

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

Guilherme Tonon

**Preparo de membranas de carbono de fibra oca modificadas com zinco e
viniltrimetoxissilano para separação de gases**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2022

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

Preparo de membranas de carbono de fibra oca modificadas com zinco e viniltrimetoxissilano para separação de gases

Guilherme Tonon

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para título de mestre em Engenharia Química
Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Prof^a. Dr^a. Liliane Damaris Pollo

Coorientador:

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2022

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 Preparo de membranas de carbono de fibra oca modificadas com zinco e viniltrimetoxissilano para separação de gases, elaborada por Guilherme Tonon, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Christian Witter Lopes

Dr^a. Thaís Martins Neves

RESUMO

Em função do aumento da demanda global por gases industriais e processos com menor impacto ambiental, os processos de separação de gases vem sendo alvo de diversas transformações. Procedimentos clássicos, como a destilação criogênica e a adsorção por diferença de pressão (PSA) estão dando espaço a aplicação de membranas, materiais com propriedades de separar gases a partir da diferença de potencial químico, agindo como filtros de moléculas. Atualmente as membranas comerciais são produzidas a partir de materiais poliméricos, porém apresentam limitações em condições de operação e capacidade de purificação. Neste contexto, as membranas fabricadas por materiais inorgânicos, onde se destacam as membranas de carbono, são alvo de estudos. As membranas de carbono são produzidas a partir da pirólise de precursores poliméricos e apresentam alta capacidade de purificação por separarem moléculas com diâmetros cinéticos próximos, pelo mecanismo de peneiramento molecular, e ainda apresentam alta resistência mecânica, térmica e química. Atualmente as membranas de carbono não estão inseridas no mercado pela sua baixa produtividade e seletividade insuficiente para certas separações. Este trabalho apresenta duas alternativas distintas para melhorar o desempenho das membranas de carbono: o uso de um aditivo metálico (zinco) e o tratamento das membranas com um reagente silano viniltrimetoxisilano (VTMS). As membranas precursoras foram produzidas na conformação de fibra oca a partir da técnica de extrusão com inversão de fases, usando os polímeros poliéterimida (PEI) e polivinilpirrolidona (PVP K-90), na proporção 17/6 % (m/m),

respectivamente. A fonte do aditivo metálico foi o acetato de zinco nas proporções 1, 2 e 5 % (m/m), diretamente na solução e na água após o banho de inversão de fases. O tratamento com VTMS foi feito a partir da imersão das fibras no reagente em concentração de 10 % (m/m) em hexano, após as fibras permanecerem 24 horas em atmosfera com umidade relativa 100%. As membranas de carbono foram produzidas com um único protocolo de pirólise, com temperatura final de 550 °C, em atmosfera de N₂. Análises de DRX permitiram verificar que o zinco permaneceu na membrana como óxido de zinco, o que gerou um aumento de até 2,5x na seletividade do Hélio para separação dos pares He/N₂ e He/CH₄. Imagens de MEV evidenciam que o tratamento VTMS proporcionou a manutenção da morfologia da membrana, o tratamento levou ao aumento da permeância em até 4x para o CO₂, mantendo uma seletividade atrativa para a separação CO₂/CH₄. O uso concomitante do tratamento VTMS com o zinco reduziu o desempenho geral da membrana.

Palavras chave: membrana de carbono, separação de gases, VTMS, fibra oca.

ABSTRACT

The increase in global demand for industrial gases and processes with less environmental impact, the gas separation process has been the subject of several transformations. Cryogenic distillation and pressure difference adsorption (PSA) are the principal application of gas separation today, but they lack in energy efficiency, so membranes stand out as substitutes. Membranes are materials with properties to separate gases from the difference in chemical potential, acting as molecules filters. Currently, commercial membranes are produced from polymers, but these have limitations in operating conditions and purification capacity. In this context, membranes made of inorganic materials, in which carbon membranes stand out, are the subject of investigation. Carbon membranes are produced from the pyrolysis of polymeric precursors and have a high purification capacity by separating molecules with similar kinetic diameters, known as the molecular sieving mechanism, and also have high chemical, mechanical and thermal resistance. Currently, carbon membranes have low productivity and insufficient selectivity for certain separations as primary issues large-scale use. This work presents two distinct alternatives to improve the performance of carbon membranes: the use of a metallic additive (zinc) and the treatment of the membranes with a silane reagent, i.e. vinyltrimethoxysilane (VTMS). The precursor membranes were produced in hollow fiber conformation using the dry-jet spinning technique, the precursor polymers were polyetherimide (PEI) and polyvinylpyrrolidone (PVP K-90), in the proportion of 17/6% (w/w), respectively. The source of the metallic additive was zinc acetate in proportions of 1, 2 and 5% (w/w), directly in the solution and in the water after the phase inversion bath. The treatment

with VTMS was done from the immersion of the fibers in the reagent at a concentration of 10% (w/w) in hexane, after which the fibers remained for 24 hours in an atmosphere with 100% relative humidity. The carbon membranes were produced with a single pyrolysis protocol, with a final temperature of 550 °C, in a N₂ atmosphere. XRD analyzes allowed us to verify that zinc remained in the membrane as zinc oxide, which generated an increase of up to 2.5x in the selectivity of helium for the separation of He/N₂ and He/CH₄ pairs. SEM images have shown that the VTMS treatment provided the maintenance of the membrane morphology, the treatment increased the permeance up to 4x for CO₂, maintaining an attractive selectivity for the CO₂/CH₄ separation. The use of VTMS treatment with the zinc additive reduced the membrane performance for gas separation.

Keywords: carbon molecular sieves, gas separation, VTMS, hollow fiber.

AGRADECIMENTOS

Pesquisa é o desenvolvimento de tecnologias de pessoas para a melhoria do bem de estar de outras pessoas, não existe pesquisa neste mundo que não seja para o impacto de outros seres humanos, sem elas, tudo que escrevi após este parágrafo não seria possível.

Portanto esta é a parte onde expressei meu agradecimento a todos que pavimentaram a estrada para que eu pudesse caminhar com tranquilidade e aqueles, quando a estrada não estava pavimentada, me orientaram para que eu colocasse o asfalto no lugar correto.

Começarei falando da pessoa que fez todo este trabalho ser possível, Guilherme Bernardo, professoras Isabel e Liliane e o professor Nilo, que me ensinaram desde como fazer uma solução polimérica até os testes finais nas membranas de carbono, por tudo isso, não existem palavras para expressar minha gratidão, mas mesmo assim, muito obrigado.

Em seguida, falo das pessoas além de fazerem o dia a dia da pessoa que fala, terem um significado, iluminaram meu caminho nos dias mais escuros, a vocês, Ana, Amércia, Camilla, Dirléia, Helena, Helga, Janice, Thaís Schimitz, Andressa, Lucas, Marianny, Raíssa, Raiane, Thaís Neves, agradeço cada conversa, cada sorriso, cada orientação.

Agradeço também a equipe do DEQUI, CMM, LATEM pelas análises realizadas.

Do lado de fora do laboratório, minha vida foi cercada pelas pessoas mais amáveis que existem, eu agradeço de coração vocês, meus pais, por me apoiarem não só emocionalmente nessa jornada, eu amo muito os dois e esse texto é só uma meiose do que vocês me ensinaram.

Vô Giacomo, Vó Oliva, Vó Nilza, eu sei que passei muito tempo explicando de filtros que conseguem separar gases para vocês e que provavelmente não fez muito sentido, não sou muito bom em traduzir as coisas, mas o jeito que vocês sorriam para mim, vocês nunca me deixaram com dúvida de que era isso que eu gostava de fazer, e eu amo vocês.

Iury, Matheus, Bernardo, Vitória, Thiago, nossas áreas são tão diferentes, mas nossa amizade é tão intensa, que eu sinto que se vocês tivessem a oportunidade, teriam escrito essa dissertação para mim, nunca que eu deixaria eu sei, vocês sabem, mas obrigado, vocês me ajudaram muito, amo vocês.

Por final, eu agradeço você, leitor, por tomar seu tempo para estudar este texto, espero que ele agregue algo a sua vida e expanda as fronteiras da ilha que chamamos de conhecimento.

“Difícil de acreditar que acabou, não? É engraçado como ficamos conectados ao problema.”

– Celeste, 2019

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de gases no mundo.	12
Figura 2. Representação do processo produtivo de hélio a partir do gás natural	13
Figura 3. Representação esquemática da morfologia das membranas simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas).	15
Figura 4. Representação esquemática de um módulo de fibra oca com alimentação pelo casco e remoção de permeado pelo interior das fibras utilizando gás de arraste inerte.	17
Figura 5. Gráfico de volume específico x temperatura para o estado do polímero vítreo e o estado elastoméricos, demonstrando o volume ocupado, o volume livre e o volume livre de excesso.	18
Figura 6. Gráfico apresentando o limite de Robeson em relação a permeabilidade e seletividade estabelecido em 1980, 1991 para o par O_2/N_2	22
Figura 7. Esquema ilustrativo do efeito de plastificação em uma membrana polimérica.	23
Figura 8. Ilustração de um esquema do funcionamento da difusão de Knudsen em membranas inorgânicas.	26
Figura 9. Ilustração gráfica do coeficiente de difusão em função do diâmetro de poro de uma membrana.	28
Figura 10. Ilustração do esquema do funcionamento do mecanismo de peneiramento molecular em um poro de membrana.	28

Figura 11. Gráfico apresentado a contribuição da difusão superficial e difusão de Knudsen para cada gás, utilizando como parâmetros a permeabilidade normalizada e a temperatura crítica do gás.	29
Figura 12. Representação ilustrativa de como é dada a difusão seletiva em função de sítios de adsorção.	30
Figura 13. Representação ilustrativa da entalpia de sorção em função da camada de cobertura adsorvida.....	31
Figura 14. Ilustração do mecanismo de adsorção seletiva e condensação capilar em membranas inorgânicas.	32
Figura 15. Ilustração da reação sol gel a partir do reagente viniltrimetoxisilano, evidenciando as etapas de hidrólise e condensação.	34
Figura 16. Representação esquemática do transporte de gases através de membranas de matriz mista: (a) membrana densa com baixa concentração de aditivo, (b) membrana densa com alta concentração de aditivo.....	37
Figura 17. Esquema ilustrativo representando o defeito de encapsulamento em membranas de matriz polimérica mista.....	38
Figura 18. Ilustração das etapas da pirólise, considerando a temperatura uma função do tempo decorrido. (I) Aquecimento (II) Estabilização na temperatura máxima (III) Resfriamento	39
Figura 19. Representação de aspectos relacionados à estrutura das membranas de carbono: (A) conformação turbostrática; (B) distribuição de poros bimodal; e (C) interconexão entre microporos e ultramicroporos.	40
Figura 20. Desenho esquemático da direção dos fluxos de solvente e não solvente em um processo de inversão de fases.....	41
Figura 21. Imagens de MEV das estruturas da seção transversal de membranas formadas no processo de inversão de fases, (A) <i>finger like</i> , (B) esponja.	42
Figura 22. Representação esquemática da formação de fibras ocas. (F1) formação da superfície interna da fibra antes da imersão, e (F2) formação da fibra (superfícies interna e externa) após imersão no banho de precipitação.....	44
Figura 23. Esquema da formação de poros durante o processo de pirólise pela expulsão dos voláteis.	47
Figura 24. Ilustração das possíveis estruturas das cadeias de silício no VTMS pós sol-gel....	51
Figura 25. Imagens de MEV de fibras ocas sem tratamento com VTMS (Matrimid (a), 6FDA (b)) e com tratamento VTMS (c, d) dos mesmos polímeros, respectivamente.....	52

Figura 26. Imagens de MEV de fibras ocas sem tratamento, Matrimid (a), 6FDA (b); e com tratamento VTMS, Matrimid (c) e 6FDA (d).	53
Figura 27. Representação esquemática do arranjo molecular da estrutura da membrana de carbono, após a pirólise, quando Ni^{2+} foi utilizado como aditivo.	55
Figura 28. Representação esquemática do efeito do ferro como poro redutor nas membranas de carbono.	56
Figura 29. Esquema do efeito do ferro e da temperatura de pirólise como poro redutores nas membranas de carbono.	57
Figura 30. Representação qualitativa do diagrama de Robeson de 2008, indicando a relação entre seletividade e permeabilidade a partir da análise do fator F.....	58
Figura 31. Efeito dos aditivos utilizados na permeabilidade e na seletividade de membranas de carbono.	61
Figura 32. Fluxograma simplificado das etapas de fabricação das fibras ocas.	63
Figura 33. Esquema ampliado da extrusão de fibras ocas.	65
Figura 34. Representação esquemática do pré-tratamento VTMS realizado nas fibras poliméricas para a obtenção de fibras ocas de carbono.....	67
Figura 35. Perfil térmico utilizado na pirólise das fibras ocas poliméricas, sem e com zinco, sem e com pré-tratamento VTMS.....	68
Figura 36. Esquema da unidade experimental para pirólise das fibras ocas poliméricas sem e com tratamento VTMS.	68
Figura 37. Unidade experimental de bancada para testes de permeação de gases.	71
Figura 38. Nomenclatura utilizada neste trabalho, conforme a formulação das soluções e tratamentos das membranas.....	74
Figura 39. Espectros de FTIR dos compostos utilizados para extrusão da membrana (NMP, PEI, PVP) e da membrana polimérica (P0).	75
Figura 40. Curvas de TGA dos polímeros PEI, PVP e das membranas P0, C0.	76
Figura 41. Espectros de FTIR da membrana polimérica (P0) e da membrana de carbono (C0).	77
Figura 42. Imagens de MEV da seção transversal da membrana P0 (A) e membrana C0 (B). Aumento de 700x e voltagem de aceleração de 10 kV.....	78
Figura 43. Difratoograma da membrana de carbono C0.	79
Figura 44. Testes de desempenho na separação de gases. Resultados de permeância dos gases puros He, N ₂ , CH ₄ e CO ₂ para as membranas P0 e C0.....	81

Figura 45. Resultados da análise de TGA em atmosfera de N ₂ para as membranas P0, P0 ^Z , P1* e P1.....	83
Figura 46. Difratoograma de raio-X (DRX) para as membranas de carbono C0, C1, C2 e C5.	84
Figura 47. Ilustração representativa da modificação dos ultramicroporos devido à adição de zinco na membrana de carbono.....	86
Figura 48. Ilustração representativa do mecanismo que ocorre na membrana de carbono (CMS) com zinco, em relação a permeância do CO ₂	88
Figura 49. TGA em atmosfera de N ₂ para a membrana P0, sem e com tratamento VTMS....	89
Figura 50. Derivada da curva de perda de massa da membrana P0 com tratamento VTMS...	89
Figura 51. TGA em atmosfera oxidante para as membranas de carbono C0 (sem tratamento VTMS) e V0 (com tratamento VTMS, ambas sem adição de acetato de zinco.	91
Figura 52. Espectros de FTIR para as membranas C0, V0 e o reagente VTMS.....	92
Figura 53. Resultados de DRX das membranas de carbono sem tratamento VTMS (C0) e com tratamento VTMS (V0).....	93
Figura 54. Imagens fotográficas das membranas desenvolvidas no presente trabalho, da esquerda para direita, P0, C0 e V0, respectivamente.....	93
Figura 55. Imagens de MEV das membranas poliméricas P0, P1, P5* (A, B, C), C0, C5* (D, E), V0, V1 e V5* (F, G, H), respectivamente, com aumentos de 500x e 700x, voltagem de aceleração de 10 kV.	95
Figura 56. Imagens de MEV das membranas de carbono C0 (barra de tamanho igual a 20 μm e magnificação de 500x) e V0 (barra de tamanho igual a 10 μm e magnificação de 2000x) com medidas aproximadas da camada seletiva. Voltagem de aceleração de 10 kV.....	96
Figura 57. Permeância aos gases He, N ₂ , CH ₄ e CO ₂ para a membrana de carbono sem tratamento C0 e a membrana tratada com VTMS V0.....	97
Figura 58. Seletividade dos pares de gases He/N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para as membranas C0 e V0, respectivamente.....	98
Figura 59. Gráfico dos resultados de DRX das membranas de carbono com zinco C1 e C2 e tratadas com VTMS e zinco V1 e V2.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores teóricos de seletividade de Knudsen	26
Tabela 2. Precursores poliméricos utilizados no desenvolvimento de diferentes membranas de carbono.	43
Tabela 3. Parâmetros importantes para a preparação de fibras ocas indicando o seu efeito. ...	44
Tabela 4. Protocolos de pré-oxidação em membranas de fibra oca utilizados em trabalhos da literatura.....	49
Tabela 5. Trabalhos utilizando o reagente VTMS para o preparo de membranas de carbono.	54
Tabela 6. Desempenho de membranas de carbono contendo diferentes tipos de zeólitas em diferentes concentrações para o par de gases CO ₂ /CH ₄ e os valores de F obtidos por Li e colaboradores, 2012-2020.	58
Tabela 7. Aditivos utilizados no desenvolvimento de membranas de carbono, configuração das membranas e efeitos observados.	59
Tabela 8. Variáveis de extrusão utilizadas neste trabalho.	66
Tabela 9. Identificação qualitativa da presença de zinco nas membranas poliméricas e de carbono a partir da análise de EDS.....	82
Tabela 10. Resultados de permeância para os gases puros He, N ₂ , CH ₄ e CO ₂ e seletividade ideal para pares de gases de interesse em testes de permeação com as membranas poliméricas	85

Tabela 11. Resultados de permeância para os gases puros He, N ₂ , CH ₄ e CO ₂ e seletividade ideal para pares de gases de interesse em testes de permeação com as membranas de carbono	86
Tabela 12. Resultados de permeância para os gases He, N ₂ , CH ₄ e CO ₂ e seletividade ideal, para pares de gases de interesse, das membranas de carbono tratadas com VTMS.	100

LISTA DE SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada, do inglês “ <i>attenuated total reflectance</i> ”
CMS	Peneira molecular de carbono, do inglês “ <i>Carbon Molecular Sieve</i> ”
DEB	Distância extrusora banho
DRX	Difratografia de raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FTIR	Análise de infravermelho por transformada de Fourier
MC	Membrana de carbono
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Rede metalorgânica, do inglês “ <i>Metal-organic framework</i> ”
MR	Anéis membros, do inglês “ <i>Member Rings</i> ”
NCC*, MCC**	Nano* e micro** cristais de celulose
PEI	Poliéterimida
PIM	Polímero com microporosidade intrínseca
PSA	Adsorção por diferencial de pressão, do inglês “ <i>Pressure swing adsorption</i> ”
PVP	Polivinilpirrolidona
PDMS	Dimetil polissiloxano

RMN	Ressonância magnética nuclear
TGA	Análise termogravimétrica
VTMS	Viniltrimetoxisilano
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área (m ²)
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
$\alpha_{i/j}$	Seletividade da espécie i em relação a espécie j
ΔC	Gradiente de concentração (mol)
Φ, d	Diâmetro (m)
D_i	Coefficiente de difusão da espécie i (m ² /s)
D_k	Diâmetro cinético (m)
E_{diff}	Calor de difusão (J/mol)
η	Coefficiente angular da relação de Robenson (Barrer ⁻¹)
H_{uR}	Umidade relativa (kg/kg)
ΔH	Variação de entalpia (J/mol)
J	Fluxo mássico (kg/s)
K_i	Coefficiente de sorção da espécie i (m ³ /kg)
kV	Kilovolts (10 ³ V)
δ, l	Espessura (m)
λ	* Caminho livre da molécula (m) **Comprimento de onda (m)
μm	Micrometro (10 ⁻⁶ m)

mi	Massa molecular da espécie i (mol/kg)
nm	Nanometro (10^{-9} m)
P	Pressão (Pa)
Pi	Permeabilidade da espécie i (Barrer)
r	Raio (m)
R	Constante ideal dos gases (J/mol K)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
θ	Ângulo ($^{\circ}$)
v	Volume específico (m^3/kg)
V	Volume (m^3)
Vf	Volume livre do polímero (m^3/kg)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Objetivos do trabalho	10
1.2	Estrutura do trabalho	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Processo de Separação e purificação de gases	12
2.2	Separação de gases por membranas	14
2.3	Membranas poliméricas	17
2.3.1	Mecanismo de transporte em membranas poliméricas	19
2.4	Membranas inorgânicas	23
2.4.1	Mecanismo de transporte em membranas inorgânicas porosas	24
2.4.2	Membranas cerâmicas	33
2.4.3	Membranas de zeólitas	34
2.4.4	Membranas organometálicas (metal-organic frameworks “MOFs”)	36

2.4.5	Membranas de matriz mista _____	36
2.4.6	Membranas de carbono _____	38
2.5	Preparo de membranas de carbono _____	40
2.5.1	Escolha do precursor _____	42
2.5.2	Preparo de fibras ocas poliméricas _____	43
2.5.3	Pirólise das fibras ocas poliméricas _____	46
2.6	Tratamento VTMS _____	50
2.7	Aditivos em membranas de carbono _____	54
2.8	Considerações finais Da revisão bibliográfica _____	61
3	MATERIAIS E MÉTODOS _____	63
3.1	Preparo das fibras ocas poliméricas _____	63
3.1.1	Preparo da solução polimérica _____	63
3.1.2	Extrusão e inversão de fases para formação da membrana _____	64
3.1.3	Tratamento VTMS _____	66
3.2	Pirólise _____	67
3.3	Caracterizações _____	68
3.3.1	Análise morfológica _____	69
3.3.2	Análises físico-químicas _____	69
3.3.3	Análise térmica _____	70
3.4	Teste de desempenho das membranas para gases puros _____	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	73
4.1	FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS E DE CARBONO feitas sem modificações (p0, c0) 74	
4.2	FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS E DE CARBONO COM INCORPORAÇÃO DE ZINCO _____	81
4.3	INFLUÊNCIA do tratamento VTMS em ausência de zinco _____	88

4.4	EFEITOS COMBINADOS DA ADIÇÃO DE ZINCO E TRATAMENTO VTMS NA FORMAÇÃO DA MEMBRANA DE CARBONO	98
5	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1 INTRODUÇÃO

O crescimento na demanda de gases na indústria e nos setores energéticos, sendo um dos principais o gás natural, além do requerimento de gases que apresentem maiores purzas, impulsiona o crescimento de 5 a 10% ao ano deste mercado. Além disto, o aumento nos esforços para geração de processos que reduzam o impacto ambiental gera uma atratividade para processos com menores custos energéticos e com menores emissões de poluentes e geração de efluentes.

Tendo em vista isto, um processo que vem recebendo crescente interesse na área de separação de gases são os processos de separação por membranas. As operações com membranas são similares a operações com filtros, no qual as moléculas permeiam o material devido a diferença de potencial químico, o que gera a capacidade de separar gases pelas diferenças termodinâmicas e cinéticas de interação das moléculas com o material da membrana.

Atualmente, as membranas comerciais para separação de gases são feitas a partir de materiais poliméricos, devido a diferentes aspectos que envolvem desempenho, elevadas taxas de produção e o fato de permitirem a produção de membranas em configurações adequadas para a construção de módulos compactos. Porém, as membranas poliméricas contêm diversas limitações quanto a condições de operação (temperatura, meios mais agressivos) e por não apresentarem elevadas seletividades, limitando a pureza de saída dos gases. Em função destas, há espaço para o uso de membranas inorgânicas, que são mais seletivas e flexíveis quanto as condições operacionais, nestas se destacam as membranas de carbono.

As membranas de carbono (MC) são produzidas a partir da pirólise de precursores poliméricos, onde a decomposição das cadeias com heteroátomos das moléculas gera cadeias carbônicas amorfas com empacotamento não uniforme e estrutura porosa com distribuição bimodal de tamanho de poros. Nesta distribuição encontram-se poros de tamanho próximo ao diâmetro cinético dos gases, que geram altas seletividades, e poros de tamanho intermediário, que fazem a interconexão da estrutura porosa e conferem permeabilidade à estrutura.

Atualmente, as membranas de carbono ainda apresentam limitações para sua aplicação mais extensiva na separação de gases, principalmente pelas baixas permeabilidades e pela relação inversa que apresentam entre seletividade e permeabilidade.

Considerando estes efeitos são estudadas alternativas, como otimização dos parâmetros de preparo e modificação da estrutura da membrana, que podem ser feitas com inserção de aditivos ou tratamentos químicos ou físicos do precursor polimérico, com intuito de gerar membranas com melhor desempenho nas aplicações desejadas.

O presente trabalho insere-se neste contexto, avaliando a adição de zinco como um aditivo e o uso de um pré-tratamento com viniltrimetoxissilano (VTMS) para obtenção de membranas de carbono que apresentem um aumento no desempenho para separação de gases, visando aplicação na indústria do gás natural.

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é a produção de fibras ocas de carbono a partir do precursor poliéterimida (PEI) com um polímero termolábil polivinilpirrolidona (PVP K-90). As membranas serão modificadas com adição de acetato de zinco e pela aplicação do tratamento com viniltrimetoxissilano (VTMS) anterior a pirólise, com intuito de avaliar as alterações no desempenho e morfologia da membrana de carbono para separação de gases, principalmente a separação dos pares de gases hélio/nitrogênio e gás carbônico/metano.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterização de fibras ocas poliméricas e de carbono com e sem o aditivo acetato de zinco, verificando seus efeitos na morfologia da mesma, com acompanhamento dos efeitos com o aumento de carga de zinco.

- Caracterização das fibras ocas de carbono com e sem tratamento do reagente viniltrimetoxissilano (VTMS), verificando as alterações morfológicas, principalmente na camada seletiva da membrana.

- Caracterização das fibras ocas de carbono produzidas com o aditivo acetato de zinco e o tratamento VTMS, verificando a viabilidade do uso de aditivos com o tratamento e a interação de ambas modificações na morfologia, com acompanhamento da variação destas no aumento de carga de zinco.

- Avaliação da transformação da membrana polimérica em membrana de carbono comparando a variação de seletividade e permeância.

- Avaliação das variações de desempenho na membrana de carbono com uso do acetato de zinco, na seletividade e permeabilidade dos gases, acompanhando a variação destas com o aumento da carga de zinco.

- Avaliação da variação de desempenho, principalmente na permeância, do uso do tratamento VTMS na membrana de carbono.

- Avaliação do desempenho da membrana de carbono com ação mútua do tratamento VTMS e do acetato de zinco, além do acompanhamento da variação com o aumento da carga de zinco.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho foi estruturado em cinco capítulos, sendo o primeiro uma contextualização geral do tema desta pesquisa e a organização deste trabalho, o segundo capítulo uma revisão da literatura sobre o tema de membranas para separação de gases com foco nas membranas de carbono e as pesquisas que foram feitas modificando estas buscando a melhoria de desempenho.

O terceiro capítulo apresenta as técnicas e equipamentos utilizados no trabalho. O quarto capítulo aborda os resultados obtidos nas caracterizações e testes de desempenho feitas com a discussão de hipóteses do ocorrido. Por fim, o quinto capítulo apresenta as considerações finais sobre os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros, levando em consideração toda literatura divulgada até hoje sobre o assunto com a contribuição deste trabalho.

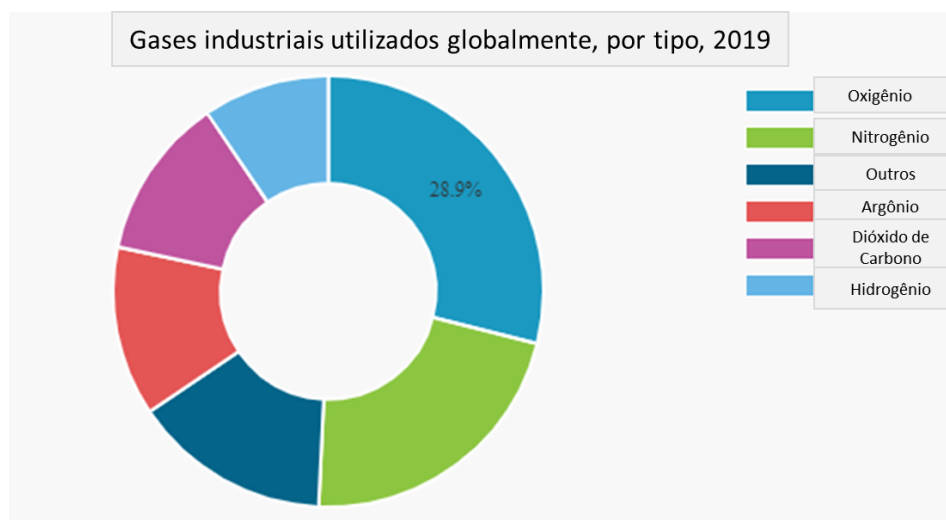
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se refere a todo aporte teórico utilizado para a construção do trabalho, sendo focado nas membranas para a separação de gases. Tópicos sobre as membranas poliméricas, principais aplicações na indústria e mecanismos de transporte são abordados. Na sequência, as membranas inorgânicas, com foco nas membranas de carbono, são abordadas, discorrendo sobre o processo de obtenção, principais variáveis envolvidas na fabricação, mecanismos de transporte e, por fim, sobre os tratamentos de membranas de carbono com aditivos e pré-tratamentos químicos, foco deste trabalho.

2.1 PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE GASES

A separação de gases consiste em processos essenciais no dia a dia, eles permeiam a sociedade desde a geração de combustíveis até a mais refinada indústria de eletrônicos. Os gases nitrogênio, oxigênio, metano e hélio contêm diversas aplicações e movimentaram 100 bilhões de dólares em 2019, suas proporções no mercado atual podem ser observadas no gráfico apresentado na Figura 1.

Figura 1. Produção de gases no mundo.



Fonte: Research and markets, 2019.

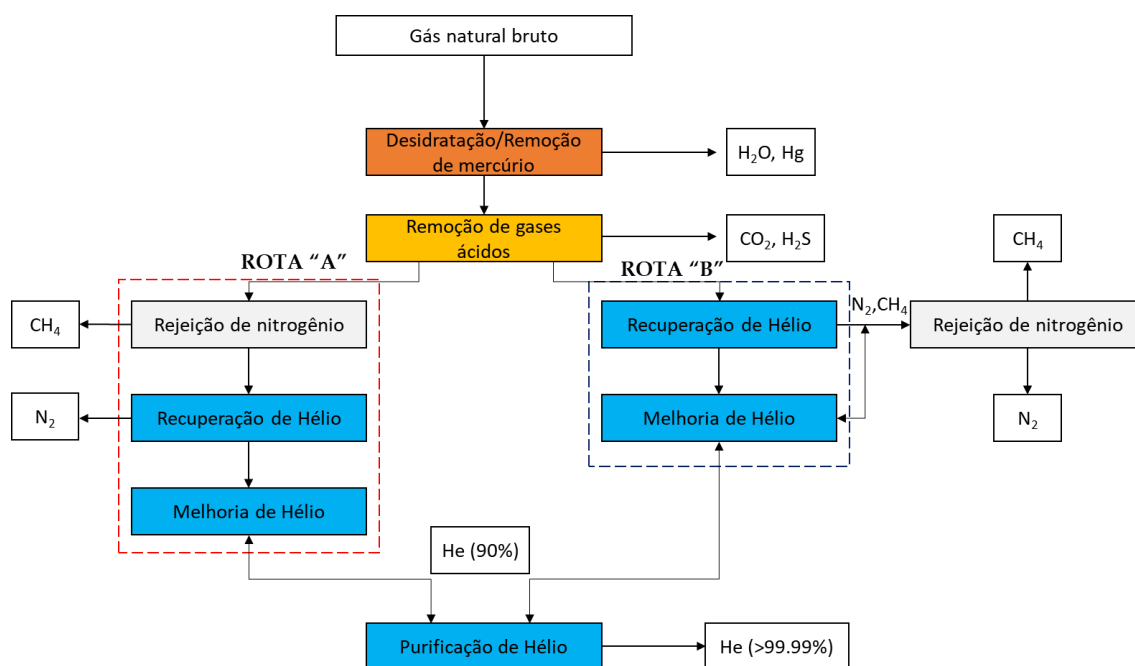
O gás hélio é um gás nobre inerte de baixa concentração no ar, sendo produzido a partir do gás natural, onde as maiores concentrações chegam a 0,3%. Seu consumo é voltado para as áreas médica e eletrônica, com aumento de 6% ao ano. No entanto, estima-

se uma queda na produção deste gás nos próximos anos em função do menor consumo de gás natural em países europeus, como a Alemanha, por exemplo (HAMEDI, 2021).

As etapas de purificação do gás hélio estão apresentadas no esquema da Figura 2. Existem duas rotas: na rota “A” o foco de produção é o metano e a rota “B” é focada para produção de hélio, em ambas o gás deve ser separado do nitrogênio e metano, para posterior enriquecimento. Estes processos atualmente são realizados utilizando destilação criogênica ou adsorção movida por diferença de pressão, em indústrias especializadas, um processo de separação para gases com baixos pontos de ebulição (DAI et al., 2021a)

Os gases que compõem o gás natural (CH_4 , N_2 , C_2^+ , CO_2 , He, principalmente) apresentam pontos de ebulição baixos ($T_E^{\text{CH}_4} = -161,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_E^{\text{N}_2} = -195,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_E^{\text{He}} = -268,9 \text{ }^\circ\text{C}$), requerendo consumos elevados de energia para condensá-los em um processo de destilação, sendo geralmente o gargalo econômico deste processo (DAI et al., 2021a; HAMEDI, 2021)

Figura 2. Representação do processo produtivo de hélio a partir do gás natural.



Fonte: adaptado de HAMEDI, 2021.

O gás metano é um gás volátil utilizado para produção de energia e como combustível. É o principal produto a partir do gás natural, sendo o elemento majoritário na mistura de gases, tendo como principais contaminantes o gás carbônico e o nitrogênio.

O gás carbônico, apresenta características distintas em relação ao gás metano, devido a diferença de polaridades das duas moléculas, sendo os mais representativos para o processo de separação destes, o ponto de ebulição e a temperatura crítica ($T_c^{CO_2} = 31,3 \text{ °C}$, $T_c^{CH_4} = -85,2 \text{ °C}$, $T_c^{N_2} = -146,9 \text{ °C}$), não necessitando de elevados custos de energia para sua remoção do gás natural por destilação criogênica ou adsorção.

Diferentemente, o nitrogênio contém propriedades mais próximas do metano, sendo necessário valores energéticos elevados para a separação por destilação criogênica, fazendo que apenas elevadas taxas de produção sejam interessantes comercialmente (> 2 milhões de m^3 /dia) (NING; KOROS, 2014)

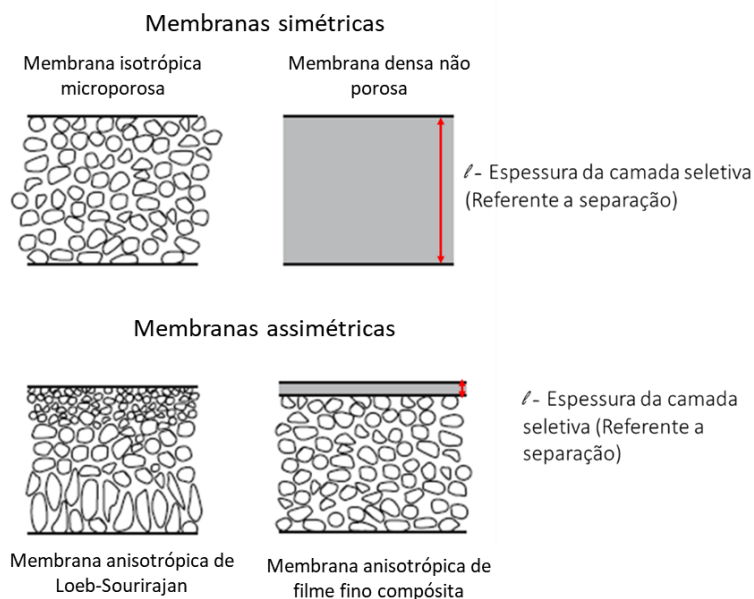
2.2 SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) na indústria de gases são usados desde 1980, suas vantagens são diversas em relação aos processos térmicos ou de adsorção, principalmente em relação aos custos estruturais e energéticos.

Uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável que separa duas fases e permite a passagem seletiva de moléculas. De forma geral, a discriminação de moléculas em uma membrana para a separação de gases ocorre pela diferença de afinidade química destas moléculas com o material da membrana e /ou pela taxa de difusão dos permeantes através da membrana.

As membranas podem ser separadas em função de sua estrutura, as densas e as porosas. Na maioria dos processos de separação de gases, as membranas densas são mais comuns, estas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, as isotrópicas mantêm a estrutura por toda extensão da membrana, enquanto as anisotrópicas têm uma distribuição de tamanhos de poros que aumenta ao longo de sua extensão, sendo separadas em camada seletiva e camada de suporte porosa. (Figura 3) (AITKEN; KOROS; PAUL, 1992; BAKER, 2012)

Figura 3. Representação esquemática da morfologia das membranas simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas).



Fonte: adaptado de BAKER, 2012.

As membranas simétricas apresentam vantagens em relação às assimétricas quando é necessária uma elevada resistência mecânica, além disso, são menos suscetíveis ao fenômeno de compactação. As membranas assimétricas, geralmente, apresentam fluxos mais elevados, com diferenças de permeabilidade na ordem de milhares de vezes. A seletividade não depende da estrutura ao longo da seção transversal, mas das características da camada de topo, portanto membranas simétricas e assimétricas com as mesmas características na camada de topo apresentam seletividades semelhantes (Ismail, 2003). As membranas anisotrópicas integrais obtidas pelo método de imersão-precipitação foram descobertas em 1960 por Loeb e Sourirajan, o que ocasionou a ascensão das membranas poliméricas no mercado, uma vez que, através deste método é possível fabricar membranas com uma espessura de camada seletiva dezenas de vezes menores que a camada seletiva de uma membrana simétrica, resultando em maiores fluxos de permeado (LOEB; SOURIRAJAN, 1963)

As membranas podem ser fabricadas nas configurações plana e cilíndrica e os módulos serão projetados e construídos para acomodar estas diferentes configurações. As membranas planas integrais são utilizadas principalmente para testes em escala laboratorial. Para serem utilizadas em escala industrial, as membranas planas são suportadas em material mais resistente ou intercaladas por espaçadores. Os módulos podem

ser do tipo placa e quadro ou espiral, neste último, as membranas planas são enroladas em um suporte de forma a existir diversas camadas de membrana chamadas de envelopes, onde o permeado circula no espaçamento entre os envelopes, fazendo movimento em espiral para o centro do módulo e é coletado no envelope mais interno. As membranas cilíndricas são divididas em fibra oca ($\phi < 0,5$ mm), capilar ($0,5$ mm $< \phi < 5$ mm) e as tubulares ($\phi > 5$ mm). As membranas tubulares são suportadas e contém as menores densidades de empacotamento, requerendo módulos comerciais tubulares enquanto as membranas capilares e fibras ocas são acondicionadas em módulos que comportam diversas fibras “encapsuladas”. (CARDOSO, 2008)

Na separação de gases os módulos que se destacam são as fibras ocas, pois são autossuportados e requerem pouco espaço em relação à área de membrana, se comparado com os demais módulos. Nestes módulos é possível aportar milhares das fibras, obtendo-se uma elevada densidade de empacotamento, chegando à 10.000 m² de membrana/m³ de módulo, garantindo o processamento de elevado volume de gás, o que permite maiores produtividades por unidade de volume (CHEN; YANG; LI, 2022).

Estes módulos apresentam dificuldades em questão de operação, caso uma fibra oca rompa deve ocorrer a parada da linha, além disso este módulo só pode ser utilizado em baixas vazões e pode ocorrer uma conexão indesejada entre os tubos no módulo, devido ao pequeno espaço entre as fibras. Além disso apresentam problemas semelhantes aos demais módulos, como a polarização por concentração e *fouling* (KOPP, 1996).

As fibras ocas com menores diâmetros (50-200 μ m) conseguem suportar elevadíssimas pressões do lado externo, de até 100 bar, o que permite separação de gases em alta pressão. Estes módulos são geralmente construídos no formato casco e tubos, onde a alimentação é feita do lado do casco, enquanto o permeado é retirado pela parte interna do tubo (Figura 4).

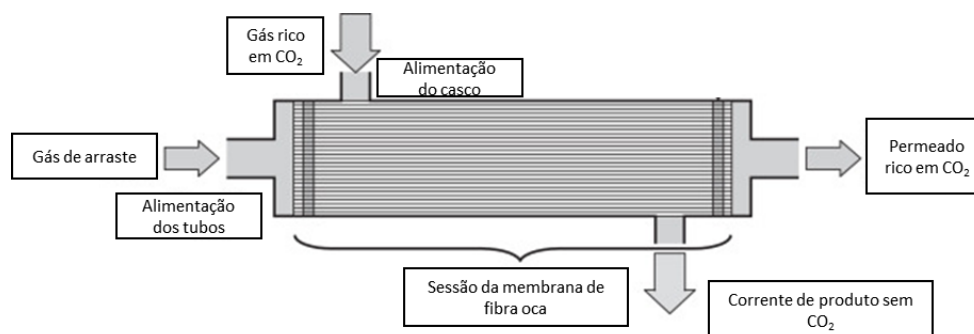
Fibras ocas com diâmetros entre 200-500 μ m, são utilizadas em separação de gases em baixas pressões ($P < 10$ atm), nesse caso a alimentação é pelo interior das fibras, e o permeado é removido pelo lado do casco.

As membranas na configuração de fibras ocas podem ser assimétricas ou densas integrais. Para processos de separação de gases, a configuração assimétrica é preferível industrialmente pela elevada produtividade, pois o fluxo de permeado é inversamente proporcional à sua espessura.

Membranas de fibra oca com um grande potencial para a separação de gases de tamanhos próximos, são as membranas inorgânicas de carbono, devido apresentarem

seletividade bem mais elevada que as membranas poliméricas, unindo com módulo de fibras ocas se apresenta boa alternativa para a separação de gases no futuro, onde são necessárias altas densidades de empacotamento, para membranas onde a permeabilidade é prejudicada (BAKER, 2012; BHUWANIA et al., 2014a; SALLEH; ISMAIL, 2011).

Figura 4. Representação esquemática de um módulo de fibra oca com alimentação pelo casco e remoção de permeado pelo interior das fibras utilizando gás de arraste inerte.



Fonte: adaptado de Ismail, 2011.

2.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas poliméricas apresentam boas propriedades de separação e facilidade de produção, entraram no mercado industrial em 1980, para a separação de hidrogênio (BAKER, 2012). Podem ser fabricadas a partir de polímeros elastoméricos ou vítreos, que por sua natureza apresentam características distintas. As características dos polímeros elastoméricos, onde as cadeias poliméricas podem se mover livremente, tornam os elásticos e moles, permitindo que as moléculas passem com mais facilidade entre as cadeias, proporcionando maiores taxas de difusão. Já os polímeros vítreos apresentam partes cristalinas, que geram impedimento estérico nas cadeias poliméricas, inibindo sua livre movimentação, gerando um polímero rígido, o que impede o livre movimento de moléculas entre as cadeias, restringindo a difusão das moléculas (Artsis, 1972, Bondi, 1968, van Krevelen, 1990).

Não há um parâmetro que relacione a permeabilidade dos polímeros com sua estrutura, porém alguns modelos fenomenológicos podem correlacionar os coeficientes de difusão do gás no polímero com o seu volume livre V_f (BAKER, 2012), que representa a soma dos pequenos espaços entre as cadeias poliméricas, e pode ser calculado experimentalmente pela Equação (1).

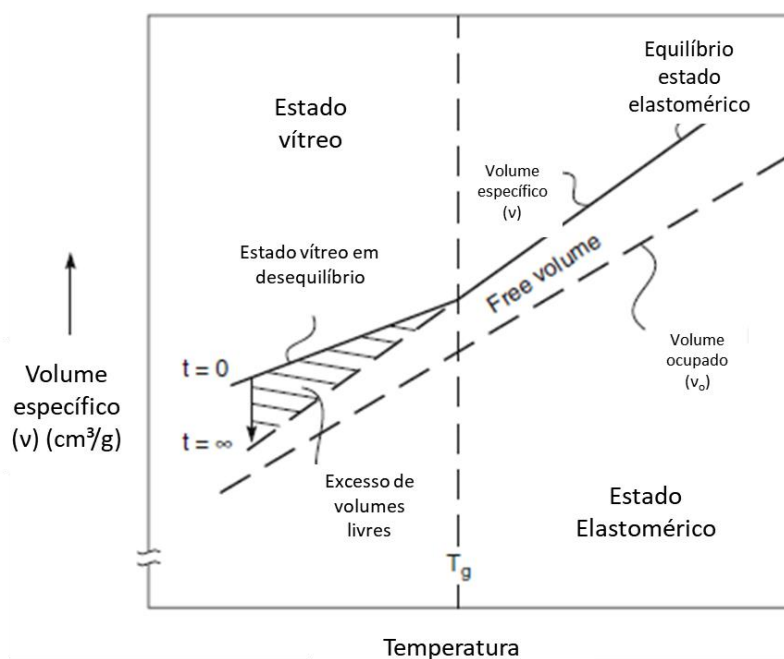
$$V_f = \frac{v - v_0}{v} \quad (1)$$

sendo v o volume específico (m^3/kg) do polímero e v_0 (m^3/kg) o volume ocupado pelas moléculas.

Quanto maior a temperatura que se encontra o polímero, maiores serão os espaços entre suas cadeias, portanto, maior será o valor de V_f . Em polímeros elastoméricos o que gera tais espaços é a imperfeição do empacotamento entre as cadeias poliméricas, que permitem a movimentação entre elas, dando uma característica de líquido para tais estruturas, que macroscopicamente se comportam como sólidos.

Nos polímeros vítreos há também a influência do empacotamento apresentado nos elastoméricos, com a adição da restrição de movimento na matriz polimérica que resulta no congelamento de alguns espaços, estes ficam estagnados e formam o volume livre de excesso (Figura 5), que é termodinamicamente instável, sendo eliminado após longos períodos de tempos, que depende diretamente da espessura da camada polimérica. O volume livre de excesso contribui para melhorar o desempenho dos polímeros vítreos e a capacidade de separar permeantes de diferentes tamanhos mais eficientemente, tornando-os mais atrativos para a fabricação de membranas de separação de gases.

Figura 5. Gráfico de volume específico x temperatura para o estado do polímero vítreo e o estado elastomérico, demonstrando o volume ocupado, o volume livre e o volume livre de excesso.



Fonte: Adaptado de Baker, 2012.

O volume livre de excesso ocasiona redução de permeabilidade com o tempo, devido à sua instabilidade na estrutura da membrana. Com um tempo de operação de 6 meses a 1 ano, esses espaços são reduzidos, como consequência, a permeabilidade da membrana diminui. Este processo, conhecido como envelhecimento físico, ocorre principalmente nas membranas assimétricas, onde a espessura da camada densa é bastante reduzida. (Baker, 2012). Este fenômeno também foi identificado em membranas de carbono, com perdas de permeabilidade menos acentuadas (HAYS et al., 2020).

As membranas poliméricas presentes no mercado para a separação de gases são fabricadas com polímeros de engenharia como acetato de celulose, tri acetato de celulose, poli(dimetilsiloxano) e poli(imidas) (BAKER, 2012, ISMAIL, 2003). Apesar das vantagens destes polímeros, as membranas apresentam uma relação inversa entre a permeabilidade e a seletividade, ou seja, membranas muito permeáveis são pouco seletivas e as mais seletivas apresentam baixa permeabilidade. Nas últimas décadas observa-se um grande avanço nas pesquisas em busca de novos polímeros que apresentem simultaneamente estas características de transporte.

Com o intuito de melhorar a relação entre permeabilidade e seletividade, uma nova classe de polímeros, chamada de polímeros com microporosidade intrínseca (PIMs) vem sendo alvo de pesquisas. Os PIMs são uma subclasse dos polímeros vítreos em que o volume livre pode alcançar valores entre 25 a 35% e consequentemente atingem melhores desempenhos. Esses percentuais de volume livre são superiores aos encontrados em polímeros elastoméricos (10-15%) e vítreos (15-20%) (BUDD et al., 2008; PINNAU; TOY, 1996) Entretanto, os PIMs ainda são polímeros fabricados em laboratório e apresentam como limitação maiores taxas de envelhecimento, comparado aos polímeros vítreos, podendo reduzir à metade o seu volume livre em uma a duas semanas. Este comportamento atraiu a atenção de pesquisadores, pois estes materiais podem ser interessantes para a fabricação de membranas de carbono e de matriz mista, estes volumes livres normalmente são preservados na transformação da membrana, permitindo membranas de carbono com maior porosidade (OGIEGLO et al., 2020).

2.3.1 Mecanismo de transporte em membranas poliméricas

Em membranas poliméricas densas para a separação de gases, o mecanismo de transporte mais aceito é o de sorção-difusão. Como o próprio nome diz, este mecanismo

ocorre em duas etapas, uma de natureza termodinâmica, determinada pela capacidade do material da membrana de sorver as moléculas, e outra de natureza cinética, determinada pela velocidade de difusão das moléculas através do material, que depende da interação molécula-polímero e a maneira como esses espaços se movimentam internamente (AITKEN; KOROS; PAUL, 1992; MEARES, 1966).

O coeficiente de sorção é definido como a relação da concentração de uma espécie na fase fluida e a concentração na fase polimérica, indica a capacidade do polímero em solubilizar as moléculas na fase fluida em equilíbrio. Pode ser obtido experimentalmente pela análise das isotermas de Langmuir e Henry (HUANG; PAUL, 2007).

O coeficiente de difusão dos gases em polímeros ocorre devido à movimentação das cadeias poliméricas e a interação das moléculas com o polímero, sendo que este último pode acelerar ou retardar o processo. O cálculo do coeficiente de difusão de uma espécie em um polímero é complexa e atualmente depende de simulações moleculares (AITKEN; KOROS; PAUL, 1992).

Na sorção-difusão a permeabilidade pode ser estimada pela Equação 2.

$$P_i = K_i \cdot D_i \quad (2)$$

sendo K ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) o coeficiente de sorção da espécie i no polímero e D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão da espécie i no polímero.

A seletividade ideal é definida pela razão entre as permeabilidades entre duas espécies, quando as espécies são permeadas puras, essa seletividade não contabiliza a interação entre os gases (Equação 3). A seletividade real considera a interação entre os gases presentes na mistura e pode ser calculada pela Equação 3.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{K_A \cdot D_A}{K_B \cdot D_B} \quad (3)$$

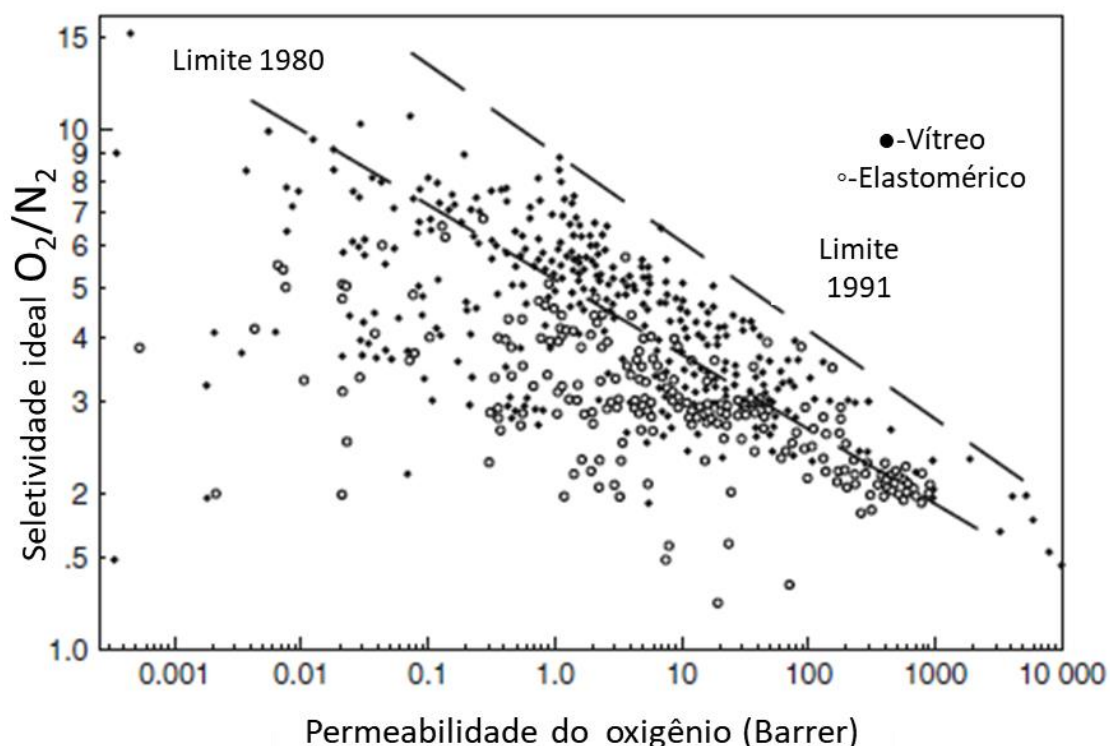
Para entender o mecanismo de sorção-difusão deve-se considerar as diferenças de grandeza quanto à variação do coeficiente de sorção e do coeficiente de difusão. O primeiro pode variar de duas a quatro vezes, mesmo com grandes diferenças químicas entre dois polímeros, enquanto a variação do coeficiente de difusão pode chegar a cem vezes. Assim,

pode-se inferir que a maior influência na separação de gases em polímeros advém da diferença do coeficiente de difusão (BAKER, 2012).

Ademais, uma membrana fabricada a partir de um polímero com elevado coeficiente de difusão para o gás metano também terá um elevado coeficiente de difusão para outros gases, como CO₂, N₂, H₂. Esse comportamento ocorre também para os coeficientes de sorção. Portanto, alterações na estrutura molecular ou de fabricação de polímeros podem causar grandes impactos em permeabilidade, mas impactos em seletividade não são encontrados, onde diversos estudos demonstram que uma variação de seletividade elevada (diferenças de 10x entre membranas) não foi possível até o momento. (MATTEUCCI, 2006, PETROPOULOS, 1994, AROON et al., 2010)

Isso foi aprofundado por Robeson (1980-2008) onde dados de permeabilidade e seletividade de diversos estudos foram compilados e graficados (Figura 6) abrangendo diferentes materiais de membranas para diversos pares de gases. Estes gráficos são conhecidos como limites de Robeson e foram atualizados pela última vez em 2008, (ROBESON, 2008), para os pares: O₂/N₂, CO₂/CH₄, H₂/N₂, He/N₂, H₂/CH₄, He/CH₄, He/H₂, H₂/CO₂ e He/CO₂. As retas traçadas no gráfico representam os limites máximos para a separação de O₂/N₂ para as membranas nos anos de 1980 e 1991. Também pode ser visualizado neste gráfico a relação inversa entre a permeabilidade e a seletividade, mencionado anteriormente. Por fim, é possível concluir que, para esta separação as membranas mais adequadas são as fabricadas a partir de polímeros vítreos.

Figura 6. Gráfico apresentando o limite de Robeson em relação a permeabilidade e seletividade estabelecido em 1980, 1991 para o par O_2/N_2 .



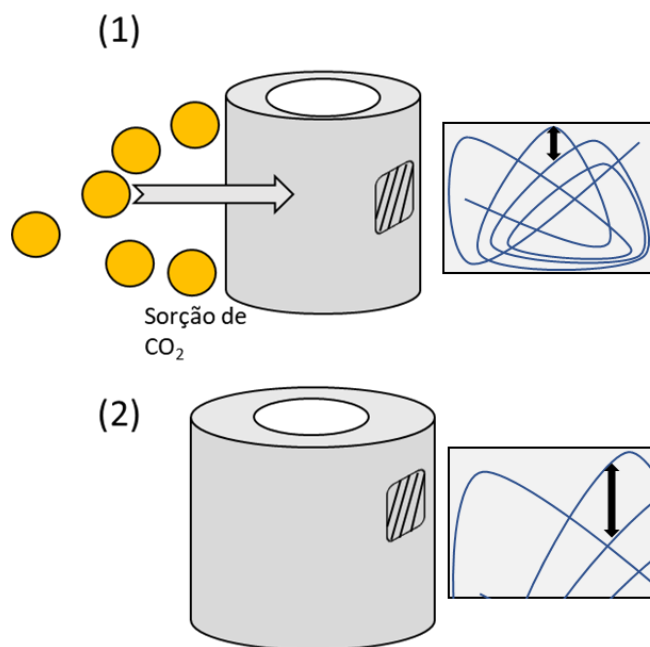
Fonte: adaptado de Robeson 1980, 1991.

Membranas poliméricas são suscetíveis ao efeito de plastificação, que ocorre quando permeado gases mais solúveis em altas pressões (CO_2 e hidrocarbonetos de cadeias longas). Devido às pressões elevadas, há um aumento da solubilização das moléculas gasosas solúveis que causam o inchamento das cadeias poliméricas (Figura 7-(1)), aumentando o espaço entre elas. Isto gera um aumento da permeabilidade para todos gases, reduzindo a seletividade para separação operada (Figura 7-(2)) (BOS et al., 1998). Foi observado que a plastificação se agrava com o aumento de pressão, onde a permeabilidade aumenta constantemente com o aumento da pressão de alimentação da membrana, quando permeados estes gases.

Este efeito é reportado principalmente em membranas na separação de CO_2/CH_4 quando operadas em altas pressões, separação essencial na purificação de gás natural. Foram publicados diversos estudos buscando minimizar este efeito, lançando mão da modificação das cadeias poliméricas que compõem as membranas. Até o presente momento é relatado que a plastificação ocorre com maior intensidade em membranas com

maior espaçamento entre suas cadeias poliméricas (*d-spacing*) e menores temperaturas de transição vítrea T_g (HOUBEN et al., 2022).

Figura 7. Esquema ilustrativo do efeito de plastificação em uma membrana polimérica.



2.4 MEMBRANAS INORGÂNICAS

As membranas para separação de gases disponíveis comercialmente são uma extensão das membranas que são utilizadas em outras áreas, como ultrafiltração e osmose inversa, que utilizam materiais poliméricos. Eles apresentam vantagens como facilidade de processamento, baixo custo e flexibilidade modular, podendo ser fabricados em diferentes configurações, sendo a mais atrativa as fibras ocas devido à alta densidade de empacotamento e resistência a elevadas pressões de alimentação. Contudo, as membranas poliméricas na separação de gases apresentam diversas limitações, entre elas o envelhecimento físico, baixa resistência a ambientes corrosivos e processamentos a elevadas temperaturas, plastificação quando gases condensáveis estão presentes na mistura, além de não apresentarem altas seletividades devido à relação inversa entre permeabilidade e seletividade demonstrada pelo limite de Robeson (BAKER, 2012; ROBESON, 2008).

As membranas inorgânicas se apresentam como alternativa para contornar algumas destas limitações, pois apresentam maior resistência térmica, seletividades

elevadas e não são afetados pelo fenômeno de plastificação. Estas membranas podem ser densas ou porosas. As membranas inorgânicas densas são constituídas de metais nobres puros, principalmente paládio ou ligas de paládio com cobre ou prata, as quais são utilizadas principalmente na separação de H_2 .

Outro material utilizado são as perovskitas, constituídas de óxidos de cálcio e titânio, materiais altamente cristalinos, utilizados na separação de oxigênio a altas temperaturas (800-900 °C). O transporte dos gases através destes materiais consiste na dissociação das moléculas na superfície da membrana, transporte dos átomos através da membrana e recombinação das espécies no lado do permeado. Atualmente, para separação de gases, esta classe de membranas ainda não está disponível no mercado, pois apresentam limitações como baixas permeabilidades e custos elevados das matérias primas (HAMM, 2018).

As membranas inorgânicas porosas são as mais pesquisadas atualmente e incluem, as membranas cerâmicas, zeólitas, de carbono e metal-organic frameworks (MOFs), e seus mecanismos de separação são principalmente o peneiramento molecular e a adsorção seletiva, que permitem seletividades elevadas comparando-se com membranas poliméricas, além da possibilidade de serem produzidas de forma assimétrica, permitindo maior flexibilidade industrial e altas taxas de produtividade (GHOSH, 2017, TOPUZ, 2021).

2.4.1 Mecanismo de transporte em membranas inorgânicas porosas

Em membranas poliméricas, a interação da molécula de gás com as cadeias poliméricas que se movem, permitindo a difusão pelo material, define a velocidade de permeação do gás, promovendo a separação pelas diferenças de permeabilidade que são definidas pelo mecanismo de sorção-difusão, discutido anteriormente.

Em membranas inorgânicas porosas, os poros das membranas são rígidos com tamanhos definidos e promovem a separação de gases a partir da diferença entre a interação das moléculas com a parede dos poros da membrana, estas interações são definidas por dois mecanismos de transporte, a difusão de Knudsen e a difusão superficial.

Para o entendimento destes mecanismos, algumas propriedades moleculares devem ser definidas, sendo elas o diâmetro cinético (D_k), o caminho livre da molécula (λ) e a temperatura crítica (T_c).

O diâmetro cinético de uma molécula define suas dimensões a partir da probabilidade desta se chocar com outra molécula, os diâmetros cinéticos dos gases estudados neste trabalho são: He = 2.60 Å, CO₂ = 3.30 Å, N₂ = 3.64 Å, CH₄ = 3.80 Å. Eles foram calculados a partir do segundo termo de Virial na equação de energia potencial de Leonard Jones (MEHIO; DAI; JIANG, 2014).

O caminho livre de uma molécula é a medida do espaço onde uma molécula transita livremente e seu coeficiente de difusão é determinado apenas pela interação da molécula de gás com moléculas de gás semelhantes. A temperatura crítica é a medida do valor de temperatura onde um gás atinge seu estado crítico, este valor está diretamente relacionado com sua solubilidade.

Quando as moléculas de gás difundem em um eixo, elas apresentam um caminho livre no eixo “r” (considerando coordenadas cilíndricas), o valor de caminho livre para maioria das moléculas gasosas é próximo a 50 nm. Quando o diâmetro de poro de um material apresenta valor menor que este, a molécula apresentará uma intensidade maior de choques com parede que outras moléculas semelhantes, restringindo sua difusão.

Os poros desses materiais são definidos pelo seu tamanho, chamados de mesoporos caso ($50 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$), microporos caso ($0,7 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$) ou ultramicroporos quando ($d_{\text{poro}} < 0,7 \text{ nm}$) (RUNGTA et al., 2017).

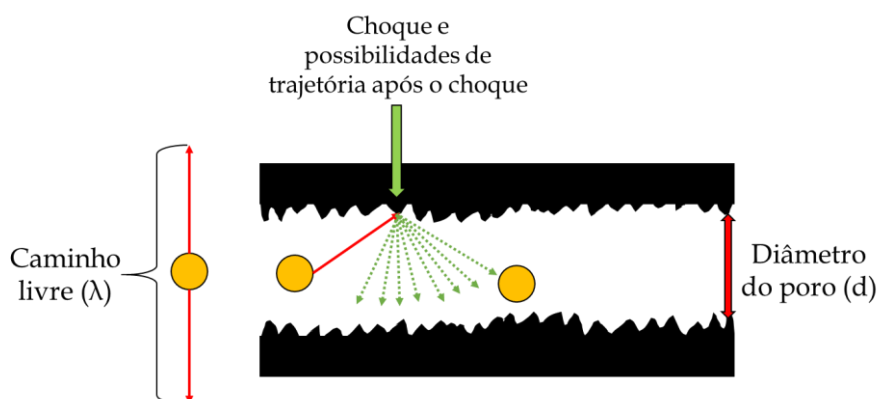
Na difusão de Knudsen, o choque das moléculas com a parede projeta a molécula para uma direção aleatória (Figura 8), isso gera uma redução de velocidade que esta difunde no eixo. Neste caso a velocidade de difusão do gás vira uma função de seu caminho livre e é matematicamente representado pela relação entre o caminho livre da molécula (λ) e a distância do centro do poro até sua parede, denominado de raio do poro (r). Quando a razão entre estes valores (r/λ) é menor que 1, significa que o número de colisões entre molécula-parede será significativo e sua difusão será reduzida em função do seu caminho livre, sendo sua permeabilidade, calculada pela equação 4A, em função da sua massa molar, isso permite o cálculo da seletividade teórica por difusão de Knudsen a partir das massas molares (equação 4B) (BAKER, 2012; ISMAIL, 2012).

$$P_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (4A)$$

$$(4B)$$

$$\alpha_{i/j} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}}$$

Figura 8. Ilustração de um esquema do funcionamento da difusão de Knudsen em membranas inorgânicas.



Membranas que apresentam mecanismo de separação por difusão de Knudsen não apresentam seletividades comercialmente atrativas atualmente (BAKER, 2012; DAI et al., 2021b; SCHOLES; GHOSH, 2017). O valor teórico da seletividade por difusão de Knudsen atualmente é um dado importante na avaliação do desempenho de membranas inorgânicas. Quando o valor de seletividade experimental for próximo a seletividade de Knudsen, a membrana provavelmente apresenta defeitos em sua camada, pois pequenas imperfeições podem aparecer na ordem da dimensão de mesoporos, sendo o valor das dimensões de poro atrativo atualmente em separações de gases são da ordem de microporos e ultramicroporos. Na Tabela 1 são apresentados valores teóricos de seletividade de Knudsen para os pares de gases estudados neste trabalho.

Tabela 1. Valores teóricos de seletividade de Knudsen

Par de gases	Seletividade teórica
He/N ₂	2,6
He/CO ₂	3,3
He/CH ₄	2,0
N ₂ /CO ₂	1,2
CH ₄ /N ₂	1,3

CH ₄ /CO ₂	1,6
----------------------------------	-----

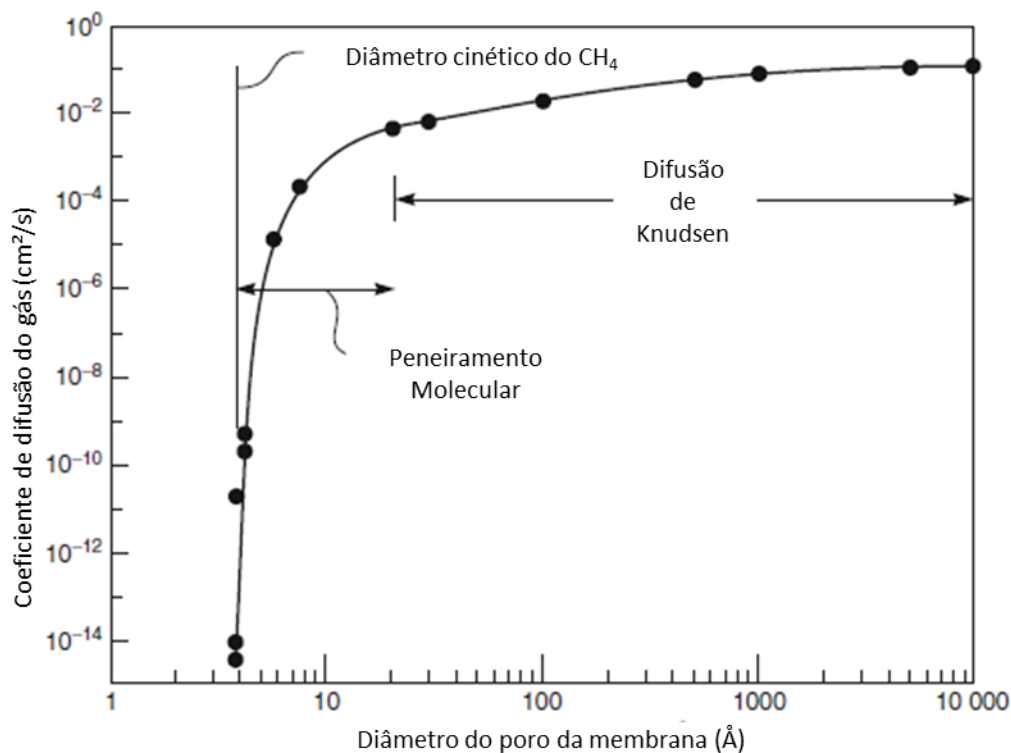
Fonte: adaptado de Baker, 2012.

Quanto mais próximo do diâmetro cinético for a distância entre as paredes de um poro, maior será a restrição de movimento da molécula, esta relação é linear e gradual, até o limiar, normalmente no valor de cinco vezes o diâmetro cinético da molécula (Figura 9), nesta região a redução da velocidade de difusão em função da redução de diâmetro de poro é exponencial, esta região é chamada de peneiramento molecular.

Nesta região, a velocidade de difusão da molécula de metano sofre uma redução de até 100 vezes em sua difusão para uma variação de 0.2 Å no diâmetro do poro da membrana na região de peneiramento molecular, este mecanismo reduz a sorção de moléculas no interior da membrana, se assemelhando a uma peneira convencional (Figura 10).

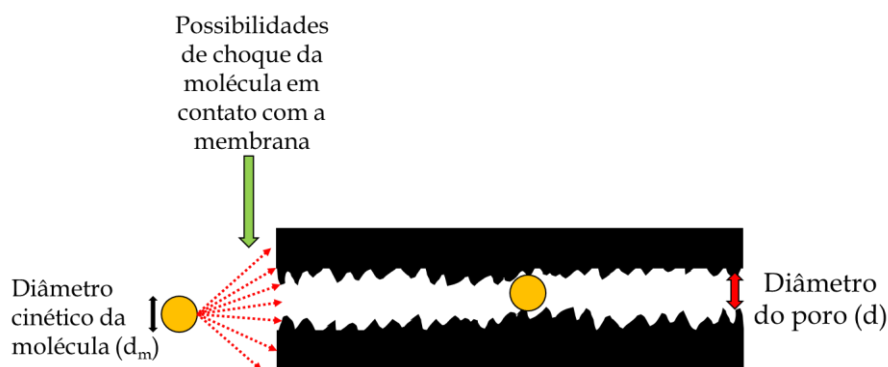
Quando o valor do diâmetro do poro chega muito próximo ao diâmetro cinético da molécula, se impossibilita sua permeação. O peneiramento molecular é o mecanismo principal de separação em membranas feitas a partir de zeólitas, cerâmicas, metal-organic frameworks (MOFs) e membranas de carbono, devido a esse mecanismo de separação, elas apresentam elevadas seletividades para moléculas com diâmetros cinéticos próximos, como na separação de olefinas e parafinas (ISMAIL, 2012).

Figura 9. Ilustração gráfica do coeficiente de difusão em função do diâmetro de poro de uma membrana.



Fonte: adaptado de Baker, 2012.

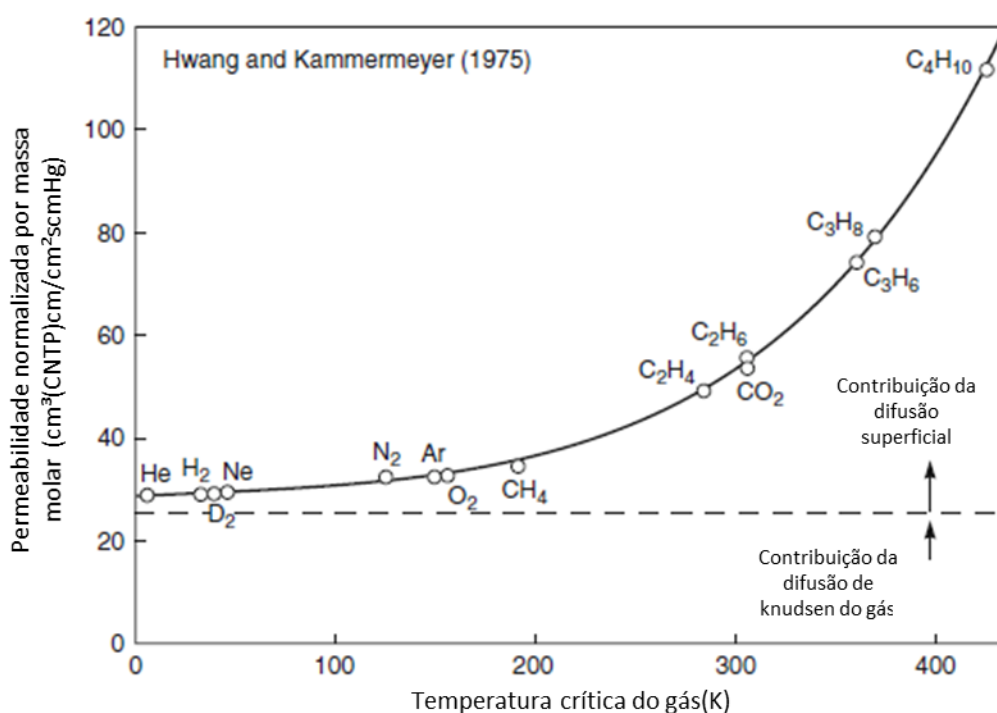
Figura 10. Ilustração do esquema do funcionamento do mecanismo de peneiramento molecular em um poro de membrana.



O segundo mecanismo que ocorre em membranas inorgânicas porosas é a difusão superficial que devido às elevadas áreas superficiais (quando os poros apresentam valores de 5-10 nm, os valores de área superficial chegam a 100 m²/cm³) geram uma elevada solubilização de moléculas na superfície da membrana (Figura 10). A influência da difusão superficial no transporte das moléculas gasosas é diretamente proporcional à solubilidade das mesmas, característica relacionada com sua temperatura crítica.

Pela Figura 11, verifica-se que para a faixa de diâmetro de poro comentada, gases menos solúveis, como hélio, nitrogênio e metano difundem principalmente por difusão de Knudsen em membranas inorgânicas, enquanto gases mais solúveis como gás carbônico, propano e butano contém contribuições significativas de difusão superficial, que podem contribuir em até 80% de seu transporte (BAKER, 2012).

Figura 11. Gráfico apresentando a contribuição da difusão superficial e difusão de Knudsen para cada gás, utilizando como parâmetros a permeabilidade normalizada e a temperatura crítica do gás.



Fonte: adaptado de Baker, 2012.

Vaezi et al., 2019 utilizaram o calor de adsorção ($\Delta H_{\text{Adsorção}}$) para estimar a velocidade que moléculas de gás difundem pela membrana no mecanismo de difusão superficial, uma variável que depende da interação do gás com a superfície que este se adsorve, que pode ser estimada por testes de sorção em função da temperatura.

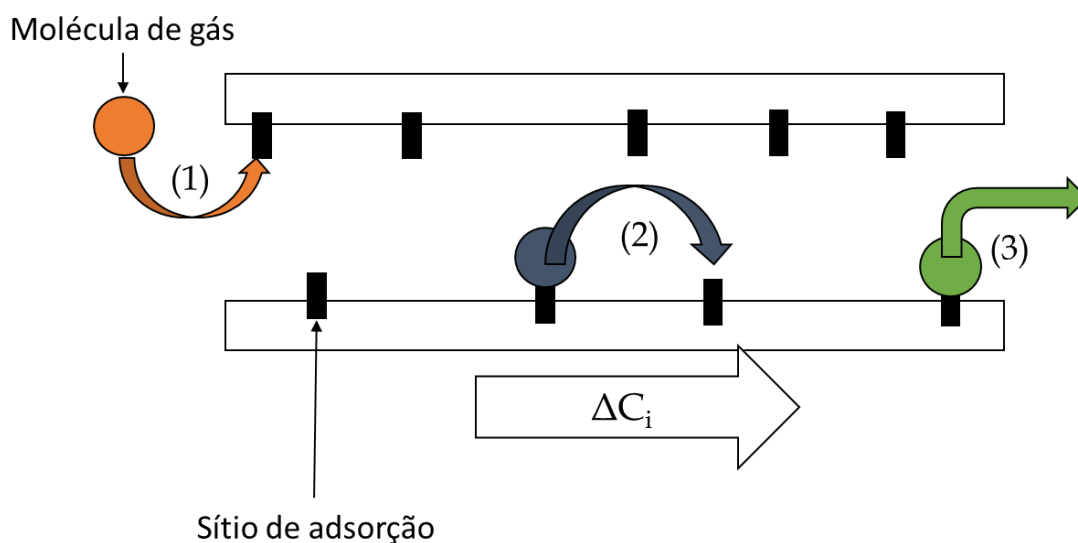
Com base nesta variável, se formulou o modelo de difusão considerando que as moléculas difundem pela membrana “saltando” por sítios de adsorção (Figura 11). A difusão ocorre devido ao gradiente de concentração em x (da esquerda para direita no esquema). Em (Figura 11 - (1)) é representada a adsorção da molécula de gás no sítio, em (Figura 11 - (2)) a molécula se desorve deste sítio e adsorve no sítio posterior devido ao gradiente de concentração e em (Figura 11 - (3)) a molécula desorve do último sítio para

a região de permeado. Este sistema apresenta três etapas, sendo a etapa limitante a mais lenta, que rege a velocidade de difusão pela membrana, determinada por $\Delta H_{\text{Adsorção}}$.

Para casos onde $\Delta H_{\text{Adsorção}}$ é baixo, a interação da molécula com o sítio é fraca, portanto, sua velocidade de adsorção no sítio é menor que sua velocidade de dessorção do sítio. Neste caso a primeira etapa limita a velocidade de difusão do gás pela membrana, caso que ocorre para gases que apresentam baixa temperatura crítica e baixa interação com superfícies de membranas inorgânicas (N_2 , CH_4 , He).

Para os casos onde $\Delta H_{\text{Adsorção}}$ é alto, há uma forte interação entre a molécula com o sítio, portanto, sua velocidade de adsorção no sítio é maior que sua velocidade de dessorção no mesmo. Em função disto, as moléculas se adsorvem rápido na primeira etapa, porém requerem uma energia elevada para dessorver na segunda e terceira etapa, sendo estas etapas que limitam a velocidade de difusão do gás na membrana. Situação que ocorre para moléculas mais solúveis e com maior polaridade como CO_2 e H_2O e com alta interação com a superfície de membranas inorgânicas.

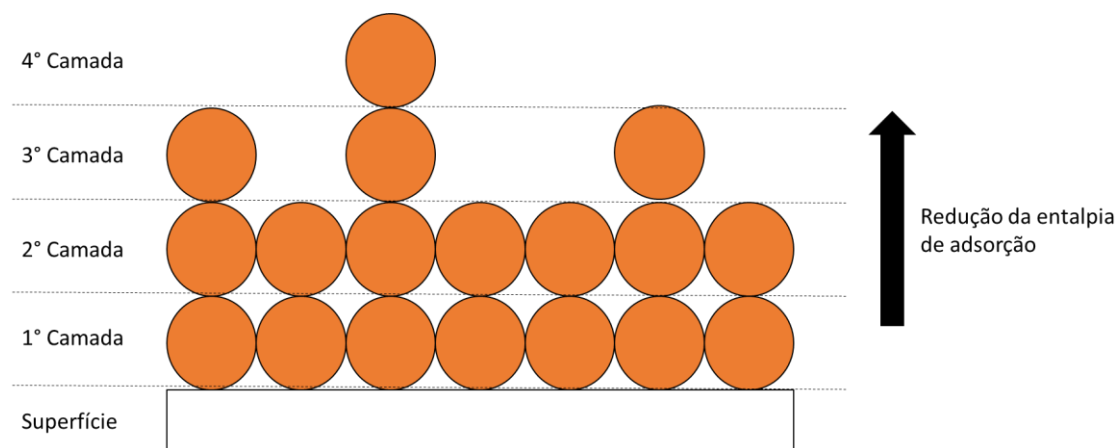
Figura 12. Representação ilustrativa de como é dada a difusão seletiva em função de sítios de adsorção.



A entalpia de adsorção de uma molécula é função do grau de cobertura da superfície. A cobertura da superfície ocorre quando uma molécula adsorve em outra molécula que já está adsorvida na superfície, formando uma segunda camada. A segunda camada apresenta uma interação mais fraca com a superfície que a primeira camada, onde é observada uma redução na entalpia de adsorção, o que aumenta a velocidade da dessorção

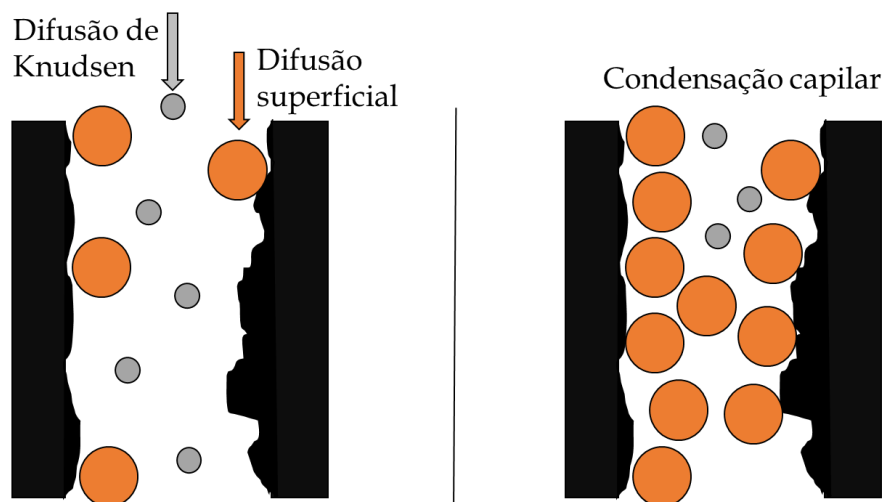
destas moléculas na segunda camada. O valor de calor de adsorção das moléculas de camadas superiores continua a reduzir com o aumento do número da camada que esta estiver adsorvida (Figura 13).

Figura 13. Representação ilustrativa da entalpia de sorção em função da camada de cobertura adsorvida.



Em separações de gases onde no par há uma diferença significativa de solubilidade, representada pela temperatura crítica. Um exemplo é a separação de propano ($T_c^{\text{C}_3\text{H}_8} = 96,8 \text{ }^\circ\text{C}$) e hidrogênio ($T_c^{\text{H}_2} = -240 \text{ }^\circ\text{C}$), há ocorrência de condensação capilar. Este efeito ocorre quando existe um excesso de moléculas de propano adsorvidas na superfície da membrana, gerando uma barreira extra para as moléculas de H_2 , reduzindo sua velocidade de difusão pela membrana (Figura 14). A consequência deste efeito é o aumento da seletividade do propano em relação ao H_2 .

Figura 14. Ilustração do mecanismo de adsorção seletiva e condensação capilar em membranas inorgânicas.



Um dos modelos atuais para o transporte de gases em membranas inorgânicas representam o cálculo da permeabilidade de um gás através da equação de Arrhenius (Equação 5), unindo os dois mecanismos de transporte citados, difusão superficial e difusão de Knudsen.

Este modelo foi criado para membranas a partir de materiais zeolíticos e calcula a permeabilidade de um gás na membrana em função da energia de ativação de difusão do gás e da entalpia de sorção do gás permeante em relação ao material da membrana (VAEZI et al., 2019).

$$N = \frac{D_0 \cdot \rho \cdot K_0}{\delta} \exp\left(\frac{\Delta H_a + E_{diff}}{RT}\right) \quad (5)$$

Sendo N a taxa mássica (kg s^{-1}), D_0 e K_0 as constantes de difusão e sorção ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), ρ a densidade do gás (kg m^{-3}), δ a espessura ativa da membrana (m), R a constante dos gases ideais ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) T a temperatura do sistema (K), ΔH_a (J mol^{-1}) a entalpia ou calor de adsorção e E_{diff} (J mol^{-1}) a entalpia ou calor de difusão, ambas apresentam valores negativos.

A entalpia de sorção depende, principalmente, da interação química molécula/superfície, valores elevados podem indicar uma boa capacidade da molécula se adsorver, porém, apresentando dificuldades de dessorver, reduzindo o fluxo mássico, como explicado anteriormente. Enquanto, a energia de ativação da difusão depende, principalmente, da diferença do diâmetro cinético da molécula com o espaço entre as

paredes da membrana, onde quando reduzida essa diferença, se aumenta a energia de ativação requerida pela molécula para se difundir pela membrana.

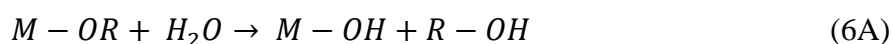
2.4.2 Membranas cerâmicas

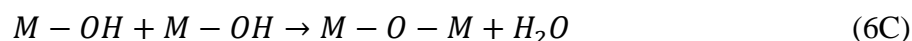
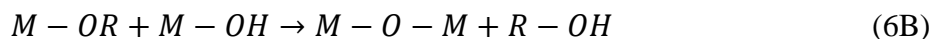
Atualmente, as membranas inorgânicas comercialmente mais atrativas são as de estrutura porosa anisotrópica, pois apresentam elevadas permeabilidades. Materiais cerâmicos, como a alumina, já são utilizados industrialmente como suportes para outras membranas, por apresentarem elevada resistência mecânica, química e térmica (ISMAIL, 2011).

No entanto, as membranas cerâmicas ainda não apresentam aplicações industriais na separação de gases, mas são utilizadas em larga escala em processos que envolvem a microfiltração e ultrafiltração. Membranas à base de sílica se apresentam como substitutas às membranas de paládio, devido à elevada seletividade ao hidrogênio, porém sua estrutura apresenta uma grande fragilidade hidrotérmica, restringindo seu uso industrial (KURT; TOPUZ, 2021)

Na separação de gases, a técnica sol-gel é amplamente pesquisada, sendo uma alternativa para desenvolver membranas porosas de diâmetros adequados. Esta técnica compreende um método de baixo custo onde um composto na fase sol se transforma em gel, que quando conduzida pela rota coloidal, resulta na formação de membranas com poros com dimensões na faixa de 10 µm a 5 nm, que podem ser usadas em processos como ultrafiltração e microfiltração. Para separação de gases, a rota polimérica é a mais comum, onde as membranas resultantes apresentam poros menores que 1 nm (KANEZASHI et al., 2017)

O sistema reacional ocorre com uma alteração do pH na solução, provocando a desestabilização da solução coloidal (6A) pela substituição do grupo orgânico por um centro reativo. O carbono desestabilizado reage de duas formas, desestabilizando outro centro (6B) ou reagindo com outro carbono desestabilizado (6C). Ambos produtos levam a uma rede óxido-metálica, que origina a fase gel. Após completa reação, a fase gel é levada à sinterização, onde a eliminação do líquido interconecta as redes formando uma estrutura cerâmica contínua com pequenas constrições (BAKER, 2012; KURT; TOPUZ, 2021)



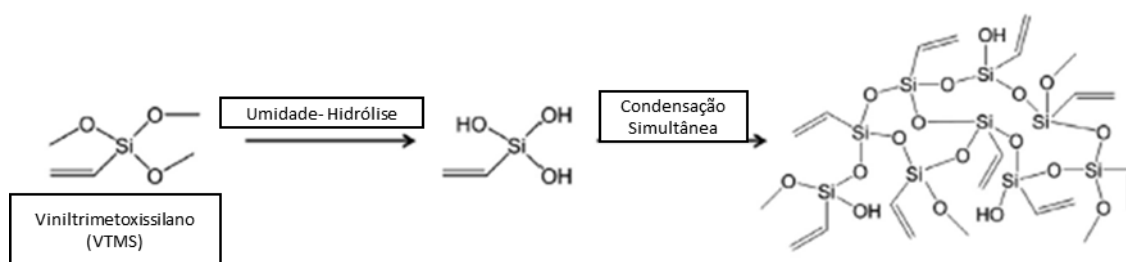


Sendo M um metal que forma rede cerâmica estável, como silício ou alumínio, e R uma rede orgânica com elevada reatividade, como vinila ou propila.

Alguns reagentes organossilicatos apresentam capacidade de reação sol-gel à temperatura ambiente e com controle da umidade, sendo utilizados na metalurgia, como aplicação de camadas protetivas para corrosão. Um reagente conhecido é o viniltrimetoxissilano (VTMS), líquido em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) com baixo ponto de ebulição ($\sim 125^\circ\text{C}$, 1 atm). A reação sol-gel, descrita na Figura 15, é conduzida à temperatura ambiente e com elevada umidade (Hr = 100 %), sendo o produto da reação uma rede de vinil silicatos com alta resistência mecânica e térmica.

O VTMS é utilizado em algumas pesquisas para a modificação de estruturas de membranas de carbono, deixando-as mais rígidas no processo de pirólise. Na literatura esta técnica de modificação é denominada de método VTMS. Nesta técnica as redes de sílica são formadas no interior da membrana, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas, devido à sua resistência mecânica e térmica, mantendo a morfologia da membrana polimérica quando a alteração da estrutura química ocorre, durante o processo de pirólise (BHUWANIA et al., 2014a).

Figura 15. Ilustração da reação sol gel a partir do reagente viniltrimetoxissilano, evidenciando as etapas de hidrólise e condensação.



Fonte: adaptado de BHUWANIA et al., 2014.

2.4.3 Membranas de zeólitas

Uma classe de materiais para membranas em separação de gases que vem apresentando grande importância na última década são as zeólitas, aluminossilicatos formados por redes tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 . Estas apresentam boa capacidade adsortiva

e de peneiramento molecular. As membranas constituídas deste material são fabricadas principalmente por duas técnicas, uma chamada de *in situ*, mais antiga e limitada, devido ao grande número de defeitos e camada seletiva espessa, o que gera baixa permeabilidade, na membrana final. O outro método, chamado de crescimento secundário, onde grãos de zeólitas semeados em um suporte orientam o crescimento das zeólitas, formando uma membrana com menos defeitos (ALGIERI; DRIOLI, 2022)

As zeólitas podem ser caracterizadas pelo seu número de anéis, Kosinov et al separou três destes grupos utilizados para produção de membranas para separação de gases, estas de acordo com o diâmetro das aberturas entre suas redes tetraédricas: 12MR (anéis de 12 membros) e 10MR (anéis de 10 membros) formam um grupo; 8MR (anéis de 8 membros), formando o segundo grupo e 6MR (anéis de 6 membros) compreende o terceiro, em ordem decrescente de diâmetro de poro. As zeólitas 6MR apresentam poros de 2,8 Å, menor que o diâmetro cinético da maioria dos gases e não apresentam interesse comercial (KOSINOV et al., 2016)

As membranas preparadas a partir de zeólitas do primeiro grupo (12MR e 10MR) são as mais estudadas, pois apresentam capacidade de separar moléculas por difusão superficial. A zeólita ZSM-5 é a principal representante desse grupo, com diversas pesquisas, devido à adsorção ter um papel importante na separação, principalmente para o par de gases CO₂/CH₄ (JI et al., 2014; SJÖBERG et al., 2015)

As membranas preparadas a partir de zeólitas do grupo 8MR apresentam poros com diâmetro médio de 4 Å, sendo um diâmetro de poro que exerce a separação de gases pelo mecanismo de peneiramento molecular. No entanto as membranas do grupo exibem um pequeno número de publicações, pois apresentam defeitos intermoleculares e bloqueio dos poros por adsorção de moléculas, principalmente de água, fazendo com que as seletividades não sejam elevadas.

As membranas zeolíticas apresentam vantagens como resistência térmica, podendo serem operados em ambientes rigorosos (>500 °C) e secos, além de apresentarem elevadas seletividades para separações de gases que interessam a indústria de gás e petróleo, como a separação de olefinas e parafinas (HUANG et al., 2010; KOSINOV et al., 2016)

As membranas à base de zeólitas ainda não são utilizadas industrialmente em aplicações para a separação de gases, devido principalmente a problemas de repetibilidade e baixas permeabilidades. No entanto, a expectativa é que entrem no mercado nos próximos anos, como membranas de pervaporação para desidratação de álcoois, membranas

poliméricas de matriz mista (MMMs) e como aditivo em membranas de carbono (LI et al., 2020)

2.4.4 Membranas organometálicas (metal-organic frameworks “MOFs”)

Outra classe emergente de materiais para membranas em separação de gases são os MOFs (*metal-organic frameworks*). Esses materiais consistem em estruturas porosas ordenadas constituídas de *clusters* metálicos, conectados por ligantes orgânicos, que podem se entender em uma, duas ou três dimensões, sendo responsáveis pela formação de porosidades elevadas (ADATOZ; AVCI; KESKIN, 2015)

Estas estruturas, por serem compostas por moléculas orgânicas e inorgânicas, apresentam propriedades únicas de flexibilidade e capacidade de ajuste e modificação dos ligantes. Essas vantagens permitem a formação de membranas com características adequadas para a separação de misturas de gases específicas (CARO, 2011)

Além dos ajustes moleculares, os MOFs apresentam vantagens tais como, grande área superficial, elevada porosidade, alterando a afinidade e, desta forma, a difusividade de um determinado componente através da membrana, alta estabilidade química e térmica. Assim como as zeólitas, os MOFs permitem operações em ambientes onde os polímeros não são aplicáveis (SAHOO; DAS, 2021).

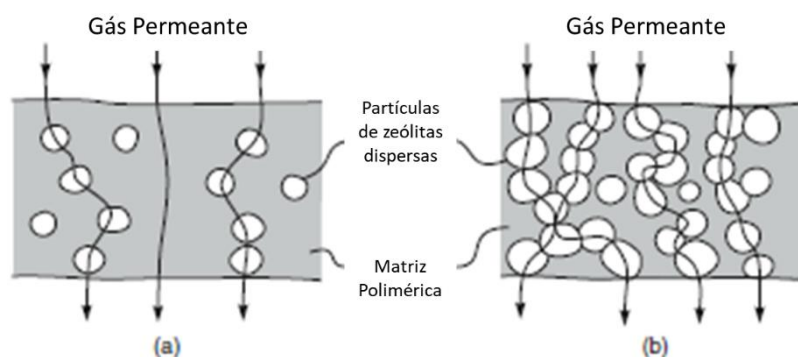
A preparação de membranas a partir de MOFs é um desafio para os pesquisadores, pois, em certos aspectos, se assemelha às membranas zeolíticas, apresentando dificuldades como falta de uniformidade, difícil reprodutibilidade, ordenação dos cristais, entre outras (ADATOZ; AVCI; KESKIN, 2015; SAHOO; DAS, 2021)

2.4.5 Membranas de matriz mista

As membranas de zeólitas e cerâmicas apresentam vantagens para a separação de gases, principalmente devido as suas altas seletividades, contudo, são de difícil preparação e apresentam permeabilidades reduzidas. As membranas de matriz mista (MMMs) unem a facilidade de preparação, as elevadas permeabilidades das membranas poliméricas e a seletividade das membranas inorgânicas (AROON et al., 2010; KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021). As MMMs são uma classe de membranas preparadas a partir da adição de material inorgânico à matriz polimérica, tais como, zeólitas, sílica, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, entre outros.

A difusão através das MMM's ocorre de duas formas distintas, através do polímero e/ou através do aditivo, resultando em uma seletividade elevada. A permeabilidade dessas membranas é definida pelo teor de aditivo, em baixas concentrações, ele pode ser encapsulado pelo polímero e ficar bem distribuído na matriz polimérica (Figura 16 (a)). Quando a concentração das partículas aumenta, estas se aglomeram, formando ilhas, gerando caminhos preferencias através da membrana (Figura 16 (b)) (BAKER, 2012)

Figura 16. Representação esquemática do transporte de gases através de membranas de matriz mista: (a) membrana densa com baixa concentração de aditivo, (b) membrana densa com alta concentração de aditivo.

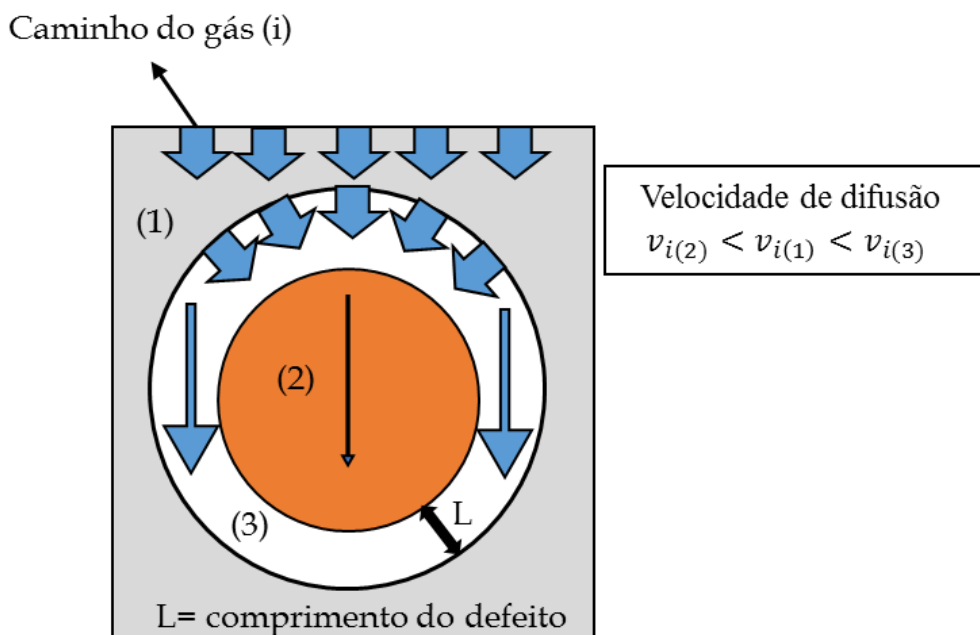


Fonte: adaptado de Baker, 2012.

No entanto, são reportados nessas membranas problemas de encapsulamento (Figura 17), nesse caso, falhas são formadas nas junções polímero-aditivo e dois fatores geram este efeito. O primeiro seria uma incompatibilidade entre o aditivo com as cadeias poliméricas, e o segundo a concentrações mais elevadas de aditivo. As falhas geradas são chamadas de zonas vazias, espaços onde o gás difunde sem resistência, gerando uma redução na capacidade destas membranas de separar pares de gases.

Uma alternativa para minimizar ou eliminar estas falhas é a pirólise (aquecimento à atmosfera inerte ou vácuo) destas membranas, isto irá formar uma membrana de carbono de matriz mista. Devido à movimentação das cadeias durante o processo de aquecimento da pirólise ocorre a redução destas falhas, encapsulando com eficiência os aditivos (AROON et al., 2010; BAKER, 2012).

Figura 17. Esquema ilustrativo representando o defeito de encapsulamento em membranas de matriz polimérica mista.



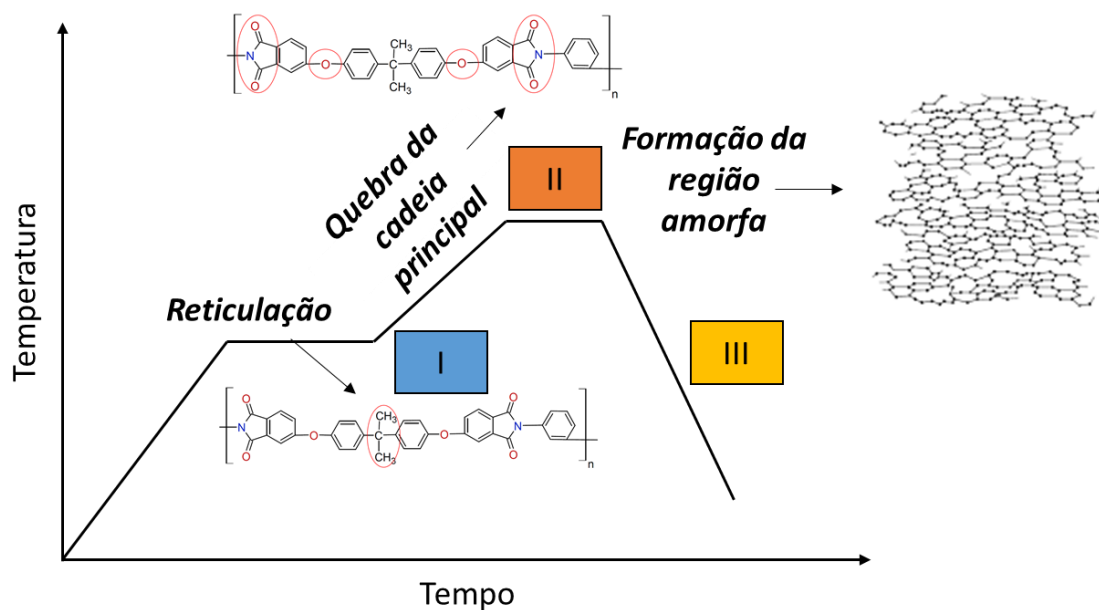
2.4.6 Membranas de carbono

As membranas de carbono, em inglês CMSM (*carbon molecular sieves membranes*), apresentam vantagens de membranas inorgânicas como resistência térmica, química, mecânica e elevadas seletividades para pares de gases com diâmetros cinéticos próximos. Além disso, apresentam vantagens únicas como serem produzidas na conformação de fibra oca, que, como discutido na Seção 2.2, os módulos de fibras ocas apresentam elevadas densidades de empacotamento e maiores produtividades por volume de módulo, vantagens com maior aplicação industrial na separação de gases.

As CMSM são produzidas a partir da pirólise (aquecimento controlado em atmosfera inerte, ou vácuo) de materiais poliméricos termo resistentes. A pirólise ocorre em três etapas (Figura 18), sendo elas o aquecimento a taxa constante, com possibilidade de estabilização em uma temperatura intermediária, patamar na temperatura máxima e resfriamento. Na primeira etapa, ocorre a interconexão das cadeias poliméricas por reticulação, estes impedem a formação de grandes estruturas gráficas. Com o aumento da temperatura, ocorre a quebra da cadeia principal do polímero, esta reação libera diversos voláteis, principalmente NH_3 , HCN , CH_4 , CO e N_2 , que dependem dos grupamentos do polímero, gerando uma elevada perda de massa, verificável em análises termogravimétricas. O produto dessa reação são pequenas zonas aromáticas, chamadas por

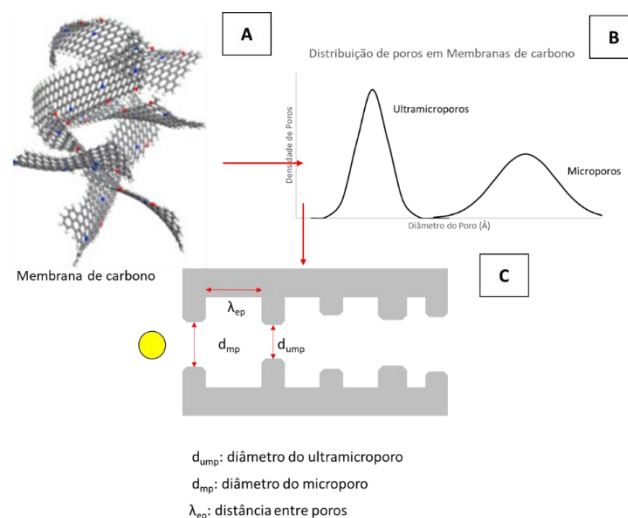
pesquisadores de “fios” de carbono, estas zonas se empacotam com imperfeições devido ao formato inicial do polímero e formam a porosidade da membrana, com valores de ($d < 2\text{nm}$), chamados de microporos, com distribuição bimodal entre ($0,7 < d < 2\text{nm}$). (BHUWANIA et al., 2014a)

Figura 18. Ilustração das etapas da pirólise, considerando a temperatura uma função do tempo decorrido. (I) Aquecimento (II) Estabilização na temperatura máxima (III) Resfriamento.



As últimas duas etapas da pirólise, onde a temperatura é mantida no maior patamar e em sequência o resfriamento, são responsáveis pela formação da estrutura amorfa da membrana de carbono, também chamada de turbostrática (Figura 19-A). Esta estrutura apresenta uma distribuição bimodal (Figura 19-B) de poros interconectados (Figura 19-C), permitindo que as moléculas difundam com mais facilidade pela região dos microporos da membrana, aumentando a permeabilidade, e o transporte é restringido na região dos ultramicroporos, elevando a seletividade, devido ao peneiramento molecular (NING; KOROS, 2014; SAUFI; ISMAIL, 2004)

Figura 19. Representação de aspectos relacionados à estrutura das membranas de carbono: (A) conformação turbostrática; (B) distribuição de poros bimodal; e (C) interconexão entre microporos e ultramicroporos.



Fonte: adaptado de Bhuwania, 2014.

2.5 PREPARO DE MEMBRANAS DE CARBONO

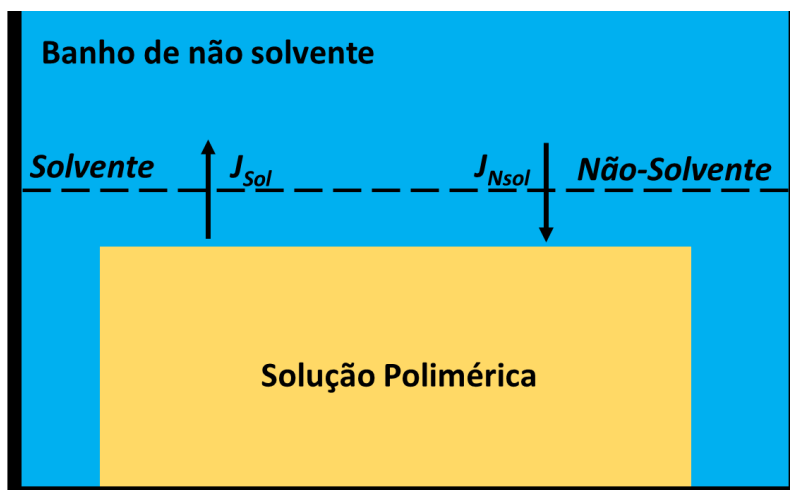
As CMSM apresentam diferentes configurações baseadas nos módulos que serão utilizadas, atualmente elas já foram construídas de forma plana, tubular suportada e fibra oca (ISMAIL, 2012).

O processo de preparação de membranas de carbono planas é simples e as membranas nessa configuração são utilizadas principalmente em estudos em escala de bancada; não apresentam aplicação industrial e podem ser produzidas com ou sem suporte.

Para a preparação de membranas de carbono tubulares suportadas, normalmente, são utilizados suportes cerâmicos de alumina. A técnica mais usual é a de revestimento (*dip coating*), de tubos cerâmicos (usualmente tubos comerciais, como a alumina) com a solução polimérica, a membrana composta é submetida ao processo de pirólise. Contudo, a obtenção de um revestimento homogêneo e sem defeitos depende de diversos fatores, como viscosidade da solução, método de revestimento, temperatura e umidade relativa do ambiente, tempo de evaporação do solvente entre outros (Monteiro, 2008; HAMM, 2018). Com o intuito de melhorar a homogeneidade do revestimento todos esses fatores devem ser controlados e, muitas vezes, são realizados dois ou três revestimentos consecutivos.

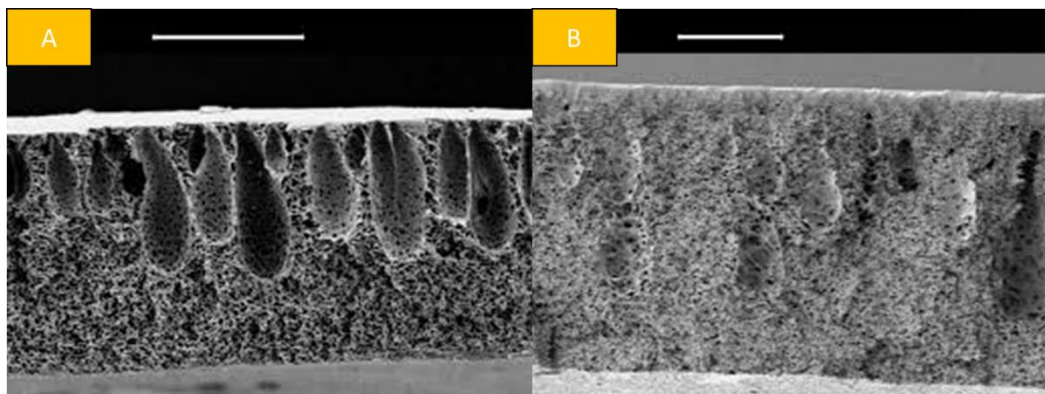
As CMSM têm a vantagem de poderem ser construídas na forma autossuportada, na configuração capilar ou fibra oca. As fibras ocas são produzidas a partir de soluções poliméricas pela técnica de inversão de fases, onde a solução polimérica (solvente e polímero) entra em contato com um líquido não solvente para o polímero (usualmente água). A afinidade entre o solvente e o não solvente resulta na saída do solvente da solução polimérica para o banho de não solvente e a entrada do não solvente na solução polimérica. O processo é difusivo, para uma mesma concentração de polímero, o tempo para a formação da membrana é menor quanto maior a afinidade entre solvente e não-solvente. Na Figura 20 está representada a direção dos fluxos de solvente e não solvente no processo de inversão de fases, quando a membrana é imersa em um banho de precipitação contendo o não-solvente. A formação da fibra oca depende dos fluxos de entrada e saída dos solventes na solução polimérica, quanto maior esse fluxo, os poros tendem a uma estrutura de macrovazios (Figura 21-A), que são poros espaçados e grandes e quanto menor o fluxo, poros pequenos com estrutura tipo esponja e pouco espaçados são formados (Figura 21-B) (AHMAD; OTITOJU; OOI, 2019). O detalhamento do processo de fabricação de fibras ocas está disposto no Seção 2.5.2.

Figura 20. Desenho esquemático da direção dos fluxos de solvente e não solvente em um processo de inversão de fases.



Fonte: adaptado de Ismail, 2003.

Figura 21. Imagens de MEV das estruturas da seção transversal de membranas formadas no processo de inversão de fases, (A) *finger like*, (B) esponja.



Fonte: Ying and Yang, 2002.

2.5.1 Escolha do precursor

No processo de formação da membrana de carbono um dos fatores mais importantes para a obtenção das propriedades desejadas é a escolha do polímero precursor, sua estrutura química na questão de grupos funcionais, geometria da molécula e o teor de carbono. A escolha de um polímero de baixo custo, com disponibilidade no mercado, que apresente elevada resistência térmica, não liquefaz ou amolece durante a etapa de pirólise é de essencial importância no para o bom desempenho da membrana, visto que na pirólise estes formarão a estrutura porosa da membrana.

Atualmente, os principais polímeros utilizados como precursores para produção de CMS são poliacrilonitrilas, poliimidaz, resinas fenólicas e polímeros de elevado desempenho como os de microporosidade intrínseca e *4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride/ 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride* 6FDA: BPDA (BHUWANIA et al., 2014a; PINNAU; TOY, 1996; SAUFI; ISMAIL, 2004).

As poliimidaz são o grupo de polímeros mais empregado nas pesquisas de membranas de carbono, devido a suas propriedades, rigidez, elevado ponto fusão e elevada temperatura de transição vítrea, as mesmas se decompõe antes do ponto de fusão. Estas propriedades contribuem para formação de membranas de carbono com alta permeabilidade, seletividade e boas propriedades mecânicas, alguns dos resultados obtidos para separação CO_2/CH_4 utilizando poliimidaz como precursores estão apresentados na Tabela 2, onde a Matrimid, 6FDA: DABA e PEI se destacam com os melhores resultados para separações envolvendo CO_2/CH_4 . (CENTENO; FUERTES INSTITUTO, 2000).

Tabela 2. Precursores poliméricos utilizados no desenvolvimento de diferentes membranas de carbono.

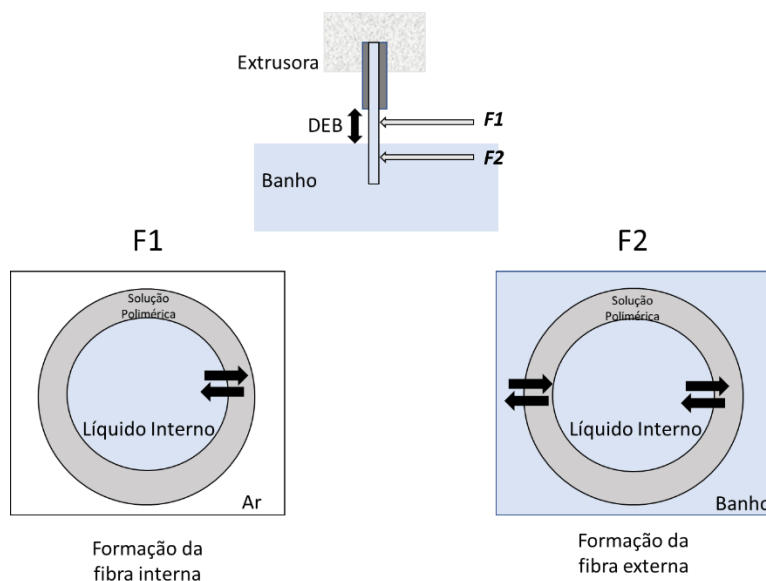
Precursor polimérico	Seletividade (CO ₂ /CH ₄)	Referência
Matrimid	38,5	(RUNGTA et al., 2017)
6FDA: DABA	71,5	(FU et al., 2016)
PEI	56,4	(MA et al., 2013)
PEI/PVP	69	(SALLEH; ISMAIL, 2011)

A poliéterimida (PEI) é um precursor largamente utilizado por sua resistência química e térmica, além de ser um polímero comercial (Ultem® 1000). São polímeros que apresentam elevadas seletividades e permeabilidades e a fabricação de membranas na forma de blendas com polímeros como a polivinilpirrolidona (PVP) facilitando a extrusão das fibras ocas, pelo aumento da viscosidade da solução, além disso permite a formação de fibras de carbono mais porosas devido a sua característica termolábil, isso significa que na pirólise ocorre a total decomposição do PVP, aumentando a maior formação de microporos na estrutura. Em estudos realizados por Salleh e Ismail (2011), fabricou membranas de carbono em conformação de fibra oca com proporções de 17 % PEI e 6 % PVP em massa, apresentando seletividades ideais para os pares de gases CO₂/CH₄ de 69 e CO₂/N₂ de 34,5 utilizando-se uma pressão de 15 bar.

2.5.2 Preparo de fibras ocas poliméricas

Na produção de fibras ocas poliméricas a inversão de fases ocorre por imersão-precipitação, em duas frentes de precipitação, na parte interna e externa da interface solução polimérica/banho de não solvente, como mostrado na Figura 22. A solução polimérica flui através de uma extrusora concêntrica por onde escoam um líquido interno (não solvente) na parte central, formando a parte interna da fibra pelo contato com o não solvente. Após percorrer a distância entre a saída da extrusora e a entrada no banho de precipitação, chamada de distância extrusora banho (DEB). Quando a fibra oca, ainda não totalmente formada, entra em contato com o banho externo de precipitação, forma-se a parte externa. As fibras ocas formadas permanecem em um pós-banho de não solvente por dois dias para finalizar a inversão de fases (AHMAD; OTITOJU; OOI, 2019; CUNHA; DE; KRONEMBERGER, 2008; ROGER; MERMIER, 2007).

Figura 22. Representação esquemática da formação de fibras ocas. (F1) formação da superfície interna da fibra antes da imersão, e (F2) formação da fibra (superfícies interna e externa) após imersão no banho de precipitação.



Existem diversas variáveis importantes na fabricação de fibras ocas poliméricas, que altera suas dimensões, morfologia e desempenho na separação de gases. Para fabricação de membranas de carbono, essas variáveis exercem influência na morfologia final e desempenho para separação de gases.

Ahmad et al. (2019), revisaram as condições de preparo de fibras ocas e elencaram as principais variáveis que influenciam neste processo, além de investigarem a influência de cada uma dessas variáveis. Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros importantes para a preparação de membranas de fibras ocas evidenciando o seu efeito.

Tabela 3. Parâmetros importantes para a preparação de fibras ocas indicando o seu efeito.

Parâmetro	Efeito do parâmetro
Natureza do Líquido Interno (LI)	Impede o colapso pré-formação da fibra
Temperatura LI	Maiores temperaturas aumentam a velocidade de remoção de solvente
Taxa de escoamento do LI	Controla a morfologia interna da fibra oca
DEB	Papel importante na transferência de massa (relaxamento das cadeias poliméricas)

	<p>Maiores DEB's formam membranas com diâmetros reduzidos e maior espessura</p> <p>Pode gerar defeitos pela tensão gerada pela gravidade</p>
Taxa de escoamento da solução polimérica	<p>Determina a espessura da fibra oca</p> <p>Maiores taxas geram camadas seletivas espessas que podem ser defeituosas</p> <p>Maiores taxas geram diâmetros externos elevados nas fibras ocas</p>
Pressão de alimentação da solução polimérica	<p>Depende das propriedades da solução polimérica, da taxa e da geometria do sistema de extrusão</p> <p>Maiores pressões reduzem o tempo de contato solvente/não solvente</p> <p>Pode gerar o colapso da fibra se muito elevada</p>
Viscosidade da solução polimérica	<p>Afeta a cinética de coagulação</p> <p>Altas viscosidade emaranham as cadeias antes da formação da fibra</p>
Velocidade de remoção	Afeta a formação das fibras de dupla camada
Tipo de extrusora	<p>A concentricidade é um fator determinante</p> <p>Suas dimensões regem o diâmetro da fibra oca</p>
Banho de precipitação	Determina o sucesso da inversão de fases
Temperatura do banho de precipitação	<p>Afeta a transferência de massa, quanto maior, mais rápida será a difusão solvente/não solvente</p> <p>Determina a cristalinidade da fibra ao entrar no banho</p>
Tempo de residência	Determinado pela soma de todo o caminho percorrido pela fibra enquanto está ocorrendo inversão de fases

Fonte: adaptado de Ahmad, 2019.

A distância extrusora banho (DEB) influencia no relaxamento das cadeias poliméricas, reduzindo e eliminando defeitos que seriam gerados na precipitação direta na transferência de massa com o não solvente. Maiores distâncias aumentam o tempo de residência em contato com o ar, gerando camadas seletivas com maior espessura e orientação molecular reduzindo a permeância geral e prevenindo a formação de macrovazios (MONTEIRO, 2008).

A taxa de escoamento da solução polimérica é uma das variáveis críticas, pois determina a espessura da fibra após a precipitação. Se for muito baixa, gera muitos defeitos e uma camada muito densa, se for muito elevada, a fibra pode se romper. Estudos prévios devem ser realizados para determinar a taxa adequada para cada solução utilizada, pois dependem do tipo de polímero e concentração da solução polimérica (CUNHA et al., 2013).

A viscosidade da solução afeta a taxa de difusão não-solvente/solvente. Em maiores viscosidades essa taxa é reduzida, gerando fibras com menor probabilidade de formar macrovazios, com maior diâmetro e maiores espessuras de camada seletiva, conseqüentemente gerando membranas com melhores propriedades morfológicas, porém com menores permeâncias (AHMAD; OTITOJU; OOI, 2019)

A afinidade química do líquido interno e externo (banho) com o solvente da solução polimérica afeta a morfologia da fibra final. Não-solventes fortes (água, principalmente), produzem membranas por precipitação instantânea com tendência à formação de estruturas densas com macrovazios, enquanto que não-solventes com menor força (NMP, DSC, EtOH) reduzem a velocidade de troca, gerando estruturas porosas externamente e com menor número de macrovazios. A temperatura dos líquidos também aumenta a velocidade de difusão e as combinações destes fatores permitem a formação de diversas estruturas com permeâncias e seletividades diferentes (ROGER; MERMIER, 2013).

A taxa de escoamento do líquido interno define a morfologia interna da fibra, valores muito baixos podem formar uma camada com defeitos, enquanto valores mais elevados geram uma camada seletiva mais densa, devido a velocidade rápida de difusão, além disso, ocorre o aumento dos diâmetros internos e externos da camada seletiva da fibra oca. Com o aumento da temperatura do líquido interno os poros da membrana aumentam, aumentando a mobilidade e o rearranjo das cadeias poliméricas. (AHMAD; OTITOJU; OOI, 2019; FENG et al., 2013)

2.5.3 Pirólise das fibras ocas poliméricas

O processo de pirólise promove a formação das membranas de carbono a partir do aquecimento do material precursor polimérico em atmosfera inerte (N₂, Ar ou CO₂). Os poros que são formados na fibra oca polimérica precursora, discutida no Seção 2.5.2 se mantêm no processo de pirólise, formando os poros da membrana de carbono, que são

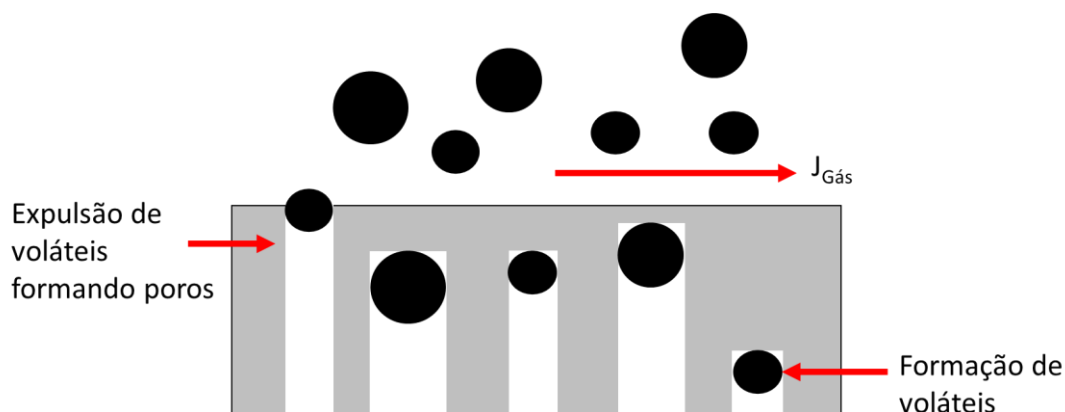
enrijecidos no aquecimento. As dimensões destes podem ser ajustadas pelos parâmetros da pirólise, onde variações na temperatura final, rampa de aquecimento ou atmosfera podem ser utilizados para “moldar” os poros da membrana para diversas separações de gases. (ISMAIL, 2012)

Os parâmetros relevantes no processo de pirólise do polímero precursor são as taxas de aquecimento, tempos de residência nos patamares, temperatura máxima, a atmosfera utilizada, pressão e fluxo de gás e as condições de pré e pós-tratamento.

A pirólise, em teoria, pode ser conduzida até a temperatura de grafitação do carbono (aproximadamente 3000 °C), mas devido à perda de massa, elas são conduzidas entre 500 e 1000 °C, condições adequadas para a formação de membranas rígidas com cadeias interligadas. Temperaturas muito elevadas aumentam a cristalinidade do material deixando a estrutura mais compacta e com menor espaçamento interplanar, conduzindo à formação de membranas menos permeáveis, porém mais seletivas, devido ao mecanismo de peneiramento molecular ((MONTEIRO, 2008; SAZALI et al., 2020).

A taxa de aquecimento interfere na velocidade de formação de voláteis durante a pirólise, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a velocidade de saída dos voláteis, que ao se desprenderem do material podem romper a estrutura, levando a defeitos (Figura 23). Portanto, menores taxas de aquecimentos (<2°C/min) são mais adequadas para a formação de membranas mais seletivas. O tempo de residência na temperatura final de pirólise afeta diretamente a distribuição média das dimensões dos poros, onde maiores tempos levam a um melhor rearranjo da estrutura, levando a membranas mais seletivas (GEISZLER; KOROS, 1996)

Figura 23. Esquema da formação de poros durante o processo de pirólise pela expulsão dos voláteis.



A atmosfera utilizada durante o processo de pirólise deve ser controlada para evitar danos químicos à membrana. Normalmente o processo é conduzido em vácuo ou atmosfera inerte (N_2 , CO_2 , Ar). Geiszler e Koros (1996) verificaram que membranas menos permeáveis e mais seletivas são formadas quando vácuo é utilizado durante a pirólise, enquanto atmosferas inertes de Ar e N_2 conduzem à formação de membranas mais permeáveis e menos seletivas, sendo essa relação ainda mais acentuada para atmosfera de CO_2 . Os autores também observaram que a vazão de gás utilizado é uma variável importante, e altas vazões do gás na pirólise elevam a permeabilidade das membranas sem interferência significativa na seletividade.

Outros métodos para “moldar” a estrutura de uma membrana de carbono são os pré e pós tratamentos, condições em que a membrana de carbono é submetida antes ou após o processo de pirólise com o objetivo de modificar sua estrutura, alterando as propriedades mecânicas, morfológicas e de desempenho da membrana de carbono. Alguns dos pré-tratamentos são a oxidação, estiramento da fibra oca e tratamentos químicos, sendo o tratamento com viniltrimetoxissilano (VTMS) um tratamento químico, que foi utilizado no presente trabalho.

A pré-oxidação é o método mais utilizados, auxiliando na estabilização da estrutura, reduzindo a produção de voláteis contendo carbono e, por consequência, mantendo uma maior quantidade de carbono na estrutura da membrana final. Este tratamento controla a liberação de voláteis durante a pirólise, minimizando ou eliminando a formação de trincas.

Também foi reportado que fibras ocas sem o tratamento de pré oxidação acabam por amolecerem e fundirem, resultando em membranas de carbono com performances reduzidas. A pré-oxidação impede estes efeitos, além de estabilizarem a estrutura da fibra oca, permitindo uma estabilidade dimensional para suportar as altas temperaturas da pirólise. (Ismail, 2011)

Protocolos de pré oxidação longos (Tabela 4) tendem a gerar membranas mais permeáveis, porém menos seletivas. Assim, tais protocolos devem ser estudados e adequados para se obter a estrutura desejada para cada tipo de precursor polimérico (CENTENO; FUERTES INSTITUTO, 2000).

Tabela 4. Protocolos de pré-oxidação em membranas de fibra oca utilizados em trabalhos da literatura.

Autor	Polímero precursor	Agente oxidante	Temperatura/Tempo de tratamento
(YONEYAMA et al., 1992)	Acrilonitrila	Ar	200-300; 3 horas
(SCHINDLER et al., 1990)	Acrilonitrila	Ar	180-350; 20 min
(LINKOV et al, 1994)	PAN	Ar	250; 30 min
(DAVID et al., 2003)	PAN	Ar	270; 30 min
(OKAMOTO et al., 1999)	Poliimida	Ar	400; 30 min
(ITOH, 2000)	Poliimida	Atmosfera com 50% de O ₂	300; 1 hora
(SALLEH; ISMAIL, 2011)	PEI/PVP	Ar	300; 30 min

Fonte: adaptado de Ismail, 2012.

Um pré-tratamento especial para fibras ocas é o estiramento delas após a extrusão, isso promove a remoção de defeitos superficiais, atenua as variações de diâmetro e obtém-se uma orientação molecular que permite uma maior resistência mecânica e rigidez para a pirólise.

Nos tratamentos químicos são utilizados principalmente soluções contendo hidrazina, dimetil formaldeído, ácido clorídrico e cloreto de amônio. As membranas são imersas por determinado tempo na solução aquosa contendo o reagente e depois de secas são submetidas à pirólise. Tais pré-tratamentos permitem uniformidade do tamanho dos poros da membrana e também reduzem a condensação de moléculas solubilizáveis nos poros, que reduzem a permeabilidade da membrana.

Como pós-tratamentos pode-se citar a oxidação, a pós pirólise, estes dois com intenção de modelar os poros da membrana e revitalizá-los após certo tempo de uso. Também se tem a redução por gases orgânicos, onde a membrana de carbono é exposta a

vapores de propileno, reduzindo a carga não-polar da superfície da CMSM, reduzindo a adsorção de impurezas na superfície que dificultam a separação. Também pode ser feito o revestimento da membrana por PDMS, para impermeabilizar a membrana para elementos como a água (ISMAIL, 2012).

2.6 TRATAMENTO VTMS

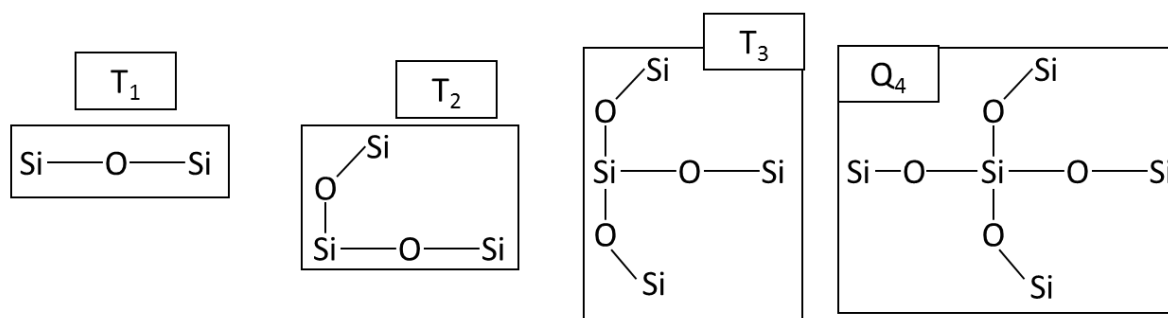
Dentre os pré-tratamentos químicos reportados na literatura, o tratamento utilizando o reagente viniltrimetoxissilano é um tratamento exclusivo para fibras ocas, e este apresenta a propriedade de manter a estrutura assimétrica da membrana polimérica em conformação de fibra oca após a pirólise.

Bhuwania et al. (2014) utilizaram VTMS, um reagente organossilicato conhecido na aplicação de revestimentos metalúrgicos. Ele teve a finalidade de fazer a manutenção da estrutura assimétrica da fibra oca polimérica na pirólise, gerando conseqüentemente um aumento de permeabilidade na membrana de carbono. O processo de tratamento consiste na imersão das fibras ocas poliméricas em um banho contendo o reagente e posterior exposição à umidade relativa de 100%, para promover a reação de acordo com o mecanismo sol-gel, formando pontes de vinil-silanos, que envolvem o polímero (Figura 15), discutida no Seção 2.4.2.

Os produtos dessa reação são divididos em quatro arranjos estruturais, que foram verificados em análises de ressonância nuclear magnética (RNM) de silício (^{29}Si) (BHUWANIA et al., 2014). Se observou a formação de arranjos de silício representados na Figura 24. Devido à estrutura do VTMS (organossilicato com cadeias vinílicas), os arranjos formados na segunda etapa da reação da Figura 15 contém majoritariamente ligações (Figura 24 - T2), e concentrações menores de (Figura 24 - T1 e T3).

Após o tratamento, a membrana é encaminhada para pirólise e quando submetida ao tratamento térmico, ocorre a decomposição das cadeias vinílicas do VTMS reagido, acarretando em um rearranjo das cadeias anteriormente observadas, levando a uma conformação que contém majoritariamente ligações (Figura 24 - Q4) e uma mistura de ligações (Figura 24 - T1 e T2).

Figura 24. Ilustração das possíveis estruturas das cadeias de silício no VTMS pós sol-gel.



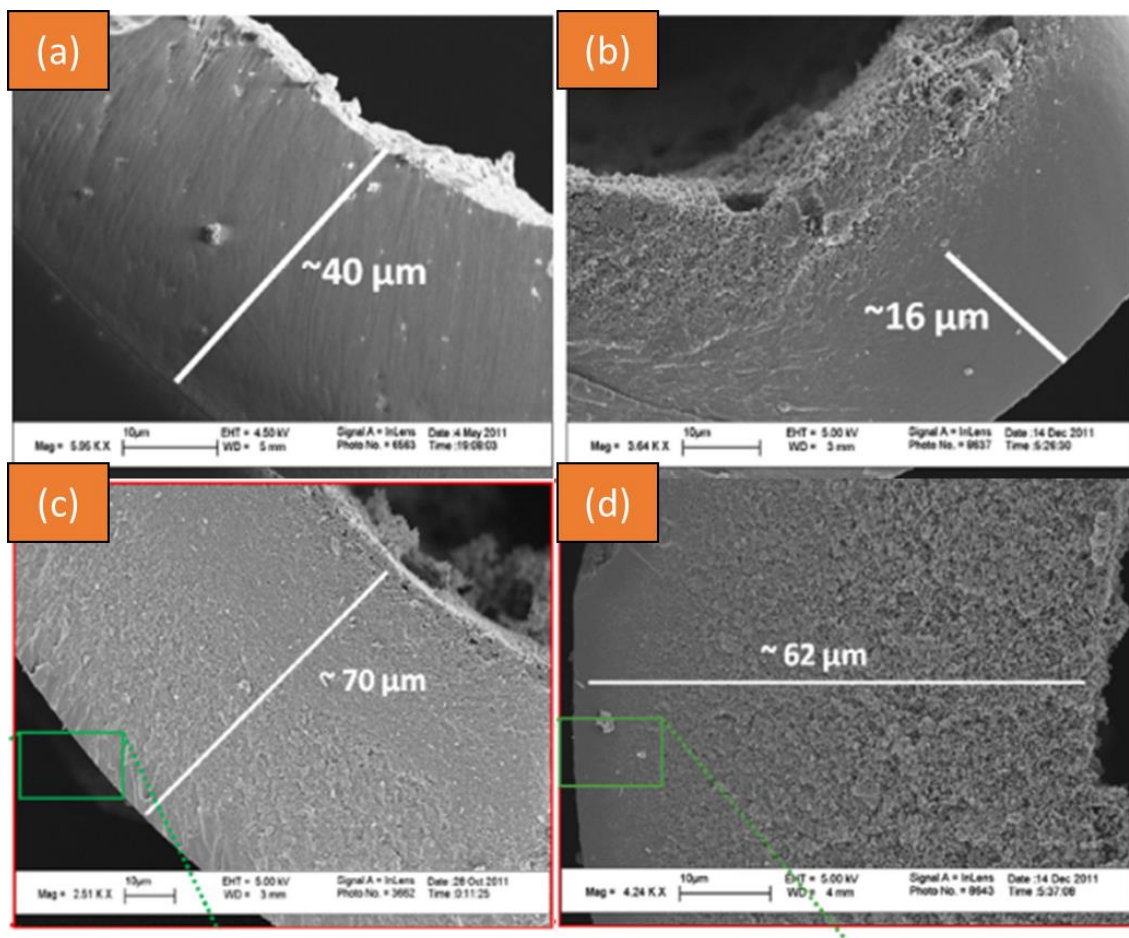
Fonte: Adaptado de Bhuwania, 2014.

Comparando-se a morfologia das membranas de carbono, produzidas com e sem o tratamento VTMS, em análises da seção transversal por MEV, (Figura 25) os autores observaram a manutenção da estrutura assimétrica da membrana polimérica nas fibras ocas tratadas, verificando-se que o tratamento VTMS acarretou em uma redução de até dez vezes na espessura camada seletiva da membrana de carbono.

As demais caracterizações (FTIR, NMR, TGA) das membranas demonstraram que a estrutura química das fibras de carbono com e sem VTMS são semelhantes, os efeitos observados advém de impedimento estérico das pontes de silano que restringem a aproximação das cadeias na pirólise.

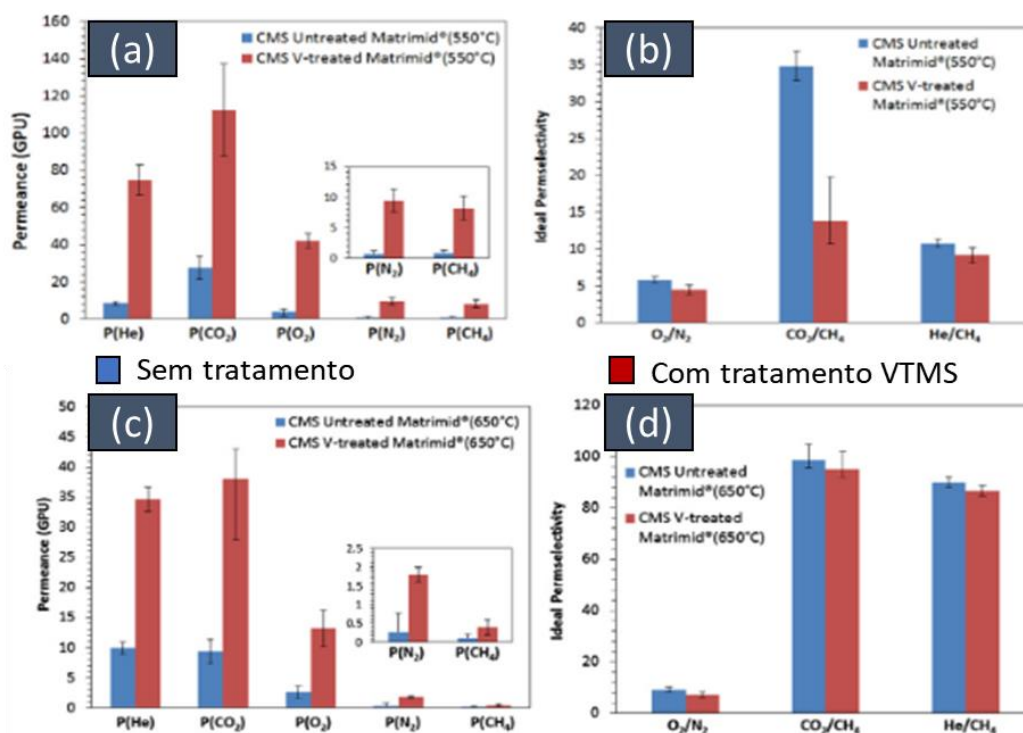
Na Figura 25 estão apresentados resultados de permeabilidade e seletividade para membranas de carbono sem e com tratamento VTMS observadas pelos autores, pirolisadas em diferentes temperaturas (550 e 650 °C). Os autores observaram um aumento de permeabilidade das fibras tratadas de até dez vezes. Além disso, na temperatura de 550 °C ocorreu perda de seletividade, esta variação de seletividade foi reduzida quando comparada as variações de seletividade das fibras com e sem tratamento VTMS à 650°C (BHUWANIA et al., 2014a).

Figura 25. Imagens de MEV de fibras ocas sem tratamento com VTMS (Matrimid (a), 6FDA (b)) e com tratamento VTMS (c, d) dos mesmos polímeros, respectivamente.



Fonte: Bhuwania, 2014

Figura 26. Imagens de MEV de fibras ocas sem tratamento, Matrimid (a), 6FDA (b); e com tratamento VTMS, Matrimid (c) e 6FDA (d).



Fonte: Bhuwania, 2014

Após o trabalho de Bhuwania e colaboradores, outras investigações acerca do preparo de membranas de carbono foram realizadas utilizando o reagente VTMS dissolvido em hexano, com o objetivo de reduzir os custos. As condições de tratamento utilizada, com os polímeros precursores e os respectivos resultados de permeância e seletividade para o par de gases CO₂/CH₄ estão apresentados na Tabela 5. Nos trabalhos de Zhang, Kamath e Sanyal, 2018 e 2019, foram verificados que o uso da mistura de VTMS com hexano não afetou a qualidade do tratamento, onde os resultados de aumento de permeabilidade e retenção de estrutura se mantiveram comparados quanto ao tratamento utilizando VTMS puro.

Outro trabalho realizado pelo grupo apresentado por Zhang foi o uso de sílica pura para retenção de estrutura da membrana, imitando o efeito do VTMS, onde a sílica em pó foi adicionada na solução precursora, antes da extrusão da fibra oca. Os resultados obtidos comparados com o tratamento VTMS, em relação ao desempenho de permeabilidade e seletividade foram superiores aos encontrados nos trabalhos de Bhuwania, o que foi atribuído ao fato da sílica não estar presente na camada seletiva da membrana, diferentemente da fibra tratada com VTMS, onde foi notado que se gerava uma barreira

extra à difusão das moléculas de gás. As dificuldades do trabalho foram o custo da sílica em esferas com dimensões de 50 nm, as que apresentaram os resultados promissores, quando comparados ao VTMS possuírem um custo elevado.

Tabela 5. Trabalhos utilizando o reagente VTMS para o preparo de membranas de carbono.

Autor	Condições de preparo	PCO₂ (GPU)	α (CO₂/CH₄)
(BHUWANIA et al., 2014a)	VTMS 100% 650°C, Matrimid	37	95
	VTMS 100%, 550°C, 6FDA:BPDA-DAM	235	50
(ZHANG et al., 2018)	Esferas de Sílica S5505, Matrimid	170	55
(KAMATH et al., 2018)	VTMS 10%, 550°C 6FDA:BPDA- DABA	550	30
	VTMS 10% +Hexano, 550°C, 6FDA:BPDA- DABE	100	29
(SANYAL et al., 2018)	VTMS 10%, 550°C, Matrimid	210	60

2.7 ADITIVOS EM MEMBRANAS DE CARBONO

O uso de aditivos é amplamente estudado na fabricação de membranas de matriz mista polimérica, estes acabam por alterar o desempenho da membrana em geral ou em

relação a um tipo específico de par de gás. No entanto, a interação entre o polímero e o aditivo, geralmente inorgânico, é baixa, promovendo defeitos na interface que acabam diminuindo o desempenho na separação dos gases (BAKER, 2012; LI et al., 2019).

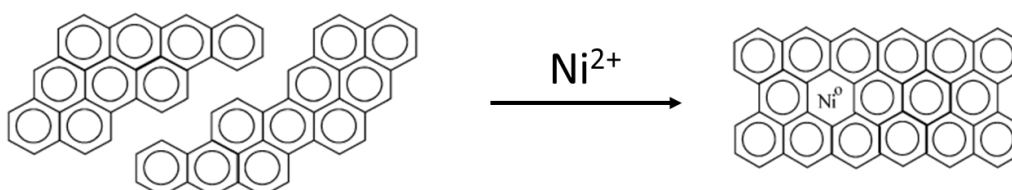
O processo de pirólise leva à aproximação das cadeias carbônicas, reparando os vazios formados, gerando membranas de carbono com aditivos encapsulados. Desta forma, o uso de aditivos para a fabricação de membranas de carbono tem aumentado, sendo mais utilizados os poliméricos, zeólitas, argilas e metais de transição (KUMAKIRI et al., 2018a; YIN et al., 2013; ZHANG et al., 2018)

Os aditivos poliméricos são geralmente polímeros termolábeis, que devido a total decomposição na pirólise, promovem o aumento no número de microporos da CMS, elevando, portanto, a permeabilidade das mesmas. Estudos encontrados na literatura (MOREIRA, 2008; CARDOSO, 2017; SALLEH; ISMAIL, 2011), reportam o uso do polímero poli (vinil pirrolidona) (PVP) como um termolábil para esta finalidade. Sazali et al. (2020), demonstraram que o uso de nano-cristais de celulose (NCC) são mais eficazes que o PVP em membranas de poliimida, aumentando em até 10 % o volume de poros na membrana de carbono. (SAZALI et al., 2020)

Os metais, nobres ou de transição, já foram utilizados em trabalhos com diferentes finalidades. O paládio por ter uma grande afinidade com H_2 , quando fabricada a membrana de carbono com o metal, houve um aumento na seletividade para o par H_2/N_2 , porém, a metodologia empregada para sua inserção na matriz polimérica, uso de CO_2 supercrítico, apresenta alto custo (SUDA et al., 2006)

No trabalho de Liu et al. (2008), foi utilizado níquel no estado de oxidação 2+ do metal como aditivo para a preparação de uma membrana tubular suportada. Após a pirólise, os autores observaram um arranjo molecular com maior continuidade, conforme ilustrado na Figura 27, levando a menos defeitos na membrana de carbono produzida (LIU et al., 2008)

Figura 27. Representação esquemática do arranjo molecular da estrutura da membrana de carbono, após a pirólise, quando Ni^{2+} foi utilizado como aditivo.



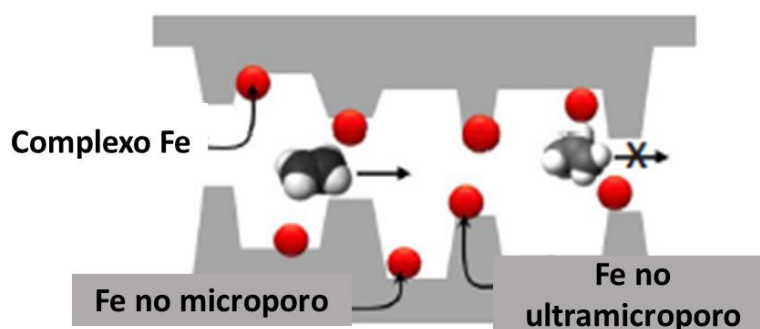
Fonte: adaptado de Liu et al., 2012.

No trabalho de Chu et al. (2018) foi adicionado ferro no estado 2+ de oxidação, na forma de acetilcetonato de ferro, diretamente na solução polimérica de Matrimid, em concentrações de 5 a 15 % m_{ad}/m_{pol} . Duas metodologias diferentes em relação aos protocolos de pirólise foram utilizados, diferenciando as velocidades de aquecimento e resfriamento, onde se comparou os estados de oxidação finais do ferro por espectroscopia de dispersão de Raios X (XPS), que demonstrou a tendência de o ferro manter seu estado de oxidação 2+ no protocolo de maior velocidade, enquanto a pirólise tradicional gerou uma mistura de Fe^0 e Fe^{3+} . Testes de desempenho mostraram que a presença de Fe^{2+} na membrana elevou a sorção de olefina na CMS.

A influência do ferro foi também reportada por Kumakiri e colaboradores (2018) adicionado na forma de acetato de ferro III, um sal de fácil acesso. Foi verificada uma redução no diâmetro de poro, principalmente dos ultramicroporos da membrana final, e que maiores concentrações de metal, aumentam este efeito, elevando desta forma a seletividade para diversos pares de gases e, conseqüentemente, a permeabilidade dos gases é reduzida. O melhor desempenho foi obtido com a CMS de 2.2 % de ferro. Estes autores propuseram um mecanismo de atuação do ferro como poro redutor, esquematizado na Figura 28. (CHU et al., 2018; KUMAKIRI et al., 2018a)

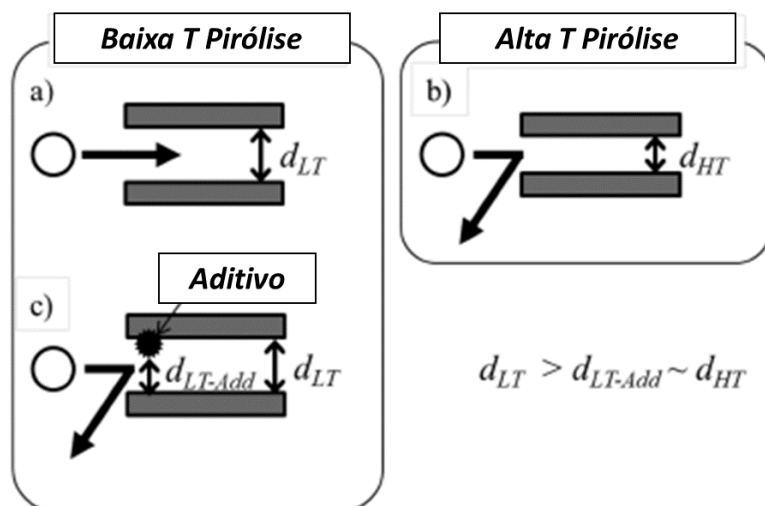
Kumakiri et al. (2018) comparam o efeito do ferro com o efeito da temperatura máxima na pirólise (Figura 29). Membranas de carbono pirolisadas a 550 °C com concentrações de 2% de ferro apresentaram seletividade semelhante a uma membrana de carbono pirolisada a 750 °C. Isso foi comprovado quando calculada a redução o tamanho dos poros em 0,1 nm, comparável com os valores de redução da dimensão do poro que ocorre com a elevação de temperatura de pirólise.

Figura 28. Representação esquemática do efeito do ferro como poro redutor nas membranas de carbono.



Fonte: adaptado de Chu, 2017.

Figura 29. Esquema do efeito do ferro e da temperatura de pirólise como poro redutores nas membranas de carbono.



Fonte: adaptado de Kumakiri, 2018.

Alguns autores observaram que aditivos à base de argilas, compostos silicatos com diâmetros de partícula elevados ($10\mu\text{m}$) apresentam uma tendência de aumento da permeabilidade das membranas de carbono, pois atuam na formação de canais porosos. Como estes canais apresentam diâmetros maiores que a maioria dos gases, ocorre redução de seletividade (LI et al., 2012; LLOSA TANCO; PACHECO TANAKA; MENDES, 2015)

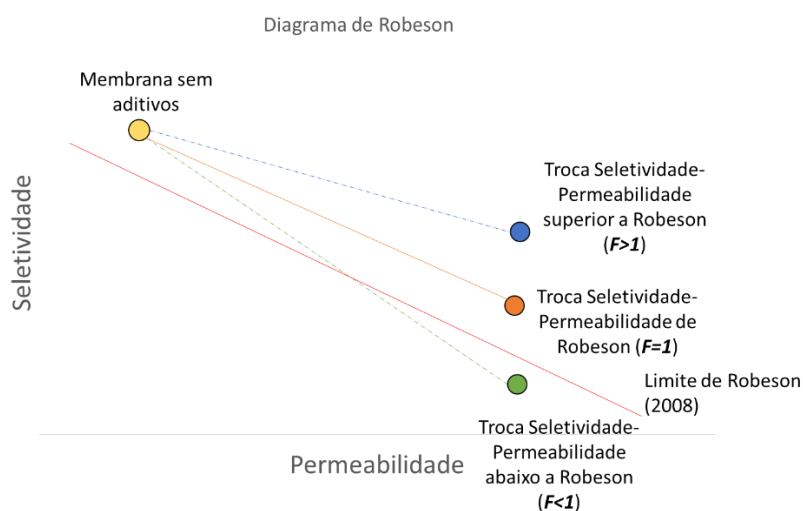
Outros silicatos, as zeólitas são amplamente utilizadas como aditivos em membranas poliméricas de matriz mista e de carbono, pois promovem a formação de canais que elevam a permeabilidade (LI et al., 2019).

Li et al. (2019) fez pesquisas amplas no uso de zeólitas como aditivos para CMS, nestes estudos, foi proposto o cálculo do índice “F” (Equação 7) que compara o desempenho da membrana com o aditivo e sem o aditivo (pura), utilizando o diagrama de Robeson como comparativo.

$$F = \ln\left(\frac{P_{m+ad}}{P_m}\right) + \eta \ln\left(\frac{\alpha_{m+ad}}{\alpha_m}\right) \quad (7)$$

Sendo $\eta=2,636$, retirado da curva do limite de Robeson de 2008, P_m a permeabilidade da membrana pura, P_{m+ad} a permeabilidade da membrana com o aditivo e α as respectivas seletividades. Se $F>1$, isso indica que a relação entre permeabilidade-seletividade supera a relação P - α do limite de Robeson, apresentado pela Figura 30 (LI et al., 2019).

Figura 30. Representação qualitativa do diagrama de Robeson de 2008, indicando a relação entre seletividade e permeabilidade a partir da análise do fator F.



O desempenho das membranas de carbono contendo zeólitas na separação de CO_2/CH_4 desenvolvidas por Li e colaboradores (2012-2020) estão apresentados na Tabela 6. Os melhores valores encontrados foram para aditivos com zeólita ZSM-5 (5A), onde a obtenção deste material com dimensões de 100nm causaram os melhores resultados no índice F, quando comparadas com uma ZSM-5 feita com metodologia tradicional, superando os valores obtidos pela membrana hierárquica ZSM-5 (H-5A).

As pesquisas também observaram que o aumento da concentração de zeólita gerou um aumento na permeabilidade e redução de seletividade, porém não há uma tendência visível de como o aumento de concentração afeta o índice F.

Tabela 6. Desempenho de membranas de carbono contendo diferentes tipos de zeólitas em diferentes concentrações para o par de gases CO_2/CH_4 e os valores de F obtidos por Li e colaboradores, 2012-2020.

Aditivo	P_{CO_2} (Barrer)	Seletividade CO_2/CH_4	F
---------	----------------------------	---	---

Zeólita 5A 30 %	951	23	1,49
Zeólita H-5A 10 %	704	24,9	1,39
Zeólita H-5A 20 %	967	19,7	1,09
Zeólita H-5A 30 %	2450	19,3	1,97
Zeólita 5A-100 nm 10 %	1495	34,4	3,03
Zeólita 5A-100 nm 20 %	1930	29,2	2,86

Um resumo dos trabalhos que utilizaram aditivos em CMS, que foram discutidos acima está apresentado na Tabela 7, que apresenta também a configuração da membrana de carbono produzida no trabalho e as alterações de desempenho e estrutura promovidas pela incorporação do aditivo.

Tabela 7. Aditivos utilizados no desenvolvimento de membranas de carbono, configuração das membranas e efeitos observados.

Autor	Aditivo utilizado	Configuração	Alteração observada
(SUDA et al., 2006)	Paládio	Plana	Aumento de α
(LIU et al., 2008)	Acetato de Níquel (II)	Suportada	Menores defeitos no revestimento
(KAI; KAZAMA; FUJIOKA, 2009)	Carbonato de Césio	Suportada	Redução dos efeitos de umidade
(YIN et al., 2010)	Zeólita L	Suportada	Aumento de P
(LI et al., 2012)	Sílica (MCM-48)	Plana	Aumento de P
(TEIXEIRA et al., 2012)	Nitrato de Prata	Suportada	Aumento de α
(YIN et al., 2013)	Zeólita T	Suportada	Aumento de α
(LLOSA TANCO; PACHECO TANAKA; MENDES, 2015)	Bohemita	Suportada	Aumento de P

(JIAO et al., 2016)	ZIF-108	Plana	Aumento de P e α
(LIAO et al., 2017)	Boro (DHFDA)	Plana	Aumento de P e α
(LIU et al., 2018)	Terra de diatomáceas	Plana	Aumento de P e estabilidade térmica
(ZHANG et al., 2018)	Sílica	Fibra oca	Aumento de P
(CHU et al., 2018)	Acetilcetonato de ferro (II)	Plana	Aumento de α e propriedades de sorção
(KUMAKIRI et al., 2018a)	Acetato de ferro (III)	Suportada	Aumento de α
(LI et al., 2019)	Zeólita H-5A	Plana	Aumento de P
(ZHANG et al., 2019)	Bentonita	Suportada	Aumento de P
(LI et al., 2020)	Zeólita 5A	Plana	Aumento de P e propriedades de sorção
(SAZALI et al., 2020)	Nanocristais de celulose (NCC)	Suportada	Aumento de P e α

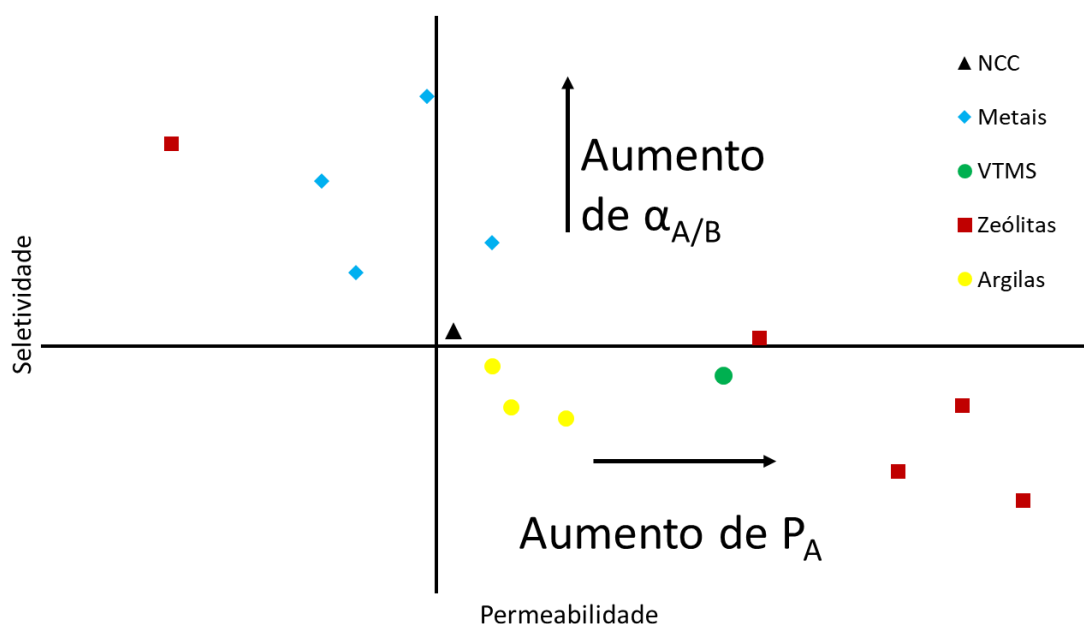
O efeito dos aditivos no desempenho das membranas de carbono está apresentado na Figura 31, onde o eixo y representa a variação de seletividade da membrana com aditivo em relação à membrana sem aditivo (pura) ($\alpha_{\text{aditivo}}/\alpha_{\text{pura}}$). Acima do eixo x ($x=0$) encontram-se as variações positivas e abaixo as variações negativas. O eixo x representa a variação de permeabilidade da membrana com aditivo em relação à membrana pura ($P_{\text{aditivo}}/P_{\text{pura}}$), sendo do lado direito do eixo y ($y=0$) variações positivas e à esquerda do eixo y variações negativas.

Verifica-se no gráfico que os aditivos em CMS apresentam duas tendências, a de aumento de permeabilidade (zeólitas e argilas) com reduções na seletividade, calculadas

pelo índice F apresentado acima. A segunda tendência é a de aumento de seletividade (metais de transição, ferro, principalmente) com reduções na permeabilidade.

Atualmente, não há um aditivo com resultados de aumento significativo de permeabilidade e seletividade concomitantes em membranas de carbono, isso se deve aos mecanismos de separação destas, que ao aumentarem uma propriedade, acaba ocorrendo o decréscimo da outra, o que já é verificado em polímeros, a vantagem que as CMS apresentam é que esta troca não ocorre tão bruscamente quanto a verificada por Robeson.

Figura 31. Efeito dos aditivos utilizados na permeabilidade e na seletividade de membranas de carbono.



2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi apresentada uma revisão da literatura sobre a importância das membranas na separação de gases, com destaque para dois gases de alto interesse comercial, o hélio e o metano. Observou-se que na literatura existem trabalhos relacionados à preparação de membranas de carbono com bons resultados de permeabilidade e seletividade para estes gases.

Além disso, verificou-se que alguns pesquisadores buscaram a melhoria do desempenho das membranas de carbono a partir de incorporação de aditivos, mesmo em pequenas concentrações, porém elevadas diferenças de desempenho.

Também se verificou a importância do módulo de fibra oca, que apresenta maior viabilidade industrial, por permitir maiores pressões e produtividades.

Ademais, foi constatado que o processo de fabricação das fibras ocas e o processo de pirólise dependem de diversas variáveis e a influência da maioria dessas variáveis não está completamente elucidada na literatura.

A partir da identificação destas lacunas, foram lançadas três questões de pesquisa para prospecção de alternativas com o intuito de melhorar o desempenho das membranas de carbono.

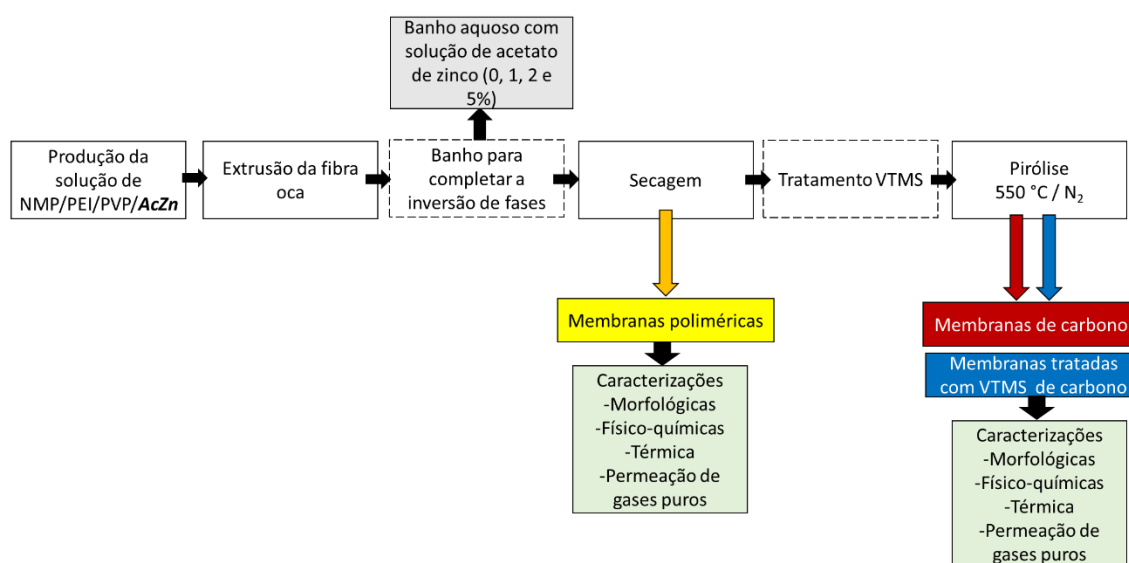
- 1) Qual a influência do uso de acetato de zinco, um aditivo metálico de baixo custo, nas propriedades e no desempenho das membranas de carbono, para diferentes tipos de gases?
- 2) Qual a influência da utilização do pré-tratamento com VTMS sobre a morfologia e o desempenho final das membranas de carbono?
- 3) Quais as vantagens da combinação do uso de aditivo e do pré-tratamento com VTMS no desempenho das membranas de carbono?

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo se refere à metodologia empregada no desenvolvimento das membranas poliméricas e de carbono, na configuração de fibras ocas, além da descrição das técnicas empregadas nas caracterizações físico-químicas, térmicas, morfológicas e testes de desempenho na separação de gases.

Na Figura 32 está apresentado o fluxograma contendo as etapas de fabricação das fibras ocas poliméricas, de carbono e de carbono tratadas com VTMS, as palavras destacadas e as caixas destacadas são etapas onde foram modificadas as variáveis.

Figura 32. Fluxograma simplificado das etapas de fabricação das fibras ocas.



3.1 PREPARO DAS FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS

3.1.1 Preparo da solução polimérica

A solução polimérica foi preparada a partir dos polímeros poli (éterimida) – PEI (Ultem® 1000 - SABIC, Arábia Saudita) e polivinilpirrolidona - PVP K-90 (Exôdo Científica - BR), em concentrações fixas de 17 % (m/m) e 6 %, respectivamente, utilizando como solvente o N-metil-pirrolidona - NMP (99,92 % pureza - Neon). A viscosidade desta

solução foi determinada em um viscosímetro rotacional Smart series (Fungilab AS, US). Realizaram-se leituras durante o período de 15 minutos e o valor da viscosidade foi calculado a partir da média dos valores obtidos.

As soluções foram mantidas em agitação magnética por 24 horas a 60 °C. Para as soluções poliméricas contendo acetato de zinco, foram adicionados e solubilizados proporcionalmente 1, 2 e 5 % do acetato de zinco – $ZnC_4H_6O_4$ (99 % pureza – Dinâmica) em relação à massa de PEI+PVP, o cálculo da massa de acetato de zinco adicionada foi realizada conforme Equação 8.

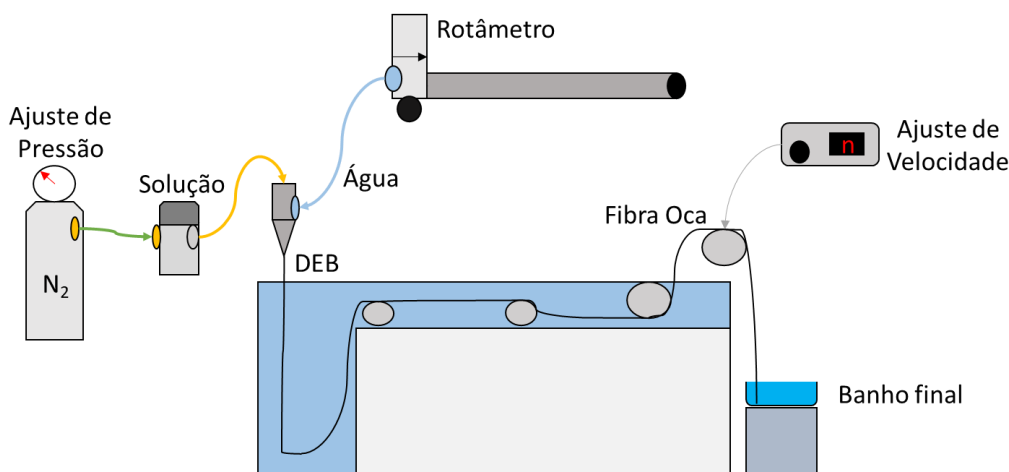
$$m_{\text{acetato de zinco}} = X_{\text{acetato de zinco/polímero}}((X_{PEI} + X_{PVP}) \cdot V_{\text{solução}}) \quad (8)$$

Após, a solução polimérica permaneceu em repouso por 24 horas para remoção de bolhas e, então, submetida à etapa de extrusão.

3.1.2 Extrusão e inversão de fases para formação da membrana

A solução polimérica previamente preparada é transferida para um tanque de alimentação de aço inoxidável. A solução então é bombeada em direção à extrusora com o auxílio de pressão positiva de gás N_2 , conforme é mostrado no desenho esquemático da Figura 33. Após, foi realizado o ajuste da vazão de N_2 para se obter uma taxa mássica fixa de 6 g min^{-1} de solução polimérica.

Figura 33. Esquema ampliado da extrusão de fibras ocas.



O líquido interno (água) é admitido à extrusora por meio do rotômetro, com vazão regulada a 10 mL/min. A vazão da solução polimérica e do líquido interno são variáveis que influenciam na formação da membrana, sendo necessário realizar uma calibração prévia de cada experimento. Ao passar pela extrusora a solução polimérica é conduzida para a seção anular e a água escoo pelo orifício interno para garantir a formação do lúmen da fibra oca. O contato da parte interna (Figura 22) da região anular com a água, não solvente para o polímero, promove a precipitação do polímero. Após a passagem pela extrusora, a solução polimérica, em contato com o líquido interno, percorre uma determinada distância até mergulhar no banho externo de precipitação, chamada de distância extrusora banho (DEB). O período que a fibra permanece exposta às condições do ambiente definem a morfologia da membrana que está sendo formada. Neste trabalho o DEB foi mantido em 10 cm (estudos prévios).

O contato da fibra com o banho externo de não-solvente (água), promove a precipitação da parte externa da fibra oca. As fibras ocas são direcionadas para um tanque e percorrem um caminho até a saída através de roldanas de nylon que se movem com o auxílio de um motor. As fibras são coletadas em um banho contendo uma solução de acetato de zinco com a mesma concentração em massa da solução polimérica, permanecendo por dois dias com o intuito de garantir a completa inversão de fases. Após a retirada das fibras do banho, elas são deixadas expostas à atmosfera ambiente (UR = 50 – 70 %, T = 20 a 27 °C) até a secagem completa. Na Tabela 8 estão descritos os parâmetros que foram utilizados neste trabalho.

Tabela 8. Variáveis de extrusão utilizadas neste trabalho.

Variável	Valor**
Distância extrusora banho (DEB) (cm)	10
Taxa mássica de solução (g/min)	6
Fluxo de água (não solvente) (mL/min)	10
Temperatura da solução	*Ambiente
Temperatura do banho	*Ambiente
Umidade relativa	*Ambiente
Secagem	*Ambiente

* T entre 20 e 27 °C e Umidade Relativa aproximadamente 50 a 75%.

** Valores definidos em trabalhos anteriores e devido às limitações experimentais.

As fibras poliméricas (amostras P) secas são utilizadas para a formação das fibras de carbono (amostras C); algumas fibras são submetidas ao tratamento VTMS e posterior formação de fibras de carbono (amostras V). As fibras ocas nas diferentes condições também são encaminhadas para testes morfológicos e de desempenho.

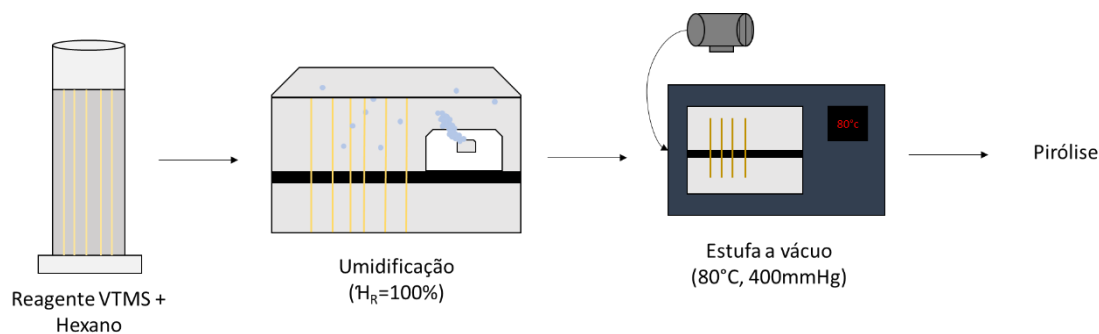
As fibras ocas poliméricas são designadas pela letra “P”, as fibras ocas de carbono obtidas sem tratamento VTMS são designadas pela letra “C” e as fibras ocas de carbono preparadas a partir de fibras ocas poliméricas submetidas ao tratamento VTMS pela letra “V”. A concentração de zinco designada por números, portanto P0 seria a membrana polimérica com 0 % em zinco, P1, a fibra oca polimérica com 1 % de zinco, e assim por diante.

3.1.3 Tratamento VTMS

O tratamento VTMS foi realizado com base na metodologia proposta por Bhuwania (2014) e Sanyal (2019). O esquema do tratamento está apresentado na Figura 34. Resumidamente, este tratamento consiste na imersão das fibras poliméricas (indicadas em amarelo no esquema) em um banho de 10 % de viniltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich 99,5 % de pureza) em hexano onde elas residem por 24 horas, após são secas em papel toalha para a remoção do excesso de reagente. Na sequência, as fibras são acondicionadas em ambiente com umidade de 100 %, onde ocorre a reação sol-gel (Figura 15) no interior das paredes da fibra polimérica. Após 24 horas as fibras ocas são armazenadas em estufa a vácuo (80 °C, 400 mmHg), por 12 horas, para remoção do excesso de VTMS e hexano

remanescentes. Posteriormente, as fibras são pirolisadas seguindo um protocolo que será detalhado na próxima seção.

Figura 34. Representação esquemática do pré-tratamento VTMS realizado nas fibras poliméricas para a obtenção de fibras ocas de carbono.



3.2 PIRÓLISE

A pirólise foi realizada em um forno tubular vertical bipartido com reator tubular de quartzo de diâmetro interno de 4,2 cm (modelo bipartido vertical, Sanchis, Brasil). Um gráfico do protocolo de pirólise (taxa de aquecimento, temperatura x tempo) é apresentado na Figura 35. A primeira etapa, de estabilização da estrutura, consiste em submeter as fibras ocas à atmosfera oxidante com ar na vazão de 3 mL/min; a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C. Quando esta temperatura é atingida a atmosfera oxidante é trocada pela atmosfera inerte de nitrogênio (99,5% de pureza, 2 mL/min) e as fibras permanecem nessa temperatura por 1 hora (primeiro patamar). A seguir a temperatura é aumentada a uma taxa de 2 °C min⁻¹ até a temperatura máxima de 550 °C (segundo patamar), permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após esse período tem início o resfriamento a temperatura ambiente controlada em 2 °C/min até 400 °C, após é desligado o equipamento e é resfriado a temperatura ambiente. Os gases de exaustão são lavados com solução de hidróxido de sódio 10 % (m/v). As fibras ocas de carbono com e sem tratamento VTMS foram cuidadosamente retiradas do forno e armazenadas em ambiente seco para posterior caracterização e testes de desempenho. O esquema do forno, o local onde as fibras são mantidas na pirólise, como é feito o bombeamento do gás nitrogênio e o ar pressurizado, além de como é feito o monitoramento interno de temperatura do forno, sendo realizado por termopares nas partes superior, central e inferior estão apresentados conforme o esquema apresentado na Figura 36.

Figura 35. Perfil térmico utilizado na pirólise das fibras ocas poliméricas, sem e com zinco, sem e com pré-tratamento VTMS.

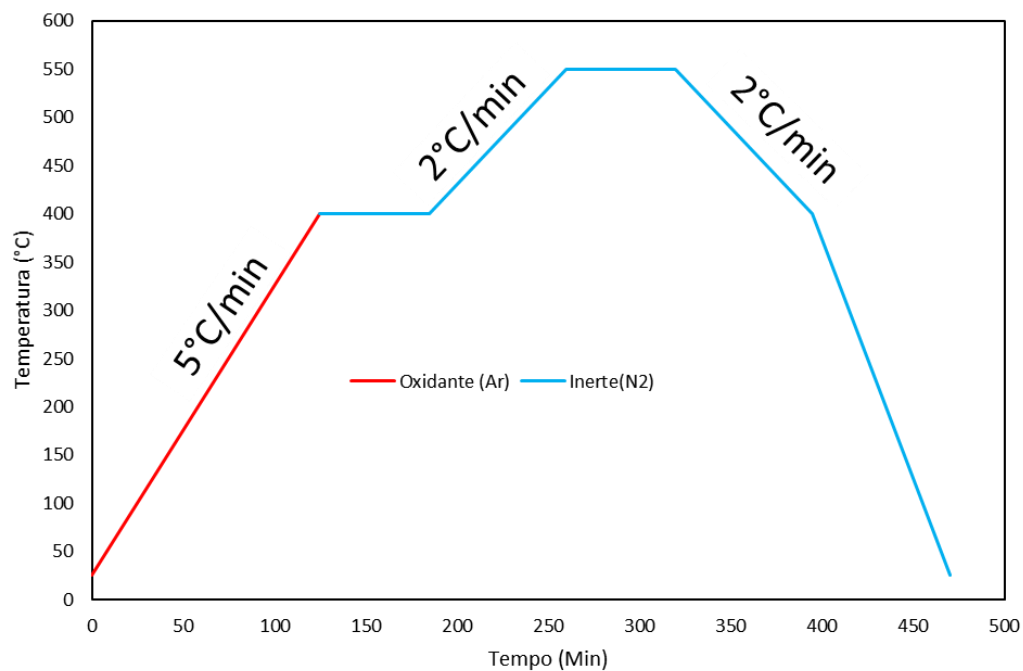
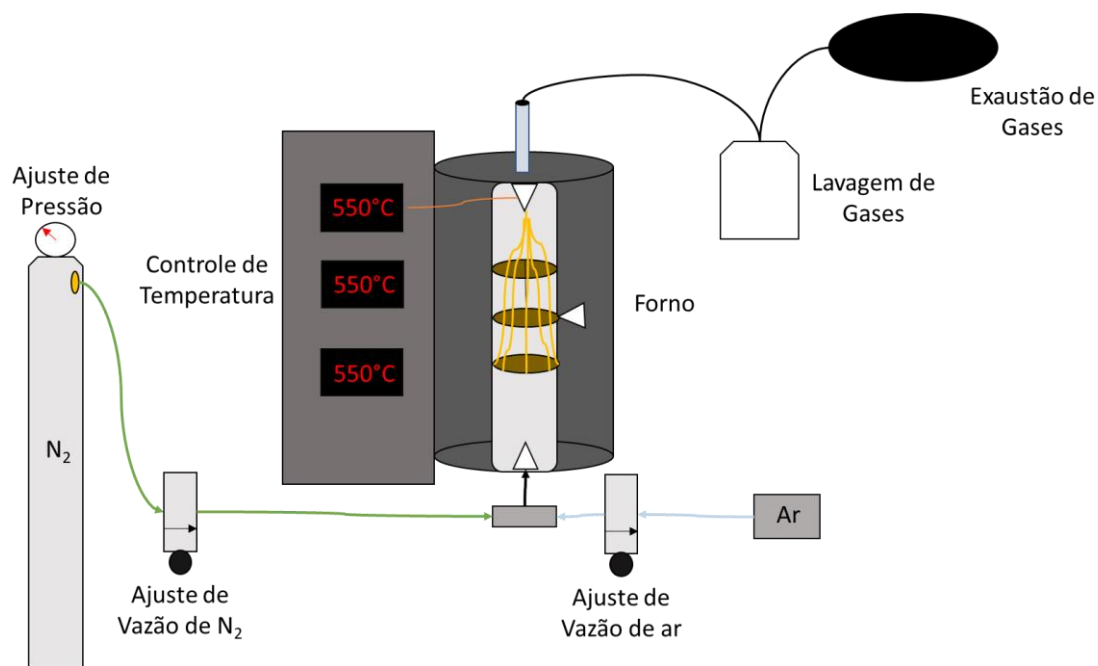


Figura 36. Esquema da unidade experimental para pirólise das fibras ocas poliméricas sem e com tratamento VTMS.



3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Análise morfológica

A investigação da morfologia (superfície e seção transversal) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas poliméricas, carbono e carbono tratados com VTMS foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura em vácuo (Evo 50, Zeiss, Alemanha), que opera com resolução nominal de 3nm e voltagem de aceleração de 30 kV, com ampliações de 500x, 700x e 2000x.

As amostras das membranas de fibra oca polimérica, carbono e carbono tratadas com VTMS foram previamente secas, as membranas de carbono com e sem tratamento por aquecimento em estufa à 120 °C e as membranas poliméricas por troca de solvente, sendo a sequência etanol e hexano, após a evaporação do hexano as fibras poliméricas foram imersas em nitrogênio líquido para se obter uma quebra frágil e serem posteriormente posicionadas na vertical nos *stubs* para visualizar a seção transversal circular das fibras e fixadas na posição horizontal para avaliar a superfície. Todas as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para prevenir danos à sua estrutura e aumentar as condutividades térmica e elétrica da amostra.

A análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) também foi realizada para verificar a presença de zinco e silício nas amostras, além da variação dos elementos base das membranas (carbono e oxigênio) que ocorrem devido à pirólise.

3.3.2 Análises físico químicas

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os grupamentos químicos e modificações das seguintes amostras: fibras ocas poliméricas, de carbono e de carbono tratadas por VTMS, solvente NMP, polímeros puros (PEI, PVP) e reagentes puros (VTMS, acetato de zinco). As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro (Frontier, Perkin Elmer, EUA) na faixa de frequência de 4000 – 650 cm^{-1} com média de 32 varreduras e resolução espectral de 1 cm^{-1} , no modo de reflexão total atenuada (ATR).

Modificações na estrutura cristalina/amorfa das amostras foram avaliadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro modelo D2 Phaser (Bruker – ADVANCED ECO, Brasil) com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de xx mA. Os ensaios foram realizados para ângulos (2θ) variando entre 5 e 75°, velocidade

de $0,02^{\circ} \text{ s}^{-1}$. Para a realização dessa análise, as amostras de carbono e carbono tratadas com VTMS foram maceradas em pó e depois colocadas em um suporte para análise.

3.3.3 Análise térmica

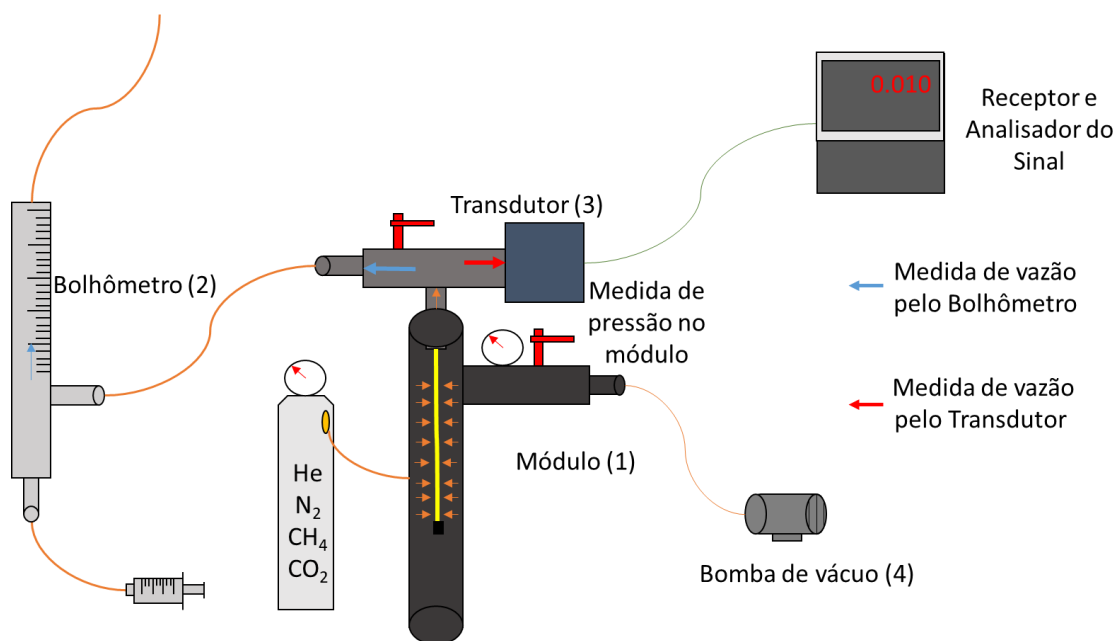
A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi realizada em uma termobalança (TA Instruments modelo SDT Q600, USA). As amostras foram aquecidas de 25° C a 1000° C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ} \text{ C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético com uma vazão de 100 mL min^{-1} . As fibras ocas poliméricas sem e com acetato de zinco, as fibras ocas de carbono, os polímeros puros (PEI e PVP) e o acetato de zinco foram analisadas a fim de verificar mudanças na estabilidade térmica e nas temperaturas de degradação dos materiais.

Foi realizado um protocolo com gás inerte (N_2) para verificar a degradação das fibras poliméricas que ocorre na pirólise, da temperatura ambiente até 900° C , com taxa de aquecimento de 10° C/min . Também foi realizado um protocolo com ar sintético, para verificar a carga de inorgânicos e o comportamento da fibra a ambientes oxidantes agressivos.

3.4 TESTE DE DESEMPENHO DAS MEMBRANAS PARA GASES PUROS

Foram analisadas a permeância a gases puros e a seletividade ideal das membranas fabricadas, comparando-as entre si e com valores da literatura. O sistema utilizado nos testes de permeação está mostrado no desenho esquemático da Figura 37. Os gases testados foram os gases hélio, nitrogênio, metano e gás carbônico (pureza $> 99,5 \%$). As pressões de trabalho foram de 7, 6 e 5 bar, nesta ordem. Os experimentos foram realizados em duplicatas ou triplicatas. Durante os experimentos foram registradas a temperatura e a umidade relativa do ar.

Figura 37. Unidade experimental de bancada para testes de permeação de gases.



O módulo de permeação (1) é pressurizado com o gás de interesse pela parte externa à fibra oca. O gás é forçado a permear através da fibra e o permeado é recolhido pela parte interna. A taxa de permeação pode ser medida através de medidor de vazão de massa ou bolhômetro (2), método do volume variável, utilizado para maiores taxas de permeação, ou através de um transdutor de pressão (3), método do volume constante, utilizado para membranas com baixa taxa de permeação, que é o caso das membranas de carbono com poros muito pequenos.

Antes de iniciar os testes e entre as trocas de gases, é realizado vácuo no sistema por quinze minutos, para remoção de gases residuais na membrana e câmaras, utilizando uma bomba de vácuo conectada à saída da câmara inferior (4).

As vazões volumétricas (mL/min), das membranas poliméricas foram analisadas utilizando um medidor de vazão e um bolhômetro com capacidade de 0,9 mL. A permeância (P_A/l) foi calculada utilizando a Equação 11.

$$\frac{P_A}{l} = \frac{22,414 \cdot V \cdot p_{\text{CNTP}}}{R \cdot T_{\text{amb}} \cdot \Delta P \cdot A \cdot t} \quad (11)$$

sendo " P_A " (Barrer) o coeficiente de permeabilidade para o gás "A" permeado, " l " (m) a espessura da camada seletiva, " p_{CNTP} " (Pa) a pressão nas condições ideais, " R " (Pa m³/(mol K)) a constante dos gases ideais, " T_{amb} " (K) a temperatura ambiente, " ΔP " (Pa) a variação

de pressão na câmara, “A” (m²), a área de permeação da membrana, calculada a partir das medidas da membrana, “V/t” (m³/s) a variação de volume por tempo, 22,414 o volume dos gases ideais (m³), obtida pelas medidas realizadas através do medidor de vazão ou do bolhômetro.

Devido às baixas permeabilidades das membranas de carbono, a permeabilidade dessas membranas foi avaliada a partir da variação de pressão com o tempo em um transdutor de pressão, sendo a permeância calculada pela Equação 12.

$$\frac{P_A}{l} = \frac{V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{A \cdot \Delta P \cdot T_{amb} \cdot p_{CNTP}} \times \frac{\partial P}{\partial t} \quad (12)$$

Sendo “P_A” (Barrer) a permeabilidade para o gás “A” permeado, “l” (m) a espessura da camada seletiva, “p_{CNTP}” (Pa) a pressão nas condições ideais, “T_{amb}” (K) a temperatura ambiente, “ΔP” (bar) a variação de pressão na câmara, “A” (m²), a área de permeação da membrana, calculada a partir das medidas da membrana, “V_{sist}” (m³) o volume da câmara, medido previamente e “δp/δt” (Pa/s) a variação da pressão por tempo, medida realizada através do transdutor de pressão.

A seletividade ideal foi calculada pela Equação 13.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (13)$$

Sendo “α_{A/B}” a seletividade do gás “A” em relação ao gás “B”.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos na caracterização das membranas desenvolvidas. A partir da revisão da literatura e dos conhecimentos adquiridos e com base no objetivo do trabalho, as hipóteses formuladas estão discutidas.

Primeiramente são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a membrana polimérica e a membrana de carbono sem modificações. Na sequência são apresentados os resultados e discutidos os efeitos que a adição de zinco e o tratamento VTMS provocaram nas membranas de carbono.

Para facilitar a visualização e compreensão dos resultados, a nomenclatura das membranas desenvolvidas estão dispostas na Figura 38.

As membranas produzidas com o aditivo metálico foram preparadas através de duas metodologias distintas. A primeira consistiu na adição de acetato de zinco na solução polimérica e com base nas quantidades percentuais em massa adicionadas, obteve-se as membranas poliméricas P1* (com 1 % de zinco), P2* (com 2 % de zinco) e P5* (com 5 % de zinco). A segunda metodologia consistiu em imergir as fibras ocas poliméricas produzidas anteriormente (P*) em um banho contendo uma solução aquosa de acetato de zinco com concentrações percentuais mássicas idênticas às utilizadas na solução polimérica (por exemplo, para a membrana P1* a concentração do banho foi de 1% de acetato de zinco). Após o banho, as membranas poliméricas geradas foram chamadas de P1, P2 e P5. A membrana P0 não contém zinco.

Após a pirólise, as membranas de carbono passaram a ser chamadas de C0, C1*, C1, C2*, C2, C5* e C5*. As fibras de carbono tratadas com VTMS foram nomeadas de V0, V1*, V1, V2, V2*, V5 e V5*.

Figura 38. Nomenclatura utilizada neste trabalho, conforme a formulação das soluções e tratamentos das membranas.

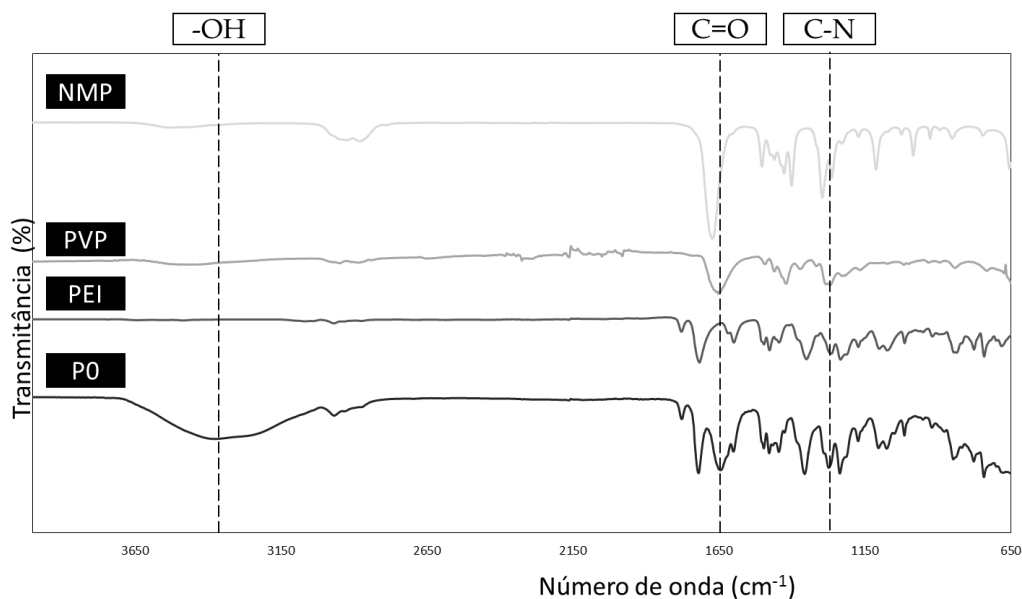
Solução Precursora	Concentração do banho de imersão (Saída da extrusora)	Membrana Polimérica	Pirólise	
			Sem VTMS	Com VTMS
PEI + PVP	-	P0	C0	V0
	1% AcZn	P0 ^z	-	-
PEI + PVP + 1% AcZn	-	P1*	C1*	V1*
	1% AcZn	P1	C1	V1
PEI + PVP + 2% AcZn	-	P2*	C2*	V2*
	2% AcZn	P2	C2	V2
PEI + PVP + 5% AcZn	-	P5*	C5*	V5*
	5% AcZn	P5	C5	V5

4.1 FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS E DE CARBONO FEITAS SEM MODIFICAÇÕES (P0, C0)

Para o entendimento das alterações na estrutura físico-química da membrana após o processo de pirólise, foi analisada a membrana P0 por FTIR (Figura 39). Para comparação, foram analisados também os polímeros PEI e PVP-K90, além do solvente NMP que compõem a solução polimérica precursora da membrana de carbono. Verificou-se que o processo de extrusão da membrana P0 não gerou deslocamentos das bandas nas regiões da ligação C=O, C-N da PEI, indicando que não há interação química entre os polímeros PEI e PVP, como reportado na literatura (HAMM et al., 2018).

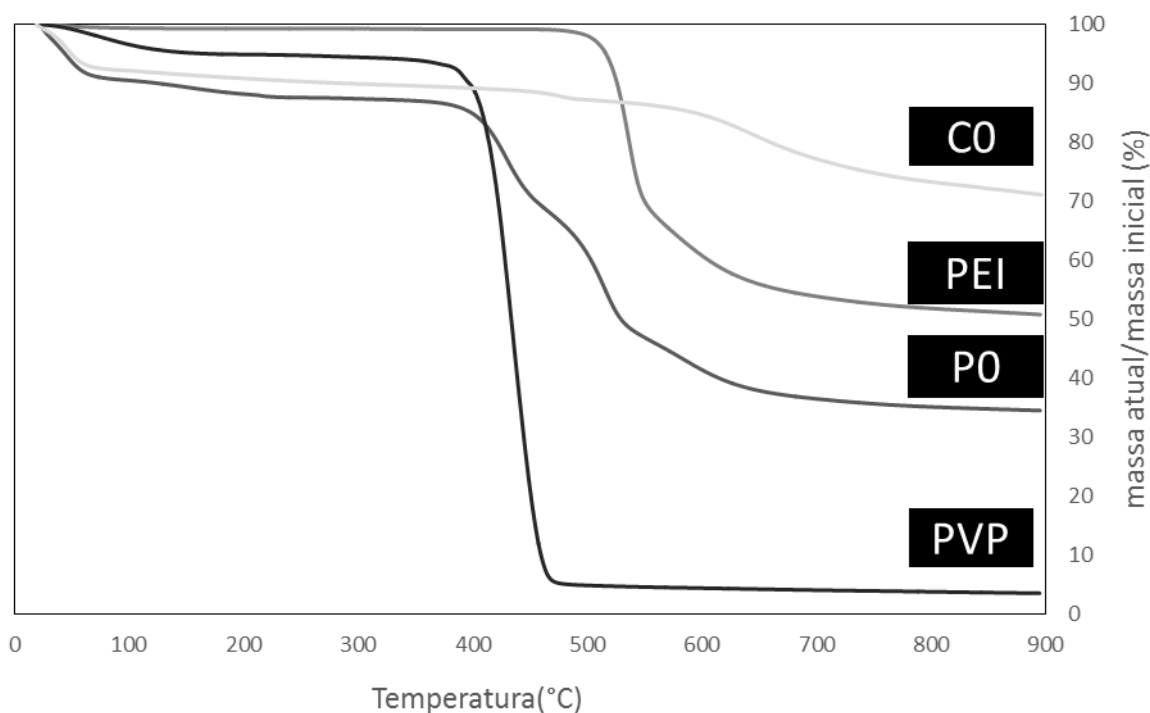
A banda referente à ligação O-H, em 3400 cm^{-1} , é observada no espectro da membrana P0, possivelmente pela presença de umidade nas fibras ocas após o processo de extrusão e inversão de fases, uma vez que o não-solvente utilizado foi a água. A presença desta banda no espectro deve-se, possivelmente, às interações intermoleculares entre a água e os grupos polares da PEI e PVP.

Figura 39. Espectros de FTIR dos compostos utilizados para extrusão da membrana (NMP, PEI, PVP) e da membrana polimérica (P0).



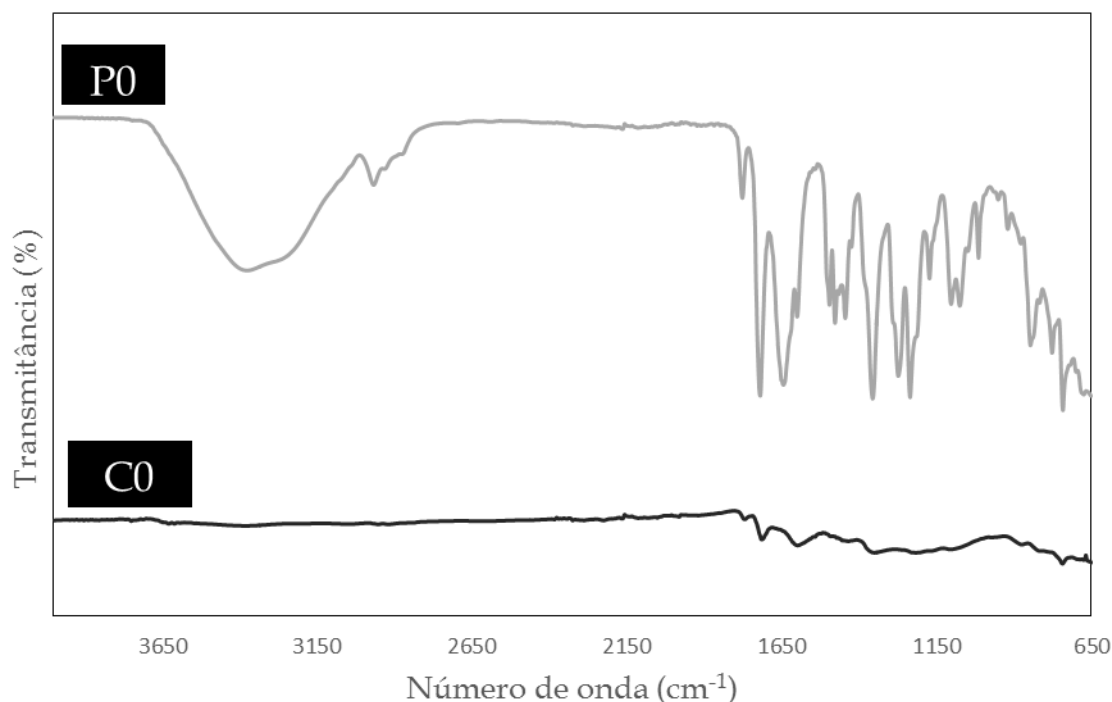
A Figura 40 mostra o comportamento térmico dos reagentes e das membranas P0 e C0 em atmosfera de nitrogênio. Como observado, para a membrana P0, ocorreu a decomposição total do PVP à 470 °C, resultado semelhante ao encontrado na literatura (HAMM, 2018) seguida da decomposição parcial do PEI em 500 °C. Esta informação é importante para se prever o que acontece durante a pirólise. A diferença de temperatura entre a decomposição do PEI e do PVP permite a reorganização das cadeias de PEI, que em função do seu estado amorfo, pode transitar e ocupar as falhas gerados na decomposição do PVP, evitando defeitos (SALLEH; ISMAIL, 2011). Em relação à membrana de carbono C0, é verificada a perda de massa de aproximadamente 12 %, comparado com 55 % da membrana P0 a 550 °C, temperatura final de pirólise. Este valor corresponde a perda de massa da membrana de carbono C0, esta se deve principalmente a decomposição de grupos funcionais do polímero PEI que ocorrem a partir de 550°C (SAUFI; ISMAIL, 2004).

Figura 40. Curvas de TGA dos polímeros PEI, PVP e das membranas P0, C0.



As modificações que ocorrem durante o processo de pirólise no precursor polimérico podem ser observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 41. Verifica-se que o tratamento térmico promove a decomposição de grande parte dos grupos funcionais dos polímeros que compõe a membrana P0, sendo esta decomposição responsável pela variação gravimétrica verificada na análise de TGA. Neste processo, gases voláteis como CH_4 , CHN e CO são gerados a partir da decomposição dos grupos funcionais dos polímeros (amida, imida, éteres). Conforme pode ser verificado pela análise dos espectros, grupos funcionais na região de 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) e 1400 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$) ainda são remanescentes após a pirólise em temperatura final de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Pela análise de TGA, possivelmente, estes grupos funcionais remanescentes se degradam a temperaturas mais elevadas ($600\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$) (HAMM 2018; SALLEH; ISMAIL, 2011). Os grupamentos do polímero PVP não foram detectados, o que era esperado devido à sua completa decomposição a $470\text{ }^\circ\text{C}$, conforme verificado na análise de TGA. O PVP, neste caso, cumpre a função de aditivo polimérico, sua decomposição leva a uma membrana de carbono com maior número de poros, conforme discutido na Seção 2.7 (ISMAIL, 2012).

Figura 41. Espectros de FTIR da membrana polimérica (P0) e da membrana de carbono (C0).



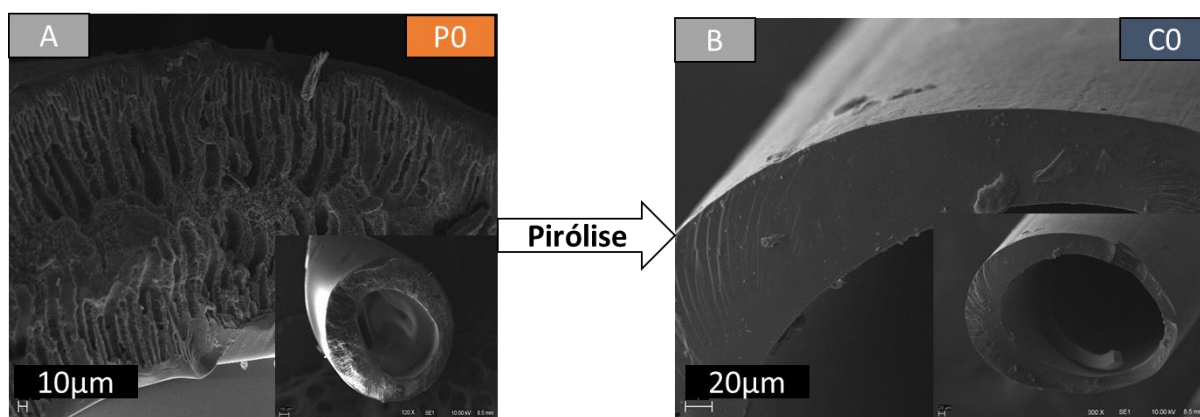
A morfologia das membranas P0 e C0 foi analisada por MEV (Figura 42). Na imagem da membrana P0 é possível observar a formação de duas regiões apresentando estruturas assimétricas que se encontram ao centro. Esta morfologia é resultado das duas frentes de precipitação do polímero durante a inversão de fases, uma externa, com o contato com o banho de precipitação, e a outra interna, com o contato com o líquido interno, ambos água, formando duas camadas seletivas. A morfologia formada apresentou assimetria com presença de macrovazios, também chamados de *finger-like*.

A morfologia *finger-like* é gerada devido a elevada interação entre solvente e não-solvente, o que gera uma elevada taxa de difusão do solvente para o não solvente na inversão de fases. Pode-se obter outras morfologias reduzindo a taxa de difusão entre o solvente e o não-solvente, permitindo que a precipitação ocorra de forma mais lenta na parte interna da fibra, como discutido na Seção 2.5.2. Observa-se também que a fibra oca não apresentou homogeneidade em sua espessura radial, o que não é desejado, pois pode causar menor resistência mecânica, tornando as fibras mais frágeis, i.e., mais propensas ao rompimento.

Ao analisar a morfologia da membrana C0 verifica-se uma redução na espessura, em comparação com a membrana P0, sendo que a medição utilizando paquímetro mostrou que as fibras de carbono apresentaram metade da espessura das fibras poliméricas. O

resultado da pirólise de P0 foi uma fibra oca com camada densa de carbono, o que era esperado pela perda de até 60 % (m/m) da membrana P0 quando submetida à pirólise de 550°C, verificada pela análise de TGA. O adensamento da estrutura da fibra alterou a morfologia da membrana P0, de assimétrica para densa integral. Pelo adensamento da camada, a permeabilidade da membrana é reduzida quando comparada com uma membrana de camada assimétrica, com provável aumento de seletividade (BHUWANIA et al., 2014b).

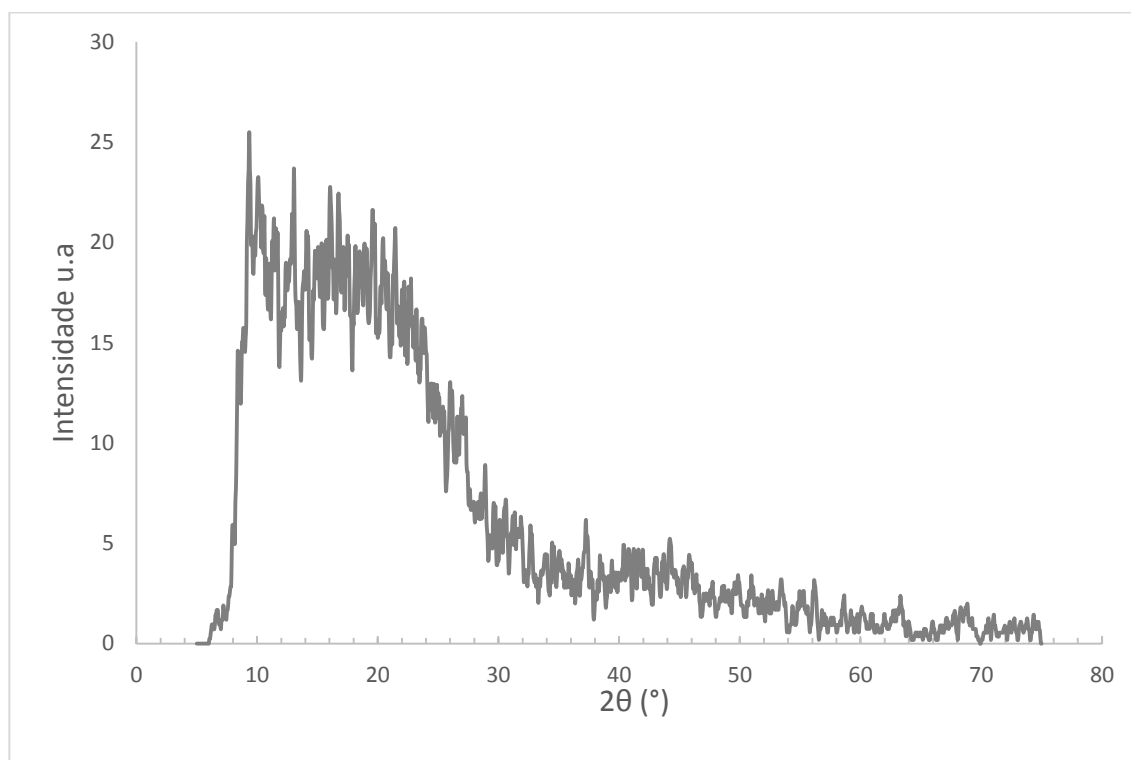
Figura 42. Imagens de MEV da seção transversal da membrana P0 (A) e membrana C0 (B). Aumento de 700x e voltagem de aceleração de 10 kV.



O resultado da análise de DRX da membrana de carbono C0 está apresentado na. Observa-se a presença de duas bandas alargadas, típicas de material amorfo, uma vez que os raios-X são espalhados em muitas direções, levando a uma grande colisão distribuída em uma ampla gama (2θ) em vez de picos mais estreitos de alta intensidade (COHEN, 1956), característico de estruturas turboestráticas (itens Seções 2.4.6 e 2.5.3).

Pode ser observado nos resultados de análise de DRX da membrana C0 (Figura 43) a formação de um pico tênue no ângulo de 23°, valor próximo ao espaçamento de cadeias de grafite (26,5°). Em função do ângulo da estrutura obtida ser menor que o da estrutura grafítica cristalina, quando comparadas, verifica-se um espaçamento maior nas cadeias de carbono da membrana C0. Isso ocorre em função das cadeias de carbono estarem empacotadas de maneira aleatória, o que gera um preenchimento desuniforme dos espaços. (QIU et al., 2020; RUZ et al., 2016; SAZALI et al., 2016)

Figura 43. Difratoograma da membrana de carbono C0.



Os resultados de desempenho das membranas P0 e C0 para a permeância de gases puros estão na Figura 44, sendo os gases analisados hélio, nitrogênio, metano e gás carbônico.

Verifica-se uma permeância de 11 GPU para o hélio, com uma seletividade de 2 para o par He/N₂, enquanto observou-se separação uma permeância de 16 GPU para o metano com uma seletividade de 5,5 para o par CH₄/CO₂.

A elevada permeância para os gases He, N₂ e CH₄ ocorre devido à dois fatores, o primeiro é devido à rápida difusão dos gases na matriz polimérica da membrana de PEI e PVP e o segundo fator é a camada da membrana ser assimétrica com pele densa fina, verificada em MEV, discutida anteriormente. A blenda de 6 % do polímero termo lábil PVP-K90 promove o aumento de movimentos das cadeias amorfas do polímero, devido a apresentar uma cadeia com menor cristalinidade e menos efeitos estéricos. Isso ocasiona em um aumento de permeância e uma redução na seletividade geral quando comparado a membranas poliméricas compostas somente com PEI (Ismail, 2011).

A baixa permeância do CO₂ se deve à plastificação da membrana, que nas pressões realizadas (7/6/5 bar) apresenta um ponto de mínimo na curva permeância x pressão. Este efeito ocorre em duas etapas, como discutido no item 2.3.1 onde primeiramente a passagem do CO₂, que devido à alta solubilidade, é adsorvido na membrana, causando o inchamento

do material polimérico. Com a passagem do tempo, as cadeias poliméricas se rearranjam, aumentando a resistência a passagem de CO_2 , devido ao mesmo estar puro na membrana. Isto reduz sua permeância, contudo, caso a pressão de alimentação fosse maior que a utilizada (>7 bar), a permeância aumentaria novamente devido ao aumento na sorção de CO_2 (SAZALI et al., 2020).

Observa-se na membrana de carbono uma redução da permeância para o gás He, que teve sua permeância reduzida em dez vezes, também para os gases N_2 e CH_4 que tiveram suas permeâncias reduzidas em mais de cem vezes, enquanto para o gás CO_2 se observou um pequeno aumento de permeância.

As diferenças encontradas de C0 para P0 se devem ao mecanismo de transporte se alterar em função da transformação da estrutura, onde quando a membrana polimérica tem uma estrutura amorfa que apresenta mobilidade, enquanto a membrana de carbono apresenta uma estrutura rígida, onde seus poros são rígidos. Isto faz com que a discriminação das moléculas seja feita pela diferença de diâmetro cinético, como discutido no item 2.4.1. A redução de permeância observada para os gases com maior diâmetro cinético (N_2 , $D_c = 3,64 \text{ \AA}$ e CH_4 , $D_c = 3,8 \text{ \AA}$) indica que os poros da membrana C0 apresentam poros com dimensões na região de microporos ($0,7\text{nm} < d_p < 2\text{nm}$) e ultramicroporos ($d_p < 0,7\text{nm}$). O gás He ($D_c = 2,6 \text{ \AA}$) teve sua permeância reduzida devido ao adensamento da membrana, que restringiu a difusão pela sua extensão, porém como o hélio apresentou uma restrição menor de difusão devido seu tamanho, a seletividade ideal da membrana C0 apresentou um aumento considerável para os pares He/ N_2 e He/ CH_4 , chegando a valores de 23,9 para a primeira separação e 28 para segunda.

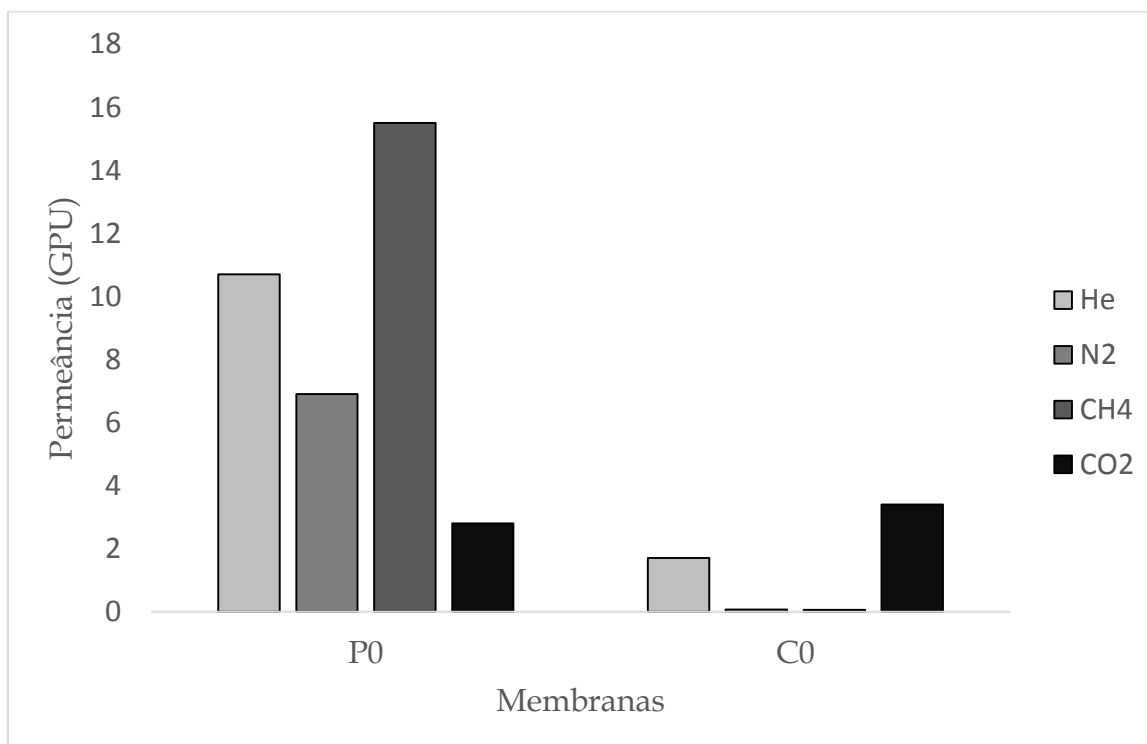
O CO_2 ($D_c = 3,3 \text{ \AA}$) apresentou a maior permeância dentre os gases e teve um aumento de seletividade em relação ao nitrogênio e metano, chegando à uma seletividade ideal de 54,2 para separação CO_2/CH_4 . A baixa permeância do CO_2 se deve ao efeito de plastificação, devido à membrana de carbono não apresentar este efeito de maneira considerável nas pressões utilizadas para permeação, ocorreu um aumento artificial da permeância do CO_2 quando comparadas as membranas de carbono e polimérica.

Além disto, se verificou uma seletividade ideal de 2 para a separação do par CO_2/He . Este caso demonstra que o peneiramento molecular não é o único mecanismo de transporte observado na membrana C0 . Considerando uma separação que ocorre apenas por peneiramento molecular, onde o diâmetro do CO_2 ($3,3\text{\AA}$) é superior ao He ($2,6\text{\AA}$), por isto a difusão do hélio pela membrana é maior, conseqüentemente sua permeância também seria maior que a do CO_2 ($P_{\text{He}} > P_{\text{CO}_2}$).

Se sabe que a interação do CO₂ com a superfície de carbono é elevada, levando a uma elevada sorção de moléculas de CO₂ na mesma. Esta após ser adsorvida, devido ao gradiente de concentração, se desorve e se adsorve novamente, sendo transportada pela membrana por difusão superficial. Este mecanismo permite que o CO₂ difunda pela membrana mais rapidamente que o hélio. O hélio pelas suas características difunde pela membrana pelo mecanismo de difusão de Knudsen (BAKER, 2012).

Os resultados de desempenho para separação de gases foram semelhantes aos obtidos por Salleh e Ismail em 2011 para membranas pirolisadas à 550°C com a mesma formulação PEI/PVP 17/6 (m/m) (HAMM et al., 2018; SALLEH; ISMAIL, 2011).

Figura 44. Testes de desempenho na separação de gases. Resultados de permeância dos gases puros He, N₂, CH₄ e CO₂ para as membranas P0 e C0.



4.2 FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS E DE CARBONO COM INCORPORAÇÃO DE ZINCO

A verificação da presença efetiva do aditivo metálico nas membranas foi feita via análise elementar (EDS), cujos resultados estão representados na Tabela 9. Verifica-se que as membranas P5*, C5* e V5*, onde foram adicionados 5 % de zinco (% mássico) à

solução polimérica, não apresentaram o metal em sua estrutura após o processo de inversão de fases por imersão em banho de não-solvente. Isso indica que no processo de imersão-precipitação, para a formação da membrana, o acetato de zinco foi lixiviado para o banho de não solvente. Este resultado difere do que foi obtido por outros autores, que reportaram que a adição da fonte do metal na solução polimérica precursora foi suficiente para manter o aditivo presente na membrana, após o processo de inversão de fases.

As diferenças verificadas entre os trabalhos foram o processo de inversão de fases, estes feitos em membranas planas, além do aditivo utilizado, que eram menos solúveis em água que o aditivo utilizado neste trabalho.

Tabela 9. Identificação qualitativa da presença de zinco nas membranas poliméricas e de carbono a partir da análise de EDS.

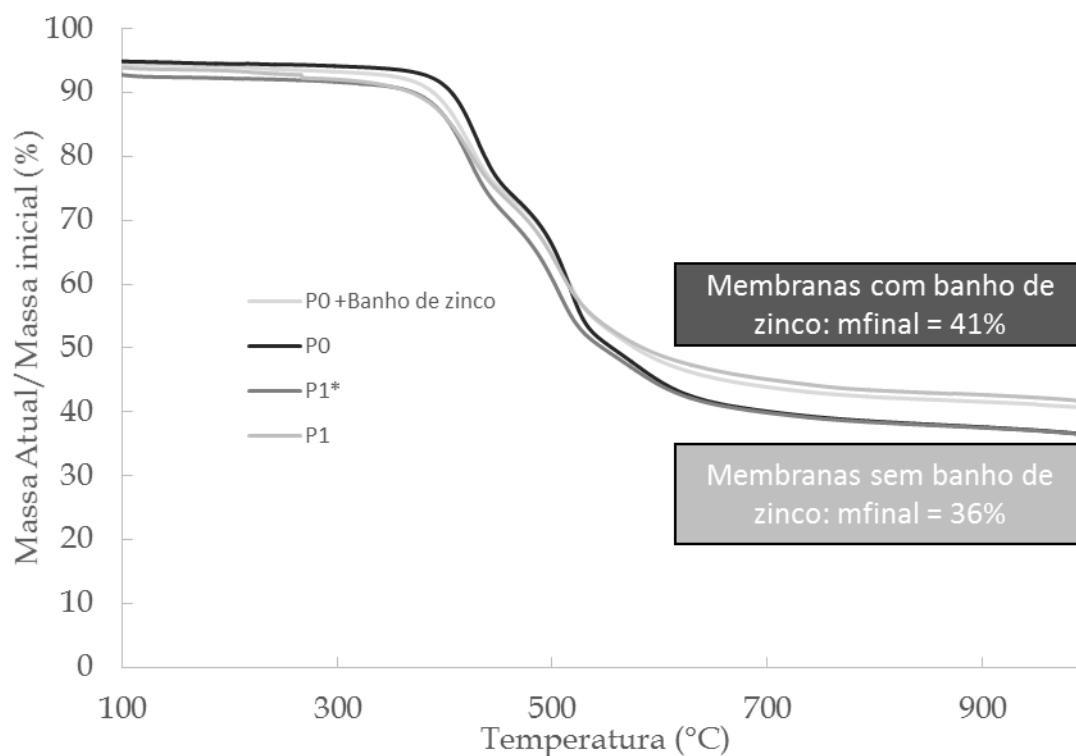
Membrana	Zinco
P0	NÃO
P1	SIM
P5*	NÃO
C0	NÃO
C5*	NÃO
V0	NÃO
V1	SIM
V5*	NÃO

Por outro lado, a adição de acetato de zinco ao banho de precipitação garantiu a presença de zinco permaneça na membrana polimérica e de carbono tratada com VTMS (P1, V1), conforme pode ser observado na Tabela 9.

A avaliação da presença do aditivo metálico nas membranas foi analisada também por análise termogravimétrica em atmosfera de N₂ (Figura 45), para as membranas P0, P0^Z (P0 + banho de zinco), P1* e P1. A massa residual, após um protocolo de aquecimento de 1000 °C, foi de 41 % para ambas as membranas P1 e P0^Z, enquanto a massa residual para as membranas P0 e P1* foi de 36 %. Essa diferença indica que a presença de zinco no banho de precipitação é essencial para que este composto seja efetivamente incorporado às membranas. No entanto, constatou-se que o uso de acetato de zinco na solução polimérica resultou em diferenças principalmente na fiação da fibra oca, comparando apenas as membranas sem zinco no banho (P1*, P2* e P5*) com P0.

O uso de acetato elevou a média da viscosidade da solução polimérica, de aproximadamente 3000 cP (solução precursora de P0) para 6000 cP (soluções precursoras de P1*, P2* e P5*), provavelmente pelas interações dos grupos polares dos polímeros PEI e PVP com o acetato. A alteração na viscosidade modificou o comportamento da solução polimérica na extrusão da fibra oca, onde a fibra apresentou uma estabilidade de forma maior à tração imposta durante o processo. As fibras produzidas, portanto, apresentaram uma maior homogeneidade, redução no número de defeitos e aumento na espessura final, quando comparadas à membrana P0.

Figura 45. Resultados da análise de TGA em atmosfera de N₂ para as membranas P0, P0^Z, P1* e P1.

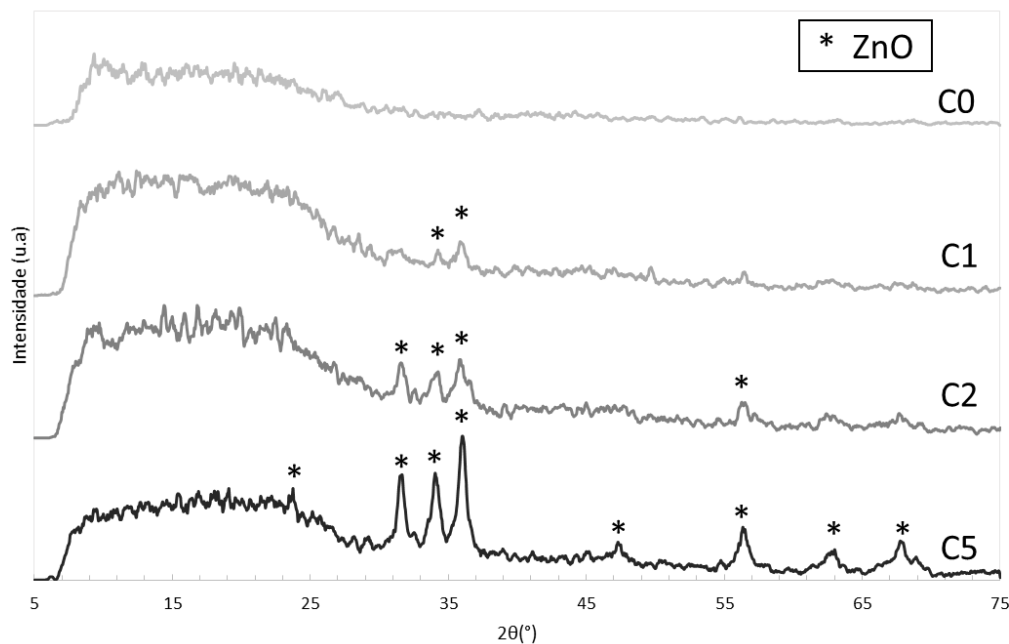


Conforme resultados obtidos das análises de EDS e TGA, pode-se inferir que o zinco está presente somente nas membranas que foram imersas no banho de não-solvente contendo acetato de zinco.

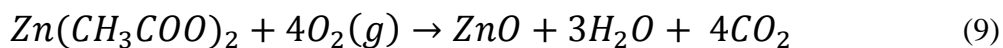
Além disso, observou-se que a pirólise das membranas contendo acetato de zinco levou à formação de óxido de zinco na fibra de carbono. Esta afirmação baseia-se nos difratogramas mostrados na Figura 46, onde se nota a presença dos picos em 32,5°; 34,5°; 35,7°; 56,9°; 63,2° e 68,2° para as membranas C1, C2 e C5. A intensidade destes picos, que são característicos dos planos cristalinos do óxido de zinco (BODKE;

PURUSHOTHAM; DOLE, 2018), aumentou com a concentração do metal na membrana. De acordo a estes autores, estes picos indicam a formação de cristalitos de óxido de zinco no interior da membrana de carbono.

Figura 46. Difratoograma de raio X (DRX) para as membranas de carbono C0, C1, C2 e C5.



A formação de óxido de zinco pode ser explicada pela reação descrita na Equação 9. Vale ressaltar que a formação do óxido de zinco provavelmente ocorreu na primeira etapa do processo de pirólise, que foi realizado com atmosfera oxidante.



Devido ao zinco apresentar uma carga eletrostática, ele pode apresentar interações com gases, principalmente os gases com maior polaridade (CO_2 , olefinas), como foi discutido por Kumakiri, que verificou uma maior interação em membranas de carbono contendo Fe^{2+} com olefinas (KUMAKIRI et al., 2018b).

Os resultados da avaliação do desempenho das fibras ocas poliméricas estão apresentados na Tabela 10. A presença de zinco na estrutura das membranas levou ao aumento da permeância e à perda da seletividade, exceto para a P1, preparada a partir da solução polimérica contendo 1% de zinco, que apresentou valores de permeância

levemente superior para os gases He, N₂ e CO₂ em comparação à membrana P0. Para P1 a seletividade foi mantida exceto para o par He/CH₄. Para as membranas P2 e P5, observou-se um aumento expressivo para a permeância e, como consequência, a perda da seletividade.

Como discutido no item 2.4.5, a perda da seletividade deve-se a formação de canais preferenciais de difusão dos gases. Isso ocorre devido a formação de aglomerados de acetato de zinco na matriz polimérica, que por apresentarem uma baixa compatibilidade entre o aditivo e a estrutura polimérica (PEI e PVP) geram formação de vazios entre os cristais do aditivo e a matriz polimérica. (BAKER, 2012; KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021).

Tabela 10. Resultados de permeância para os gases puros He, N₂, CH₄ e CO₂ e seletividade ideal para pares de gases de interesse em testes de permeação com as membranas poliméricas.

Membran a	Permeância (GPU)				Seletividade ideal			
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	He/N	He/CO	CO ₂ /CH	He/CH
					2	2	4	4
P0	10,7	6,9	15,5	2,8	1,6	3,8	5,5*	1,5
P1	15,9	8,5	15,1	3,3	1,9	4,8	4,6*	1,1
P2	300, 0	280, 0	310, 0	280, 0	1,0	1,0	1,0	1,0
P5	300, 0	295, 0	322, 0	294, 0	1,0	1,0	1,0	1,0

*CH₄/CO₂

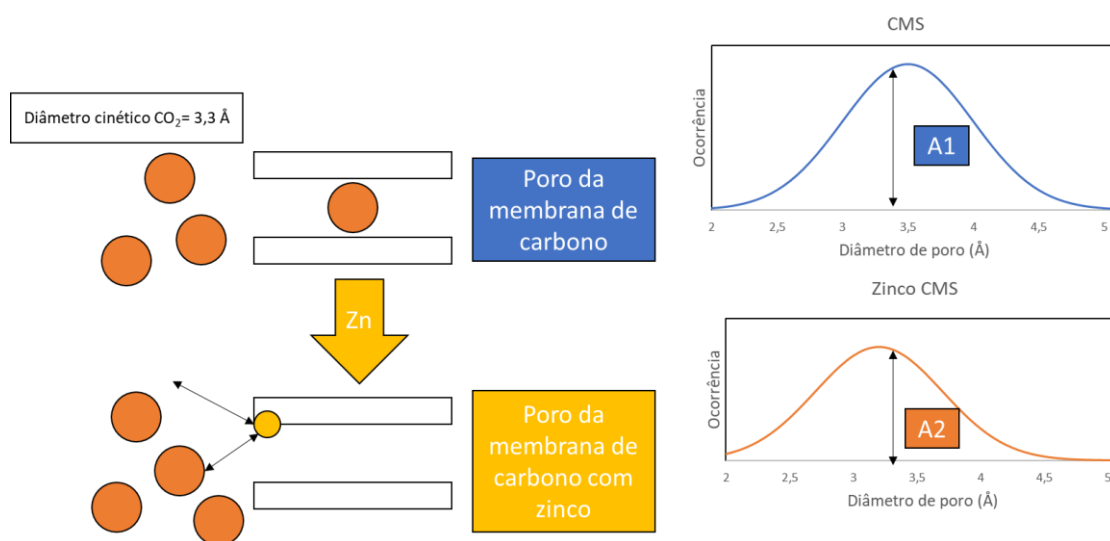
Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de permeância e seletividade ideal obtidos nos testes de permeação dos gases puros para as membranas de carbono. Verifica-se que a adição de acetato de zinco na solução polimérica e posterior tratamento da membrana em banho de acetato de zinco resultou em membranas de carbono com variações expressivas para as permeâncias dos gases N₂, CH₄ e CO₂ e pequena variação da permeância para o gás He.

Tabela 11. Resultados de permeância para os gases puros He, N₂, CH₄ e CO₂ e seletividade ideal para pares de gases de interesse em testes de permeação com as membranas de carbono.

Membrana	Permeância (GPU)				Seletividade ideal			
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	He/N ₂	He/CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
C0	1,7	0,07	0,06	3,4	23,9	28,3	54,2	48,5
C1	1,5	0,03	0,01	0,3	50,5	150,0	29,7	9,5
C5	1,8	0,03	0,02	1,1	58,1	90,0	45,5	35,3

Uma primeira hipótese, baseada na literatura, para explicar este resultado seria um efeito direto do zinco sobre a distribuição de tamanho de poros da membrana de carbono, restringindo parcialmente o volume disponível de alguns poros, o que leva a um aumento da resistência à difusão (peneiramento molecular), limitando a passagem de moléculas maiores. Na Figura 47 está apresentado um esquema desta hipótese, onde a restrição dos poros pelas moléculas de zinco altera a distribuição de poros “A1”, para uma distribuição “A2”, reduzindo o valor médio do diâmetro de poro, que pode ser calculado pela área do gráfico teórico. Neste trabalho, devido à redução significativa da difusão de CO₂, admitiu-se que a variação é próxima à linha que cruza o valor de diâmetro cinético desta molécula (3,3 Å) (BAKER, 2012). Este efeito é compatível com a explicação encontrada na literatura (CHU et al., 2018; KUMAKIRI et al., 2018a), quando um composto contendo ferro foi utilizado como aditivo, conforme discutido na Seção 2.7.

Figura 47. Ilustração representativa da modificação dos ultramicroporos devido à adição de zinco na membrana de carbono.



Uma segunda hipótese, proposta no presente trabalho, supõe a adição do zinco como um modificador da superfície da membrana de carbono, alterando a maneira como a membrana adsorve moléculas mais polares e condensáveis, como CO₂. A difusão de uma molécula através da membrana depende de como a mesma adsorve e dessorve a substância em função do gradiente de concentração, estes valores podem ser estimados baseados no calor de adsorção da molécula em uma superfície. (VAEZI et al., 2019)

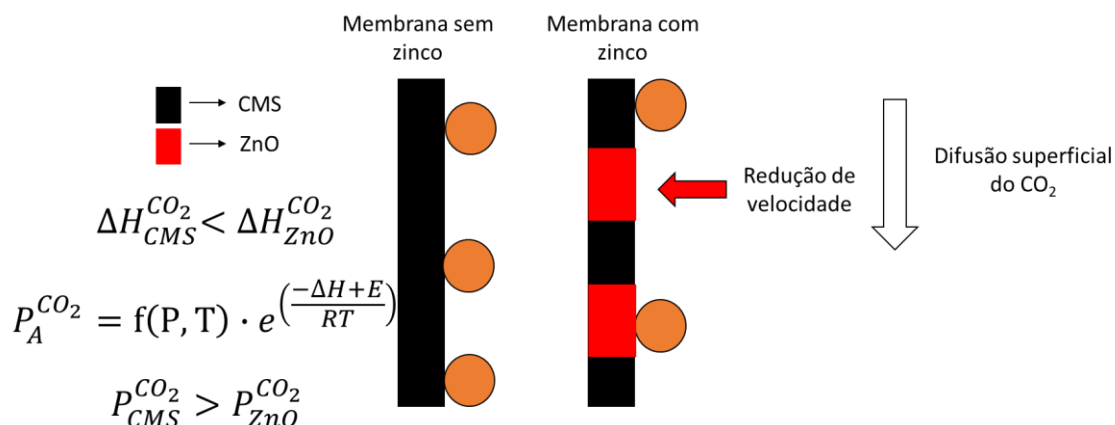
A elevada permeância do CO₂ na membrana C0 provavelmente ocorre pela interação fraca molécula/membrana ($\Delta H^{\text{CO}_2/\text{Carbono}} = 12 \text{ kJ/mol}$), que pode ser suficiente para o CO₂ ser adsorvido pela sua solubilidade e dessorvido rapidamente para o transporte da molécula via difusão superficial.

As membranas com o aditivo apresentam ZnO em sua estrutura. Assim, como a interação CO₂/ZnO é maior do que a interação CO₂/membrana de carbono ($\Delta H^{\text{CO}_2/\text{ZnO}} = 25 \text{ kJ/mol}$) ocorre um aumento da velocidade de adsorção na membrana de carbono que contém ZnO, no entanto é requerida uma maior energia para dessorver dos sítios de ZnO (GHOSH et al., 2018). Como resultado tem-se uma difusão mais lenta do CO₂ pela membrana, gerando menores valores de permeância (Figura 48) (VAEZI et al., 2019)

Com o aumento da concentração de zinco, há uma recuperação da permeância de CO₂ na membrana. A explicação para este comportamento envolve duas hipóteses: a primeira é que devido à maior concentração de zinco existe um aumento na quantidade de CO₂ adsorvido, formando camadas de moléculas adsorvidas, (Seção 2.4.1), as camadas mais afastadas da superfície da membrana são mais facilmente dessorvidas, aumentando o transporte de CO₂ por difusão superficial através da membrana. A segunda hipótese é devido ao zinco estar em maior concentração, pode ocorrer a formação de aglomerados de ZnO, reduzindo a área superficial do ZnO na membrana de carbono, o que leva a uma redução do efeito de sorção do CO₂ por este composto e, conseqüentemente, a um aumento na permeância

Em relação à redução da permeância para os gases CH₄ e o N₂, devido às moléculas não apresentarem polaridade e possuírem baixa solubilidade, a sua redução de permeância estaria fundamentada somente na primeira hipótese.

Figura 48. Ilustração representativa do mecanismo que ocorre na membrana de carbono (CMS) com zinco, em relação a permeância do CO₂.



Este trabalho não exclui as hipóteses dos trabalhos anteriores, acredita-se que ambos os efeitos ocorram concomitante, indicando que o zinco afeta todas as regiões da membrana. Isso demonstra de maneira mais integrada os resultados obtidos por Li (2017) e Kumakiri (2018), onde moléculas mais condensáveis interagem com o ferro e reduzem sua velocidade de difusão.

Para o CO₂ obteve-se uma redução de permeância de aproximadamente 90 % com a adição de zinco na estrutura da membrana de carbono. Ghosh e colaboradores (2018) obtiveram uma redução de 20 a 40 % da permeância de olefinas e parafinas com a adição de ferro na estrutura da membrana; essa diferença se deve provavelmente a maior polaridade do CO₂.

Em relação ao gás hélio não se obteve uma redução aparente da permeância na membrana de carbono com ZnO. Nesse caso, acredita-se que a diminuição do tamanho dos poros não foi da ordem de magnitude do tamanho da molécula de hélio, não interferindo na sua permeação. Entretanto, maiores investigações são necessárias acerca destas hipóteses.

4.3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO VTMS EM AUSÊNCIA DE ZINCO

A Figura 49 mostra as curvas de perda de massa em atmosfera de N₂ das fibras ocas poliméricas sem tratamento VTMS (P0) e com tratamento VTMS (V0). Em ambas ocorre uma perda acentuada de massa no começo do tratamento (antes de atingir 100 °C), o que está de acordo com resultados apresentados por Bhuwania (2014). Neste trabalho foram feitas análises de TGA com os polímeros sem e com tratamento, 6FDA:BDPA e

Matrimid, as perdas no começo da análise foram associadas à quantidade de VTMS não reagida.

Em comparação à membrana polimérica sem tratamento, a membrana com tratamento VTMS apresentou uma perda de massa na região de 200 °C. Verificando a derivada da variação de massa, se tem uma ideia melhor do que ocorre na membrana (Figura 50) , onde está apresentada a primeira derivada da perda de massa em relação à temperatura. Segundo Bhuwania e Koros (ano), nesta temperatura ocorre a decomposição dos grupamentos vinila do VTMS, com posterior rearranjo das cadeias de silício durante o processo de pirólise (Seção 2.6). Após a decomposição, não há alteração nas cadeias de silício, devido a sua elevada resistência térmica, portanto, a variação de massa após 200 °C é equivalente à variação da membrana sem tratamento. Esse resultado indica que o tratamento VTMS não altera as temperaturas de decomposição da membrana.

Figura 49. TGA em atmosfera de N₂ para a membrana P0, sem e com tratamento VTMS.

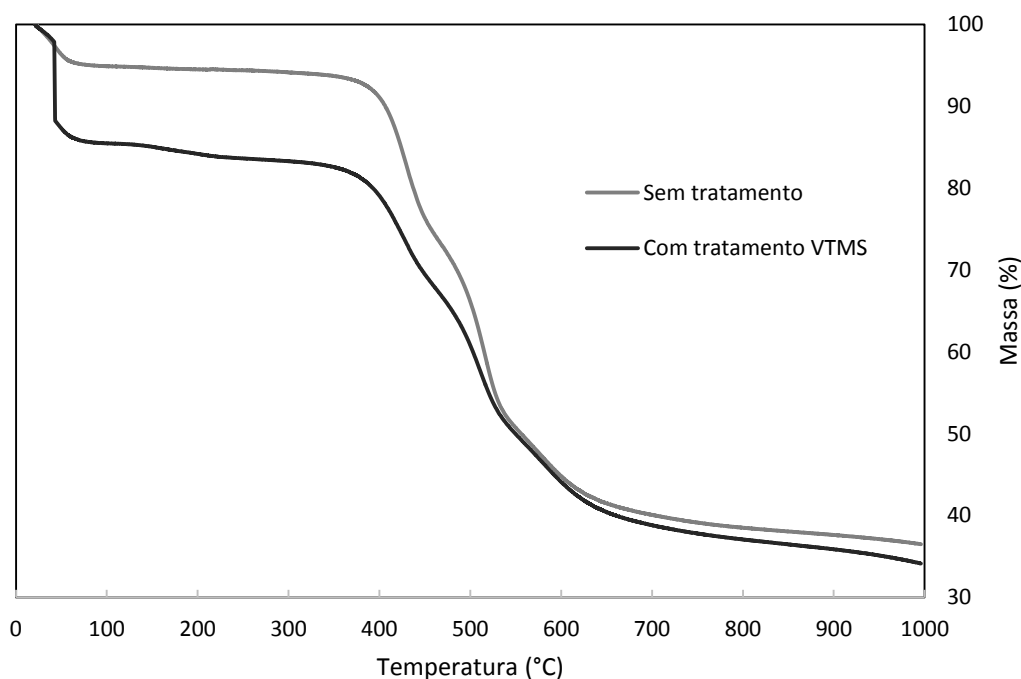
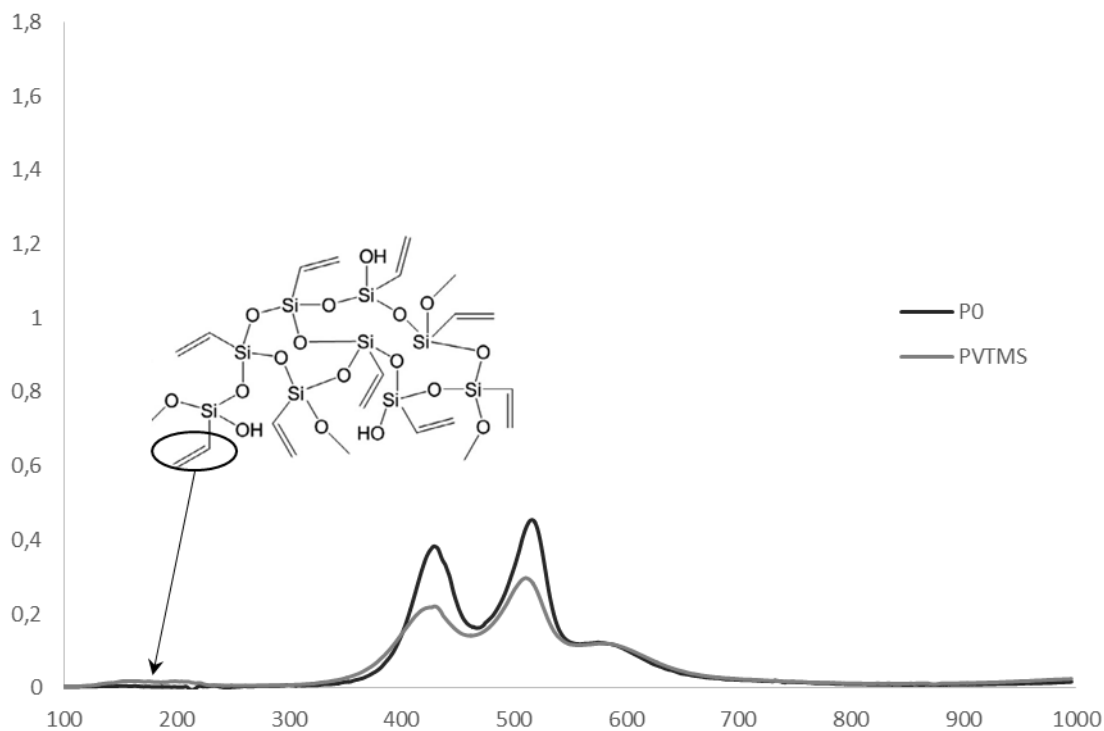


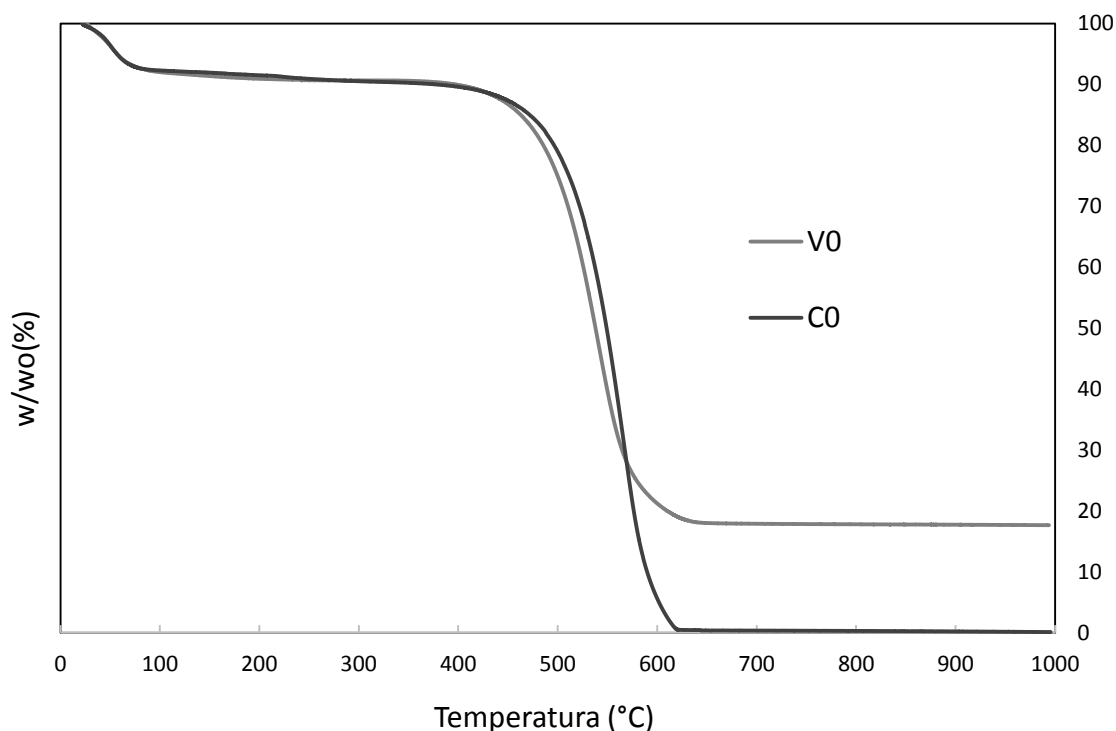
Figura 50. Derivada da curva de perda de massa da membrana P0 e P0 com tratamento VTMS.



A análise de TGA com atmosfera oxidante foi utilizada para estimar a porcentagem de inorgânicos remanescente na membrana após a pirólise. Comparando as fibras C0 e V0 (Figura 51), verificou-se a decomposição total da fibra de carbono sem tratamento, resultado já esperado, uma vez que a membrana de carbono se oxida totalmente na análise. A fibra tratada com VTMS V0 apresentou um resíduo de aproximadamente 20 % em massa após o final do protocolo de aquecimento.

Não foram encontrados dados na literatura sobre o residual de silício após o processo de pirólise de membranas tratadas com VTMS. Encontrou-se apenas um trabalho, no qual os autores adicionaram sílica à solução polimérica para obter o mesmo efeito do tratamento VTMS, i.e., diminuir o encolhimento da membrana após o processo de pirólise. A quantidade de sílica remanescente na estrutura foi de 20 %, próxima à quantidade de silício encontrada na membrana de carbono obtida neste trabalho (ZHANG et al., 2018).

Figura 51. TGA em atmosfera oxidante para as membranas de carbono C0 (sem tratamento VTMS) e V0 (com tratamento VTMS, ambas sem adição de acetato de zinco).

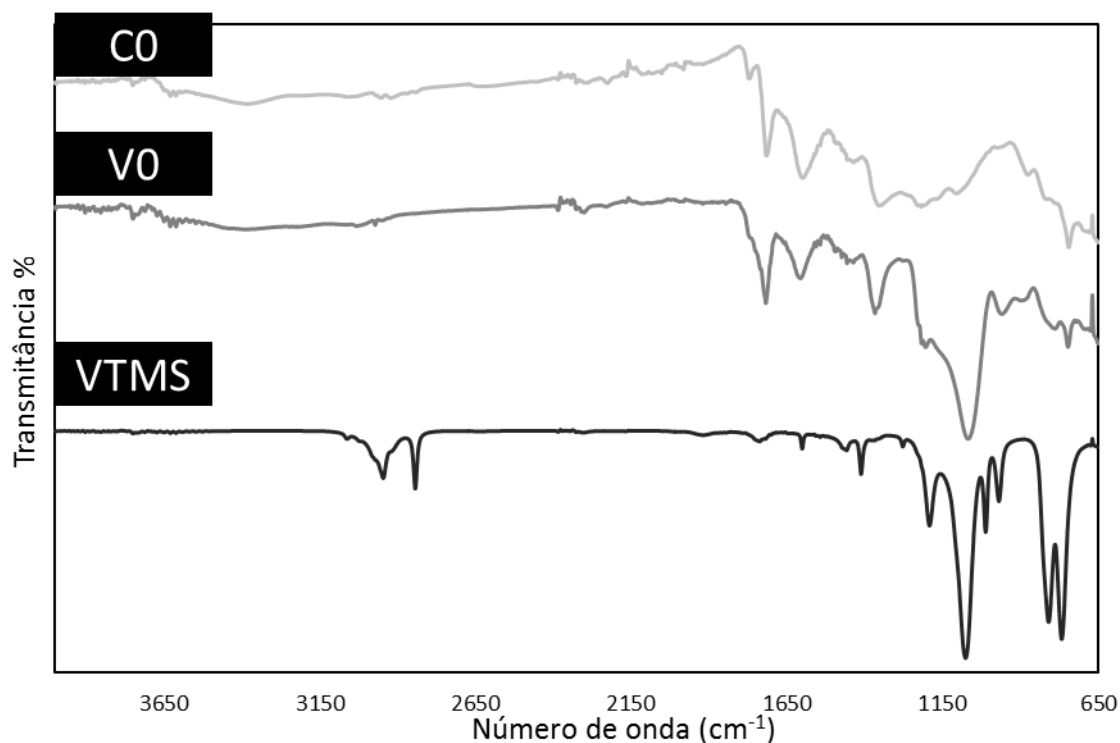


A presença do silício na membrana de carbono pode ser confirmada pela análise de FTIR. Na Figura 52 estão apresentados os resultados para a membrana de carbono sem tratamento (C0), a membrana de carbono tratada com VTMS (V0) e para o reagente VTMS líquido. Comparando as bandas características presentes nos espectros das membranas de carbono, observa-se a banda em $1050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ da membrana tratada com VTMS, característica da ligação Si-O, também observada nos resultados do reagente VTMS. Essa banda apresenta um deslocamento que se deve, principalmente, à reação sol-gel, que modifica a estrutura química do VTMS (Seção 2.6). Estas modificações no arranjo mantêm as redes tridimensionais de silício, restringindo a aproximação das cadeias de carbono durante o processo de pirólise e conseqüentemente, diminuindo a variação de morfologia da membrana durante este processo.

Como estas restrições são de caráter unicamente espacial, não alteram a estrutura química da membrana de carbono final, como verificado nos espectros de FTIR apresentados na Figura 52, onde é possível observar que as bandas da membrana V0 não sofreram deslocamentos quando comparadas com as bandas da membrana C0 (HAYS et al., 2020). Vale ressaltar que as bandas com maior intensidade são referentes ao silício,

uma vez que os grupamentos químicos do precursor polimérico sofreram decomposição na pirólise (KAMATH et al., 2018; SANYAL et al., 2018).

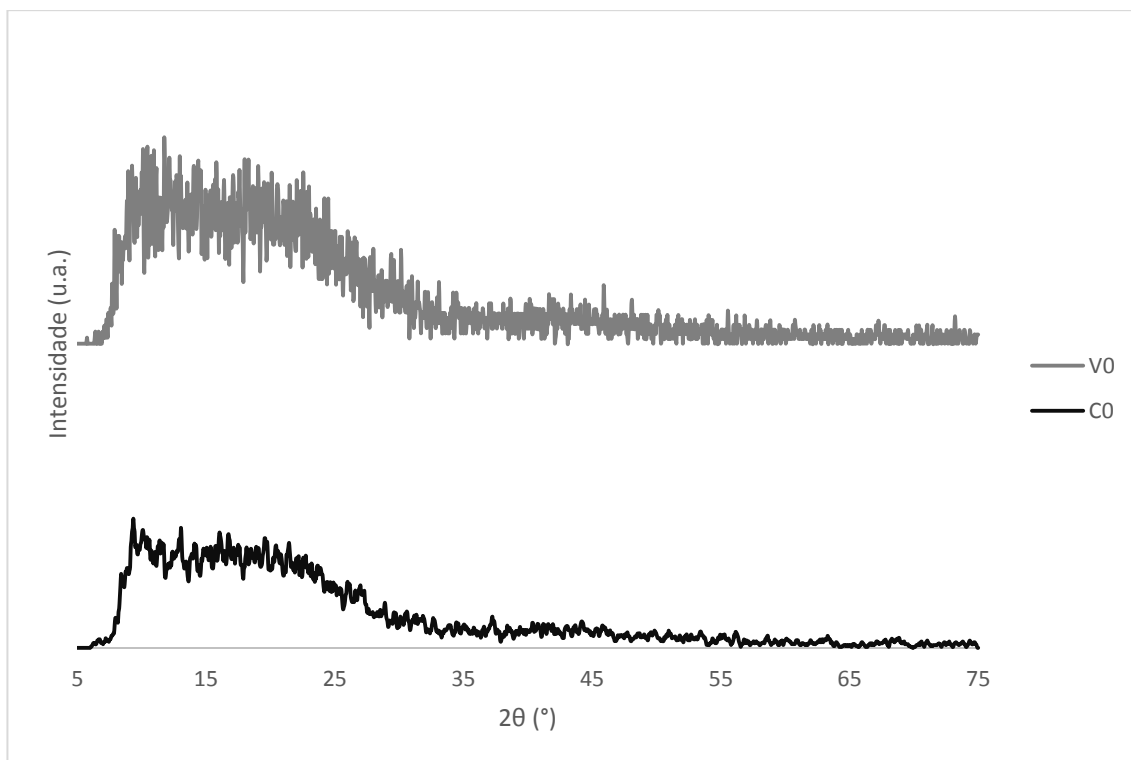
Figura 52. Espectros de FTIR para as membranas C0, V0 e o reagente VTMS.



A análise de DRX comparando as membranas C0 e V0 estão apresentadas na Figura 53, quando comparado os difratogramas, não foram identificadas diferenças na estrutura química da membrana de carbono.

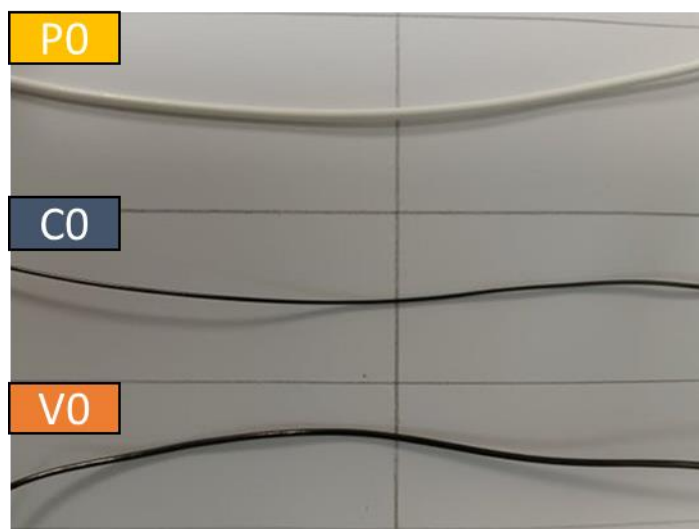
Isso era esperado primeiramente pelo silício se apresentar como uma estrutura amorfa, se sobrepondo aos picos de carbono, além da discussão feita no trabalho de Bhuwania et al 2014, comentada no item 2.6, onde não há uma interação química entre o carbono da membrana e o silício proveniente do VTMS, há apenas uma restrição espacial do VTMS na membrana, que geram os resultados de morfologia observados em MEV.

Figura 53. Resultados de DRX das membranas de carbono sem tratamento VTMS (C0) e com tratamento VTMS (V0).



Na Figura 54 são apresentadas as fotografias das fibras ocas, pode-se verificar que o diâmetro da membrana C0 é o menor, enquanto a membrana V0 mantém o diâmetro próximo ao da membrana P0, após a pirólise, valores próximos a 1,2 mm.

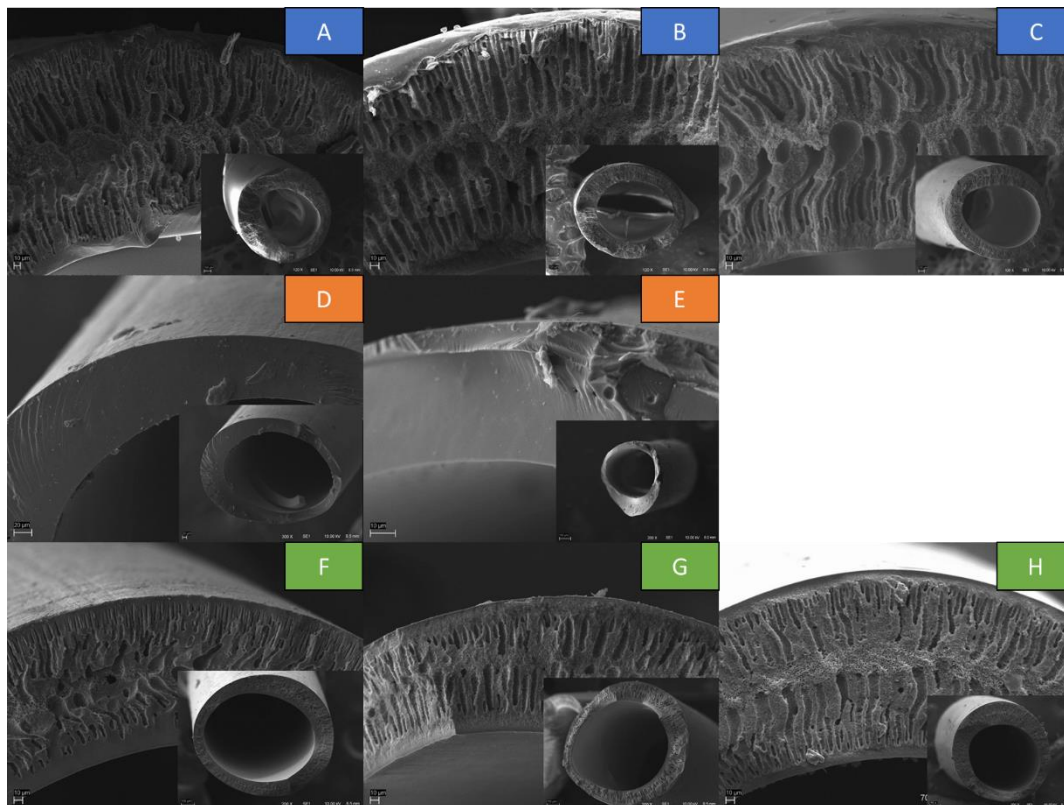
Figura 54. Imagens fotográficas das membranas desenvolvidas no presente trabalho, da esquerda para direita, P0, C0 e V0, respectivamente.



A morfologia das membranas poliméricas, de carbono e de carbono tratadas com VTMS foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 55). Comparando as micrografias das membranas tratadas com VTMS (Figura 55 (F-H)) com as membranas de carbono sem tratamento (Figura 55 (D-E)), verifica-se que ocorreu uma retenção da estrutura em relação às membranas poliméricas (Figura 55 (A-C)), mantendo a morfologia assimétrica na seção transversal e um maior adensamento das camadas internas e externas, como encontrado em trabalhos anteriores (BHUWANIA et al., 2014a; KAMATH et al., 2018; SANYAL et al., 2018).

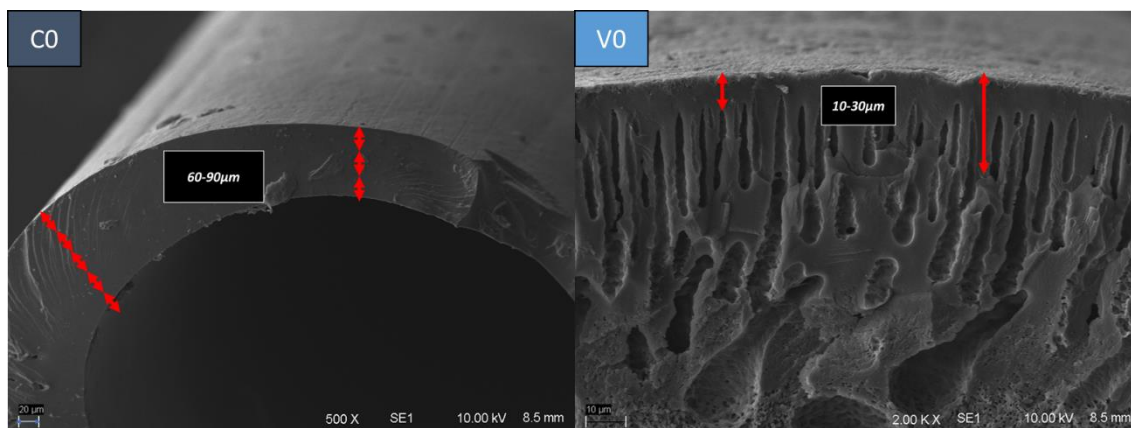
A manutenção da morfologia após a pirólise, fez com que defeitos, como os macrovazios na forma *finger-like*, formados na extrusão da fibra oca polimérica, sejam mantidos na estrutura da membrana de carbono. Esse resultado também foi observado no trabalho desenvolvido por Bhuwania (2014), onde a morfologia da seção transversal das fibras ocas obtidas era do tipo esponjosa. A manutenção da estrutura assimétrica tem como consequência direta a diminuição da resistência da membrana ao escoamento dos gases e, portanto, um aumento da permeância da membrana. Por exemplo, comparando as micrografias A, D e F apresentadas na Figura 55 é possível inferir que a estrutura a membrana de carbono C0 apresenta maior resistência à permeação de gases do que a membrana V0, visto que a estrutura assimétrica da membrana P0 foi parcialmente mantida. Em relação à camada seletiva, observa-se que tanto para a membrana C0 como para a membrana V0 houve um adensamento da camada seletiva. No entanto, não é possível inferir, a partir dessas imagens, se há diferenças em relação à seletividade.

Figura 55. Imagens de MEV das membranas poliméricas P0, P1, P5* (A, B, C), C0, C5* (D, E), V0, V1 e V5* (F, G, H), respectivamente, com aumentos de 500x e 700x, voltagem de aceleração de 10 kV.



Na Figura 56 é possível observar que a espessura da camada seletiva da membrana tratada com VTMS (V0) diminui significativamente em relação à membrana de carbono sem tratamento, pois corresponde somente à uma parcela da espessura total. Para a membrana V0, a camada seletiva é apenas a parte densa do topo da membrana e os valores encontrados ficaram na faixa de 10-30 μ m, havendo uma redução de 3 até 6 vezes na espessura da camada, corroborando com os resultados obtidos por Bhuwania et al (2014) para os polímeros Matrimid e 6FDA-BPDA.

Figura 56. Imagens de MEV das membranas de carbono C0 (barra de tamanho igual a 20 μm e magnificação de 500x) e V0 (barra de tamanho igual a 10 μm e magnificação de 2000x) com medidas aproximadas da camada seletiva. Voltagem de aceleração de 10 kV.



Os resultados de desempenho na separação de gases para as membranas V0 e C0 são apresentados na Figura 57.

Em comparação com a membrana C0, foi observada na membrana tratada com VTMS V0 um aumento na permeância para todos os gases testados, a permeância dos gases He e CO₂ apresentaram um aumento de três a quatro vezes, enquanto a permeância para o N₂ e CH₄ apresentaram um aumento de até dez vezes.

Isto ocorreu devido à manutenção da espessura da camada seletiva, verificada na análise de MEV e também observada nos trabalhos anteriores que utilizaram o tratamento VTMS (HAYS et al., 2020; KAMATH et al., 2018; RUNGTA et al., 2017; ZHANG et al., 2018). A permeância dos gases testados ficou intermediária em relação à permeância obtida para as membranas C0 e P0, indicando que o no processo de formação da membrana V0 ocorreu um adensamento da estrutura menos acentuado do que para a membrana C0.

Em relação à separação para o par He/N₂, houve redução de 1/3 na seletividade para membrana V0 (Figura 58), visto que o hélio teve sua permeância elevada em três vezes, enquanto o nitrogênio apresentou um aumento de dez vezes em sua permeância. Isto ocorreu, pois, a parte densa da membrana não apresentou resistência a difusão do hélio em comparação a restrição da difusão do nitrogênio, como a camada densa foi reduzida, a difusão deste gás foi mais favorecida quando comparada com o hélio.

Para o par CO₂/CH₄, houve uma redução na seletividade, porque o aumento da permeância do CO₂ para a membrana V0 foi menos expressivo do que aquele observado para o CH₄. O desempenho da membrana V0 para a separação CO₂/CH₄ foi intermediário

entre o desempenho da membrana P0 e C0, i.e., a permeância foi maior do que a observada para a membrana C0 e houve um aumento de seletividade em relação à membrana P0.

Os resultados de desempenho obtidos condizem com o desempenho dos trabalhos reportados na literatura, estes utilizando diferentes precursores poliméricos tratados com VTMS, como os polímeros Matrimid e 6FDA-BPDA (BHUWANIA et al., 2014b; SANYAL et al., 2018). Nestes onde se observou um aumento da permeabilidade de CO₂, com redução de seletividade do par CO₂/CH₄, porém, a redução de seletividade reportada no trabalho de Bhuwania et al foi menor que a redução encontrada para a blenda PEI/PVP deste trabalho. Essas diferenças nos resultados de permeância e seletividade ocorrem devido às diferentes características dos polímeros precursores (natureza, temperatura de transição vítrea (T_g), grau de polimerização, massa molar, entre outros), como também às diferentes condições de preparo das membranas (BHUWANIA et al., 2014a).

Figura 57. Permeância aos gases He, N₂, CH₄ e CO₂ para a membrana de carbono sem tratamento C0 e a membrana tratada com VTMS V0.

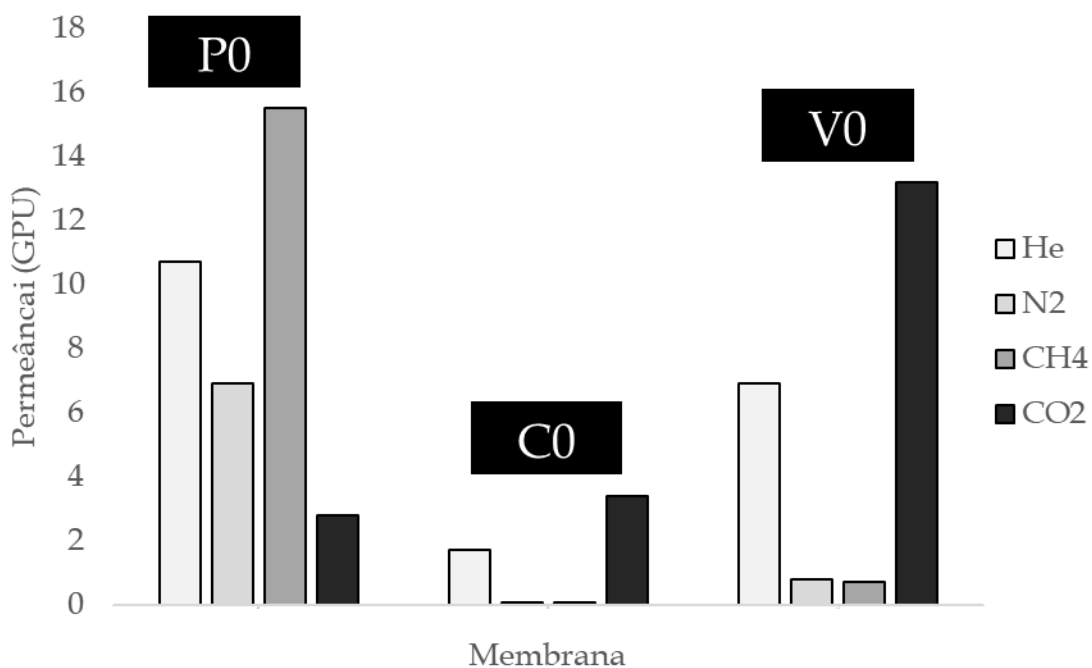
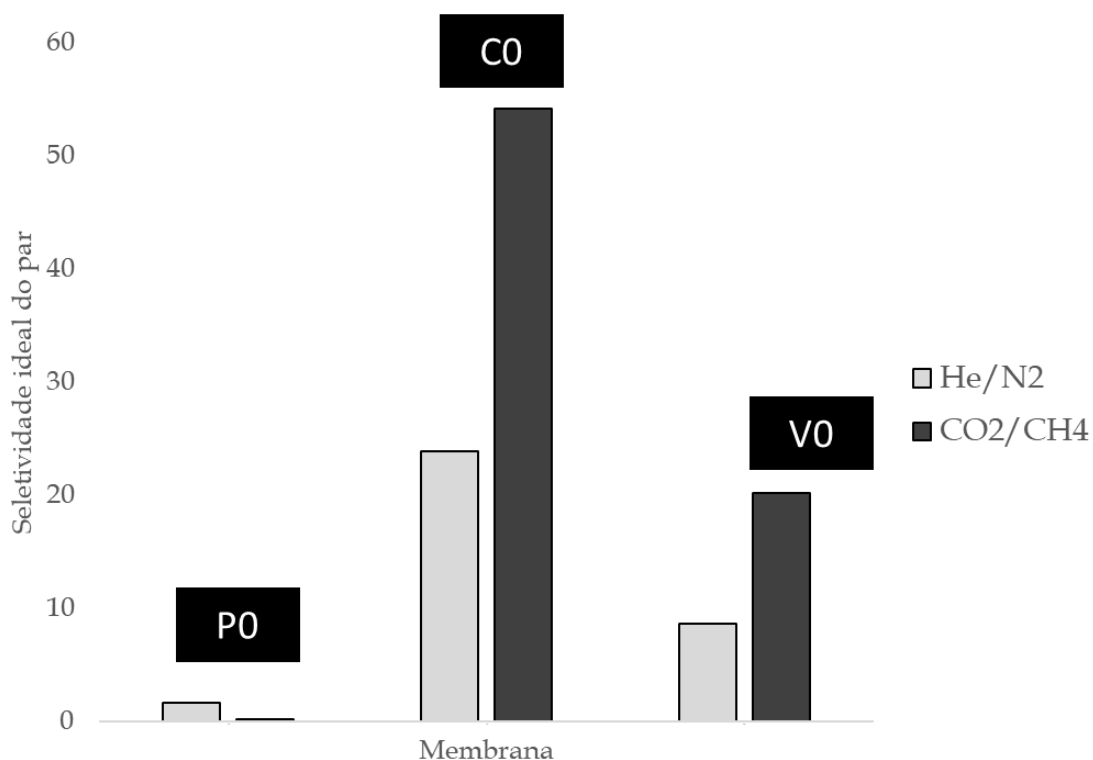


Figura 58. Seletividade dos pares de gases He/N₂ e CO₂/CH₄ para as membranas C0 e V0, respectivamente.



Comparando os resultados obtidos para a permeação de gases com os resultados de caracterização das membranas (FTIR e TGA), considerando ainda as reações que ocorrem no VTMS, constata-se que o polímero sofreu as mesmas reações de decomposição para ambas as membranas C0 e V0, durante o processo de pirólise. Esses resultados demonstram que é possível a obtenção de membranas de carbono com estrutura assimétrica com aumento da permeância e sem redução expressiva da seletividade.

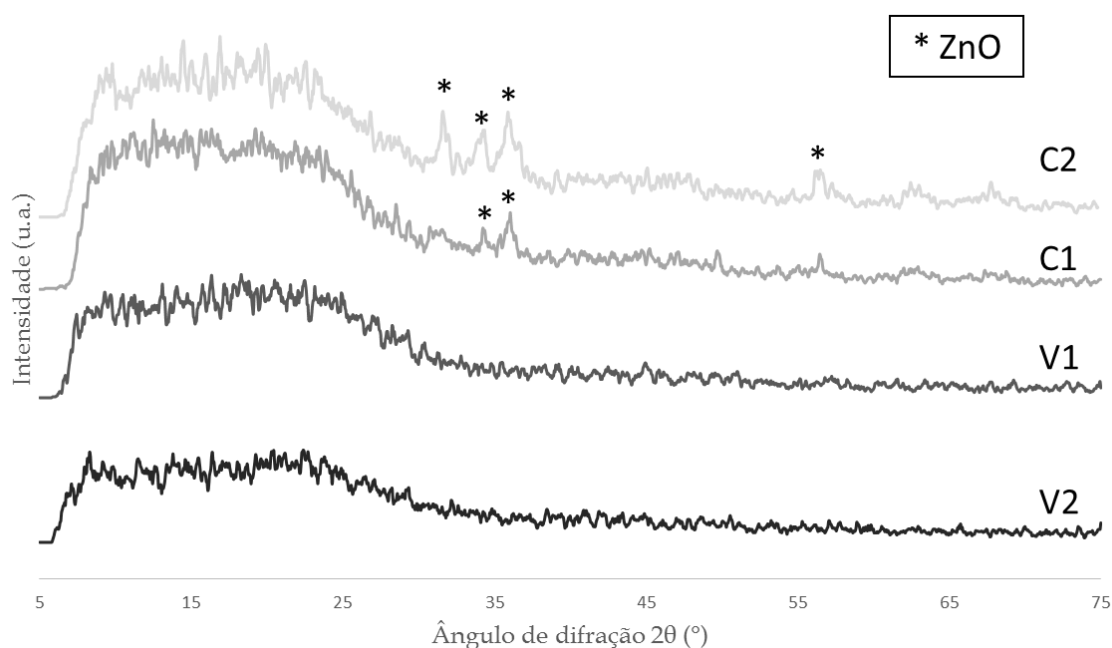
4.4 EFEITOS COMBINADOS DA ADIÇÃO DE ZINCO E TRATAMENTO VTMS NA FORMAÇÃO DA MEMBRANA DE CARBONO

Na Figura 59 estão apresentados os resultados de DRX para as membranas C1, C2 e V1, V2, verifica-se que as membranas de carbono contendo zinco e tratadas com VTMS (V1 e V2), não apresentam picos referentes ao óxido de zinco, como foi observado nas membranas que não passaram pelo tratamento VTMS (C1 e C2).

Uma hipótese para esse resultado é que as cadeias de silício formadas no tratamento VTMS não permitem a aglomeração do óxido de zinco, impedindo a formação dos grânulos. (LI et al., 2018)

Para as membranas V0, V1 e V2 não foram detectados picos devido ao silício, provavelmente pelas cadeias de silício não empacotarem também não formarem redes extensas, devido ao VTMS pós reação sol-gel e pirólise não apresenta estrutura cristalina, apenas mistura de estruturas amorfas de silício, como discutido na Seção 2.4.1 (BHUWANIA, 2014).

Figura 59. Gráfico dos resultados de DRX das membranas de carbono com zinco C1 e C2 e tratadas com VTMS e zinco V1 e V2.



Os resultados de permeação das membranas tratadas com VTMS e contendo zinco estão apresentados na Tabela 12. Verifica-se que as membranas de carbono V0, V1 e V2 apresentaram aumento de permeância para os gases He, N₂ e CH₄ em relação à permeância das membranas de carbono sem tratamento VTMS (C0, C1 e C5). Em relação à adição de zinco combinada com o tratamento VTMS, não foi possível verificar um comportamento padrão, i.e., para o gás He houve uma diminuição da permeância, para o CO₂ uma diminuição, enquanto para os gases N₂ e CH₄ a permeância se manteve, apresentando leves oscilações.

Em relação à seletividade verifica-se que houve uma redução para todas as membranas de carbono tratadas com VTMS (V0, V1 e V2) em comparação com as membranas de carbono sem tratamento VTMS (C0 e C1). Entre as membranas tratadas com VTMS naquelas em que foi adicionado zinco foi verificada redução na seletividade, sendo esta redução mais acentuada à medida que o teor de zinco aumenta.

Considerando estes resultados obtidos, pode-se inferir que a combinação do tratamento VTMS e a adição de zinco não melhoraram o desempenho das membranas, para as condições utilizadas neste trabalho. No entanto, é possível afirmar que o tratamento VTMS permite a obtenção de uma estrutura de carbono assimétrico, que implica em um aumento da permeância, e que a presença de zinco alterou a interação da superfície da membrana com os gases mais polares, como o CO₂, reduzindo sua permeância.

Tabela 12. Resultados de permeância para os gases He, N₂, CH₄ e CO₂ e seletividade ideal, para pares de gases de interesse, das membranas de carbono tratadas com VTMS.

Membran	Permeância (GPU)				Seletividade ideal			
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	He/N	He/CH	CO ₂ /CH	CO ₂ /N
a					2	4	4	2
P0	10,7	6,9	15,5	2,8	1,6	1,5	5,5*	-
P1	15,9	8,5	15,1	3,3	1,9	4,8	4,6*	
P2	300, 0	280, 0	310, 0	280, 0	1,0	1,0	1,0*	1,0
C0	1,7	0,07	0,06	3,4	23,9	28,3	54,2	48,5
C1	1,5	0,03	0,01	0,3	50,5	150,0	29,7	9,5
V0	6,9	0,8	0,7	13,2	8,6	9,8	20,2	16,6
V1	3,7	0,5	0,8	1,1	7,6	4,6	1,4	2,2
V2	5,4	1,0	1,5	1,5	5,4	3,6	1,0	1,5

* CH₄/CO₂

Considerando as hipóteses apresentadas na discussão das membranas de carbono com zinco sem tratamento VTMS (C1 e C5), os resultados das membranas V1 e V2 evidenciam a hipótese de diferenças no transporte por difusão superficial discutida anteriormente no item 4.2. A adição de zinco alterou a interação da superfície da membrana com os gases mais polares, devido ao CO₂ ter reduzido sua permeância enquanto os gases

CH₄ e N₂ terem suas permeâncias mantidas quando comparadas as membranas V0 com as membranas V1 e V2.

Não foi verificada a presença dos picos de óxido de zinco na análise de DRX, porém os resultados de permeância de CO₂ indicam que o zinco está presente na estrutura das membranas V1 e V2, provavelmente na forma de ZnO (BODKE, 2018). No entanto, são necessárias mais análises de caracterização para compreender a forma e o número de oxidação do zinco presente nas membranas V1 e V2.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo a preparação de fibras ocas de carbono modificadas com tratamento VTMS e incorporadas com acetato de zinco. Essas modificações foram realizadas com objetivo de alterar a morfologia e as dimensões dos poros das membranas de carbono e, desta forma, obter membranas com seletividades e permeabilidades maiores do que para as membranas de carbono sem modificações, focando nas separações dos pares de gases He/N₂ e CO₂/CH₄.

A incorporação de zinco na estrutura da membrana somente foi alcançada quando, além da adição de acetato de zinco à solução polimérica, foi adicionado o composto de zinco ao banho de precipitação após a extrusão das fibras. No entanto observou-se que a adição de acetato de zinco na solução polimérica acarretou alterações na viscosidade da solução, gerando fibras poliméricas menos defeituosas e com maior permeabilidade.

A presença de zinco na membrana polimérica causou a perda da seletividade, provavelmente devido à formação de aglomerados de zinco ou à presença de defeitos decorrentes da interação polímero/acetato de zinco. Na etapa de pirólise, com atmosfera oxidante, ocorreu a decomposição do íon acetato e a formação de óxido de zinco. A presença de zinco na membrana de carbono causou uma redução na permeância dos gases puros He, N₂ e CH₄, e, como consequência, um aumento na seletividade ideal para os pares He/N₂ e He/CH₄, indicando que o zinco pode atuar como um poro-redutor. Já para o CO₂ a presença de zinco causou uma redução na permeância, provavelmente devido à modificação da interação da membrana com gases condensáveis como CO₂.

O tratamento VTMS levou a mudanças morfológicas visíveis na membrana de carbono, promovendo a formação de uma estrutura assimétrica. A espessura da camada seletiva da membrana V0 foi reduzida em até cinco vezes em comparação com as membranas de carbono sem tratamento (C0), como consequência, a permeância aumentou consideravelmente para todos os gases testados. Com o aumento de permeância não ocorreu da mesma forma para os diferentes gases, para alguns pares de gases a seletividade ideal diminuiu de forma mais acentuada (He/N₂; He/CH₄), devido ao baixo aumento da permeância do hélio, enquanto para o par CO₂/CH₄ a seletividade ideal foi reduzida pela metade.

A combinação do tratamento VTMS com a adição de zinco causou uma diminuição na permeância para todos os gases testados, acompanhada por uma redução da

seletividade ideal para os pares de gases de interesse. Quando comparadas com a membranas de carbono preparada apenas com tratamento VTMS (V0). Esse resultado indica que a combinação do tratamento VTMS com a adição de zinco, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, não melhorou o desempenho das membranas de carbono.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que é possível a obtenção de membranas de carbono com estrutura assimétrica, com aumento da permeância e sem redução expressiva da seletividade. No entanto, vale ressaltar que a manutenção da seletividade é o maior desafio atualmente para as membranas de carbono preparadas com tratamento VTMS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADATOZ, E.; AVCI, A. K.; KESKIN, S. **Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations. Separation and Purification Technology**Elsevier, , 25 set. 2015.

AHMAD, A. L.; OTITOJU, T. A.; OOI, B. S. **Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance. Journal of Industrial and Engineering Chemistry**Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, , 25 fev. 2019.

AITKEN, C. L.; KOROS, W. J.; PAUL, D. R. **Effect of Structural Symmetry on Gas Transport Properties of Polysulfones**Macromolecules. [s.l: s.n.].

ALGIERI, C.; DRIOLI, E. **Zeolite membranes: Synthesis and applications. Separation and Purification Technology**Elsevier B.V., , 1 jan. 2022.

AROON, M. A. et al. **Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. Separation and Purification Technology**Elsevier B.V., , 20 nov. 2010.

BAKER, R. W. (RICHARD W. **Membrane technology and applications. [s.l.]** John Wiley & Sons, 2012.

BHUWANIA, N. et al. Engineering substructure morphology of asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes. **Carbon**, v. 76, p. 417–434, 2014a.

BODKE, M. R.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. **Ceramica**, v. 64, n. 369, p. 91–96, 1 jan. 2018.

BOS, A. et al. **Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations**Separation and Purification Technology. [s.l: s.n.].

BUDD, P. M. et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 851–860, 1 dez. 2008.

Carbon-based Membranes for Separation Processes. . [s.l: s.n.].

CARDOSO, G.; membranas tipo fibras ocas de carbono a partir da pirólise de fibras poliméricas de peipvp para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas [2008], Tese de Doutorado, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

CARO, J. **Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites? Current Opinion in Chemical Engineering** Elsevier Ltd, , 2011.

CENTENO, T. A.; FUERTES INSTITUTO, A. B. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride). **Carbon**, v. 38, 2000.

CHEN, M.; YANG, R.; LI, P. Preparation of defect-free hollow fiber membranes derived from PMDA-ODA polyimide for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 179, p. 154–161, mar. 2022.

CHU, Y. H. et al. Iron-containing carbon molecular sieve membranes for advanced olefin/paraffin separations. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 609–620, 15 fev. 2018.

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

CUNHA, F. C.; DE, F.; KRONEMBERGER, A. **PREPARO DE MEMBRANAS COMPOSTAS NA FORMA DE FIBRA OCA POR PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS**. [s.l: s.n.].

DAI, Z. et al. **Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives**. **Separation and Purification Technology** Elsevier B.V., , 1 nov. 2021a.

DAI, Z. et al. **Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives**. **Separation and Purification Technology** Elsevier B.V., , 1 nov. 2021b.

HAMM, J. **MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES** ,2018, Tese de Doutorado, Curso de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FU, S. et al. **Effects of pyrolysis conditions on gas separation properties of 6FDA/DETDA:DABA(3:2) derived carbon molecular sieve membranes**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>>.

GEISZLER, V. C.; KOROS, W. J. **Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

GHOSH, S. et al. Carbon Dioxide Adsorption of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Wire Explosion Technique. **INAE Letters**, v. 3, n. 4, p. 197–202, dez. 2018.

HAMEDI, H. An innovative integrated process for helium and NGL recovery and nitrogen removal. **Cryogenics**, v. 113, 1 jan. 2021.

HAMM, J. Janice Hamm. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

HAYS, S. S. et al. Envisioned role of slit bypass pores in physical aging of carbon molecular sieve membranes. **Carbon**, v. 157, p. 385–394, 1 fev. 2020.

HOUBEN, M. et al. Systematic investigation of methods to suppress membrane plasticization during CO₂ permeation at supercritical conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 647, 5 abr. 2022.

HUANG, A. et al. Neutral and cation-free LTA-type aluminophosphate (AIPO₄) molecular sieve membrane with high hydrogen permselectivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 7, p. 2140–2141, 3 mar. 2010.

HUANG, Y.; PAUL, D. R. **Effect of film thickness on the gas-permeation characteristics of glassy polymer membranes**. Industrial and Engineering Chemistry Research. **Anais...** 11 abr. 2007.

JI, C. et al. Thin oriented AFI zeolite membranes for molecular sieving separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 80–83, 1 mar. 2014.

JIAO, W. et al. High performance carbon molecular sieving membranes derived from pyrolysis of metal-organic framework ZIF-108 doped polyimide matrices. **Chemical Communications**, v. 52, n. 95, p. 13779–13782, 2016.

KAI, T.; KAZAMA, S.; FUJIOKA, Y. Development of cesium-incorporated carbon membranes for CO₂ separation under humid conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 342, n. 1–2, p. 14–21, 15 out. 2009.

KAMATH, M. G. et al. 6FDA-DETDA: DABE polyimide-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes: Circumventing unusual aging phenomena. **Journal of Membrane Science**, v. 546, p. 197–205, 15 jan. 2018.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. **A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2021.

KANEZASHI, M. et al. Pore size tuning of sol-gel-derived triethoxysilane (TRIES) membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 64–72, 15 fev. 2017.

KOSINOV, N. et al. **Recent developments in zeolite membranes for gas separation**. **Journal of Membrane Science** Elsevier, , 1 fev. 2016.

KUMAKIRI, I. et al. Influence of Iron Additive on the Hydrogen Separation Properties of Carbon Molecular Sieve Membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 15, p. 5370–5377, 18 abr. 2018a.

KURT, T.; TOPUZ, B. Sol-gel control on mixed network silica membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 255, 15 jan. 2021.

LI, L. et al. A high CO₂ permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO₂ separation. **Carbon**, v. 50, n. 14, p. 5186–5195, nov. 2012.

LI, L. et al. **A review on the progress in nanoparticle/C hybrid CMS membranes for gas separation.** **Membranes**MDPI AG, , 1 jan. 2018.

LI, W. et al. Mixed-matrix carbon molecular sieve membranes using hierarchical zeolite: A simple approach towards high CO₂ permeability enhancements. **Journal of Membrane Science**, v. 588, 15 out. 2019.

LI, W. et al. Nanosizing zeolite 5A fillers in mixed-matrix carbon molecular sieve membranes to improve gas separation performance. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 2, p. 100016, out. 2020.

LIAO, K. S. et al. Boron-embedded hydrolyzed PIM-1 carbon membranes for synergistic ethylene/ethane purification. **Journal of Membrane Science**, v. 534, p. 92–99, 2017.

LIU, B. S. et al. Separation performance of nanoporous carbon membranes fabricated by catalytic decomposition of CH₄ using Ni/polyamideimide templates. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 6, p. 1896–1902, 19 mar. 2008.

LIU, S. et al. Effects of Diatomaceous Earth Addition on the Microstructure and Gas Permeation of Carbon Molecular Sieving Membranes. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 29, p. 8428–8435, 7 ago. 2018.

LLOSA TANCO, M. A.; PACHECO TANAKA, D. A.; MENDES, A. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part II: Effect of the carbonization temperature on the gas permeation properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3485–3496, 2 mar. 2015.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane.. p. 117–132.

MA, X. et al. Gamma-alumina supported carbon molecular sieve membrane for propylene/propane separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 11, p. 4297–4305, 20 mar. 2013.

MEARES, P. **ON THE REVERSED MECHANISM OF DESALINATION BY OSMOTIC FLOW THROUGH CELLULOSE ACETATE MEMBRANES** *European Polymer Journal*. [s.l.] Pergamon Press Ltd, 1966.

MEHIO, N.; DAI, S.; JIANG, D. E. Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 6, p. 1150–1154, 13 fev. 2014.

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

OGIEGLO, W. et al. Sub-100 nm carbon molecular sieve membranes from a polymer of intrinsic microporosity precursor: Physical aging and near-equilibrium gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 597, 1 mar. 2020.

PINNAU, I.; TOY, L. G. **Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)** *Journal of Membrane Science*. [s.l.: s.n.].

QIU, W. et al. Isomer-Tailored Carbon Molecular Sieve Membranes with High Gas Separation Performance. *ChemSusChem*, v. 13, n. 19, p. 5318–5328, 7 out. 2020.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 15 jul. 2008.

ROGER, N.; MERMIER, J.-D. **SISTEMAS PARA PREPARO DE FIBRAS OCAS COMPOSTAS ACOPLANDO INVERSÃO DE FASES E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL SIMULTÂNEAS**. [s.l.: s.n.].

RUNGTA, M. et al. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. *Carbon*, v. 115, p. 237–248, 1 maio 2017.

RUZ, P. et al. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H₂ storage. *Solid State Sciences*, v. 62, p. 105–111, 1 dez. 2016.

SAHOO, R.; DAS, M. C. **C₂s/C₁ hydrocarbon separation: The major step towards natural gas purification by metal-organic frameworks (MOFs)**. *Coordination Chemistry Reviews* Elsevier B.V., 1 set. 2021.

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation. *Separation and Purification Technology*, v. 80, n. 3, p. 541–548, 18 ago. 2011.

SANYAL, O. et al. Cause and effects of hyperskin features on carbon molecular sieve (CMS) membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 551, p. 113–122, 1 abr. 2018.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. **Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. Carbon**, 2004.

SAZALI, N. et al. Preparation and characterization of polyimide carbon membrane concerning thermally labile additives for hydrogen separation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020.

SAZALI, N. E. S. et al. **Preparation and structural characterization of turbostratic-carbon/graphene derived from amylose film.** AIP Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Physics Inc.**, 17 nov. 2016.

SCHOLES, C. A.; GHOSH, U. K. **Review of membranes for helium separation and purification. MembranesMDPI AG**, , 1 mar. 2017.

SJÖBERG, E. et al. MFI membranes for separation of carbon dioxide from synthesis gas at high pressures. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 132–137, 5 jul. 2015.

SUDA, H. et al. Gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes dispersed with palladium nano particles via supercritical CO₂ impregnation. **Desalination**, v. 193, n. 1–3, p. 211–214, 10 maio 2006.

TEIXEIRA, M. et al. Carbon-Al₂O₃-Ag composite molecular sieve membranes for gas separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2338–2345, dez. 2012.

VAEZI, M. J. et al. Transport mechanism and modeling of microporous zeolite membranes. Em: **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Microporous Membranes and Membrane Reactors.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 185–203.

YIN, X. et al. Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 181–189, 15 fev. 2010.

YIN, X. et al. Thin zeolite T/carbon composite membranes supported on the porous alumina tubes for CO₂ separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 15, p. 55–64, jul. 2013.

ZHANG, B. et al. The positive/negative effects of bentonite on O₂/N₂ permeation of carbon molecular sieving membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 285, p. 142–149, 1 set. 2019.

ZHANG, C. et al. Composite Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes: Resisting Support Densification via Silica Particle Stabilization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 47, p. 16051–16058, 28 nov. 2018.

