram necessários diferentes períodos de tempo para cada gás atingir o equilíbrio. Os testes de permeação foram realizados em replicatas de 6 membranas, nas diferentes concentrações de polímero.

Para calcular a permeância das membranas, a cada pressão transmembrana testada, foram realizadas medições de tempo, em quadruplicata, para que um determinado volume de gás (4 mL) atravessasse a membrana. Quando os valores de tempo medidos se apresentaram constantes (diferença < 5 % entre os valores), ou seja, atingiram o estado estacionário, passou-se para a próxima pressão ou interrompeu-se a permeação. Com esses dados foi

possível calcular o fluxo molar do gás através da membrana ( $J_i$ ) ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) para cada pressão transmembrana testada, utilizando a Equação (4.5.2.1).

$$J_i = \frac{n}{A_m \bar{t}_{ee}} \quad (4.5.2.1)$$

Sendo  $n$  o número de mols de gás  $i$  que passa pela membrana,  $A_m$  representa a área externa da membrana ( $\text{m}^2$ ) e  $\bar{t}_{ee}$  (s) a média dos quatro tempos no estado estacionário medidos, considerando que o estado estacionário foi atingido. Para o cálculo do número de mols  $n$  e da área externa da membrana  $A_m$ , foram utilizadas as Equações (4.5.2.2) e (4.5.2.3), respectivamente.

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (4.5.2.2)$$

Sendo que  $p$  (atm) e  $T$  (K) representam a pressão e a temperatura de saída do permeado, em condições ambiente (aproximadamente 296 K e 1 atm),  $V$ (mL) é o volume medido no bolhometro e  $R$  é a constante universal dos gases ( $0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). A área externa da membrana  $A_m$ ( $\text{m}^2$ ) é calculada conforme a Equação (4.5.2.3).

$$A_m = \pi D_e L \quad (4.5.2.3)$$

Sendo  $D_e$  o diâmetro externo do tubo cerâmico e  $L$  o comprimento do tubo, ambos em (m).

Os valores do fluxo molar obtidos para cada pressão transmembrana foram utilizados para plotar gráficos de fluxo *versus* pressão, e a correlação entre esses dois parâmetros foi ajustada de acordo com a equação de uma reta, conforme a Lei de Fick, descrita na Equação (3.5.1). O coeficiente angular desta reta representa a permeância do gás  $i$ ,  $P_i$ , em unidade de ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ), que para fins de apresentação, foram transformados para (GPU), unidade usualmente empregada para valores de permeância.

A seletividade ideal ( $\alpha_{ij}$ ) entre dois gases puros ( $i$  e  $j$ ) foi calculada em termos da razão entre as permeâncias dos gases puros testados, de acordo com a Equação (3.5.3).

## 5. Resultados e Discussão

Para facilitar o entendimento durante as discussões dos resultados, foram propostas legendas para identificação das membranas poliméricas e de carbono e dos filmes poliméricos e de carbono produzidos neste trabalho, conforme descrição na Tabela 1.

**Tabela 1.** Códigos e legenda dos filmes e membranas produzidos.

<b>FP16</b>	Filme polimérico produzido a partir de uma solução polimérica contendo 16 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente
<b>FP18</b>	Filme polimérico produzido a partir de uma solução polimérica contendo 18 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente
<b>MPS16</b>	Membrana polimérica suportada produzida a partir de uma solução polimérica contendo 16 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente e suporte poroso (TCB99)
<b>MPS18</b>	Membrana polimérica suportada produzida a partir de uma solução polimérica contendo 18 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente e suporte poroso (TCB99)
<b>FC16</b>	Filme de carbono produzido a partir de uma solução polimérica contendo 16 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente, após processo de pirólise (temperatura final de 700 °C)
<b>FC18</b>	Filme de carbono produzido a partir de uma solução polimérica contendo 18 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente, após processo de pirólise (temperatura final de 700 °C)
<b>MCS16</b>	Membrana de carbono suportada produzida a partir de uma solução polimérica contendo 16 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente e suporte poroso (TCB99), após processo de pirólise (temperatura final de 700 °C)
<b>MCS18</b>	Membrana de carbono suportada produzida a partir de uma solução polimérica contendo 18 % (m/m) de PES, utilizando DMSO como solvente e suporte poroso (TCB99), após processo de pirólise (temperatura final de 700 °C)

### 5.1 Testes Preliminares

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

A poli(éter sulfona) (PES – Ultrason 6020 P) foi selecionada como precursor na obtenção das membranas de carbono devido à sua disponibilidade comercial, facilidade de processamento e boas propriedades térmicas (ARTHANAREESWARAN; STAROV, 2011).

É importante ressaltar que na literatura pesquisada não foram encontrados estudos propondo a utilização deste polímero como precursor para a fabricação de membranas de

carbono. Entretanto, verificaram-se na literatura diversos estudos utilizando membranas poliméricas de PES para processos de separação de gases, inclusive CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e que apresentam bom desempenho de separação (ARAHMAN et al., 2012; HAN et al., 2010; HASANAJILI; LATIFZADEH; BAHMANI, 2017; ISMAIL; RAHIM; RAHMAN, 2008; JIANG et al., 2004; KAPANTAIDAKIS; KOOPS, 2002; LI et al., 2006, 2002, 2011, 1994, 2004; LIANG et al., 2012; LOW; WIDJOJO; CHUNG, 2010; MANNAN; MUKHTAR; MURUGESAN, 2014; MAZINANI et al., 2018; SAEDI; MADAENI; SHAMSABADI, 2014; VAN'T HOF et al., 1992; VAN'T HOF, 1988; WANG; LI; TEO, 2000). Os trabalhos publicados auxiliam no entendimento dos fenômenos e podem ser indicativos do elevado potencial de desenvolvimento de membranas de carbono a partir desse polímero precursor.

O dimetilsulfóxido (DMSO) foi escolhido, pois além de ser um solvente com baixa toxicidade, possui características de solubilidade e interação solvente-PES semelhante aos solventes que são comumente utilizados para a dissolução desse polímero, considerados tóxicos (EVENEPOEL et al., 2018). O DMSO possui baixa volatilidade, temperatura de ebulição de 189 °C e pressão de vapor de 0,06 kPa na temperatura de 25 °C.

As concentrações das soluções poliméricas foram escolhidas com base nos valores reportados na literatura. Arthanareeswaran & Starov (2011) avaliaram o efeito da combinação de três solventes diferentes em duas diferentes concentrações de PES na estrutura da membrana polimérica formada. As concentrações das soluções de PES utilizadas por esses autores com DMSO como solvente foram 15 e 17,5 % (m/m). Outros autores utilizaram soluções poliméricas com 16 % (m/m) de PES e NMP como solvente (MANAWI et al., 2017), 20 % de PES e DMF como solvente (IDRIS; MAT ZAIN; NOORDIN, 2007), 20 % de PES e NMP como solvente (KAPANTAIDAKIS; KOOPS, 2002), 11 a 20 % de PES e NMP como solvente (LIU; KOOPS; STRATHMANN, 2003), 25 a 35 % de PES em NMP e etanol (LI et al., 2004), 1; 4; 7; 10; 13; 16; 19; 21; 24 e 27 % (m/m) de PES em DMSO (MADAENI; BAKHTIARI, 2012), 22 % de PES em NMP (UNNIKRISHNAN et al., 2010), 30-35 % em NMP (CHUNG; TEOH; HU, 1997), 15 % de PES e NMP como solvente (QADIR; MUKHTAR; KEONG, 2016).

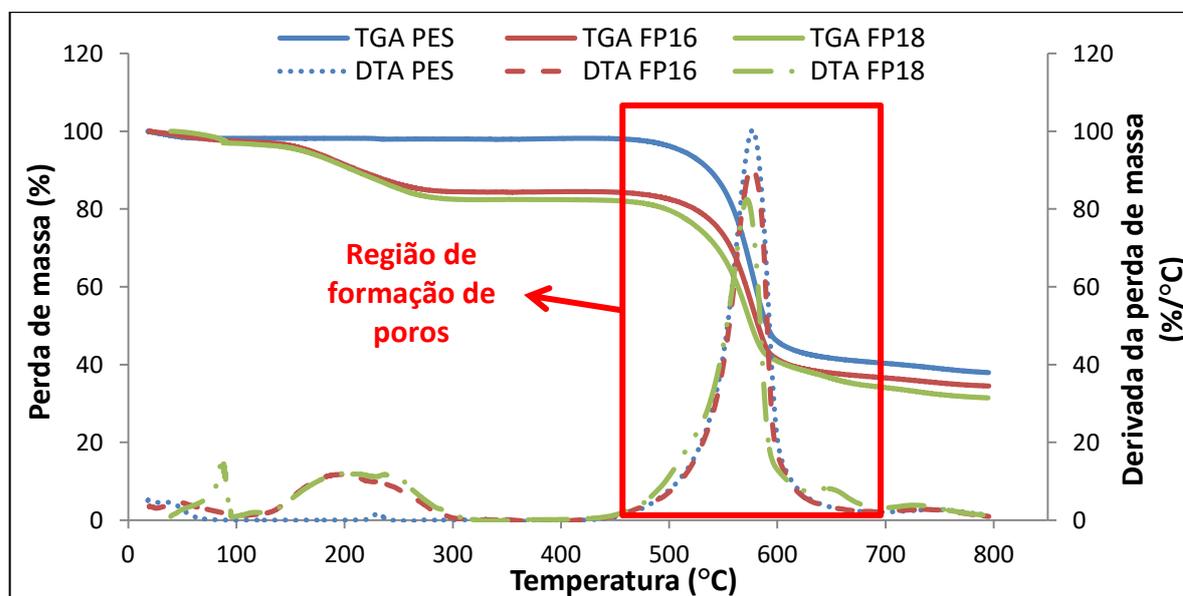
Uma vez que os objetivos do presente trabalho não contemplam a etapa de fabricação do suporte, foram adquiridos suportes comerciais a fim de padronizar esse material componente da membrana. Outra justificativa para a escolha do suporte cerâmico TCB99 refere-se ao fato de que o mesmo já foi previamente avaliado e caracterizado pelo grupo de pesquisa por Hamm (2018).

### 5.1.1 Caracterização do Suporte Cerâmico

Os tubos cerâmicos TCB99 utilizados como suporte tubular poroso foram caracterizados em relação à morfologia e composição química conforme descrito por Hamm (2018). A fim de situar o leitor e informar as características do suporte utilizado, alguns resultados das análises de caracterização conduzidas por Hamm (2018) estão apresentados no Anexo A.

### 5.1.2 Condições de Pirólise

As condições de pirólise utilizadas foram determinadas a partir de informações reportadas na literatura (HOSSEINI et al., 2014; SHAO et al., 2004) e dos resultados da análise de TGA, que fornece a variação da perda de massa do precursor polimérico em função do aumento da temperatura. Essa análise fornece informações a respeito do comportamento dos componentes durante o processo de obtenção das membranas de carbono. Na Figura 13 estão ilustradas as curvas de TGA e suas derivadas (DTA) no intervalo de temperatura variando entre 25 e 800 °C para o polímero PES, assim como para os filmes poliméricos FP16 e FP18.



**Figura 13.** Análise termogravimétrica para avaliação da perda de massa do polímero PES e dos filmes poliméricos FP16 e FP18.

Conforme pode ser observado na Figura 13, em temperaturas até aproximadamente 200 °C ocorreu o aparecimento do início do processo de degradação das amostras de FP

(independente da concentração da solução polimérica). Nesse estágio verificou-se que a perda de massa foi de aproximadamente 17 %, que pode ser atribuída à presença de água absorvida (~100 °C) e/ou à presença de resquícios de solvente (~200 °C) nas amostras de filme polimérico (LIU et al., 2016), uma vez que para o polímero esse comportamento não foi observado. Vale ressaltar que o solvente (DMSO) utilizado possui ponto de ebulição de aproximadamente 189 °C (GAYLOR CHEMICAL CORPORATION, 2011), coincidente com o pico de perda de massa, sugerindo que pode haver algum solvente residual no filme polimérico. Outros trabalhos com DMSO reportados na literatura e que realizaram a análise termogravimétrica também encontraram perda de massa referente ao DMSO até a temperatura de aproximadamente 200 °C, como encontrado nesse trabalho (BRANDT; ELBOKL; DETELLIER, 2003; LETAIEF; DETELLIER, 2005; SAMYN; SCHOUKENS; STANSSENS, 2015; XIONG et al., 2017; ZOU et al., 2013).

A temperatura de decomposição térmica ( $T_d$ ) de um polímero, geralmente é determinada usando o critério de 5 % de perda de massa (NANDAN; KANDPAL; MATHUR, 2003; SHAO; CHUNG; PRAMODA, 2005; TSAI et al., 2008; ZHANG et al., 2009), neste caso, para a PES, a  $T_d$  é cerca de 510 °C, evidenciando que é um polímero resistente a altas temperaturas. Tsai et al. (2008) e Nandan, Kandpal & Mathur (2003) relataram que, a menor perda de massa antes da  $T_d$  é devida principalmente à cisão das cadeias na ligação carbono-enxofre entre os anéis aromáticos e os grupos sulfona, uma vez que esse é o elo mais fraco do monômero da PES.

É possível verificar que ocorre um aumento expressivo da perda de massa a partir de aproximadamente 450 °C (HAN et al., 2010; LIU et al., 2016; QADIR; MUKHTAR; KEONG, 2016; VELU; MURUGANANDAM; ARTHANAREESWARAN, 2015), coincide com a região de início da formação de poros (conforme indicado na Figura 13), durante a qual podem ocorrer algumas reações de degradação complexas, tais como cisão das cadeias moleculares, ramificações e reticulação das estruturas poliméricas (FOLEY, 1995; HAMM, 2018; ZHANG et al., 2009).

A perda de massa só começa a estabilizar quando a temperatura de análise se aproxima de 700 °C, Zhang et al. (2009) relatam que os produtos voláteis gerados nessa etapa podem ser CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub> e resíduo aromático condensado. Perng (2000) avaliou a estabilidade térmica da PES pela análise termogravimétrica em presença de He, sendo que os principais produtos SO<sub>2</sub> e fenol, provenientes da liberação dos grupos sulfona e éter, respectivamente, atingiram o máximo em torno de 750 °C, indicando uma estabilidade semelhante à dos grupos sulfona e éter (PERNG, 2000). Nesse estágio em que ocorre a estabilização da perda de massa

é possível observar que a massa residual para o polímero PES foi de aproximadamente 40 %. Esse valor encontra-se dentro do percentual de rendimento em massa de carbono (cerca de 25 a 50 %), com base na massa original do precursor polimérico, requerido para um precursor de carbono (FOLEY, 1995). É nessa última etapa que algumas pequenas flutuações de perda de massa podem contribuir para a reorganização das estruturas grafíticas na matriz de carbono (ZHANG et al., 2009). Na região onde a perda de massa é mais acentuada (entre 450 e 600 °C), ocorre a formação dos poros e, na região posterior, onde essa perda de massa é suavizada (600 a 700 °C), ocorre a redução no tamanho dos poros (AHMAD et al., 2010; KIM; PARK; LEE, 2005; KUSAKABE; YAMAMOTO; MOROOKA, 1998), sendo a distribuição do tamanho de poros obtida a partir da análise de Horvath-Kawazoe por Ahmad et al. (2010). Kusakabe, Yamamoto & Morooka (1998) avaliaram o efeito da temperatura de carbonização no volume de microporos determinado com gases de vários diâmetros cinéticos, sendo que as propriedades microporosas das membranas de carbono foram avaliadas usando uma unidade de sorção de volume constante.

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica, demonstram que a perda de massa observada foi cerca de 60 % para o polímero e cerca de 65 % para os filmes poliméricos. Liang et al. (2012) também encontraram valores de perda de massa similares para o polímero PES. Qadir, Mukhtar & Keong (2016) encontraram valores de perda de massa similares para o polímero PES em concentração de 15 % (m/m), utilizando NMP como solvente.

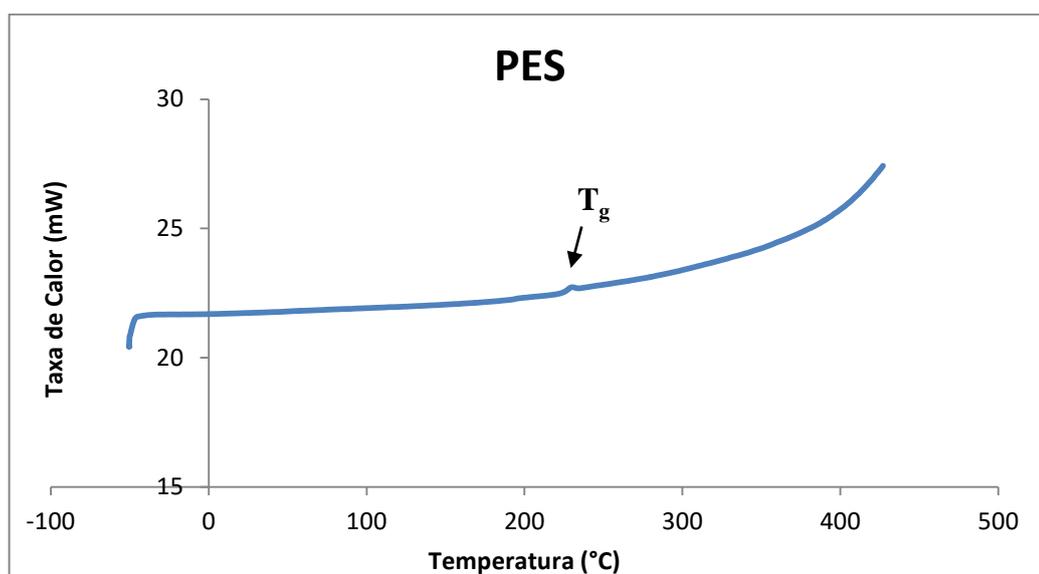
Com base nestes resultados, a temperatura de 700 °C foi escolhida como temperatura final do processo de pirólise das membranas. Com este estudo prévio da escolha do polímero e do solvente, assim como, das condições de pirólise e caracterização do suporte cerâmico foi possível delinear as próximas etapas.

## **5.2 Caracterizações dos Filmes Poliméricos, Filmes de Carbono e Membranas de Carbono**

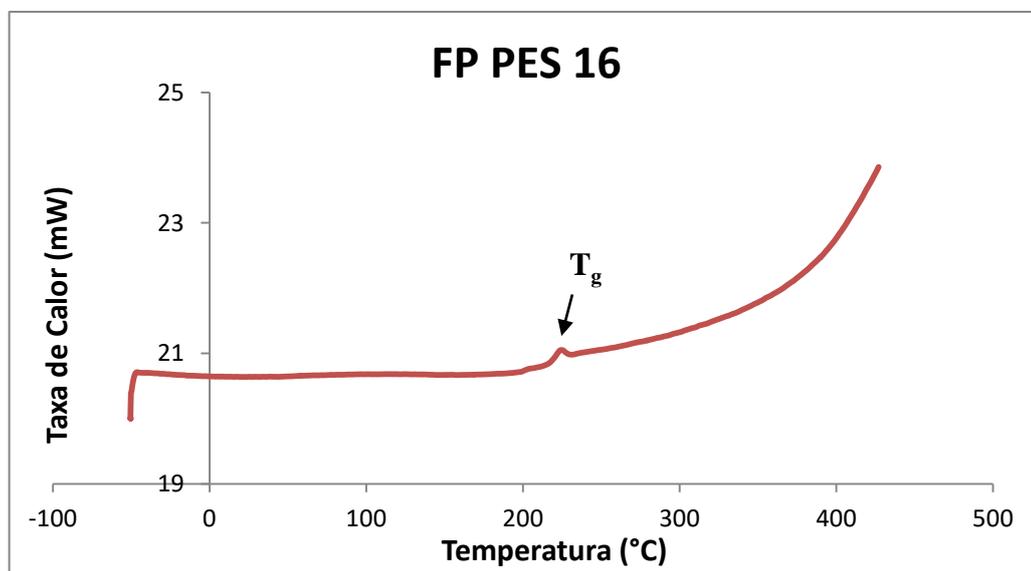
Serão apresentados a seguir os resultados e a discussão das caracterizações realizadas para os filmes poliméricos (FP), filmes de carbono (FC), membranas poliméricas suportadas (MPS) e membranas de carbono suportadas (MCS). As técnicas de caracterização utilizadas foram selecionadas a fim de investigar os materiais e as estruturas formadas e, quando necessário, alguns resultados foram apresentados de modo comparativo.

### 5.2.1 Análise Térmica por Diferencial de Varredura

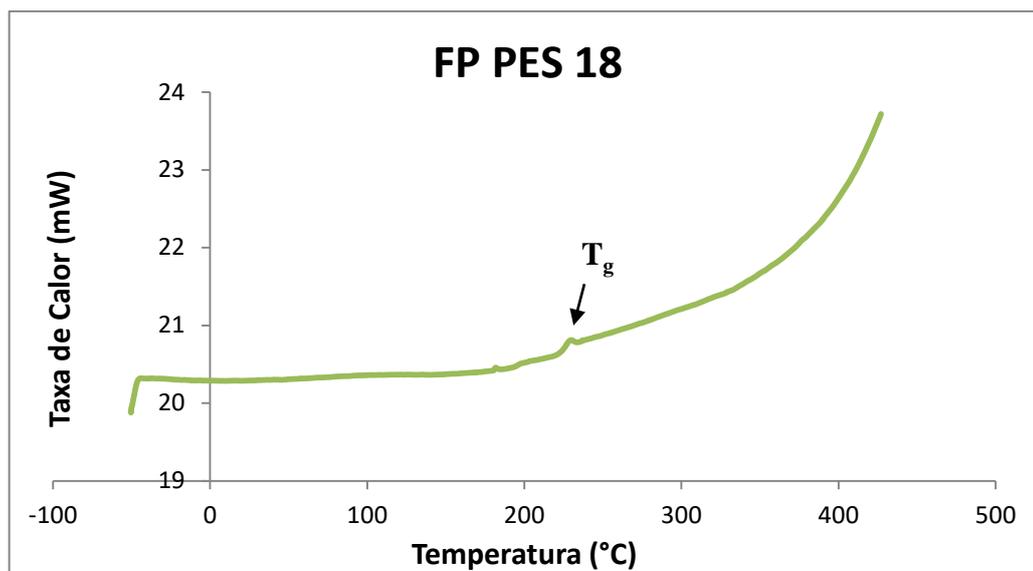
Nas Figuras 14, 15 e 16 estão apresentados os gráficos da análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o polímero PES e para os filmes poliméricos FP16 e FP18, respectivamente.



**Figura 14.** Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o polímero precursor de carbono, poli(éter sulfona), PES.



**Figura 15.** Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o filme polimérico FP16, produzido a partir da solução contendo 16 % (m/m) de PES.



**Figura 16.** Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o filme polimérico FP18, produzido a partir da solução contendo 18 % (m/m) de PES.

A análise de DSC possibilitou determinar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras do polímero PES e dos filmes poliméricos FP16 e FP18, utilizando os valores de taxa de calor e temperatura da segunda rampa de aquecimento (após a destruição da memória térmica dos materiais), de acordo com o Método do Ponto de Inflexão. Os resultados de temperatura de transição vítrea estão apresentados na Tabela 2. De acordo com as informações do fabricante, BASF, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) desse polímero é de 225°C. Os resultados encontrados estão de acordo com o informado pelo fabricante e também estão de acordo com os resultados reportados na literatura (AHMAD et al., 2013; AHMADI et al., 2018; ISMAIL; RAHIM; RAHMAN, 2008; LI et al., 2006; MANNAN; MUKHTAR; MURUGESAN, 2014; MAZINANI et al., 2018; SPECIALCHEM SA, 2018; ZANGENEH et al., 2018).

**Tabela 2.** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) determinada a partir do Método do Ponto de Inflexão para as amostras de poli(éter sulfona), PES, e para os filmes poliméricos FP16 e FP18.

Amostra	Temperatura de Transição Vítrea - $T_g$ (°C)
PES	227
FP16	225
FP18	230

### 5.2.2 Viscosidade das Soluções Poliméricas

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de viscosidade para as soluções poliméricas preparadas utilizando diferentes concentrações de PES.

**Tabela 3.** Viscosidade (mPa s) das soluções poliméricas de PES preparadas a partir de diferentes concentrações.

<b>Concentração da solução polimérica de PES (%); (m/m)</b>	<b>Viscosidade (mPa.s)</b>
16	1284
18	2390

A viscosidade da solução polimérica é um dos fatores que afeta diretamente a formação da membrana sobre o suporte. Caso a viscosidade da solução apresente valores muito baixos, a intrusão da solução no suporte pode ser facilitada e, conseqüentemente, pode acarretar na formação de uma camada polimérica não-uniforme e não-homogênea. Entretanto, caso a viscosidade da solução polimérica seja muito elevada, pode ocorrer a formação de defeitos superficiais, como por exemplo o aparecimento de fissuras, após o processo de pirólise.

Lakshmi, Figoli, Buonomenna et al. (2012) avaliaram a viscosidade de uma solução de PES (10 %; m/m) e DMSO como solvente usada para o preparo de esferas poliméricas porosas e nanoporosas, e encontraram o valor de 85 cP (cP = mPa s). Ao comparar esse resultado com o valor obtido neste trabalho, 1284 mPa s para concentração de PES 16 % (m/m), pode-se observar que houve um aumento expressivo nos valores de viscosidade, com uma diferença de apenas 6 % na concentração de polímero. Ismail, Salleh, Sazali et al. (2018) avaliaram a viscosidade de soluções poliméricas de poliimida P84 em diferentes concentrações: 6, 9, 12 e 15 % (m/m), utilizando NMP como solvente para o desenvolvimento de membranas de carbono suportadas em discos, sendo que os valores de viscosidade encontrados foram de 17, 20, 138 e 214 cP, respectivamente, evidenciando que houve um aumento súbito nos valores de viscosidade mesmo com aumentos graduais nas concentrações de polímero.

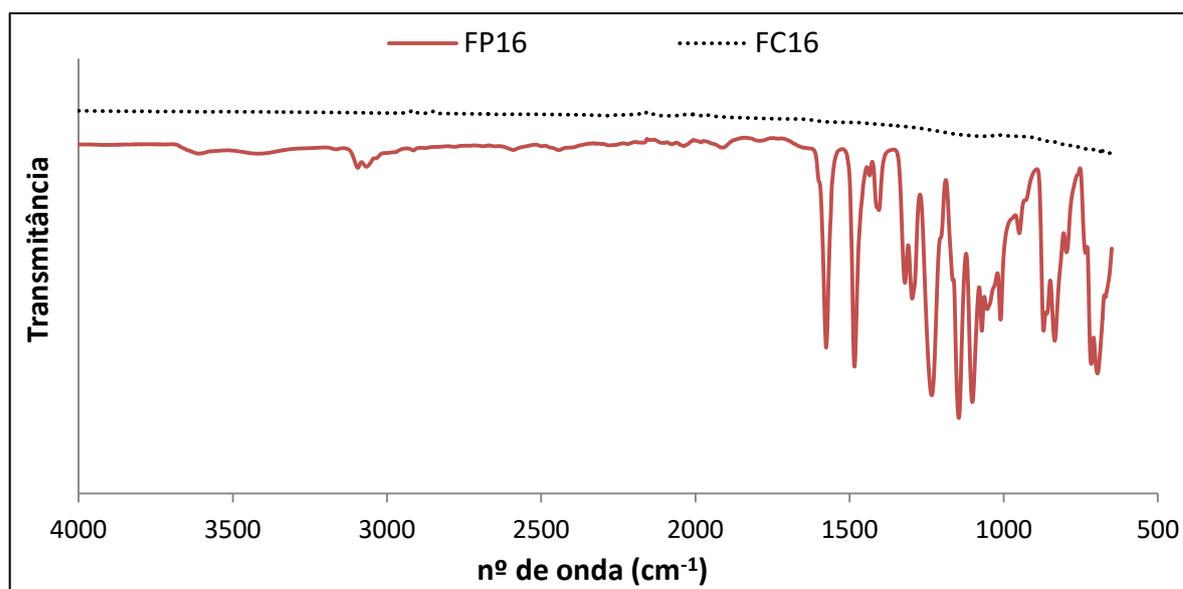
Como pode ser observado na Tabela 3, com o aumento de apenas 2 % na concentração de PES, a viscosidade da solução polimérica apresentou um aumento expressivo (quase duas vezes superior). É importante ressaltar que o mesmo comportamento, aumento abrupto na viscosidade, pode ser percebido por outros autores, comparando os valores da viscosidade das soluções de PES 10 % (85 cP) com a solução de PES 15 % (362 cP), utilizando DMSO como solvente, reportados por esses autores (ISMAIL et al., 2018a; LAKSHMI et al., 2012).

Esse acréscimo abrupto na viscosidade das soluções entre as concentrações de 16 e 18 % pode ser devido à sobreposição e/ou interpenetração de cadeias moleculares entre si. Dada certa concentração, esta sobreposição pode ocorrer, e a transição repentina corresponde ao início da sobreposição da espiral entre as cadeias poliméricas na solução (SULTAN; AL-

AHMED; JAVAID ZAIDI, 2011; YONG et al., 2018).

### 5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi empregada para investigar as mudanças na estrutura química do polímero precursor quando submetido à temperatura de pirólise. Os espectros do filme polimérico (FP16) e do filme de carbono (FC16) estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17.** Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o filme polimérico, FP16, produzido a partir de uma solução polimérica contendo 16 % de PES, e para o respectivo filme de carbono, FC16, após o processo de pirólise.

Nos espectros da Figura 17 é possível observar para o FP16 as bandas características das vibrações dos grupamentos presentes no precursor polimérico, a banda na região entre 3500-3700 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento O–H (BELFER et al., 2000; MOHAMED et al., 2015) de moléculas de água absorvidas remanescentes na amostra do filme polimérico, já que o mesmo passou pelo processo de inversão de fases em banho de água destilada, uma vez que a PES não possui ligações O–H em sua estrutura (BELFER et al., 2000). Além disso, em termos práticos, é quase impossível remover pequenas quantidades de água (RAHIMPOUR; MADAENI, 2010). As bandas observadas em torno de 834 e 1011 cm<sup>-1</sup> são referentes à deformação C–H de anel aromático, 1484 e 1576 cm<sup>-1</sup> referem-se ao estiramento C=C (AHMADI et al., 2018; HAN et al., 2010; HASANAJILI; LATIFZADEH; BAHMANI, 2017; ISMAIL; RAHIM; RAHMAN, 2008; ZHANG et al., 2009) e na região entre 3000-3150 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento C–H (BELFER et al., 2000). As bandas em 1146, 1297 e 1320 cm<sup>-1</sup> são características do grupamento sulfona (estiramentos simétrico e

assimétrico O=S=O) (AHMADI et al., 2018; ARKHANGELSKY; KUZMENKO; GITIS, 2007; BAI et al., 2018; HAN et al., 2010; HASANAJILI; LATIFZADEH; BAHMANI, 2017; ISMAIL; RAHIM; RAHMAN, 2008) e a banda em  $1235\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento C–O–C do éter aromático (AHMADI et al., 2018; ARKHANGELSKY; KUZMENKO; GITIS, 2007; HAN et al., 2010; HASANAJILI; LATIFZADEH; BAHMANI, 2017). As bandas em  $716$  e  $985\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C–S (GHIGGI, 2014; SINGH et al., 2016).

No espectro de FTIR do FC foram observadas duas bandas de baixa intensidade na faixa espectral de  $2890\text{-}2918\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C–H (ALVARENGA, 2013; ARKHANGELSKY; KUZMENKO; GITIS, 2007; BELFER et al., 2000; MOHAMED et al., 2015; SAZALI et al., 2018a). Pode-se dizer que os átomos se decompõem gradualmente da matriz na forma de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , etc., e nesse meio tempo, a estrutura residual seria combinada e reorganizada, levando à formação de estrutura semelhante a grafite. O empilhamento desordenado dessa estrutura semelhante a grafite, como carbono turbostrático, forma a estrutura porosa das membranas de carbono (ZHANG et al., 2006a, 2009).

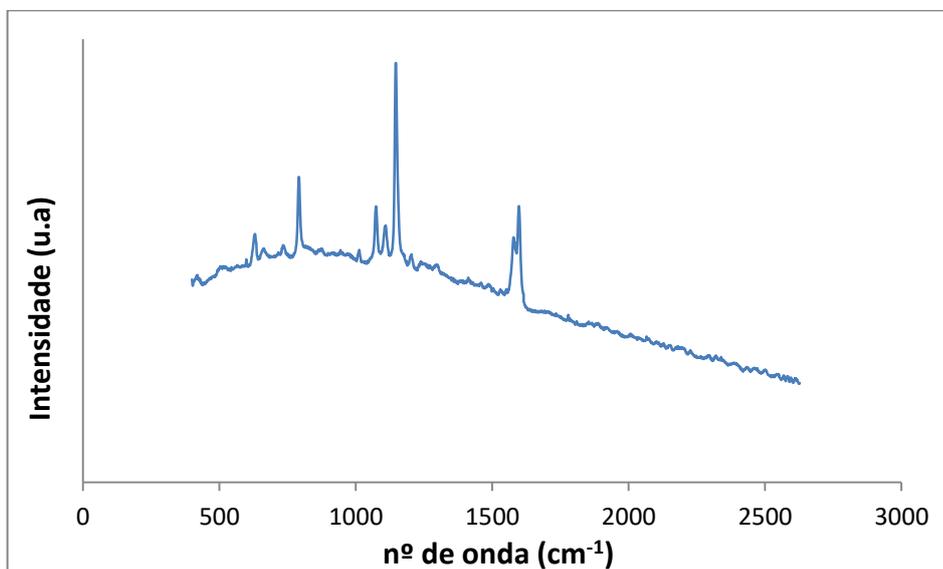
Após a pirólise, as bandas de vibração características observadas na membrana polimérica diminuíram e/ou quase desapareceram, devido à decomposição dos grupos químicos do precursor polimérico em altas temperaturas de pirólise. Esse comportamento também foi observado por outros autores (ADAMS et al., 2019; FU et al., 2011, 2017; KIM; PARK; LEE, 2004, 2005; QIU et al., 2014; RAO et al., 2008). Discriminar a estrutura dos materiais de carbono por FTIR torna-se difícil, porque a intensidade das bandas vibracionais dos materiais contendo carbono enfraquece com os processos de carbonização e decomposição dos grupos funcionais (JIAO et al., 2017).

#### 5.2.4 Espectroscopia Raman

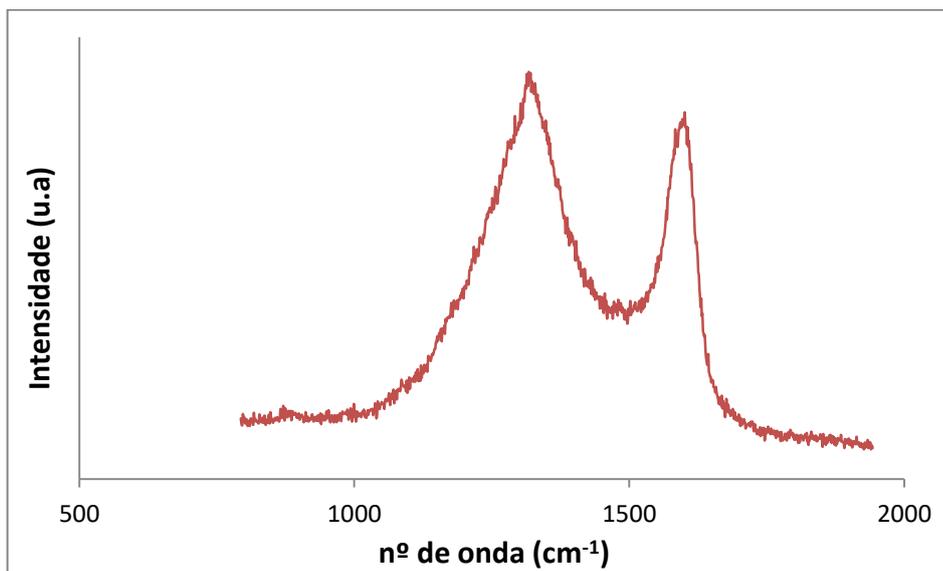
Através da espectroscopia Raman é possível identificar facilmente se um material carbonoso é amorfo ou cristalino devido à forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta, já que desta forma existe menos coerência dos fótons espalhados durante o processo Raman, devido à falta de cristalinidade (LOBO et al., 2005).

Nas Figuras 18, 19 e 20 estão apresentados os espectros Raman para o polímero PES e para os filmes de carbono, FC16 e FC18, respectivamente. A fim de eliminar a influência do suporte cerâmico e satisfazer os requisitos necessários para realização dessa análise conforme

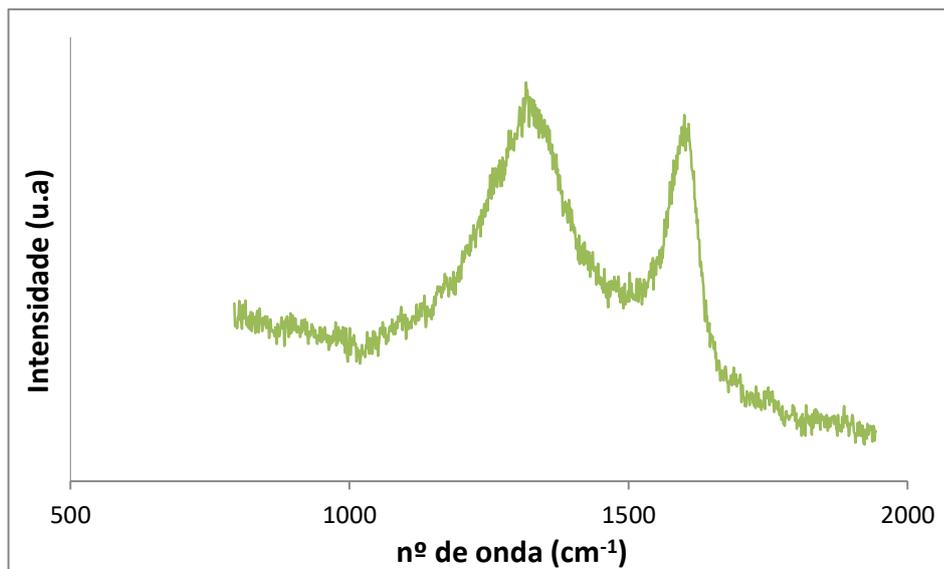
descrito por Jiao et al. (2017), neste trabalho, foram utilizados pós de carbono, obtidos por trituração manual dos filmes de carbono (FC).



**Figura 18.** Espectroscopia Raman do polímero PES.



**Figura 19.** Espectroscopia Raman do filme de carbono FC16.



**Figura 20.** Espectroscopia Raman do filme de carbono FC18.

No espectro Raman da PES apresentado na Figura 18, é possível observar os picos em torno de  $1154\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento simétrico do C–O–C e também o pico de deformação em torno de  $791\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a estrutura molecular da PES (LAKSHMI et al., 2015; MANAWI et al., 2017; SHARMA; BIJWE, 2012).

No espectro Raman do FC16 apresentado na Figura 19, é possível observar a presença de uma banda alargada em aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$  referente à banda D (defeito). Em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$  verificou-se o aparecimento da banda G, correspondente à estrutura de carbono grafite (carbono com hibridização  $sp^2$ ) (ADAMS et al., 2019; FERRARI; ROBERTSON, 2000; FIM, 2012; HAMM, 2018; LOBO et al., 2005; PIMENTA et al., 2007; WOLLBRINK et al., 2016). O mesmo comportamento, aparecimento da banda D em aproximadamente  $1310\text{ cm}^{-1}$  e banda G em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , podem ser observados no espectro Raman do FC18 apresentado na Figura 20. As bandas D e G representam estruturas desordenadas/amorfas e estruturas grafíticas, respectivamente (JIAO et al., 2017; LOBO et al., 2005; WANG et al., 1998). Esta estrutura grafítica confirmou que a membrana de carbono foi totalmente carbonizada e transformada em estrutura de carbono (ISMAIL et al., 2018b). Quanto maior a intensidade da banda D, maior a quantidade de carbono “desorganizado” na amostra (ALVARENGA, 2013; LOBO et al., 2005; REZAEI et al., 2015). Isso indica que as membranas de carbono preparadas podem ser compostas de carbono amorfo (HAMM, 2018), carbono grafite (BAI et al., 2018; LOBO et al., 2005; PIMENTA et al., 2007), carbono vítreo (NAKAMIZO; TAMAI, 1984), carbono turbostrático (JIAO et al., 2017) e até mesmo, óxido de grafeno (WU et al., 2018).

Materiais carbonosos cristalinos, dependendo de sua forma alotrópica (diamante ou

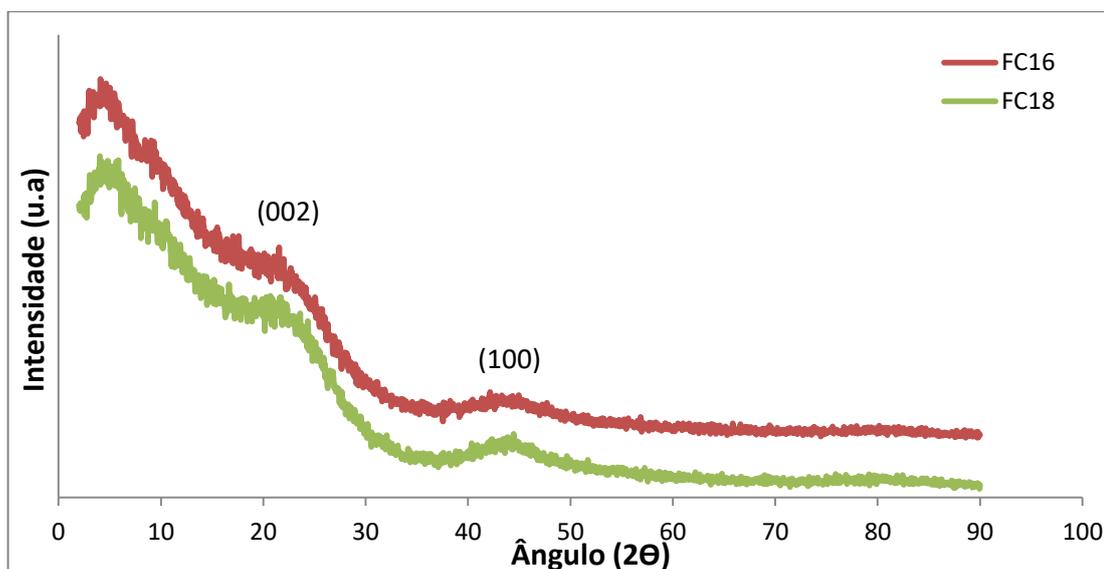
gráfiticos) apresentam espectros Raman bem característicos na região de  $1000$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  que podem diferenciá-los. Os diamantes apresentam uma banda muito bem definida em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , a qual não varia com o comprimento de onda. Os materiais gráfiticos, por sua vez, apresentam as bandas D, G, D' e um ombro, sendo que apenas a posição da G não depende do comprimento de onda de excitação e está localizada em  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Em materiais gráfiticos altamente ordenados a banda G é bem mais evidente do que as bandas D e D' em comprimento de onda de excitação no visível (LOBO et al., 2005; WANG et al., 1998).

É importante destacar que não foi possível observar a presença de bandas 2D, as quais representam indícios da presença de monolâminas de grafeno ou de pequenos empilhamentos de lâminas organizadas nas membranas de carbono. Este resultado não indica que o material não contenha grafeno na sua totalidade, entretanto, sugere que as quantidades podem ser pequenas em relação à quantidade de carbono amorfo (HAMM, 2018).

### 5.2.5 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma ferramenta útil para avaliar o arranjo dos átomos de carbono em nível molecular. Sabe-se que a distância interatômica de átomos de carbono no mesmo plano é de  $1,41\text{ \AA}$ , e também que o espaçamento  $d$ , isto é, a distância interplanar, e sua variação, pode ser monitorada por DRX fornecendo um indicativo do grau de grafitação dos materiais carbonosos analisados (ZHANG et al., 2006a).

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas de raios-X para os filmes de carbono FC16 e FC18.



**Figura 21.** Difratograma dos filmes de carbono FC16 e FC18.

Pode ser observado que os difratogramas dos filmes de carbono FC16 e FC18 apresentaram duas bandas alargadas, típicas de material amorfo (CI et al., 2000; LLOSA TANCO et al., 2015; MANOCHA; BHATT; MANOCHA, 1996; RAJAN; SAMPATH; SHUKLA, 2014). O amplo pico de difração em  $2\theta = 15-30^\circ$  pode ser atribuído às estruturas de carbono amorfo (TSUBOUCHI; XU; OHTSUKA, 2003; ZHANG et al., 2015; ZONG et al., 2007) e à estrutura turbostrática com camadas de carbono grafítico orientadas aleatoriamente (RAO et al., 2008). O fraco e largo pico de difração em  $2\theta = 40-50^\circ$  ocorre devido ao eixo  $a$  da estrutura de grafite (LIU et al., 2010; TAKAGAKI et al., 2006).

Nos difratogramas de DRX, a posição do pico de difração no plano (002) encontra-se em torno de  $2\theta \approx 20,7^\circ$  para o FC18 e  $2\theta \approx 21,6^\circ$  para o FC16. De acordo com a Equação de Bragg (Equação 4.4.6.1), o valor calculado da distância intercamada ( $d_{002}$ ) foi de 0,411 nm para o FC16 e 0,429 nm para o FC18, muito superior ao valor do grafite puro ( $d_{002} = 0,335$  nm) (ZHANG et al., 2015). Esse resultado indica o baixo grau de grafitização do material de carbono formado (ZHANG et al., 2014). Wey, Tseng & Chiang (2014) avaliaram os efeitos da temperatura de sinterização de discos de alumina utilizados como suporte, no desempenho de membranas de carbono suportadas utilizando solução de PEI 10 % (m/m) como precursor polimérico para recobrimento. Os autores obtiveram valores de espaçamento ( $d_{002}$ ) variando de 4,02 Å até 4,76 Å, sendo que para os suportes de alumina sinterizados a 1400 °C e a 1500 °C (com a mesma taxa de aquecimento), temperaturas de sinterização próximas à do suporte utilizado neste trabalho (1450 °C), o valor de ( $d_{002}$ ) foi 4,64 Å e 4,02 Å, respectivamente (WEY; TSENG; CHIANG, 2014). Fu, Liao, Hu et al. (2011) obtiveram valores de ( $d_{002}$ ) de 4,5 e 3,9 Å para CMSMs obtidas a 550 e 700 °C, respectivamente, utilizando poliimida (18 %; m/m) como precursor (FU et al., 2011).

Ao mesmo tempo, o pico fraco e largo em  $2\theta \approx 44^\circ$ , característico do plano (100) em grafite, sugere que uma estrutura rudimentar ordenada tridimensionalmente começa a ser formada. Isto também implica que uma estrutura semelhante a grafite foi formada na matriz de carbono turbostrática. Quanto mais nítido e intenso for o pico em  $2\theta \approx 44^\circ$ , mais grafitização ocorreu, indicando que o precursor polimérico utilizado é um material carbonoso grafitizável (CI et al., 2000; FU et al., 2011; ISMAIL et al., 2018a; MANOCHA; BHATT; MANOCHA, 1996; ZAINAL; TAN; AHMAD, 2017; ZHANG et al., 2006a, 2015).

Essa banda em  $2\theta \approx 44^\circ$  representa a existência de espaçamento carbono-carbono em planos grafíticos, o que indica que o material possui planos grafíticos aromáticos rígidos com estrutura mais ordenada e melhor acondicionada (KIM; PARK; LEE, 2005; RAO et al., 2008). Além disso, esse pico determina o espaçamento carbono-carbono dos planos grafíticos,

sendo possível determinar a dimensão longitudinal dos elementos estruturais (POPOVA, 2017), e neste caso, para as amostras analisadas FC16 e FC18, o valor do espaçamento ( $d_{100}$ ) no plano (100) em grafite foi de 0,208 e 0,209 nm, respectivamente, sendo que para o grafite esse valor é 0,204 nm (RAO et al., 2008).

### 5.2.6 Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poros (BET/BJH)

O equipamento para análise de área superficial por BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra (LOWELL; SHIELDS, 1991). As isotermas de adsorção obtidas foram analisadas utilizando-se o método BJH para a obtenção da distribuição do tamanho de poros e a teoria BET para cálculo dos valores de área superficial específica do material.

As isotermas de sorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K obtidas para os filmes de carbono FC16 e FC18, estão apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

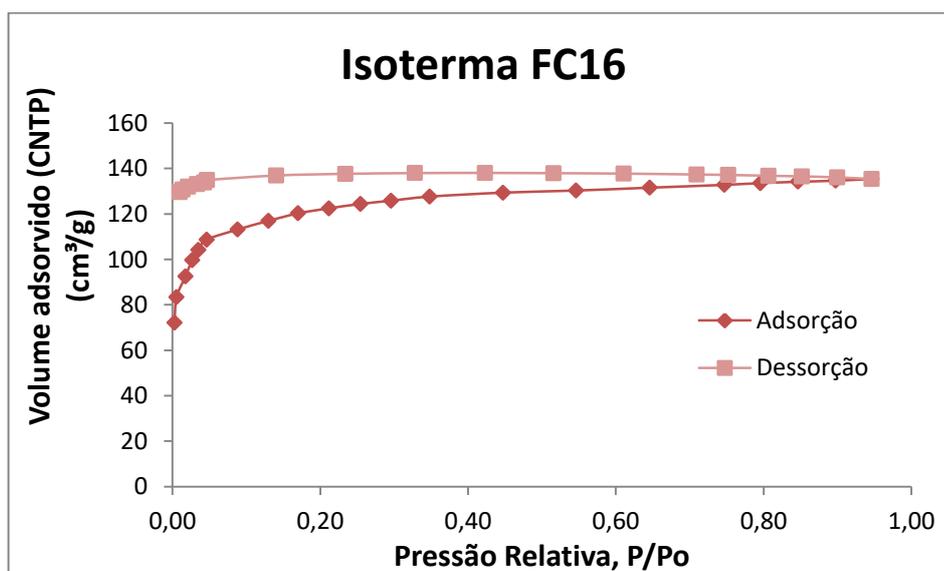
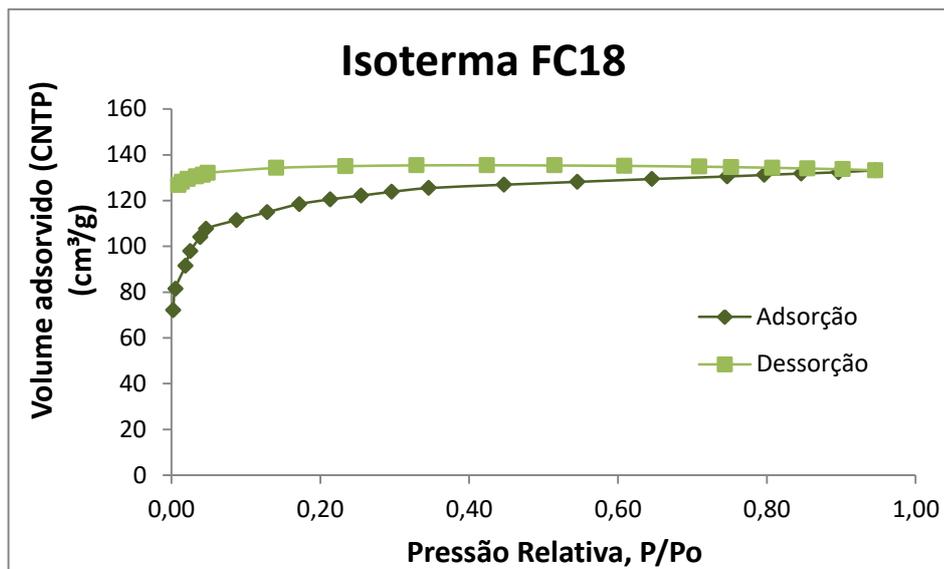


Figura 22. Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em amostras de filme de carbono FC16.

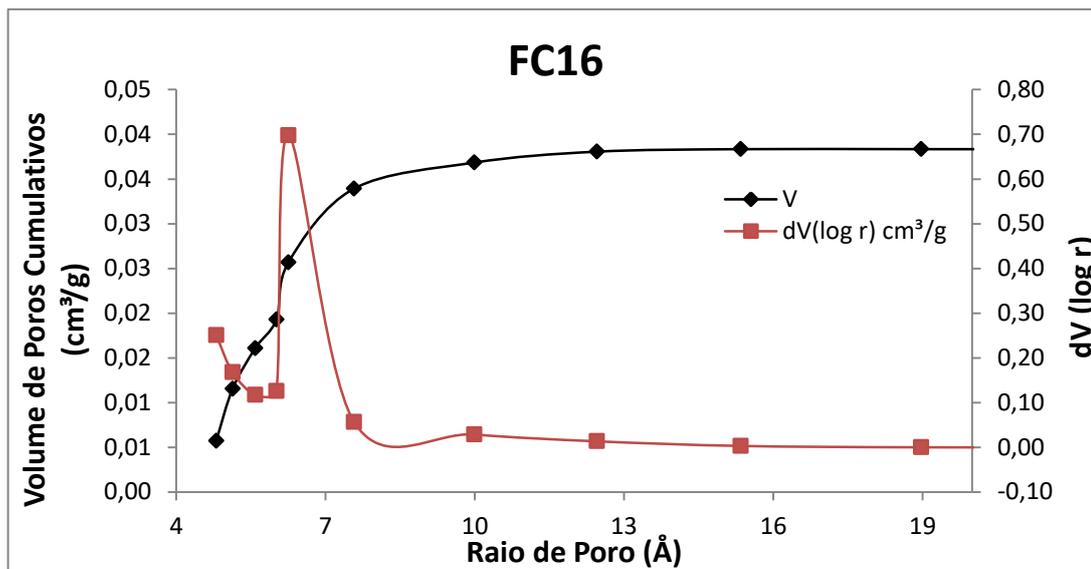


**Figura 23.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em amostras de filme de carbono FC18.

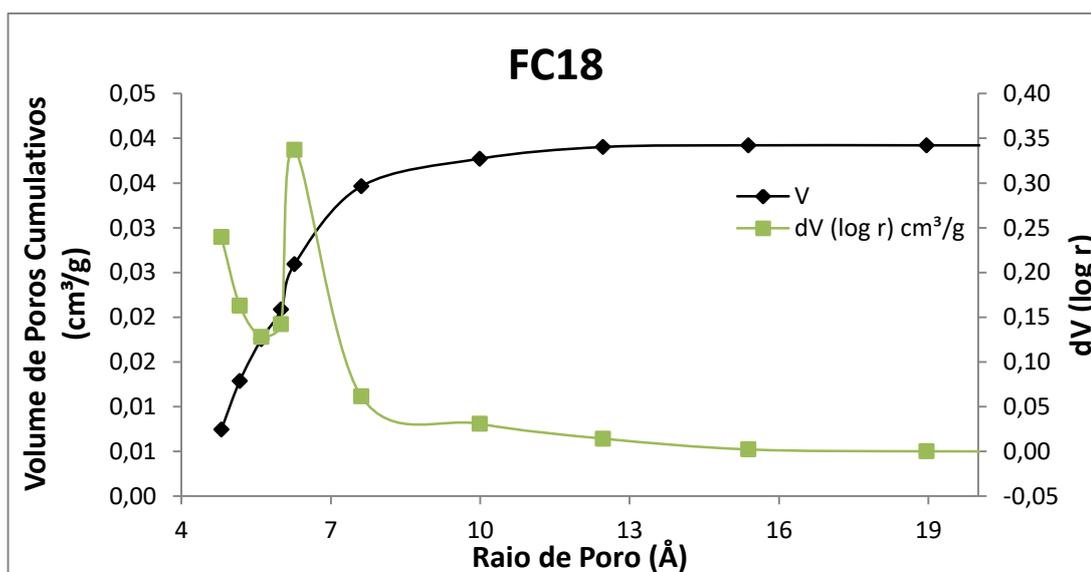
As isotermas mostradas nas Figuras 23 e 24 representam isotermas do tipo I, considerada um tipo de adsorção física que, de acordo com a classificação da IUPAC, é utilizada para descrever materiais microporosos (KIM; PARK; LEE, 2005; MOHAMMADNEZHAD; FEYZI; ZINADINI, 2019).

As isotermas reversíveis do Tipo I são comumente relacionadas com sólidos microporosos descritos por superfícies externas relativamente pequenas. Uma isoterma do Tipo I é côncava ao eixo da pressão relativa ( $P/P_o$ ) e a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite. Esta adsorção limitante é governada pelo volume de microporos acessível, e não pela área de superfície interna. Uma adsorção acentuada em pressões relativas muito baixas ocorre devida ao aumento das interações adsorvente-adsorvato em microporos estreitos (microporos de dimensões moleculares), resultando no preenchimento dos microporos em pressões relativas ( $P/P_o$ ) muito baixas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; THOMMES et al., 2015).

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as distribuições de tamanho de poros determinadas pelo Método BJH para as amostras de FC16 e FC18, respectivamente.



**Figura 24.** Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra de filme de carbono FC16.



**Figura 25.** Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra de filme de carbono FC18.

Pelos gráficos de distribuição do tamanho de poros dos FC16 e FC18, observa-se uma distribuição de tamanho de poros estreita e centralizada em aproximadamente 12,6 Å (diâmetro) com raio de poro de aproximadamente 6,3 Å para ambos os filmes de carbono. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de tamanho de poros e área superficial específica para as amostras de filmes de carbono FC16 e FC18, obtidos a partir dos gráficos das Figuras 24 e 25 (Método BJH) e das Isotermas das Figuras 22 e 23 (Método BET), respectivamente.

**Tabela 4.** Parâmetros estruturais dos poros dos filmes de carbono FC16 e FC18 obtidos a partir das Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K (Métodos BET e BJH).

Amostra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros total (cm <sup>3</sup> /g)	Raio do poro (Å)	Tamanho de poros (nm)
FC16	401	0,038	6,2	1,25
FC18	394	0,039	6,3	1,25

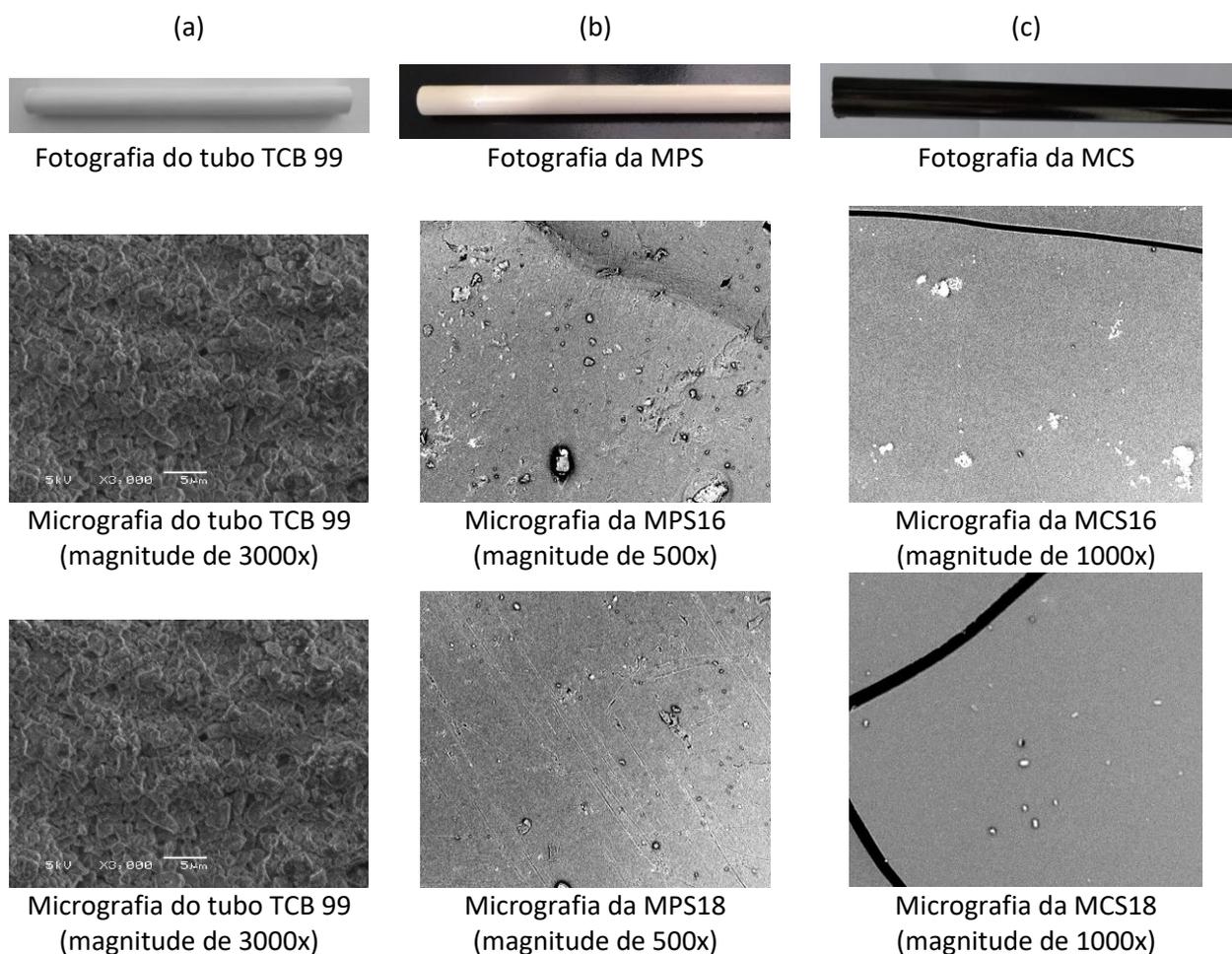
**Tabela 5.** Classificação dos tamanhos dos poros de acordo com a Associação Internacional IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) dos poros em função do seu tamanho. Adaptada de Ismail, Khulbe e Matsuura (2015).

Classificação	Diâmetro do poro (Å)	Diâmetro do poro (nm)
Microporos	< 20	< 2
<i>Subclassificação dos Microporos</i>		
	Ultra-microporos	< 0,7
	Super-microporos	> 0,7
Mesoporos	20 < d < 500	2 < d < 50
Macroporos	> 500	> 50

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 4 e 5, é possível sugerir que os filmes de carbono FC16 e FC18 podem ser representados por estruturas porosas, com elevada área superficial BET, e que a estrutura dos poros é formada por microporos, como foi possível também observar nas Figuras 24 e 25. Ismail, Salleh, Sazali et al. (2018) encontraram valores muito próximos de área superficial, volume total de poros e tamanho de poros, 364 (m<sup>2</sup>/g), 0,130 (m<sup>3</sup>/g) e 1,4 nm respectivamente, para membranas de carbono suportadas (em discos), obtidas pela pirólise do precursor polimérico P84 (poliimida), a partir de uma solução polimérica com concentração de 12 % (m/m).

### 5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto visual representado pelas fotografias, bem como as morfologias da superfície do tubo cerâmico TCB99, das membranas poliméricas suportadas MPS16 e MPS18, e das membranas de carbono MCS16 e MCS18, estão apresentadas na Figura 26.

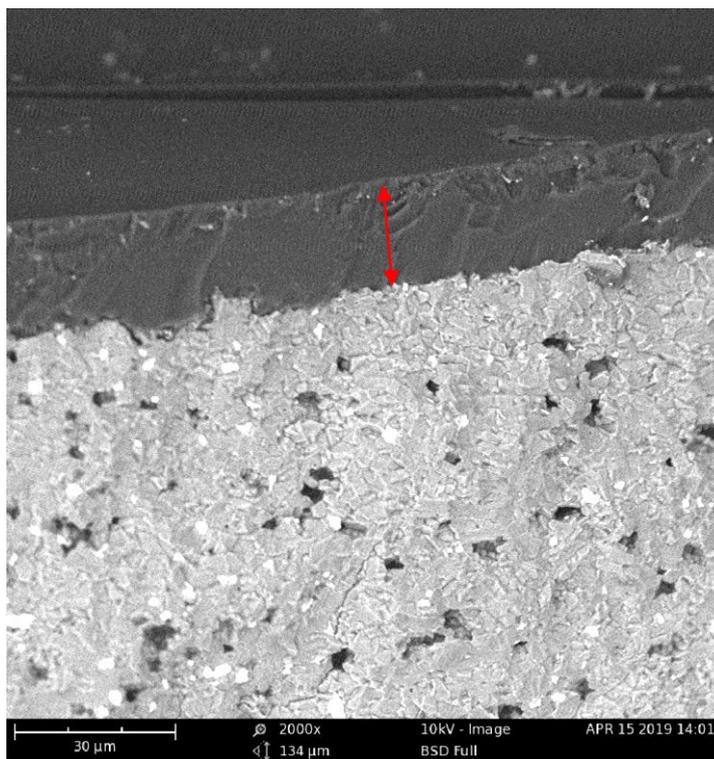


**Figura 26.** Fotografias e micrografias da (a) superfície externa do tubo cerâmico TCB99 (magnitude de 3000x) (HAMM, 2018), (b) superfície externa das membranas poliméricas suportadas, MPS16 (magnitude de 500 x) e MPS18 (magnitude de 500 x), (c) superfície externa das membranas de carbono suportadas MCS16 (magnitude de 1000 x) e MCS18 (magnitude de 1000 x).

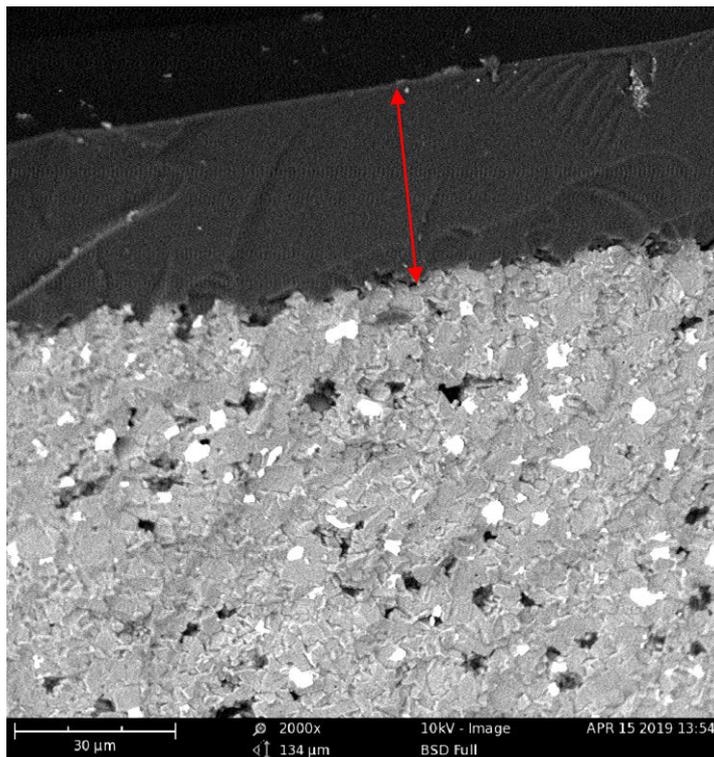
Analisando a micrografia do tubo TCB99, utilizado como suporte, na Figura 26 (a), é possível observar uma superfície porosa, composta por partículas irregulares. Após a etapa de recobrimento do tubo com a solução polimérica, resultado que pode ser visualizado na Figura 26 (b), é possível observar menor rugosidade superficial aparente, sugerindo que o revestimento foi adequado e visualmente satisfatório. Para as micrografias das membranas de carbono suportadas, MCS16 e MCS18, apresentadas na Figura 26 (c), é possível observar certa uniformidade da superfície externa, entretanto, a presença de fissuras também é evidente. É importante destacar que se verificou um aumento no tamanho das fissuras para as MCS18, resultado que pode estar relacionado com a espessura das membranas de carbono, com a viscosidade das soluções poliméricas (LI et al., 2014), com os parâmetros utilizados na etapa de pirólise ou ainda, com o tipo de precursor polimérico (ACHARYA; FOLEY, 1999; AZIZ; ISMAIL, 2015; HAMM, 2018), uma vez que o rendimento do filme polimérico em

filme de carbono (% em massa) foi aproximadamente 34 % para a MC16 e 33 % para a MC18. Essas observações corroboram com os resultados anteriormente discutidos na análise termogravimétrica para as amostras do precursor polimérico, uma vez que a perda de massa que ocorre durante o processo de pirólise é muito elevada (cerca de 60 %), fazendo com que a estrutura da membrana de carbono sobre o suporte apresente falhas e/ou fissuras, uma vez que a mesma sofre uma severa redução ao passar de matriz polimérica para matriz de carbono. Para outros polímeros utilizados como precursor polimérico para a obtenção de membranas de carbono, os valores de rendimento em massa de carbono com base na massa original do precursor foram de aproximadamente: 50 % para o polímero Matrimid (BRICEÑO et al., 2012), 20 % para o polímero poli(vinil pirrolidona) (PVP) (SAZALI et al., 2018b), 50 % para o polímero poliimida P84 (ISMAIL et al., 2018a) e 55 % para poliimida (FU et al., 2011).

Para melhor visualização da espessura da camada seletiva das membranas de carbono, as micrografias da seção transversal das membranas MC16 e MC18 estão apresentadas nas Figuras 27 e 28.



**Figura 27.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da membrana de carbono suportada, MCS16 (ampliação de 2000x) com indicativo da espessura estimada (seta vermelha).



**Figura 28.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da membrana de carbono suportada, MCS18 (ampliação de 2000x) com indicativo da espessura estimada (seta vermelha).

Pela análise das imagens das seções transversais apresentadas nas Figuras 27 e 28, foi possível verificar que houve a completa aderência da camada de carbono no suporte cerâmico. É importante destacar que esta é uma condição necessária para a utilização da membrana, caso contrário, a mesma seria frágil e quebradiça (HAMM, 2018; WANG et al., 2014). Comparando a espessura da camada seletiva (indicadas pelas setas vermelhas nas Figuras 27 e 28) nas micrografias das MCS16 e MCS18, observa-se um expressivo aumento na espessura da membrana de carbono com o acréscimo de apenas 2 % de PES na solução polimérica. A espessura das membranas de carbono foi estimada utilizando as imagens da análise morfológica da seção transversal e a escala de dimensão e valores de espessura próximos a 20 µm, para a MCS16, e 36 µm, para a MCS18, foram obtidos.

Valores semelhantes de espessura da camada seletiva foram obtidos por outros autores utilizando diferentes polímeros. Zhang et al. (2009) obtiveram 40 µm de espessura utilizando poli(ftalazinona éter sulfona); Shiflett & Foley (1999) reportaram valores de espessura de 21,3 µm para poli(álcool furfurílico); e Wei et al. (2007), utilizando resina fenólica, obtiveram espessura de 35 µm. A espessura média das membranas de carbono desenvolvidas por Hamm (2018) utilizando o precursor polimérico poli(éter imida), pirolisado na temperatura de 800 °C apresentou valores próximos a 5 µm e na temperatura de 600 °C os valores estimados foram

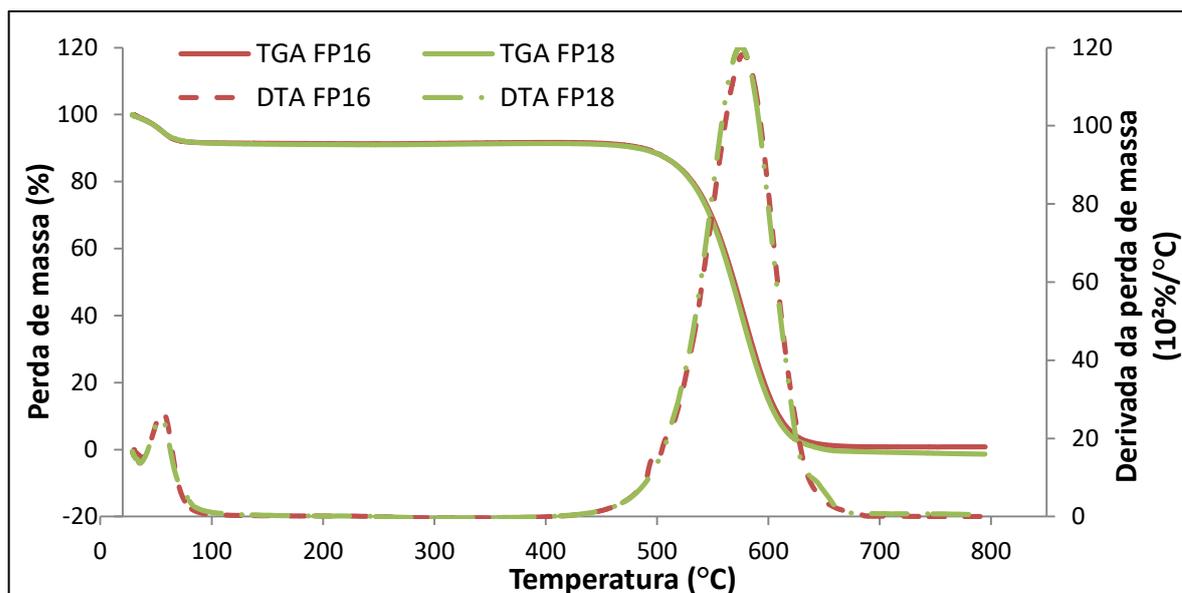
de aproximadamente 22  $\mu\text{m}$ . Ao comparar com esses resultados, pode-se concluir que os valores de espessura obtidos no presente trabalho podem ser considerados altos.

Ismail, Salleh, Sazali et al. (2018a) utilizaram soluções poliméricas de P84 e NMP em diferentes concentrações (6, 9, 12 e 15 %) e reportaram valores de espessuras para membranas de carbono (suportadas em disco) de 3,2  $\mu\text{m}$ , 5,6  $\mu\text{m}$ , 8,3  $\mu\text{m}$  e 16,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Fazendo uma relação entre os valores de espessura de membrana estimados e os valores de viscosidade das respectivas soluções poliméricas, foi possível observar que, quanto maior a viscosidade da solução polimérica, maiores foram os valores de espessura das membranas de carbono.

Neste trabalho, a relação entre a viscosidade das soluções poliméricas e os valores de espessura das membranas aumentaram proporcionalmente. Verificou-se que houve um aumento de quase duas vezes na viscosidade, ao passar da solução de 16 % (m/m) de PES para a solução de 18 % (m/m) de PES. Esse mesmo comportamento pode ser observado para as espessuras estimadas das MC16 e MC18, que passaram de 20  $\mu\text{m}$  para 36  $\mu\text{m}$ . Ismail, Salleh, Sazali et al. (2018a) reportaram comportamento similar, quando a viscosidade das soluções poliméricas por eles utilizadas aumentava, a espessura das respectivas membranas de carbono também aumentava proporcionalmente.

### **5.2.7 Análise Termogravimétrica em Presença de Oxigênio**

A análise termogravimétrica em presença de oxigênio foi realizada com o propósito de verificar a estabilidade dos filmes de carbono em atmosfera oxidante. Na Figura 29 estão apresentados os termogramas para os filmes de carbono, FC16 e FC18.



**Figura 29.** Análise Termogravimétrica para os filmes de carbono FC16 e FC18, em presença de atmosfera oxidante ( $O_2$ ).

Como se pode observar nas curvas da Figura 29, a primeira perda de massa ocorreu em aproximadamente  $50\text{ }^\circ\text{C}$  para ambas as amostras, e possivelmente está relacionada à perda de umidade ainda presente nas amostras. Posteriormente, uma segunda etapa de degradação mais acentuada ocorreu em um intervalo entre  $590$  e  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , com pico máximo de degradação em aproximadamente  $570\text{ }^\circ\text{C}$  para ambas as amostras.

Na temperatura final de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se a completa degradação do material (visto que a perda de massa máxima foi atingida), indicando que nesta condição de temperatura os filmes de carbono apresentam degradação completa, impossibilitando sua utilização. Como os filmes de carbono apresentam presença significativa de carbono amorfo, são mais suscetíveis à degradação, iniciando este processo em aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . As moléculas pequenas não ligadas ou ligeiramente ligadas na estrutura podem ser facilmente liberadas em temperaturas de aquecimento moderadas, resultando na desintegração da estrutura (HAMM, 2018; UTSUMI et al., 2005; XIAOWEI; JEAN-CHARLES; SUYUAN, 2004).

Estes resultados de análise termogravimétrica na presença de oxigênio são muito importantes para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de carbono. As membranas de carbono produzidas no presente trabalho foram pirolisadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e poderiam ser utilizadas sem riscos de instabilidade estrutural em processos com temperaturas de operação inferiores à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo assim, acredita-se que poderiam ser utilizadas em processos de separação de gases na indústria, uma vez que esses operam em temperaturas próximas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.3 Testes de Permeação de Gases Puros

Para avaliar as propriedades de transporte e desempenho das membranas de carbono fabricadas, testes de permeação de gases puros em sistema de bancada foram conduzidos à temperatura ambiente (~23 °C). As membranas de carbono suportadas MCS16 e MCS18 foram testadas em 6 replicatas para os seguintes gases puros: He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de permeância, em GPU, e seletividade ideal, calculados para os testes de permeação dos gases puros He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para as membranas de carbono suportadas. Os cálculos para obtenção destes resultados, bem como os gráficos de fluxo molar de gás *versus* a pressão transmembrana aplicada para cada MCS estão apresentados no APÊNDICE A. Os valores de permeância foram calculados em (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) e então, convertidos para GPU usando a seguinte relação: 1 GPU = 3,348\*10<sup>-10</sup> gmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>. Sendo que 1 GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (CNTP) cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup>.

**Tabela 6.** Valores de permeância e seletividade ideal para os gases puros (He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) testados nas membranas de carbono suportadas MCS16 e MCS18, sem sistema de permeação de gases de bancada.

MCS	Permeância (GPU)				Seletividade Ideal			
	He	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He/N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
MCS16	50,8	56,7	116,5	74,7	0,9	2,1	0,8	1,6
MCS18	44,8	50,8	101,5	74,7	0,9	2,0	0,7	1,4

No presente trabalho, o maior valor de permeância para as membranas MCS16 e MCS18 foi encontrado para o CO<sub>2</sub> (valores próximos a 110 GPU), seguido do CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e He (cerca de 75, 55 e 50 GPU, respectivamente). Para a membrana de carbono de peneira molecular baseada no poli(cloreto de vinilideno) e com temperatura final de pirólise de 700 °C, o gás que obteve maior permeância foi o He, seguido do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (CENTENO; FUERTES, 2000).

Lee et al. (2016) desenvolveram uma membrana de carbono suportada em discos de alumina, preparada por pirólise de resina fenólica Novalac a 700 °C. Os autores avaliaram a permeância dos gases He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub>, sendo que para as membranas de carbono obtidas por pirólise a 700 °C, a permeância foi maior para o He > CO<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> e > SF<sub>6</sub>, sendo que para os gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, os valores de permeância foram muito próximos, cerca de 300 GPU, porém, muito diferente dos valores de permeância obtidos para esses mesmos gases no presente trabalho (aproximadamente 110 GPU e 55 GPU, respectivamente) (LEE et al., 2016).

Ismail, Salleh, Sazali et al. (2018a) obtiveram o valor de 400 GPU de permeância para o CO<sub>2</sub>, utilizando uma membrana de carbono suportada, obtida pela pirólise do precursor P84 (poliimida) a 700 °C. Ismail et al. (2015) utilizando membranas de carbono suportadas (suporte tubular de TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>) produzidas a partir da pirólise a 900 °C do polímero Matrimid 5218 em diferentes concentrações (5; 10; 13; 15 e 18 % m/m), obtiveram valores de permeância (GPU) para o CO<sub>2</sub> (145,7; 174,4; 212,5; 287,4 e 219,4) e para o CH<sub>4</sub> (2,50; 2,86; 3,29 e 2,85), respectivamente.

Se comparados a alguns resultados reportados na literatura, os valores de seletividade ideal para todos os gases foram relativamente baixos, variando de 0,7 a 2,1. Contudo, vale ressaltar que, para a maioria dos trabalhos reportados, a área útil da membrana para permeação era menor do que a área utilizada (42,7 cm<sup>2</sup>) nos testes para as membranas MCS16 e MCS18. Sendo utilizadas as seguintes áreas: 32,7 cm<sup>2</sup> (SAZALI et al., 2018a, 2018b, 2018c); 17,3 cm<sup>2</sup> (ISMAIL et al., 2018b, 2018a); 7,1 cm<sup>2</sup> (ZHANG et al., 2014); 7,0 cm<sup>2</sup> (BRICEÑO et al., 2012); 3,8 cm<sup>2</sup> (ISMAIL et al., 2015); 9,6 cm<sup>2</sup> (FUERTES; CENTENO, 1999); 12,6 cm<sup>2</sup> (LI et al., 2014). Vale ressaltar que, em geral, a utilização de áreas de permeação menores permite minimizar a presença de defeitos na estrutura, uma vez que é possível ter uma área de permeação com maior homogeneidade.

Membranas de carbono de peneira molecular assimétricas, suportadas em discos, obtidas a partir da poliimida BPDA-pPDA obtiveram 37,4 de seletividade para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. (CENTENO; VILAS; FUERTES, 2004). Membranas de carbono suportadas em suporte tubular de TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, produzidas a partir da pirólise a 900 °C do precursor polimérico Matrimid 5218 em diferentes concentrações (5; 10; 13; 15 e 18 % (m/m)) alcançaram valores de seletividade de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de (58,29; 65,56; 74,30; 87,34 e 76,98) (ISMAIL et al., 2015).

CMSMs preparadas a partir da pirólise, em três diferentes atmosferas (He, Ar e vácuo), do precursor polimérico 6FDA/BPDA-DAM, atingiram valores de seletividade ideal para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> variando de 55 a 75 (KIYONO; WILLIAMS; KOROS, 2010). Membranas de carbono suportadas (configuração plana) obtidas a partir da pirólise a 700 °C da poliimida P84, alcançaram valores de seletividade para os pares de gases CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, de 15 e 45 respectivamente (ISMAIL et al., 2018a).

Hosseini et al. (2014) avaliaram o desempenho de separação de gases em membranas de carbono produzidas a partir de combinações da mistura (blenda) de PBI e outros 3 polímeros: Kapton, UIP-R e P84 HT. Os valores de seletividade para o par de gases N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> variaram de 1,50 até 3,12 nas diferentes combinações; para o par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> os valores

de seletividade ficaram na faixa de 13,06 a 75,43; e para o par de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  os valores foram de 8,70 até 24,15.

Zainal, Tan & Ahmad (2017) obtiveram membranas de carbono suportadas em discos de alumina a partir da blenda de PEI e PEG em diferentes proporções. As membranas obtidas apresentaram valores de seletividade para o par de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 2,4; 4,9; 4,4 e 0,7 para as respectivas blends PEG:PEI nas razões de 0:2; 0,2:2; 0,4:2 e 0,6:2 (m/m).

Liu, Wang, Fe et al. (2008), testaram o desempenho de 5 membranas de carbono produzidas com diferentes precursores poliméricos para a separação de gases, os valores de seletividade ideal para o par  $\text{He}/\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ ; e  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  variaram de 1,9 a 9,2; 1,3 a 2,4; e 1,5 a 4,8. Hamm (2018) produziu membranas de carbono suportadas utilizando PEI como polímero precursor de NMP como solvente, em diferentes condições de pirólise. Os valores de seletividade ideal para as MCSs obtidas na temperatura de 600 °C variaram de 1,7 a 3,4 para o par de gases  $\text{He}/\text{N}_2$ ; 1,5 a 1,9 para o  $\text{He}/\text{CO}_2$ ; 0,9 a 2,2 para  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ; e 0,6 a 1,2 para o par de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Valores variando entre 1,9 a 2,4 para  $\text{He}/\text{N}_2$ ; 2,2 a 2,5 para  $\text{He}/\text{CO}_2$ ; 0,9 a 1,1 para  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ; e 0,6 a 0,7 para  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  foram obtidos para as MCSs pirolizadas na temperatura de 800 °C.

Wey, Tseng & Chiang (2014) obtiveram valores de seletividade semelhantes ao obtido neste trabalho para o par de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Para uma membrana de carbono suportada em disco de alumina, obtida pela pirólise do precursor PEI (10 %, m/m) a 600 °C, a seletividade obtida foi de 1,86 para o suporte sinterizado a 1500 °C. Sendo que o maior valor de seletividade para  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  foi 56,44 para o suporte sinterizado a 1400 °C, com diferente taxa de aquecimento.

Os valores de seletividade para o par de gases de principal interesse do presente trabalho,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  para as duas membranas, MCS16 e MCS18, foram próximos do valor de 1,5 encontrado por Lee et al. (2016), para membranas de carbono suportadas em discos de alumina, preparadas por pirólise de resina fenólica Novalac a 700 °C.

É importante ressaltar que em relação à concentração do polímero precursor (PES), observa-se que ocorreu uma diminuição na permeância dos gases com o aumento da concentração. Entretanto, para o  $\text{CH}_4$  a permeância manteve-se constante. Esse comportamento diverge do reportado por Hamm (2018), em que para uma mesma condição de pirólise, ocorreu um aumento na permeância dos gases com o aumento da concentração de PEI, utilizada como polímero precursor.

Os mecanismos de transporte dos permeantes através de membranas de carbono mais aceitos são de peneira molecular e adsorção seletiva ou difusão superficial, além da difusão de

Knudsen. Estes mecanismos podem coexistir, dependendo da estrutura química da membrana formada, e das propriedades dos gases avaliados (ISMAIL et al., 2011a). Os resultados de seletividade ideal demonstraram que as membranas obtidas não apresentaram comportamento de peneira molecular, mecanismo desejável em membranas de carbono destinada a separação de gases, pois os fatores de separação foram baixos. De acordo com os dados da literatura, o tamanho médio dos poros deve ser inferior a 6 Å para que ocorra transporte do tipo peneira molecular (HAMM et al., 2017; ISMAIL et al., 2011a).

No mecanismo de adsorção seletiva, o gás é adsorvido na superfície interna do poro e, então, é difundido pela membrana. De acordo com a literatura, para que possa ocorrer a difusão de Knudsen, o tamanho médio dos poros deve ser inferior a 50 nm, sendo que o fator de separação neste caso está relacionado com as massas molares dos gases (FUERTES; MENENDEZ, 2002; ISMAIL et al., 2011a; RAO; SIRCAR, 1996).

Avaliando a seletividade ideal para o par de gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, percebe-se uma similaridade nos valores de seletividade, 1,4 e 1,6 para as membranas MCS18 e MCS16, respectivamente, independente das concentrações de polímero precursor utilizadas. Porém, diferentemente dos resultados de seletividade ideal para esse par de gases obtidos por Hamm (2018), valores na faixa de 0,6 a 0,7; o mecanismo predominante nas MCS16 e MCS18 não foi difusão de Knudsen, uma vez que, os valores de seletividade obtidos (1,4 e 1,6) estão distantes do predito na literatura para este par de gases ( $\alpha_{Kd} = 0,6$ ). O mesmo pode ser observado para o par de gases CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, que apresentou valores de seletividade de 2,15 e 2,0 para as membranas MCS16 e MCS18, respectivamente, sendo que o fator de separação de Knudsen predito para esses gases é bem menor ( $\alpha_{Kd} = 0,8$ ) (GILRON; SOFFER, 2002; ZAINAL; TAN; AHMAD, 2017).

Analisando os valores de seletividade ideal, os diâmetros cinéticos dos gases (He=2,6 Å; CO<sub>2</sub>=3,30 Å; N<sub>2</sub>=3,64 Å e CH<sub>4</sub>= 3,80 Å), e as distribuições de tamanho de poros obtidas pelo método BJH, é possível perceber que a natureza dos gases adsorvíveis apresenta maior influência do que o diâmetro cinético, evidenciando o transporte por adsorção seletiva. Se o mecanismo de transporte predominante ocorresse por diferença de tamanho (i.e., peneiramento molecular), o gás que deveria apresentar maiores valores de permeância seria o He. No entanto, não foi o que aconteceu de fato, já que o gás com maior permeância, para as duas MCSs, foi o CO<sub>2</sub>, por ser mais adsorvível que os demais gases testados.

Comparando os dados de seletividade das MCS para todos os gases utilizados neste trabalho, percebe-se que eles ficaram próximos de alguns, porém abaixo de muitos dos valores de seletividade encontrados na literatura. Pressupõe-se que este resultado possa estar

atrelado à presença de defeitos nas membranas de carbono produzidas. Por fim, cabe destacar que todas as configurações de MCS produzidas neste trabalho foram fabricadas em replicatas de seis membranas, e em cada replicata foram realizados os testes de permeação.

Os resultados dos testes de permeação de gases nas membranas de carbono obtidas demonstram que estas não apresentam o mecanismo de peneira molecular, conforme seria desejado para membranas de carbono destinadas a separação de gases, porém, cabe ressaltar que as membranas de carbono suportadas, MCS16 e MCS18, apresentam uma área de permeação ( $42,7 \text{ cm}^2$ ) relativamente superior àquela usada nos testes de permeação para a maioria dos sistemas de membranas reportados na literatura (FU et al., 2017). Essa área de permeação dificulta o controle em relação aos defeitos, sendo, portanto, mais difícil obter uma estrutura totalmente homogênea durante as etapas de recobrimento e pirólise; sendo esta uma das principais limitações da fabricação de membranas de carbono. Além disso, outros fatores também podem influenciar na obtenção de membranas homogêneas e livres de defeitos, tais como, limitação de equipamentos (controle de temperatura de ajuste fino), controle de vazão de gás durante a pirólise em atmosfera controlada, falta de reprodutibilidade, uma vez que o processo não é mecanizado, entre outros. É importante comentar também que as propriedades do suporte e demais materiais utilizados na fabricação das membranas também podem ter influência nas dificuldades supracitadas (BAKER, 2004; HAMM, 2018; OYAMA; STAGG-WILLIAMS, 2011).

## 6. Conclusões

Membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos foram obtidas através da pirólise do precursor polimérico poli(éter sulfona) e testadas no processo de permeação de gases. Os resultados mostraram que as membranas de carbono suportadas foram estáveis nas temperaturas de pirólise utilizadas e que o suporte utilizado não ofereceu resistência ao transporte dos gases.

O polímero precursor escolhido, PES, apresentou baixo desempenho na formação da membrana de carbono, uma vez que seu rendimento em matriz de carbono foi relativamente baixo, e houve o aparecimento de microfissuras na superfície da membrana de carbono suportada, possivelmente resultante das propriedades intrínsecas do polímero precursor, da viscosidade da solução empregada e das condições de pirólise para a PES, entre outros.

A relação entre os valores de viscosidade das soluções poliméricas e a espessura das membranas de carbono formadas foi proporcional, sendo que a viscosidade foi quase duas

vezes maior quando a concentração da solução aumentou de 16 % para 18 % de PES (m/m), o mesmo comportamento pode ser observado para as espessuras das MC16 e MC18, que foram de 20  $\mu\text{m}$  e 36  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

O recobrimento por imersão, realizado de acordo com a metodologia descrita na Patente BR 10 2018 009075-5, mostrou-se satisfatório, uma vez que a camada seletiva da membrana estava bem aderida ao suporte e com pouca ou nenhuma intrusão no suporte cerâmico.

A modificação da estrutura química da PES, após o processo de pirólise, foi verificada pela técnica de FTIR. Ocorreu a formação de uma estrutura de carbono aparentemente sem resíduos do precursor polimérico, ou seja, o processo de pirólise transformou a matriz polimérica em matriz de carbono de maneira eficaz, o que foi confirmado com a análise de DRX.

A análise da morfologia e da estrutura do material de carbono formado mostrou que os filmes de carbono são compostos basicamente por carbono amorfo e turbostrático, com domínios grafíticos, confirmando a heterogeneidade da matriz de carbono.

A estrutura de carbono obtida depois da pirólise possui elevada área superficial BET e, até onde foi possível averiguar com o método BJH, a estrutura de poros é formada por microporos, com tamanho médio de poros em torno de 1,2 nm.

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

Os resultados de permeância e seletividade ideal das membranas MCS16 e MCS18, obtidos a partir dos testes de permeação de gases em escala de bancada, e analisados conjuntamente com os outros dados (distribuição de tamanho de poros - BJH), permitem verificar que o mecanismo de transporte predominante é a adsorção seletiva.

Para todas as membranas de carbono preparadas, os resultados de seletividade ideal de todos os pares de gases não foram satisfatórios para atuar como peneiras moleculares. Fatores como a elevada área de membrana utilizada neste trabalho e as dificuldades encontradas nos processos de fabricação das membranas, implicam na formação de estruturas com mais defeitos que, em processos de separação de gases, são determinantes para que o desempenho da membrana seja adequado.

Os resultados demonstram que as membranas de carbono desenvolvidas possuem potencial para aplicação em processos de separação de gases, inclusive na separação do gás natural. Contudo, verificou-se a necessidade de aprimorar os processos de obtenção da

membrana, pelo uso de aditivos ou até mesmo produzir uma blenda com outros polímeros, para melhorar as características do precursor polimérico a ser utilizado. Os parâmetros do processo de pirólise também devem ser otimizados, no intuito de melhorar o processo e a estrutura da membrana formada. Estudos complementares devem ser realizados visando ampliar as pesquisas com utilização de diferentes precursores poliméricos, bem como uma combinação dos mesmos, buscando melhorias no desempenho das membranas de carbono em processos de separação de gases, assim como o aprimoramento das técnicas de fabricação utilizadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD. HAMID, Mohd Azam et al. Miscible-blend polysulfone/polyimide membrane for hydrogen purification from palm oil mill effluent fermentation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 209, p. 598–607, 2019.

ACHARYA, Madhav; FOLEY, Henry C. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 161, n. 1–2, p. 1–5, 1999.

ADAMS, Jason S. et al. New insights into structural evolution in carbon molecular sieve membranes during pyrolysis. **Carbon**, [s. l.], v. 141, p. 238–246, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.039>>

AHMAD, A. L. et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 223, p. 246–267, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.130>>

AHMAD, Mohd Azmier et al. Effects of polyetherimide pyrolysis temperature on CMS membranes: Study on CO<sub>2</sub> permeance and. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, [s. l.], v. 10, n. December, p. 4–7, 2010.

AHMADI, Misagh et al. Modification of PES/PU membrane by supercritical CO<sub>2</sub> to enhance CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity: Fabrication and correlation approach using RSM. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, n. 12, p. 2503–2515, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.11.018>>

AL-JUAIED, Mohammed; KOROS, W. J. Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 274, n. 1–2, p. 227–243, 2006.

ALENAZI, Noof A. et al. Modified polyether-sulfone membrane: A mini review. **Designed Monomers and Polymers**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 532–546, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208>>

ALVARENGA, Camila Machado. **Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS**. 2013. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2013. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2013-1/41-alumina-recoberta-com-carbono-como-suporte-de-catalisadores-em-reacoes-de-hds/file>>

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 1. ed. Brasília. v. 1 Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/livro\\_atlas.pdf](http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/livro_atlas.pdf)>

ARAHMAN, Nasrul et al. Structure Change of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane Modified with Pluronic F127, Polyvinylpyrrolidone, and Tetronic 1307. **Materials Sciences and Applications**, [s. l.], v. 03, n. 02, p. 72–77, 2012.

ARKHANGELSKY, Elizabeth; KUZMENKO, Denis; GITIS, Vitaly. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 305, n. 1–2, p. 176–184, 2007.

ARRUEBO, M. et al. Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 25, n. 1–3, p. 275–286, 2001.

ARTHANAREESWARAN, G.; STAROV, Victor M. Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: Investigation of metal ion separations. **Desalination**, [s. l.], v. 267, p. 57–63, 2011.

AYALA, D. et al. Gas separation properties of aromatic polyimides. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 215, n. 1–2, p. 61–73, 2003.

AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication : A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 39, p. 416–425, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.019>>

BAI, Huijuan et al. Simultaneously enhancing ionic conduction and mechanical strength of poly(ether sulfones)-poly(vinyl pyrrolidone) membrane by introducing graphitic carbon nitride nanosheets for high temperature proton exchange membrane fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 558, n. February, p. 26–33, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.039>>

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons Ltd, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0470020393>>

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons Ltd, 2012.

BAKER, Richard W.; LOKHANDWALA, Kaaeid. Natural gas processing with membranes: An overview. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 47, n. February 28th, p. 2109–2121, 2008.

BARBARINI, Fernando de Lucca. **Membranas de Peneira Molecular de Carbono obtidas pela Pirólise de Poli(imidas) Ramificadas**. 2010. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2010.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen

Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>>

BASILE, Angelo (ED.). **Handbook of membrane reactors Volume 1: Fundamental materials science, design and optimisation**. 1. ed. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013.

BELFER, S. et al. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone.pdf. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 172, p. 113–124, 2000.

BHAVE, Ramesh R. **Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications**. 1. ed. [s.l.] : Springer Netherlands, 1991.

BRANDT, Kerstin B.; ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 10, p. 2566–2572, 2003.

BRICEÑO, Kelly et al. Fabrication variables affecting the structure and properties of supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 415–416, p. 188–297, 2012.

BROWN, Michael E. (ED.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1998. v. Volume 1 P

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>>

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. (EDS.). Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. In: **Membrane Science and Technology Series**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier B.V., 1996. v. 4p. 709.

CAMPO, M. C.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Carbon molecular sieve membranes from cellophane paper. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 350, n. 1–2, p. 180–188, 2010.

CASTEL, Christophe et al. Steady vs unsteady membrane gas separation processes. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 183, n. March, p. 136–147, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.013>>

CAZORLA-AMORÓS, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; LINARES-SOLANO, A. Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 11, p. 2820–2824, 1996.

CENTENO, T. A.; FUERTES, A. B. Carbon molecular sieve membranes derived from

a phenolic resin supported on porous ceramic tubes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 25, n. 1–3, p. 379–384, 2001.

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**, [s. l.], v. 228, n. 1, p. 45–54, 2004.

CENTENO, Teresa A.; FUERTES, Antonio B. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride). **Carbon**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 1067–1073, 2000.

CHENG, Li-Hua et al. A high-permeance supported carbon molecular sieve membrane fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition followed by carbonization for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 460, p. 1–8, 2014.

CHU, Yunhan; HE, Xuezhong. Process Simulation and Cost Evaluation of Carbon Membranes for CO<sub>2</sub> Removal from High-Pressure Natural Gas. **Membranes**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 118, 2018.

CHUNG, Tai Shung; TEOH, Soo Khean; HU, Xudong. Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 133, n. 2, p. 161–175, 1997.

CI, Lijie et al. Graphitization behavior of carbon nanofibers prepared by the floating catalyst method. **Materials Letters**, [s. l.], v. 43, n. May, p. 291–294, 2000.

COHEN, E. Richard et al. **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. 3. ed. [s.l.] : RSC Pub, 2007.

DAS, Mita; PERRY, John D.; KOROS, William J. Gas-Transport-Property Performance of Hybrid Carbon Molecular Sieve - Polymer Materials. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v. 49, p. 9310–9321, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie100843r>>

DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; HOUSHAMND, Amir Hossein. Textural characteristics , surface chemistry and oxidation of activated carbon (Review). **Journal of Natural Gas Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 267–279, 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60066-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60066-9)>

DAVID, L. I. B.; ISMAIL, A. F. Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 213, p. 285–291, 2003.

DRIOLI, Enrico; GIORNO, Lidietta (EDS.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 1**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier B.V., 2010.

DUKE, Mikel C. et al. Assessment of postcombustion carbon capture technologies for

power generation. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 184–195, 2010.

ELYASSI, Bahman; SAHIMI, Muhammad; TSOTSIS, Theodore T. A novel sacrificial interlayer-based method for the preparation of silicon carbide membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 316, p. 73–79, 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz Energética e Elétrica**. 2018. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 3 ago. 2019.

ENERGIA INTELIGENTE. **Especial – Gás Natural: fonte de energia alternativa**. 2014. Disponível em: <<http://energiainteligenteufjf.com/especial/gas-natural/>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

ENERGIA INTELIGENTE. **Ônibus movido a gás natural é testado no Brasil**. 2016. Disponível em: <<http://energiainteligenteufjf.com/energia-2/onibus-movido-a-gas-natural-e-testado-no-brasil/>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

EVENEPOEL, Nicholas et al. Potential of DMSO as greener solvent for PES ultra- and nanofiltration membrane preparation. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 2, p. 1–10, 2018.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, [s. l.], v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>>

FIM, Fabiana de Carvalho. **SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/NANOLÂMINAS DE GRAFENO OBTIDOS ATRAVÉS DE POLIMERIZAÇÃO IN SITU**. 2012. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/63133>>

FOLEY, Henry C. Carbogenic molecular sieves : synthesis, properties and applications. **Microporous Materials**, [s. l.], v. 4, n. 95, p. 407–433, 1995.

FU, Ywu Jang et al. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 143, n. 1, p. 78–86, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.007>>

FU, Ywu Jang et al. Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. **Carbon**, [s. l.], v. 113, p. 10–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.026>>

FUERTES, A. B.; CENTENO, T. A. Preparation of supported carbon molecular sieve membranes. **Carbon**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 679–684, 1999.

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

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

GALIZIA, Michele et al. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. **Macromolecules**, [s. l.], v. 50, n. 20, p. 7809–7843, 2017.

GALLUCCI, Fausto et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 92, p. 40–66, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.008>>

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Further evidences of the usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption to characterize microporous solids. **Characterisation of Porous Solids V**, [s. l.], p. 485–494, 2000.

GARRIDO, J. et al. Use of N<sub>2</sub> vs : CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons. **Langmuir**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 76–81, 1987.

GAYLOR CHEMICAL CORPORATION. **Technical bulletin Reaction Solvent Dimethyl Sulfoxide (DMSO)**. 2011. Disponível em: <[chemistry-chemists.com/N3\\_2011/U/DMSO-technical\\_bulletin.pdf](http://chemistry-chemists.com/N3_2011/U/DMSO-technical_bulletin.pdf)>. Acesso em: 5 maio. 2019.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. March, p. 183–191, 2007. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat1849>>

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

GHIGGI, Fernanda Formoso. **Síntese e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona / Ftaloil- quitosana com Propriedade Antifouling**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/114981>>

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

GROEN, Johan C.; PEFFER, Louk A. A.; JAVIER, Pérez-Ramírez. Pore size

determination in modified micro- and mesoporous materials . Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 60, p. 1–17, 2003.

HABERT, Alebberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers ed. Rio de Janeiro.

HAIDER, Shamim et al. Regenerated cellulose based carbon membranes for CO<sub>2</sub> separation: Durability and aging under miscellaneous environments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 70, p. 363–371, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.037>>

HAMM, Janice B. S. et al. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 39, p. 24830–24845, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.071>>

HAMM, Janice Botelho Souza. **Membranas de Carbono Suportadas para Separação de Gases**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, [s. l.], 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/183298>>

HAN, Junyoung et al. Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 351, n. 1–2, p. 141–148, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.038>>

HASANAJILI, Shadi; LATIFZADEH, Masoud; BAHMANI, Mahmoud. Permeation properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in asymmetric polyethersulfone/polyesterurethane and polyethersulfone/polyetherurethane blend membranes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 12, p. 1750–1759, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.011>>

HATORI, H. et al. Mesoporous carbon membranes from polyimide blended with poly(ethylene glycol). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 79, n. 5, p. 836–841, 2001.

HAYASHI, Jun-ichiro et al. Pore size control of carbonized BPDA-pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 124, p. 243–251, 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00250-5)>

HAYASHI, Jun Ichiro et al. Simultaneous Improvement of Permeance and Permselectivity of 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride-4,4'-Oxydianiline Polyimide Membrane by Carbonization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v.

34, n. 12, p. 4364–4370, 1995.

HIRAYAMA, Y. et al. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 111, n. 2, p. 183–192, 1996.

HOSSEINI, Seyed Saeid et al. Enhancing the properties and gas separation performance of PBI-polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 122, p. 278–289, 2014.

HOSSEINI, Seyed Saeid; CHUNG, Tai Shung. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation and hydrogen purification. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 328, n. 1–2, p. 174–185, 2009.

HU, Chun Po et al. The gas separation performance adjustment of carbon molecular sieve membrane depending on the chain rigidity and free volume characteristic of the polymeric precursor. **Carbon**, [s. l.], v. 143, p. 343–351, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.037>>

IDRIS, Ani; MAT ZAIN, Norashikin; NOORDIN, M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. **Desalination**, [s. l.], v. 207, n. 1–3, p. 324–339, 2007.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Natural Gas Statistics**. 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/naturalgas/>>. Acesso em: 3 ago. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Gas 2019 Executive Summary Analysis and forecast to 2024**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/download/summary/2795>>.

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

ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 193, p. 1–18, 2001.

ISMAIL, A. F.; LORNA, W. Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 30, p. 37–46, 2003.

ISMAIL, A. F.; RAHIM, R. A.; RAHMAN, W. A. W. A. Characterization of polyethersulfone/Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 200–206, 2008.

ISMAIL, Ahmad Fauzi et al. **Carbon-based Membranes for Separation Processes**. First Edit ed. New York: Springer Science+Business Media, 2011. b.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; KHULBE, Kailash Chandra; MATSUURA, Takeshi. **Gas separation membranes: Polymeric and inorganic**. [s.l.: s.n.].

ISMAIL, N. et al. The Effect of Polymer Composition on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation of Supported Carbon Membrane. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 45, p. 1465–1470, 2015. Disponível em: <<http://www.aidic.it/cet/15/45/245.pdf>>

ISMAIL, N. H. et al. Development and characterization of disk supported carbon membrane prepared by one-step coating-carbonization cycle. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 57, p. 313–321, 2018. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.038>>

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

ITTA, Arun Kumar; TSENG, Hui Hsin; WEY, Ming Yen. Effect of dry/wet-phase inversion method on fabricating polyetherimide-derived CMS membrane for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, p. 1650–1658, 2010.

JAVAID ZAIDI, S. M. Removal of Acid gases from Natural Gas Streams by Membrane Technology. In: (Farid Benyahia, Fadwa T. Eljack, Eds.) PROCEEDINGS OF THE 2ND ANNUAL GAS PROCESSING SYMPOSIUM 2010, **Anais...** : Elsevier B.V., 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1876-0147\(10\)02016-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1876-0147(10)02016-1)>

JIANG, Lanying et al. Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 240, n. 1–2, p. 91–103, 2004.

JIAO, Wenmei et al. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 533, p. 1–10, 2017.

JONES, Cheryl W.; KOROS, William J. CARBON MOLECULAR SIEVE GAS SEPARATION MEMBRANES-I. PREPARATION AND CHARACTERIZATION BASED ON POLYIMIDE PRECURSORS. **Carbon**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1419–1425, 1994. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90135-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90135-X)>

JULBE, Anne; FARRUSSENG, David; GUIZARD, Christian. Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 181, p. 3–20, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00375-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00375-6)>

KABURAGI, Y., AOKI, H., & YOSHIDA, A. Highly oriented porous graphite film prepared from porous aromatic polyimide film. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 13, p. 4984–4985, 2012.

KAPANTAIDAKIS, G. C.; KOOPS, G. H. High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 204, n. 1–2, p. 153–171, 2002.

KATSAROS, F. K. et al. Preparation and characterisation of gas selective microporous carbon membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 99, n. 1–2, p. 181–189, 2007.

KIM, Y. K.; PARK, H. B.; LEE, Y. M. Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties. **Journal Of Membrane Science**, [s. l.], v. 243, n. 1–2, p. 9–17, 2004.

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

KIPLING, J. J. et al. The pore structure and surface area of high-temperature polymer carbons. **Carbon**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 321–328, 1964.

KIYONO, Mayumi; WILLIAMS, Paul J.; KOROS, William J. Effect of pyrolysis atmosphere on separation performance of carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 359, p. 2–10, 2010.

KORESH, Jacob; SOFFER, Abraham. Study of Molecular Sieve Carbons Part 1.-Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving. **Journal of the Chemical Society**, [s. l.], v. 76, n. Faraday I, p. 2457–2471, 1980.

KUSAKABE, Katsuki; YAMAMOTO, Masatake; MOROOKA, Shigeharu. Gas permeation and micropore structure of carbon molecular sieving membranes modified by oxidation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 149, n. 1, p. 59–67, 1998.

LAKSHMI, D. Shanthana et al. Preparation and Characterization of Porous and Nonporous Polymeric Microspheres by the Phase Inversion Process. **Advances in Polymer Technology**, [s. l.], v. 00, n. 0, p. 1–11, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adv.21281>>

LAKSHMI, D. Shanthana et al. Preparation of polymeric membranes and microcapsules using an ionic liquid as morphology control additive. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 357, n. 1, p. 159–167, 2015.

LARSON, Ronald G.; REHG, Timothy J. Spin Coating. In: **Liquid Film Coating**. [s.l.]

: Springer, Dordrecht, 1997. p. 709–734.

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

LEE, Pyung-soo et al. Carbon molecular sieve membranes on porous composite tubular supports for high performance gas separations. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 224, p. 332–338, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.054>>

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)>

LETAIEF, Sadok; DETELLIER, Christian. Reactivity of kaolinite in ionic liquids: Preparation and characterization of a 1-ethyl pyridinium chloride-kaolinite intercalate. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 44, p. 4734–4740, 2005.

LI, Dong Fei et al. Fabrication of fluoropolyimide/polyethersulfone (PES) dual-layer asymmetric hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 198, n. 2, p. 211–223, 2002.

LI, Fu Yun et al. Development and positron annihilation spectroscopy (PAS) characterization of polyamide imide (PAI)-polyethersulfone (PES) based defect-free dual-layer hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 378, n. 1–2, p. 541–550, 2011.

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

LI, Norman N. et al. (EDS.). **Advanced Membrane Technology and Applications**. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2008.

LI, S. G. et al. Wet spinning of integrally skinned hollow fiber membranes by a modified dual-bath coagulation method using a triple orifice spinneret. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 94, n. 1, p. 329–340, 1994.

LI, Yi et al. Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 245, n. 1–2, p. 53–60, 2004.

LI, Yi et al. Dual-layer polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective

layer for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 277, n. 1–2, p. 28–37, 2006.

LIANG, Chia-yu et al. A comparison on gas separation between PES ( polyethersulfone )/ MMT ( Na-montmorillonite ) and PES / TiO<sub>2</sub> mixed matrix membranes. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [s. l.], v. 92, p. 57–63, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.016>>

LIAO, Kuo Sung et al. Development of the asymmetric microstructure of carbon molecular sieve membranes as probed by positron annihilation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 7, p. 3556–3562, 2013.

LIE, Jon Arvid; HÄGG, May Britt. Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 2600–2607, 2005.

LIU, B. S. et al. Separation Performance of Nanoporous Carbon Membranes Fabricated by Catalytic Decomposition of CH<sub>4</sub> Using Ni / Polyamideimide Templates. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v. 47, p. 1896–1902, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie071161f>>

LIU, Meiyu et al. A facile functionalized routine for the synthesis of imidazolium-based anion-exchange membrane with excellent alkaline stability. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 505, p. 138–147, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.036>>

LIU, Xiao Yan et al. Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. **Molecules**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 7188–7196, 2010.

LIU, Y.; KOOPS, G. H.; STRATHMANN, H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 223, n. 1–2, p. 187–199, 2003.

LLOSA TANCO, Margot A. et al. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part I: Preparation, characterization and gas permeation studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 16, p. 5653–5663, 2015.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005. Disponível em: <[https://www.academia.edu/23584889/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o\\_de\\_Materiais\\_Carbonosos\\_por\\_Espect](https://www.academia.edu/23584889/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o_de_Materiais_Carbonosos_por_Espect)>

roscopia\_Raman>

LOW, Bee Ting; WIDJOJO, Natalia; CHUNG, Tai Shung. Polyimide/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for hydrogen enrichment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 49, n. 18, p. 8778–8786, 2010.

LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 2004.

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. **Powder Surface Area and Porosity**. 3. ed. [s.l.] : Springer Netherlands, 1991.

LU, G. Q. et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 314, n. 2, p. 589–603, 2007.

MA, Xiaohua et al. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. **Carbon**, [s. l.], v. 62, p. 88–96, 2013.

MADAENI, S. S.; BAKHTIARI, L. Thermodynamic-based predictions of membrane morphology in water/dimethylsulfoxide/polyethersulfone systems. **Polymer**, [s. l.], v. 53, n. 20, p. 4481–4488, 2012.

MAHAJAN, Rajiv; KOROS, William J. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 181, n. 1, p. 141, 2001.

MAHDYARFAR, Mohammad; MOHAMMADI, Toraj; MOHAJERI, Ali. Gas separation performance of carbon materials produced from phenolic resin: Effects of carbonization temperature and ozone post treatment. **New Carbon Materials**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 39–46, 2013. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60063-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60063-3)>

MANAWI, Yehia et al. Characterization and Separation Performance of a Novel Polyethersulfone Membrane Blended with Acacia Gum. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1–12, 2017.

MANNAN, Hafiz Abdul; MUKHTAR, Hilmi; MURUGESAN, Thanabalan. Polyethersulfone (PES) Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: Effect of Polymer Blending. **Applied Mechanics and Materials**, [s. l.], v. 625, p. 172–175, 2014.

MANOCHA, L. M.; BHATT, H.; MANOCHA, S. M. Development of carbon/carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised pan fibers. **Carbon**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 841–849, 1996.

MARSH, Harry. **Introduction to carbon science**. [s.l.] : Butterworth-Heinemann, 1989. v. 46

MATSUMOTO, Kenji; XU, Ping. Gas permeation of aromatic polyimides. II. Influence of chemical structure. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 81, n. 1–2, p. 23–30, 1993.

MAZINANI, Saeed et al. A ground breaking polymer blend for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 27, n. March, p. 536–546, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.024>>

MEYER, Jannik C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, [s. l.], v. 446, n. March, p. 60–63, 2007.

MIREMADI, Bijan K.; COLBOW, Konrad. A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal. **Sensors and Actuators B**, [s. l.], v. 46, p. 30–34, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00321-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00321-3)>

MOHAMED, M. A. et al. Physicochemical properties of “green” nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 38, p. 29842–29849, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA17020B>>

MOHAMMADNEZHAD, Farrokh; FEYZI, Mostafa; ZINADINI, Sirus. A novel Ce-MOF/PES mixed matrix membrane; synthesis, characterization and antifouling evaluation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 71, p. 99–111, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.032>>

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 1996.

NAGY, Endre. Membrane Gas Separation. In: YAMPOLSKII, Yuri; FREEMAN, Benny (Eds.). **Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer**. 2. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2019. p. 457–481.

NAKAMIZO, M.; TAMAI, K. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon. **Carbon**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 197–198, 1984. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271508/1-s2.0-S0008622300X02898/1-s2.0-0008622384902161/main.pdf?x-amz-security-token=AgoJb3JpZ2luX2VjEB0aCXVzLWVhc3QtMSJIMEYCIQC6Mr1MaUzh%2FMrHriBudsVh5k6X3Q%2FB%2BMHSPWwnnI1swwIhAPeygMINOIWNpwZ63T2dIPVtDAto3PLzZ23B4tj>>

NANDAN, Bhanu; KANDPAL, L. D.; MATHUR, G. N. Poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: thermal degradation behaviour. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 39, p. 193–198, 2003.

OYAMA, S. Ted; STAGG-WILLIAMS, Susan M. (EDS.). Inorganic, Polymeric and

Composite Membranes Structure, Function and other Correlations. In: **Membrane Science and Technology Series**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier, 2011. v. 14p. 394.

PABBLY, Anil K.; RIZVI, Syed S. H.; SASTRE, Ana Maria (EDS.). **Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. 1. ed. New York: CRC Press, 2009.

PERNG, L. H. Thermal degradation mechanism of poly(arylene sulfone)s by stepwise Py-GC/MS. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 583–593, 2000.

PERRY, John Douglas. **FORMATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MEMBRANES UTILIZING HIGH-PERFORMANCE POLYIMIDES AND CARBON MOLECULAR SIEVES**. 2007. Georgia Institute of Technology, [s. l.], 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1853/16181>>

PESSOA, Sabrina Carrijo. **Gás natural**. 2019. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/gas-natural.htm#>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

PIERSON, Hugh O. **HANDBOOK OF CARBON , GRAPHITE , DIAMOND AND FULLERENES**. 1. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1993. Disponível em: <<https://chemistlibrary.files.wordpress.com/2015/05/handbook-of-carbon-graphite-diamond-and-fullerenes-1993-pierson.pdf>>

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy w. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 9, p. 1276–1291, 2007.

PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes : Overview. **American Chemical Society**, [s. l.], v. 744, n. chapter 1, p. 1–22, 2000.

POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. **Coke and Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 9, p. 361–365, 2017.

QADIR, Danial; MUKHTAR, Hilmi; KEONG, Lau Kok. Synthesis and Characterization of Polyethersulfone/Carbon Molecular Sieve Based Mixed Matrix Membranes for Water Treatment Applications. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 148, p. 588–593, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.517>>

QIU, Wulin et al. Gas separation performance of carbon molecular sieve membranes based on 6FDA-mPDA/DABA (3:2) polyimide. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 7, p. 1186–1194, 2014.

RAHIMPOUR, Ahmad; MADAENI, Sayed Siavash. Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic

monomers as additives in the casting solution. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 360, n. 1–2, p. 371–379, 2010.

RAJAN, Aravamuthan Sundar; SAMPATH, Srinivasan; SHUKLA, Ashok Kumar. An in situ carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 1110–1116, 2014.

RAMÍREZ-SANTOS, Álvaro A. et al. Optimization of multistage membrane gas separation processes. Example of application to CO<sub>2</sub> capture from blast furnace gas. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 566, p. 346–366, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.024>>

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

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

RAO, Popuri Sprinivasa et al. A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 113, p. 499–510, 2008.

REDAÇÃO RICMAIS. **Curitiba vai testar na frota ônibus movido a gás natural e biometano**. 2019. Disponível em: <<https://pr.ricmais.com.br/dia-a-dia/noticias/curitiba-vai-testar-na-frota-onibus-movido-a-gas-natural-e-biometano#gref>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

REZAEI, Reza et al. Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–11, 2015.

RICHARDSON, M. J.; SAVILL, N. G. Derivation of Accurate Glass Transition Temperatures By Differential Scanning Calorimetry. **Polymer**, [s. l.], v. 16, n. October, p. 753–757, 1975.

ROBESON, Lloyd M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 62, p. 165–185, 1991.

ROBESON, Lloyd M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008.

RODRIGUES, Sandra C. et al. Preparation of carbon molecular sieve membranes from an optimized ionic liquid-regenerated cellulose precursor. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], 2019.

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 94–95, p. 123–154, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.016>>

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

SAEDI, Shahab; MADAENI, Sayed S.; SHAMSABADI, Ahmad Arabi. Fabrication of asymmetric polyethersulfone membranes for separation of carbon dioxide from methane using polyetherimide as polymeric additive. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 92, p. 2431–2438, 2014.

SALINAS, Octavio et al. High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from an intrinsically microporous polyimide. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 500, p. 115–123, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.013>>

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Preparation of Carbon Membranes for Gas Separation. In: **Comprehensive Membrane Science and Engineering II**. [s.l.] : Elsevier B.V., 2017. v. 1p. 330–357.

SAMYN, Pieter; SCHOUKENS, Gustaaf; STANSSENS, Dirk. Kaolinite nanocomposite platelets synthesized by intercalation and imidization of poly(styrene-co-maleic anhydride). **Materials**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 4363–4388, 2015.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004.

SAUFI, Syed Mohd; ISMAIL, Ahmad Fauzi. Development and characterization of polyacrylonitrile ( PAN ) based carbon hollow fiber membrane. **Songklanakarin Journal Of Science And Technology**, [s. l.], v. 24, n. January 2003, p. 843–854, 2002. Disponível em: <<http://eprints.utm.my/141/>>

SAZALI, N. et al. Enhanced gas separation performance using carbon membranes containing nanocrystalline cellulose and BTDA-TDI/MDI polyimide. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 140, p. 221–228, 2018. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.039>>

SAZALI, N. et al. Incorporation of thermally labile additives in carbon membrane development for superior gas permeation performance. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 49, p. 376–384, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.10.026>>

SAZALI, N. et al. Impact of stabilization environment and heating rates on P84 copolyimide/nanocrystalline cellulose carbon membrane for hydrogen enrichment. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], p. 1–9, 2018. c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.039>>

SAZALI, N. E. S. et al. Preparation and Structural Characterization of Turbostratic-Carbon / Graphene Derived from Amylose Film. In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 1784 2016, **Anais...** : American Institute of Physics, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4966795>>

SCHMITT, Mayka. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio**. 2009. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, [s. l.], 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/106635/275458.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>

SCHNEIDER, P. Smith et al. Energetics for gas separation in microporous membranes. **International Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 468, 2007.

SEDIGH, Mehran G. et al. Transport and morphological characteristics of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 3367–3380, 1999.

SHAO, Lu et al. Casting solvent effects on morphologies, gas transport properties of a novel 6FDA/PMDA-TMMDA copolyimide membrane and its derived carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 244, n. 1–2, p. 77–87, 2004.

SHAO, Lu; CHUNG, Tai Shung; PRAMODA, K. P. The evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 84, n. 1–3, p. 59–68, 2005.

SHARMA, Mohit; BIJWE, Jayashree. Surface designing of carbon fabric polymer composites with nano and micron sized PTFE particles. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 4928–4935, 2012.

SHIFLETT, Mark. B.; FOLEY, Henry C. **Ultrasonic Deposition of High-Selectivity Nanoporous Carbon Membranes** *Science*. [s.l.: s.n.].

SHIFLETT, Mark B.; FOLEY, Henry C. On the preparation of supported nanoporous carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 179, n. 1–2, p. 275–282, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00513-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00513-5)>

SINGH, Raman K. et al. Experimental and Theoretical Infrared Spectroscopic Study on

Hydrated Nafion Membrane. **Macromolecules**, [s. l.], v. 49, n. 17, p. 6621–6629, 2016.

SIRCAR, S.; RAO, M. B. NANOPOROUS CARBON MEMBRANES FOR GAS SEPARATION. **Membrane Science and Technology**, [s. l.], v. 6, p. 473–496, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(00\)80020-0](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(00)80020-0)>

SONG, Chengwen et al. Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 361, n. 1–2, p. 22–27, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.018>>

SPECIALCHEM SA. **Glass Transition Temperature (T<sub>g</sub>) of Plastics - Definition & Values**. 2018. Disponível em: <<https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/glass-transition-temperature#PE-PL>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

STEEL, Keisha M.; KOROS, William J. Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties. **Carbon**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 253–266, 2003.

STOECKLI, H. Fritz. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. **Carbon**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 1–6, 1990.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 47, n. 5, p. 1077–1087, 2001.

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

SULTAN, Abdullah S.; AL-AHMED, Amir; JAVAID ZAIDI, S. M. Reduced viscosity, rheology and morphological properties of sulfonated poly (ether ether ketone): Polyetherimide blends. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 2295–2302, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.09.004>>

TAKAGAKI, Atsushi et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 116, n. 2 SPEC. ISS., p. 157–161, 2006.

TEIXEIRA, Miguel et al. Carbon-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag composite molecular sieve membranes for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 2338–2345, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.05.016>>

TEIXEIRA, Miguel et al. Boehmite-phenolic resin carbon molecular sieve membranes-Permeation and adsorption studies. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 92, p. 2668–2680, 2014.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and**

**Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>

THOMMES, Matthias; CYCHOSZ, Katie A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. **Adsorption**, [s. l.], v. 20, n. 2–3, p. 233–250, 2014.

TIN, Pei Shi et al. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 15, p. 3123–3131, 2004.

TIN, Pei Shi; CHUNG, Tai Shung; HILL, Anita J. Advanced fabrication of carbon molecular sieve membranes by nonsolvent pretreatment of precursor polymers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 43, n. 20, p. 6476–6483, 2004.

TODA MATÉRIA. **Produção de gás natural aumenta 16% em novembro na comparação anual, aponta ANP**. 2016. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/?s=gás+natural>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

TSAI, Mei-hui et al. Preparation and characteristics of poly(amide–imide)/titania nanocomposite thin films. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 516, p. 5654–5658, 2008.

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

TSUBOUCHI, Naoto; XU, Chunbao; OHTSUKA, Yasuo. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 17, n. 5, p. 1119–1125, 2003.

UNNIKRISHNAN, Lakshmi et al. Polyethersulfone membranes: The effect of sulfonation on the properties. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, [s. l.], v. 49, n. 14, p. 1419–1427, 2010.

UTSUMI, Shigenori et al. Opening Mechanism of Internal Nanoporosity of Single-Wall Carbon Nanohorn. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 109, p. 14319–14324, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0512661>>

VAN'T HOF, J. A. et al. Preparation of asymmetric gas separation membranes with high selectivity by a dual-bath coagulation method. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 70, n. 1, p. 17–30, 1992.

VAN'T HOF, Jaap Adriaan. **Wet spinning of asymmetric hollow fiber membranes for gas separation**. 1988. Twente University, [s. l.], 1988.

VELU, S.; MURUGANANDAM, L.; ARTHANAREESWARAN, G. Preparation and performance studies on polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with gelatin for

treatment of tannery and distillery wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 179–189, 2015.

WAGNER, Matthias. **Thermal Analysis in Practice Fundamentals Aspects**. Cincinnati: Hanser Publications, 2017.

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

WANG, Dongliang; LI, K.; TEO, W. K. Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 176, n. 2, p. 147–158, 2000.

WANG, K.; SUDA, H.; HARAYA, K. The characterization of CO<sub>2</sub> permeation in a CMSM derived from polyimide. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 61–69, 2003.

WANG, Liang-Jun; CHAU-NAN HONG, Franklin. Effects of surface treatments and annealing on carbon-based molecular sieve membranes for gas separation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 240, n. 1–4, p. 161–174, 2005.

WANG, Z. et al. Chemical and crystalline structure characterizations of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C. **Carbon**, [s. l.], v. 36, n. 1–2, p. 51–59, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00150-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00150-4)>

WEI, Wang et al. Effects of polydimethylsiloxane ( PDMS ) molecular weight on performance of PDMS / ceramic composite membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 375, n. 1–2, p. 334–344, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.059>>

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

WEY, Ming-Yen; TSENG, Hui-Hsin; CHIANG, Chian-kai. Improving the mechanical strength and gas separation performance of CMS membranes by simply sintering treatment of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 453, p. 603–613, 2014.

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

WU, Jiang-bin et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 47, p. 1822–1873, 2018.

WU, Zhentao. **Inorganic Membranes for Gas Separations**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-812815-2.00005-3>>

XIAOWEI, Luo; JEAN-CHARLES, Robin; SUYUAN, Yu. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. **Nuclear Engineering and Design**, [s. l.], v. 227, p. 273–280, 2004.

XIE, Yingxi et al. Grafting carbon nanotubes onto copper fibers using a one-step chemical vapor deposition process. **Materials Letters**, [s. l.], v. 153, p. 96–98, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.038>>

XIONG, Xinnuo et al. Solvates and polymorphs of rebamipide: Preparation, characterization, and physicochemical analysis. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 38, p. 23279–23286, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7RA02895D>>

YONG, Wai Fen et al. New polyethersulfone (PESU) hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 552, n. December 2017, p. 305–314, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.008>>

YOSHIMUNE, Miki; FUJIWARA, Ichiro; HARAYA, Kenji. Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation. **Carbon**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 553–560, 2007.

ZAINAL, Wan Nurul Huda Wan; TAN, Soon Huat; AHMAD, Mohd Azmier. Carbon Membranes Prepared from a Polymer Blend of Polyethylene Glycol and Polyetherimide. **Chemical Engineering and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 94–102, 2017.

ZANGENEH, Hadis et al. A novel photocatalytic self-cleaning PES nanofiltration membrane incorporating triple metal-nonmetal doped TiO<sub>2</sub> (K-B-N-TiO<sub>2</sub>) for post treatment of biologically treated palm oil mill effluent. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 127, p. 139–152, 2018.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v36n10/09.pdf>>

ZHANG, Bing et al. Preparation and characterization of carbon membranes made from poly(phthalazinone ether sulfone ketone). **Carbon**, [s. l.], v. 44, p. 2764–2769, 2006. a.

ZHANG, Bing et al. Preparation and characterization of carbon membranes derived from poly(phthalazinone ether sulfone) for gas separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 2886–2890, 2009.

ZHANG, Bing et al. Preparation and characterization of supported ordered nanoporous carbon membranes for gas separation. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n.

4, p. 39925 (1–10), 2014.

ZHANG, Bing et al. Preparation and characterization of carbon and carbon/zeolite membranes from ODPA-ODA type polyetherimide. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 474, p. 114–121, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.054>>

ZHANG, Xiaoyong et al. Effect of carbon molecular sieve on phenol formaldehyde novolac resin based carbon membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 261–265, 2006. b.

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

ZHOU, Weiliang et al. Preparation and gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes based on sulfonated phenolic resin. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 217, p. 55–67, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738803000747>>

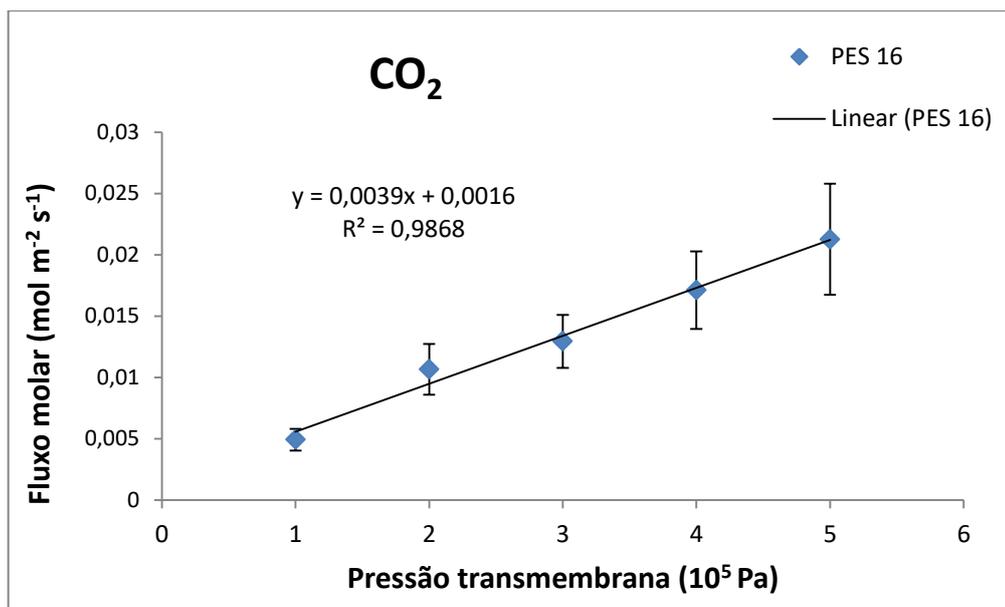
ZONG, Min-hua Hua et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 434–437, 2007.

ZOU, Guang Zhen et al. Novel dielectric relaxation behaviors driven by host-guest interactions in intercalated compounds of kaolinite with aminopyridine isomers. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 45, p. 23596–23603, 2013.

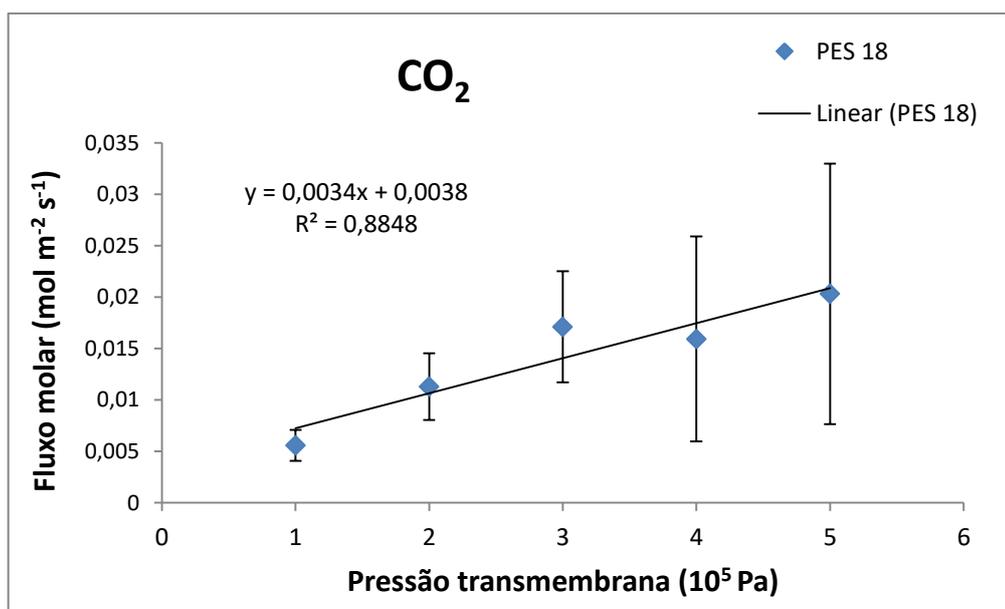
## APÊNDICE A

Este apêndice contém os resultados da permeação de gases para as membranas MCS16 e MCS18, para todas as replicatas.

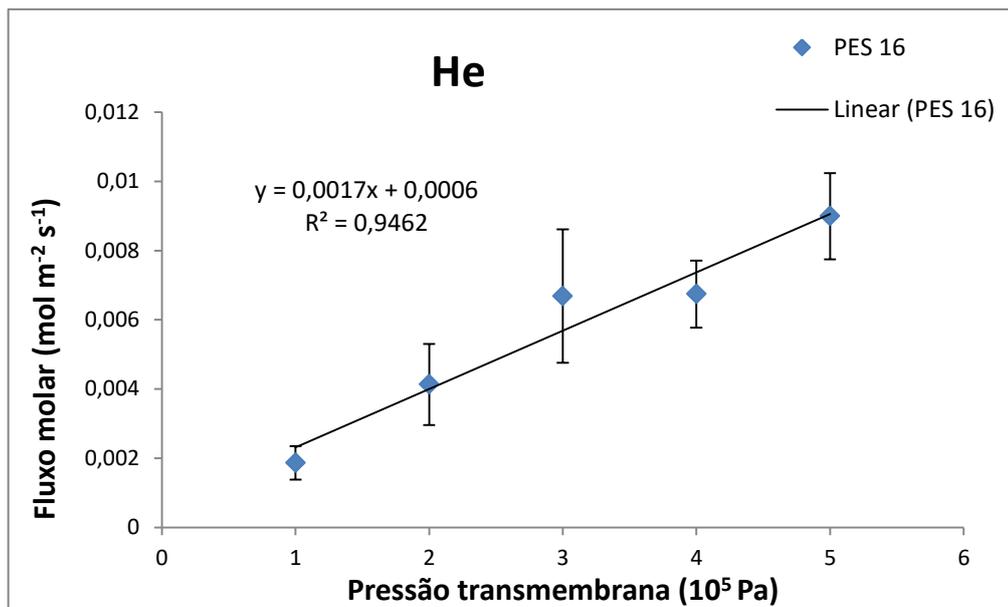
Nas Figuras 30 a 37 estão apresentados os gráficos de fluxo molar para os gases testados em relação à pressão transmembrana aplicada, para cada replicata de membrana.



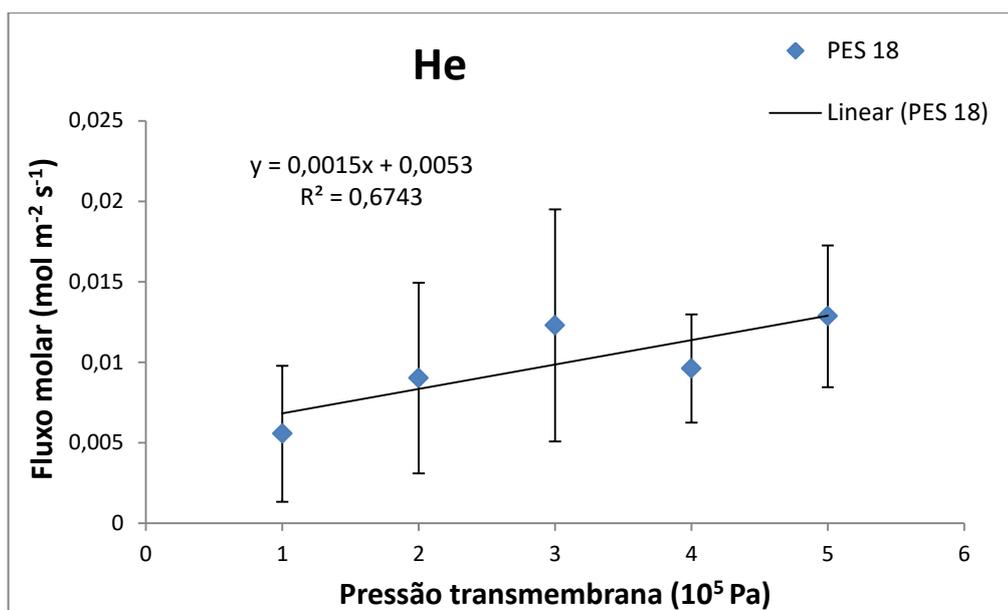
**Figura 30.** Relação entre o fluxo molar médio do CO<sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada.



**Figura 31.** Relação entre o fluxo molar médio do CO<sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada.



**Figura 32.** Relação entre o fluxo molar médio do He das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada.



**Figura 33.** Relação entre o fluxo molar médio do He das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada.

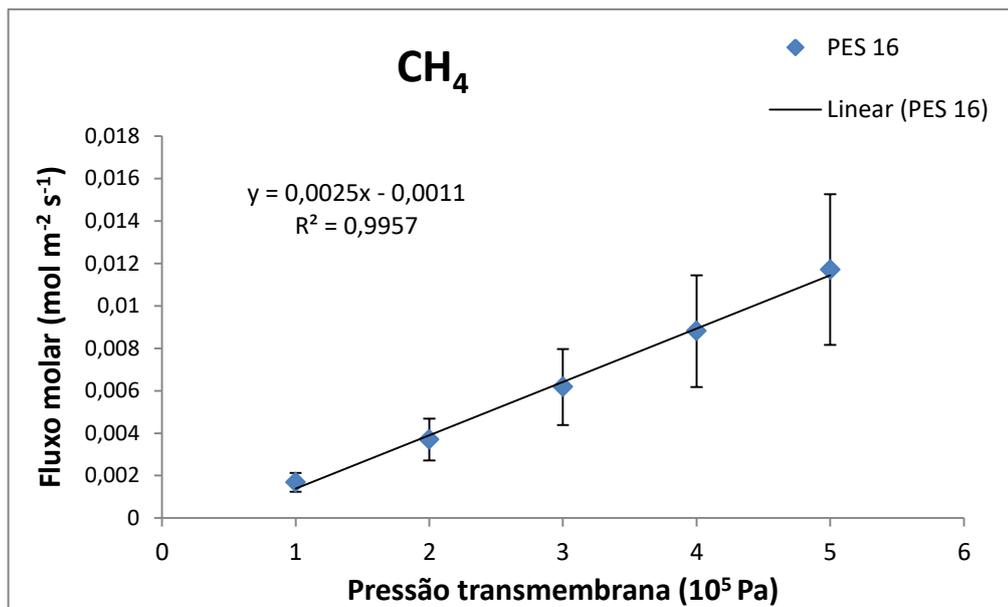


Figura 34. Relação entre o fluxo molar médio do  $\text{CH}_4$  das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada.

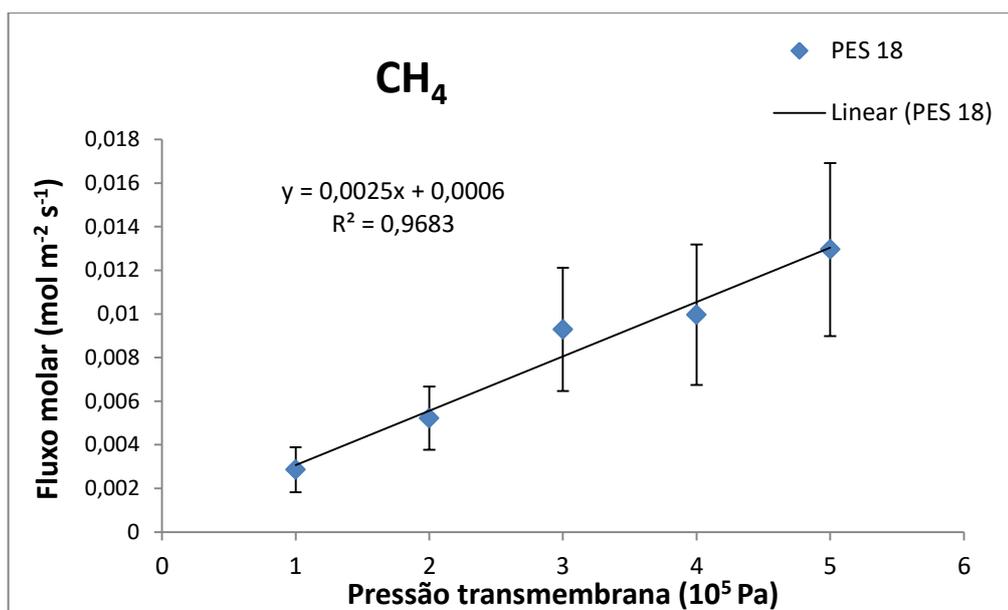
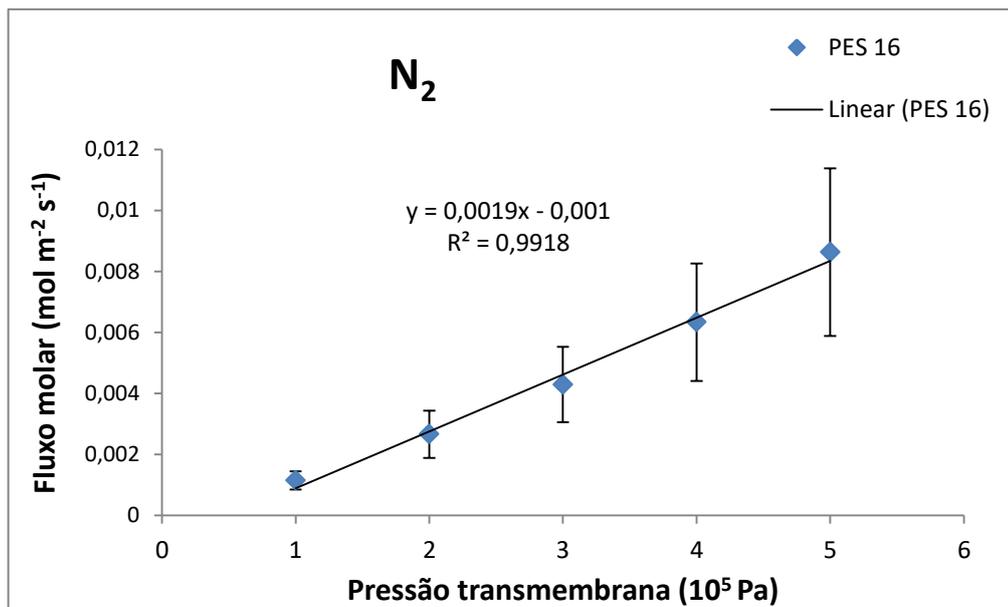
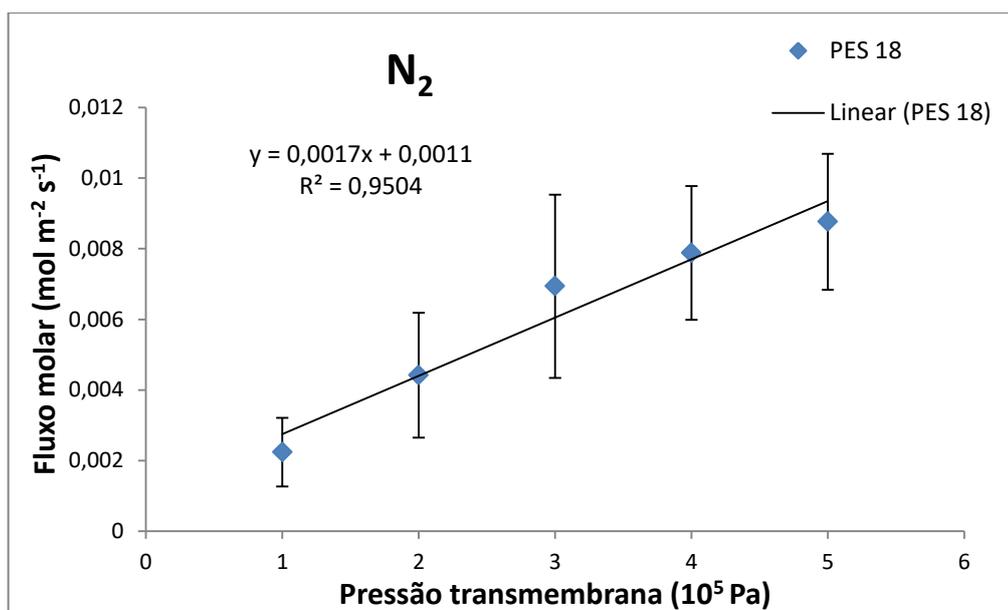


Figura 35. Relação entre o fluxo molar médio do  $\text{CH}_4$  das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada.



**Figura 36.** Relação entre o fluxo molar médio do N<sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS16 e a pressão transmembrana aplicada.



**Figura 37.** Relação entre o fluxo molar médio do N<sub>2</sub> das 6 replicatas da MCS18 e a pressão transmembrana aplicada.

A tendência dos pontos mostrados nas Figuras 30-37, indica claramente que, dentro da faixa avaliada, o fluxo molar dos gases aumenta com o aumento da pressão de alimentação aplicada para as MC, comportamento característico de membranas porosas.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os valores dos coeficientes angular e linear das retas ajustadas aos dados de fluxo molar x pressão transmembrana. O coeficiente angular corresponde ao valor de Permeância do gás na membrana.

**Tabela 7.** Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e a pressão transmembrana aplicada na membrana MC16.

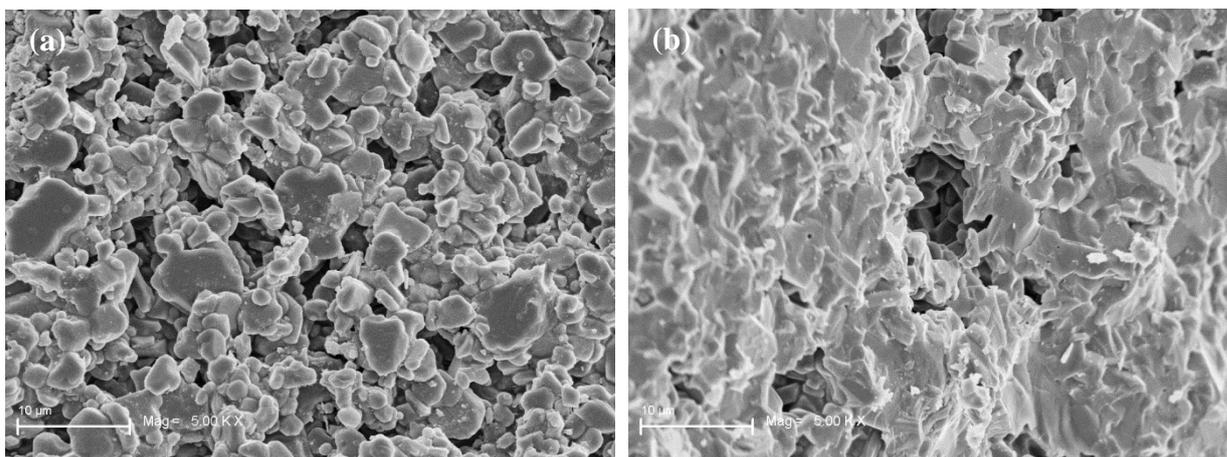
<b>Gás</b>	<b>Coeficiente angular</b>	<b>Coeficiente linear</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
He	0,0017	0,0006	0,9462
N <sub>2</sub>	0,0019	0,001	0,9918
CO <sub>2</sub>	0,0039	0,0016	0,9868
CH <sub>4</sub>	0,0025	0,0011	0,9957

**Tabela 8.** Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e a pressão transmembrana aplicada na membrana MC18.

<b>Gás</b>	<b>Coeficiente angular</b>	<b>Coeficiente linear</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
He	0,0015	0,0053	0,6743
N <sub>2</sub>	0,0017	0,0011	0,9504
CO <sub>2</sub>	0,0034	0,0038	0,8848
CH <sub>4</sub>	0,0025	0,0006	0,9683

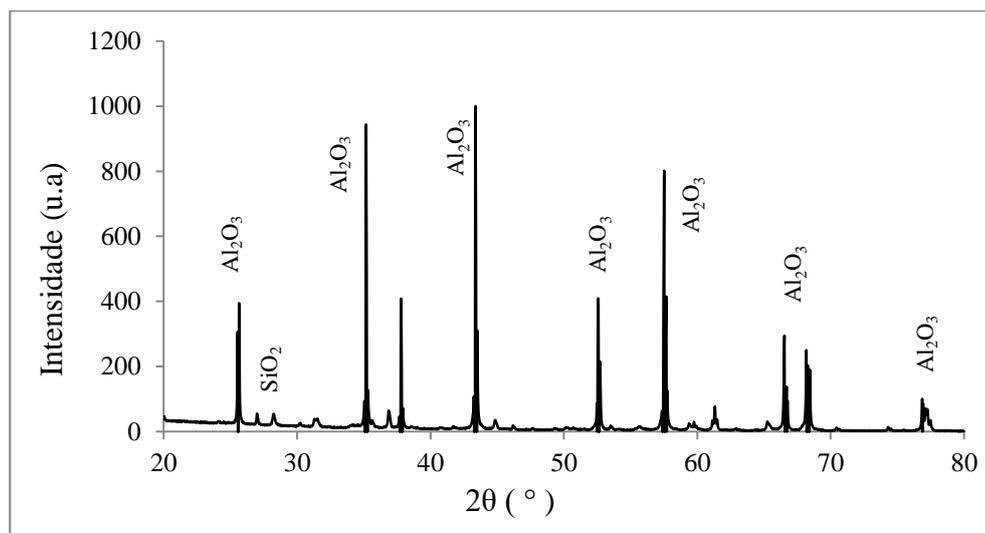
## ANEXO A

Conforme foi constatado por Hamm (2018), a superfície externa dos tubos, apresentada morfologicamente na Figura 38, é formada por poros que se encontram na faixa de macroporos, variando entre 5 e 7  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.



**Figura 38.** Micrografias dos tubos cerâmicos TCB99 (a) superfície externa e (b) seção transversal obtidas por MEV, com ampliação de 5000 x. Adaptado de Hamm, 2018.

O difratograma de Raios-X dos suportes cerâmicos comerciais TCB99 está apresentado na Figura 39.



**Figura 39.** Difratograma do tubo cerâmico comercial TCB99 utilizado como suporte poroso para o desenvolvimento de membranas de carbono suportadas. Adaptado de Hamm, 2018.

Segundo Hamm (2018), o aparecimento de picos relacionados às estruturas de alumina cristalina e quartzo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, permite inferir que esses são os principais constituintes dos tubos cerâmicos comerciais TCB99. A composição química dos tubos, analisados em quatro pontos distintos da amostra pode ser confirmada pela análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), os resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Resultados da análise de FRX para os tubos cerâmicos comerciais TCB99 utilizados como suporte poroso. Adaptado de Hamm, 2018.

Ponto	Composição (%)			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	$\text{ZrO}_2$
1	89,67	5,94	2,5	1,94
2	91,71	3,58	1,54	2,30
3	90,86	3,97	1,32	2,80
4	89,03	4,15	1,25	2,40
<b>Média</b>	90,32±1,20	4,41±1,05	1,65±0,58	2,36±0,35

De acordo com Hamm (2018), foi possível verificar que o tubo TCB99 contém uma fração de aproximadamente 90 % de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na sua composição. As frações de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), magnésia (MgO) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) são inferiores a 5 %. Os resultados encontrados para os tubos TCB99 diferem dos atribuídos pelo fabricante, onde a porcentagem de alumina deveria ser de aproximadamente 99 %.