

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NA GEOMETRIA FIBRA OCA DE
CARBONO SELETIVAS PARA SEPARAÇÃO DE H₂ EM MISTURAS GASOSAS

Jonathan Simonace Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Abril de 2017

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NA GEOMETRIA FIBRA OCA DE
CARBONO SELETIVAS PARA SEPARAÇÃO DE H₂ EM MISTURAS GASOSAS

Jonathan Simonace Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Luiz Pizarro Borges, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Cardoso, Jonathan Simonace

Desenvolvimento de membranas na geometria fibra oca de carbono seletivas para separação de H₂ em misturas gasosas/
Jonathan Simonace Cardoso – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 51p.:il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacseck Borges.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 44 – 51.

1. Fibra-oca de Carbono. 2. Hidrogênio. 3. Separação de Gases. 4. Permeação. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Faça ou não faça. Tentativa não há."

Yoda

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de estar vivo e de poder desenvolver todo esse estudo.

À minha mãe, Maria de Lourdes Simonace Cardoso, ao meu pai, José Altair de Oliveira Cardoso e a minha noiva, Ingrid Souza de Freitas, que sempre me ajudaram e apoiaram mesmo em momentos onde eu mesmo pensava em desistir, estiveram lá para me dar a força necessária para trilhar o caminho até aqui.

Aos professores Vera Salim e Cristiano Borges, meus orientadores, que contribuíram diretamente na minha caminhada, não apenas nos ensinamentos acadêmicos, mas também no crescimento pessoal.

A nova família do CEGN e PAM, alunos e funcionários, por estar presente nos momentos que mais precisei, tanto nos experimentos quanto nos momentos de descontração. Especialmente a Cristina Cardoso pelos ensinamentos e pelo auxílio diante das dificuldades, ao Nicolas pela eficiência e prontidão sempre me auxiliando em qualquer necessidade e ao Pedro por me ensinar e auxiliar nas rotinas experimentais, nas análises e por toda a sua disposição e boa vontade em me ajudar independentemente do momento.

Ao pessoal do NUCAT e do NUCAT-I2000, principalmente pela contribuição do Anacleto e Sidnei nos momentos de dificuldade com os experimentos e à Maria Auxiliadora pela disposição e auxílio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NA GEOMETRIA FIBRA OCA DE CARBONO SELETIVAS PARA SEPARAÇÃO DE H₂ EM MISTURAS GASOSAS

Jonathan Simonace Cardoso

Abril/2017

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A intensificação da necessidade de obtenção de produtos cada vez mais puros é uma das preocupações e desafios mais importantes no campo da engenharia química ligada a produção de hidrogênio. Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de membranas de carbono para a separação de mistura de gases e desenvolver membranas com maior estabilidade, permeabilidade de H₂, utilizando GPU (Gas Permeation Unit) como unidade de permeação, e seletivas à CO. Neste estudo, membranas de carbono tipo fibra-oca foram preparadas a partir de membrana polimérica de polieterimida, polivinilpirrolidona e sílica, pelo processo de carbonização. Membranas de carbono e membranas poliméricas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, detecção de energia dispersiva de raio-x, termogravimetria e permeação de gases puros (He, CO₂, N₂) e mistura de gases (50%H₂/25%CO₂/25%CH₄). Estas membranas mostraram-se bem formadas, com lúmen bem centralizado, sem defeitos ou macrovazios. A análise de estabilidade mostrou que as membranas sintetizadas apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 550°C em atmosfera oxidante. Os testes de permeação de gases puros mostraram resultados de permeabilidade de He e seletividade He/N₂ de 6 GPU e 334,08, respectivamente, para membranas carbonizadas na condição 800°C durante 60 minutos. Como análise principal, os testes de permeação de uma mistura de gases, buscando simular a separação dos produtos gerados pelas reações de reforma do gás natural, mostraram resultados de permeabilidade de H₂ e seletividade H₂/CH₄ de 0,25 GPU e 785,05, respectivamente, para membranas carbonizadas na condição 800°C durante 60 minutos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF SELECTIVES CARBON HOLLOW FIBERS FOR THE
SEPARATION OF HYDROGEN FROM GAS MIXTURES

Jonathan Simonace Cardoso

April/2017

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

The intensification of the need to obtain increasingly pure products is one of the most important concerns and challenges in the field of chemical engineering linked to hydrogen production. This work aims to evaluate the efficiency of carbon membranes for the separation of gas mixture and to develop membranes with greater stability, permeability of H₂, using GPU (Gas Permeation Unit) as a permeation unit, and selective to CO. In this study, hollow-fiber carbon membranes were prepared from the polymer membrane of polyetherimide, polyvinylpyrrolidone and silica, by the carbonization process. Carbon membranes and polymer membranes were characterized by scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy detection, thermogravimetry and permeation of pure gases (He, CO₂, N₂) and gas mixture (50%H₂/25%CO₂/25%CH₄). These membranes were well formed and with a well-centralized lumen, without defects or macrobranchs. Stability analysis showed that the membranes synthesized showed thermal stability up to 550°C in an oxidizing atmosphere. Pure gas permeation tests showed He permeability and He/N₂ selectivity of 6 GPU and 334.08, respectively, for carbonized membranes at 800°C for 60 minutes. As a main analysis, permeation tests of a mixture of gases, seeking to simulate the separation of the products generated by the natural gas reforming reactions, showed H₂ permeability and H₂/CH₄ selectivity of 0.25 GPU and 785.05, respectively, for carbonized membranes in the condition 800°C for 60 minutes.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Tipos de mecanismos para separação de gases	4
2.1.1. Fluxo viscoso.....	5
2.1.2. Difusão de Knudsen	5
2.1.3. Peneira molecular.....	6
2.1.4. Adsorção e difusão superficial	7
2.1.5. Condensação capilar	7
2.2. Tipos de membranas precursoras utilizadas.....	8
2.2.1. Quanto à morfologia	8
2.2.2. Quanto ao material de síntese	9
2.2.2.1.Membranas poliméricas	9
2.2.2.2.Membranas inorgânicas: cerâmicas e de carbono.....	9
2.2.2.3.Membranas inorgânicas: cerâmicas e de carbono.....	10
2.2.2.4.Membranas de matriz mista	11
2.3. Tipos de polímeros utilizados	13
2.4. Processo de produção via inversão de fases por imersão	14
2.5. Processo de pirólise	15
2.6. Estado-da-arte.....	17
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Preparo das Membranas Precursoras	20
3.2. Tratamento Térmico	22
3.2.1. Estabilização	23
3.2.2. Carbonização	23
3.3. Análise da Morfologia	24
3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura - MEV	24
3.4. Análise do teor de sílica incorporado à membrana de carbono.....	25
3.4.1. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS	25
3.4.2. Análise termogravimétrica - TGA.....	25
3.5. Permeabilidade de gases	26
3.5.1. Permeação de gases puros em fibra oca polimérica.....	26
3.5.2. Permeação a gases puros em fibra oca de carbono	28
3.5.3. Permeação de mistura de gases em fibra oca de carbono	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1. Caracterização de membranas poliméricas precursoras.....	31

4.1.1.	Morfologia.....	31
4.1.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	31
4.2.	Caracterização de membranas de carbono	34
4.2.1.	Morfologia.....	34
4.2.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	34
4.3.	Análise do teor de sílica incorporado e estabilidade	35
4.3.1.	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS	35
4.4.	Análise termogravimétrica - TGA.....	36
4.5.	Permeabilidade e seletividade ideais.....	38
4.6.	Permeabilidade e seletividade de mistura de gases	40
5.	CONCLUSÕES.....	42
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Reação de reforma com vapor do metano	2
Figura 1.2 - Reação de deslocamento gás-água.....	2
Figura 2.1 - Representação do processo de permeação através de membranas na forma de fibra oca.....	4
Figura 2.2 - Representação esquemática do Fluxo Viscoso (Adaptado de BAKER, 2004)	5
Figura 2.3 - Representação esquemática da Difusão de Knudsen (Adaptado de BAKER, 2004)	6
Figura 2.4 - Representação esquemática de Peneira Molecular (Adaptado de BAKER, 2004)	6
Figura 2.5 - Representação da seção transversal de membranas com diversos tipos de morfologia (HABERT et al., 2006).....	9
Figura 2.6 - Diagrama de Robeson para membranas poliméricas seletivas a H ₂ (adaptado de SHAO et al., 2009)	11
Figura 2.7 - Representação dos diferentes mecanismos de separação de gases em membranas de matriz mista (adaptado de NASCIMENTO, 2014).....	13
Figura 2.8 - Ilustração do sistema utilizado no processo de inversão de fases	15
Figura 2.9 - Representação esquemática do processo de obtenção de membranas de carbono.....	16
Figura 3.1 - Componentes do forno de pirólise	23
Figura 3.2 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200	25
Figura 3.3 - Sistema de permeação a gases puros para membranas poliméricas	26
Figura 3.4 - Sistema de permeação a gases puros para membranas de carbono.....	28
Figura 3.5 - Sistema de permeação de mistura para membranas de carbono	30
Figura 4.1 - Micrografias das membranas produzidas utilizando o Líquido Interno 1 ..	32
Figura 4.2 - Micrografias das membranas produzidas utilizando o Líquido Interno 2 ..	33
Figura 4.3 - Micrografias das membranas produzidas utilizando o Líquido Interno 3 ..	33
Figura 4.4 - Micrografias da membrana de carbono produzida na condição de 600°C por 30 minutos	34
Figura 4.5 - Gráfico da energia dispersiva	35

Figura 4.6 - Mapa de dispersão de Silício – EDS.....	36
Figura 4.7 - Gráfico da análise termogravimétrica.....	37
Figura 4.8 - Comparação log x log dos valores de permeabilidade de He e seletividade ideal de He/CO ₂	39
Figura 4.9 - Comparação log x log dos valores de permeabilidade de He e seletividade ideal de He/N ₂	40

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Diâmetro cinético de Leonard-Jones (BRECK, 1974).....	7
Tabela 2.2 - Tabela de precursores poliméricos utilizados.....	17
Tabela 2.3 - Tabela de aditivos utilizados	18
Tabela 3.1 – Composições de líquidos internos.....	22
Tabela 3.2 – Condições de extrusão das membranas fibra oca precursoras	22
Tabela 3.3 - Temperaturas e tempos de carbonização	24
Tabela 4.1 - Porcentagem de massa de silício residual	37
Tabela 4.2 - Valores de permeabilidade e seletividade ideais para as membranas de carbono obtidas em diferentes condições de pirólise.....	38
Tabela 4.3 - Valores de permeabilidade e seletividade de mistura de gases para as membranas de carbono obtidas em diferentes condições de pirólise.	41

1. INTRODUÇÃO

A nova configuração mundial que associa controle ambiental, crescimento da demanda energética e incertezas quanto a disponibilidade de petróleo leva a busca pela diversificação das fontes de energia. Nesses recursos naturais não estão incluídos apenas petróleo, gás natural ou carvão. Alimentos também fazem parte dele assim como a água potável, o bem mais necessário à continuidade da vida de boa parte dos animais, homens principalmente.

Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia aparece como um campo de pesquisa fundamental e altamente promissora em que o hidrogênio é um importante vetor energético que permite a exploração de diversas fontes renováveis e não renováveis. No entanto, o principal processo empregado industrialmente para a produção de hidrogênio ainda é a reforma a vapor do gás natural presentes nas Figuras 1.1 e 1.2.

Apesar do gás natural ser um combustível fóssil e que, portanto, vai terminar outras fontes de gás natural de forma sustentável já existem, tem-se como principal fonte o processo de metanogênese em aterros sanitários, promovendo a produção de metano principal componente do gás natural através da degradação anaeróbia de material orgânico descartado.

Os processos tradicionais de separação de gases como a absorção por oscilação de pressão, absorção química ou física e destilação criogênica demandam alta energia e com isso baixo custo/benefício para a produção, com o intuito de viabilizar a separação de gases, como o hidrogênio, por exemplo, obtendo-se níveis de alta pureza para seus diversos usos em indústrias farmacêuticas, eletrônica, e em células combustíveis, iniciou-se o estudo de membranas que pudessem realizar essa separação e que dispunham de baixo custo e fácil produção, com isso deu-se início ao estudo e à utilização de membranas poliméricas para promover essa purificação, existem atualmente no mercado diversas membranas que atuam nessa separação, entretanto essas membranas não são estáveis a altas temperaturas, pressões e agentes químicos oxidantes condições de operação estas de diversas empresas. Com o intuito de obter membranas resistentes à essas condições e de alta permeabilidade e seletividade, iniciou-se os estudos com membranas de carbono, que apresentam poros de dimensões moleculares, alta resistibilidade, além de permeabilidade e seletividade acima dos limites de membranas poliméricas.

Figura 1.1 - Reforma com vapor do metano (endotérmica)



Figura 1.2 - Deslocamento gás-água (exotérmica)



Para a maioria das aplicações a que se destina, o hidrogênio produzido a partir das reações presentes nas equações 1.1 e 1.2 exige uma etapa de purificação para atingir a composição desejada. A separação de correntes de hidrogênio em escala industrial é feita, geralmente, por adsorção (PSA) ou destilação criogênica, processos que consomem elevadas quantidades de energia. Nos últimos anos, os processos de separação por membranas estão ganhando larga aceitação na indústria (OCKWIG e NENOFF, 2007; BERNARDO et al., 2009).

As principais vantagens dos processos de separação por membrana frente aos processos convencionais são:

- Menor demanda energética, redução dos investimentos de capital inicial exigido (SANCHEZ MARCANO e TSOTSIS, 2002);
- Economia de área construída devido ao uso de sistemas compactos e capacidade de ampliação sem a necessidade de um novo projeto devido às características modulares dos sistemas de separação por membranas (MULDER, 2000);
- Possível o acoplamento de processos com membrana e processos tradicionais de separação para aumentar o desempenho de sistemas de separação já em operação (ESTEVES e MOTA, 2007);
- Acoplamento de processos de separação e reações catalíticas em sistemas denominados reatores com membrana (ITOH e HARAYA, 2000; HACARLIOGLU e OYAMA, 2006; SEGUNDO, 2011)

A retirada seletiva de um dos produtos do meio reacional provoca o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos, tornando possível a operação em temperaturas menores e a obtenção do produto desejado com maiores rendimentos. (SANCHEZ MARCANO e TSOTSIS, 2002).

Neste sentido, o presente trabalho da continuidade a uma linha de pesquisa conjunta entre o Núcleo de Catálise e o Laboratório de Processos de Separação com

Membranas e Polímeros (**PEQ/COPPE/UFRJ**) que tem como objetivo mais amplo estudar o desenvolvimento de processos de separação de hidrogênio a partir da reação de reforma do gás natural, usando reatores com membranas catalíticas e reatores assistidos à membranas. Diferentes trabalhos, com objetivos específicos diferenciados já foram desenvolvidos pelo grupo (BARBOSA-COUTINHO, 2006; MOREIRA, 2004; MOREIRA, 2008; MÜHLEN, 2010; NASCIMENTO, 2010, SEGUNDO, 2011, NASCIMENTO, 2014).

Dentro deste escopo geral, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência de membranas de carbono para a separação de mistura de gases e desenvolver membranas com maior estabilidade, permeabilidade de H₂ e seletivas à CO, assim como uma análise inicial da influência de diferentes líquidos internos na extrusão, um estudo das condições de pirólise para obter membranas na forma de fibra oca de carbono com alta permeabilidade e seletividade que sejam estáveis à alta temperatura, além de avaliar a permeabilidade e seletividade utilizando um sistema de alta pressão para gases puros e mistura de gases; desenvolvimento de membranas na geometria fibra oca de carbono com permeabilidade adequada para sua utilização na separação do hidrogênio durante as reações de reforma do gás natural.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A separação de hidrogênio por membranas, com um sistema básico apresentado na Figura 2.1, ainda se encontra em estágio inicial e atinge apenas uma pequena parcela das aplicações industriais. Uma vasta quantidade de materiais pode ser empregada para a produção de membranas seletivas a H_2 , desde metais e ligas metálicas (como por exemplo, o paládio e ligas de paládio) a óxidos inorgânicos (sílica, alumina e zeólitas), carbono e compósitos (combinação de dois ou mais materiais, sendo principalmente estudada a dispersão de materiais inorgânicos em matriz polimérica). As propriedades mecânicas, térmicas e químicas e as características de desempenho, tais como permeabilidade, seletividade e tempo de vida útil do material, bem como processabilidade e custo, são parâmetros cruciais para a aplicação das membranas em processos de separação (OCKWIG e NENOFF, 2007).

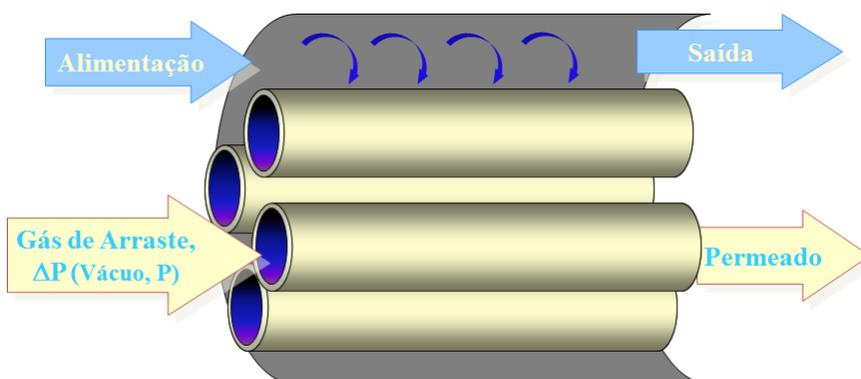


Figura 2.1 - Representação do processo de permeação através de membranas na forma de fibra oca (NASCIMENTO, 2014).

2.1. Tipos de mecanismos para separação de gases

As membranas porosas são classificadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, de acordo com a distribuição de tamanho de poros em microporosas: diâmetro médio dos poros menor que 2 nm; mesoporosas: diâmetro médio dos poros entre 2 nm e 5 nm, e; macroporosas: diâmetro médio dos poros maior que 5 nm. Em membranas porosas, poliméricas ou inorgânicas, o transporte de massa e do tipo convectivo ou defensivo, descrito por um ou combinação dos seguintes mecanismos, de acordo com o tamanho dos poros, tamanho e forma das moléculas transportadas e das condições operacionais (temperatura, pressão etc.): fluxo viscoso, difusão de Knudsen e peneira molecular.

2.1.1. Fluxo viscoso

Quando o diâmetro dos poros é muito maior que o livre percurso médio das moléculas, estas colidem mais entre si do que com as paredes dos poros. Desta forma, a transferência de massa acontece por difusão molecular, como mostrado na Figura 2.2 (KRISHINA, 1990; KRISHNA e WESSELING, 1996). Quando há gradiente de pressão ocorre o fluxo viscoso que somado aos fluxos defensivos dão o fluxo total de gases transportados através da membrana. Membranas com estas características não promovem a separação.

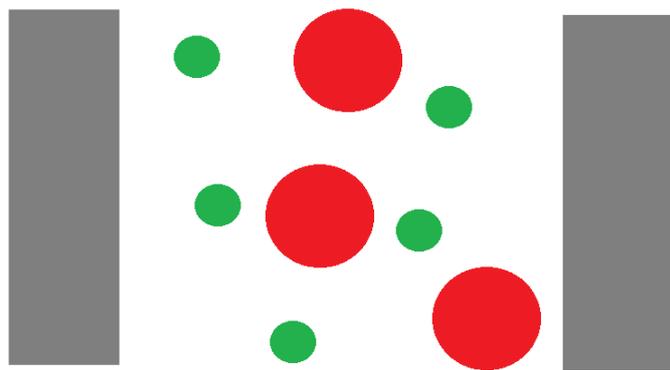


Figura 2.2 - Representação esquemática do Fluxo Viscoso (BAKER, 2004).

2.1.2. Difusão de Knudsen

A difusão de Knudsen é observada quando as colisões entre as moléculas e as paredes dos poros se tomam significativas. Isto ocorre quando o livre percurso médio das espécies gasosas é maior do que o diâmetro dos poros, como presente na Figura 2.3. Este mecanismo é comum na separação de gases em membranas com diâmetro de poros entre 2 nm e 10 nm (BURGRAAF E COT, 1996). Neste caso, a seletividade para dois gases i e j é dada pela raiz quadrada do inverso da razão entre as massas moleculares destes gases.

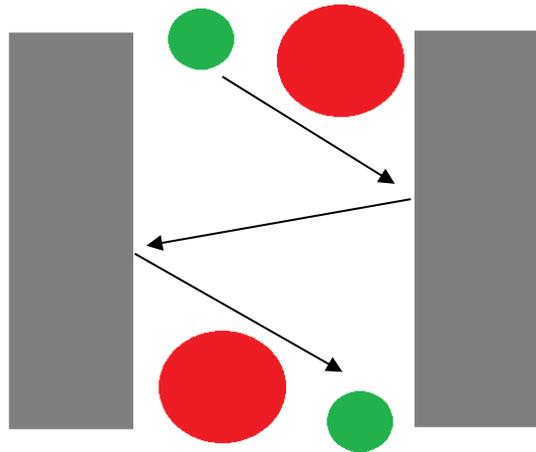


Figura 2.3 - Representação esquemática da Difusão de Knudsen (BAKER, 2004).

2.1.3. Peneira molecular

O mecanismo de peneira molecular é dominante quando o diâmetro efetivo dos poros da membrana é da ordem do diâmetro cinético dos gases. A separação e função da maior taxa de difusão quanto menor o diâmetro cinético da molécula ou átomo de acordo com a Tabela 2.1 (LIU et al., 2009).

Um exemplo de separação pelo mecanismo de peneira molecular é a separação de gases com diâmetro cinético próximo é apresentado na Figura 2.4, temos exemplos de separações como H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/N_2 , CO_2/N_2 e CO_2/CO em membranas porosas de carbono, cerâmicas e zeólitas. Membranas com capacidade de separação por peneira molecular apresentam vantagens em relação às membranas poliméricas densas por apresentarem um desempenho melhor na separação de gases semelhantes.

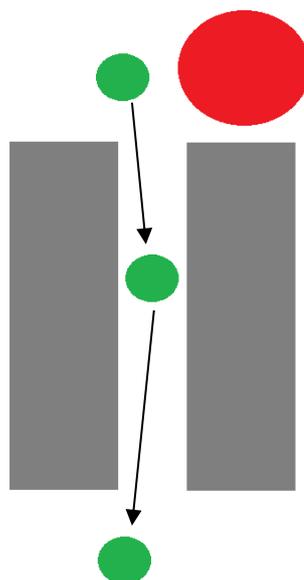


Figura 2.4 - Representação esquemática de Peneira Molecular (BAKER, 2004).

Tabela 2.1 - Diâmetro cinético de Leonard-Jones (BRECK, 1974).

Gás	Diâmetro cinético (Å)
He	2,60
H ₂	2,89
CO ₂	3,30
Ar	3,40
O ₂	3,46
H ₂ S	3,60
N ₂	3,64
CO	3,70
CH ₄	3,80

A separação é possível através da presença de regiões de ultramicroporos no interior da membrana e com isso há a atuação de um mecanismo cinético-estatístico onde, a probabilidade de um choque efetivo na parede do ultramicroporo é capaz de promover a passagem de determinada molécula ou átomo de um determinado diâmetro cinético, essa probabilidade é então multiplicada pelo número de ultramicroporos ao longo do interior do microporo da membrana, como mostrado a seguir. Com isso, mesmo substâncias com pequenas diferenças de diâmetros cinéticos podem ser separadas efetivamente.

Quando gases condensáveis estão presentes, o mecanismo de transporte é significativamente alterado devido a competição entre os mecanismos previamente citados e o mecanismo de adsorção e difusão superficial, bem como o mecanismo de condensação capilar.

2.1.4. Adsorção e difusão superficial

No mecanismo de adsorção e difusão superficial, o gás mais condensável na corrente de alimentação se adsorve seletivamente na superfície da membrana, difunde até a região de baixa pressão (permeado) e subsequentemente se desorve (LI et al., 2008). Este mecanismo é comum em membranas de carbono com diâmetro de poros entre 0,5 e 0,7 nm, avaliadas para o enriquecimento de H₂ através da permeação de

hidrocarbonetos (ARNAND et al., 1995, 1997; PARANJABE et al., 1998; RAO e SIRCAR, 1993 a e b, 1996; SIRCAR et al., 1999; ZHOU et al., 2003; FUERTES, 2001).

2.1.5. Condensação capilar

Dependendo do diâmetro do poro, temperatura e pressão, pode ocorrer a condensação capilar do gás mais condensável, bloqueando a passagem dos gases não condensáveis, aumentando, com isso, a seletividade da membrana. Hidrocarbonetos com cadeias orgânicas longas, mesmo que presentes em pequenas quantidades, podem sofrer adsorção, levando ao bloqueio dos poros, com consequente redução na permeabilidade (BAKER, 2004).

O aumento da temperatura, no entanto, permite o desbloqueio dos poros e a separação através da exclusão por tamanho ou difusão superficial. Apesar do efeito adverso observado na permeabilidade pelo mecanismo de peneira molecular devido a presença de moléculas altamente condensáveis, a adsorção e difusão superficial também contribuem para a permeação de gases leves pelo mecanismo de peneira molecular. Este fenômeno explica a maior permeabilidade de H₂ em relação a He observada em alguns casos na literatura para permeação de gases em membranas do tipo peneira molecular de carbono (SUDA e HARAYA, 1997a e b; ITOH e HARAYA, 2000; NASCIMENTO, 2010).

2.2. Tipos de membranas

2.2.1. Quanto à morfologia

As membranas podem ser densas ou porosas, isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), simples ou compostas (HABERT et al., 2006) e são apresentadas na Figura 2.5. Ao contrário das membranas anisotrópicas, as membranas isotrópicas possuem morfologia constante ao longo de toda a seção transversal mantendo-se ou porosa ou densa. No caso de membranas anisotrópicas a classificação em densa ou porosa é feita com base na superfície responsável pela separação (superfície menos porosa ou densa, também conhecida como pele), sendo assim, se a superfície for porosa a membrana é dita porosa, caso contrário, a membrana é classificada como densa. Ela será integral quando a pele e suporte forem do mesmo material e, composta quando forem de materiais diferentes.

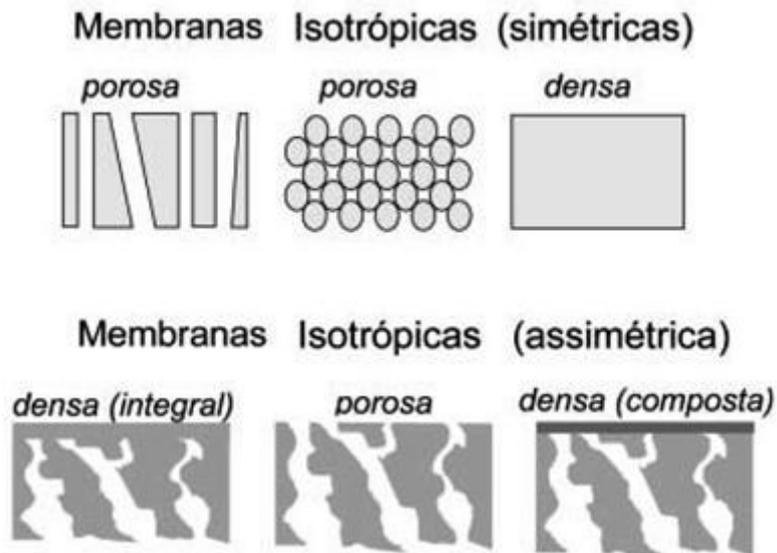


Figura 2.5 - Representação da seção transversal de membranas com diversos tipos de morfologia (adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

2.2.2. Quanto ao material de síntese

2.2.2.1. Membranas poliméricas

Membranas poliméricas são utilizadas na maioria dos processos de separação por membranas (recuperação de H_2 , separação CO_2/CO , fracionamento do ar, entre outros) devido à facilidade de produção das membranas e montagem de módulos, baixo custo e variedade dos materiais disponíveis (HABERT *et al.*, 2006). Contudo, as membranas poliméricas apresentam várias limitações. Como exemplo, pode-se citar a baixa estabilidade térmica (não resistindo a temperaturas superiores a 373 K, o que é um grande problema nas reações de reforma do metano), alta susceptibilidade a compactação e baixa resistência química (KLUITERS, 2004). Devido a estas limitações das membranas poliméricas, uma escolha natural e o uso de membranas inorgânicas em reatores com membrana (BURGGRAAF e COT, 1996; KLUITERS, 2004).

2.2.2.2. Membranas Metálicas

Em membranas metálicas, onde a Pd e o Pt são os materiais mais empregados na fabricação de membranas metálicas, apesar do elevado custo dos materiais e a baixa permeabilidade, é característica a elevada seletividade a H_2 , sendo, portanto, bastante investigadas para aplicação em reator com membrana para produção de H_2 ,

recentemente. Estas membranas, geralmente densas, apresentam além da alta seletividade a hidrogênio (o que permite a obtenção de hidrogênio de alta pureza), elevada resistência térmica permitindo seu emprego em altas temperaturas (OCKWIG E NENOFF, 2007).

Para consolidação do uso de membranas metálicas, vários desafios ainda existem como a produção de pele metálica livre de defeitos, a descoberta de suportes adequados e solução para o envenenamento por monóxido de carbono (CO), vapor de água e hidrocarbonetos altamente adsorventes, bem como de substâncias contendo enxofre (S) e cloro (Cl), presentes em várias correntes industriais de hidrocarbonetos e provocam grande perda de permeabilidade.

2.2.2.3. Membranas inorgânicas: cerâmicas e de carbono

As membranas inorgânicas se destacam não apenas devido à resistência térmica, mas também pela elevada resistência química e a compactação. No entanto, a obtenção de membranas inorgânicas com propriedades adequadas, como uniformidade na distribuição de tamanho de poros e ausência de defeitos, e muitas vezes o fator limitante para o emprego deste tipo de membranas (BURGGRAAF e COT, 1996).

Podem ser porosas ou densas, são construídas pela combinação de um metal com não-metal na forma de óxido, nitreto ou carbetos. Membranas cerâmicas porosas são geralmente feitas de duas camadas, a pele responsável pela separação (mais fina e com tamanho de poros menor) e o suporte (mais espesso e com poros maiores). A camada de separação é geralmente à base de alumina, zircônia, titânia ou sílica. Estas membranas são mais empregadas em nanofiltração, para separação de gases estão ainda em estágio inicial, mas apresentam fluxos promissores de hidrogênio (capazes de superar o desempenho de membranas poliméricas em termos de permeabilidade e seletividade) e apresentam resistência química e térmica sendo adequadas para operação em temperaturas entre 200 e 600°C (KLUITERS, 2004). A preocupação com este tipo de membranas é a ocorrência de densificação e sinterização de poros principalmente em presença de vapor.

Dentre as membranas inorgânicas, as membranas de carbono merecem destaque devido apresentar grande flexibilidade de obtenção. Através da escolha adequada do precursor polimérico, das condições de preparo e pós-tratamento é possível obter membranas de carbono com uma grande variedade de morfologia e propriedades de permeação (SAUFI E ISMAIL, 2004).

A separação por mecanismo de peneira molecular tem mostrado superar o limite de permeabilidade e seletividade intrínseca das membranas poliméricas, representado por diagrama primeiramente proposto por ROBENSON (1991, 2008) na Figura 2.6, este diagrama busca comparar as eficiências de separação de diversas membranas partindo como linha base as membranas poliméricas. Então sua utilização é justificada apenas em condições onde seu desempenho é superior ao desempenho de membranas poliméricas (OCKWIG E NENOFF, 2007). Exemplo disso é a aplicação em reator com membrana na reforma do gás natural para produção de H₂. Neste caso a membrana deve apresentar alta seletividade e estabilidade térmica, bem como, resistência química e resistência a altas pressões.

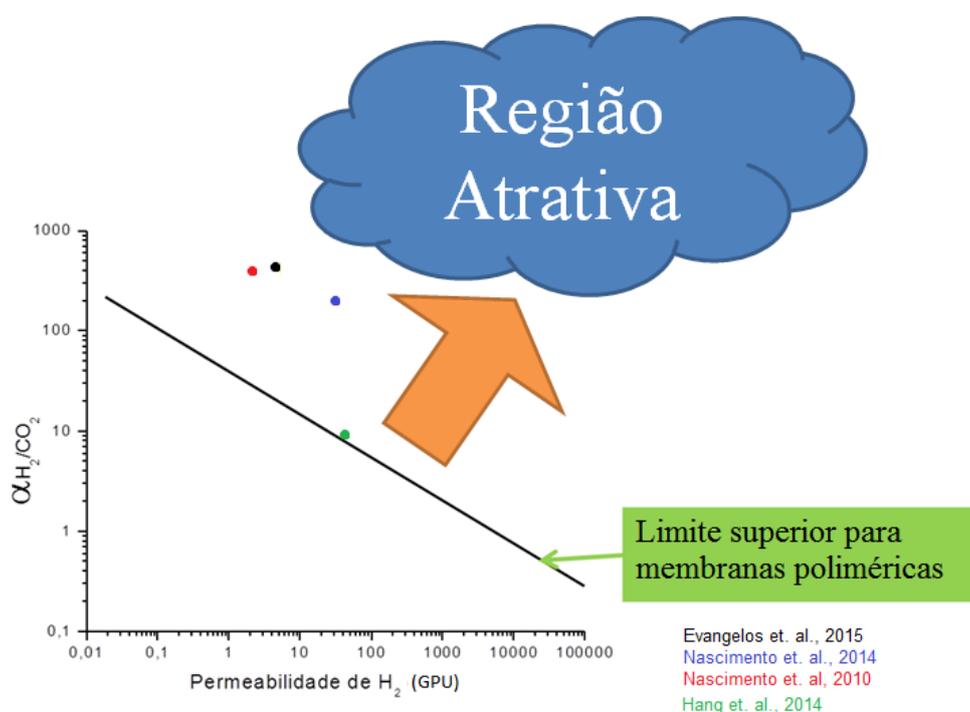


Figura 2.6 - Diagrama de Robenson para membranas poliméricas seletivas a H₂ (SHAO *et al.*, 2009).

2.2.2.4. Membranas de matriz mista

Membranas de matriz mista são sintetizadas através da adição de partículas inorgânicas porosas ou não porosas, tais como, zeólitas, sílica e nanotubos de carbono, à matriz polimérica. Embora sejam numerosos os estudos sobre membranas de matriz mista para a separação de gases, a quantidade destas membranas ainda é pequena comparada a quantidade de membranas de polímeros convencionais. Isto porque a síntese de membranas de matriz mista apresenta um desafio: atingir uma

interação adequada entre a partícula inorgânica e a matriz polimérica de forma a garantir a dispersão do material inorgânico. Uma dispersão adequada favorece a permeabilidade, seletividade, a resistência térmica e química da membrana da matriz mista resultante. As partículas microporosas apresentam a capacidade de separação de gases de acordo com a forma e tamanho (JIANG et al., 2005; FUNK E LLOYD, 2008).

Estes materiais apresentam alta seletividade e permeabilidade, sendo o desempenho acima dos limites de ROBESON (Vu et al., 2003). Quando esses materiais são adicionados a matriz polimérica, nota-se, geralmente, uma melhora no desempenho da membrana. No caso de materiais não porosos, a melhoria no desempenho de separação de membranas de matriz mista pode ser conseguida devido:

- a) A redução do empacotamento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumento do coeficiente de difusão do gás provocado pela presença dos materiais inorgânicos (AHN et al., 2008).
- b) A presença de grupos funcionais, como hidroxilas na superfície da partícula inorgânica, as quais interagem com gases polares (como por exemplo o SOL), melhorando a solubilidade dos gases na matriz da membrana (CONG et al., 2007).
- c) Ao aumento do padrão de tortuosidade da matriz da membrana, retardando a difusão das moléculas maiores (BERTELLE et al., 2006) e, conseqüentemente, favorecendo a seletividade da membrana. O primeiro caso (a) representa o transporte do permeante através da matriz polimérica pelo mecanismo já discutido anteriormente para membrana polimérica densa.

Na Figura 2.7 temos os diferentes mecanismos de permeação através de uma membrana de matriz mista. No caso (b), o mecanismo de transporte é uma combinação da passagem pela matriz polimérica e pela partícula inorgânica. No terceiro caso (c), o permeante não atravessa a partícula inorgânica, mas tem o transporte favorecido por espaços vazios existentes na interface entre a matriz polimérica e a partícula inorgânica.

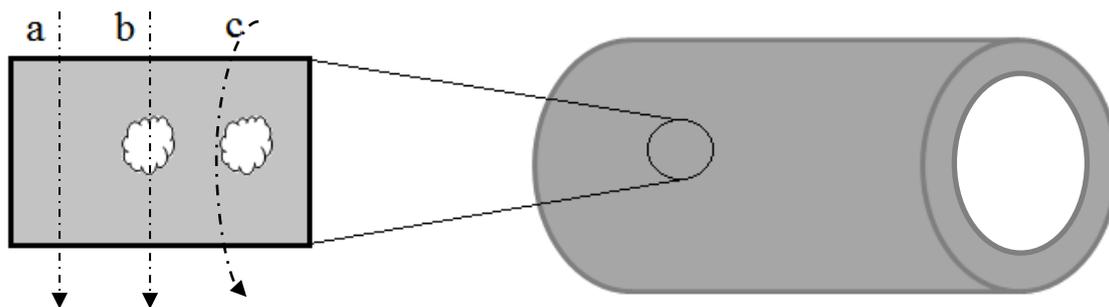


Figura 2.7 - Representação dos diferentes mecanismos de separação de gases em membranas de matriz mista (adaptado de NASCIMENTO, 2014).

A natureza da interface entre a matriz polimérica e a nanopartícula inorgânica tem elevada influência no desempenho da membrana de matriz mista. Se há grande interação entre o polímero e a partícula inorgânica, observa-se enrijecimento próximo a interface, provocando bloqueio parcial dos poros da partícula e/ou diminuição do volume livre entre as cadeias poliméricas, resultando, conseqüentemente, em queda de permeabilidade e aumento da seletividade nesta região. Este é um fator importante para membranas de polímeros elastoméricos onde geralmente a permeabilidade é alta, mas a seletividade é baixa. Por outro lado, uma fraca interação resulta em aumento da permeabilidade e diminuição da seletividade (AROON et al., 2010). Este é um fator importante para membranas de material vítreo onde, devido à baixa mobilidade segmental das cadeias poliméricas, é observada baixa permeabilidade e elevada seletividade. Em ambos os casos, a dispersão da partícula inorgânica é importante para a melhoria do desempenho da membrana.

2.3. Tipos de polímeros utilizados para a síntese de membranas de carbono

No processo de preparação de membranas de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas a seleção do polímero precursor é um dos parâmetros mais importantes na determinação do desempenho de separação da membrana de carbono. Sua estrutura final vai depender diretamente do tipo de material precursor utilizado, muitos destes são materiais como resinas, poliimidas, entre outros (SEGUNDO, 2011).

A correlação entre as propriedades de permeação dos gases das membranas de carbono e as características estruturais de diferentes precursores, entre eles a poliimida (PI), poliácridonitrila (PAN), acetato de celulose (AC), resina fenólica (PHE) e poli(éter imida) (PEI) permite concluir que para as membranas de carbonos feitas a partir da PI, PEI e PHE, a separação ocorre através do mecanismo de peneira

molecular, pois este mecanismo leva em consideração o diâmetro cinético dos átomos e moléculas para a separação de acordo com o diâmetro do poro da membrana sintetizada. Enquanto que as preparadas a partir de PAN e AC, a difusão de Knudsen foi o mecanismo dominante, sendo este baseado na separação de moléculas gasosas em função do peso molecular (JUNG et. al., 2007)

As poliimidas apresentam características adequadas à sua utilização como precursoras poliméricas devido à alta estabilidade térmica, no entanto possuem baixa solubilidade (SEGUNDO, 2011), sendo insolúveis em solventes orgânicos. A PEI é uma exceção, pois dissolve em alguns solventes, permitindo solubilização direta. Na maioria dos casos, a poli (vinilpirrolidona) (PVP) é usada como promotora com objetivo de aumentar a viscosidade da solução e melhorar a seletividade. A presença do PVP reduz a formação de macroporos e defeitos na superfície da membrana (MOREIRA, 2008; RAO et al., 2008).

2.4. Processo de produção de membranas utilizando a inversão de fases por imersão

A precipitação por imersão é um dos principais processos de fabricação de membranas porosas, como as de ultrafiltração, as quais podem servir de suporte para membranas compostas de osmose inversa, nanofiltração e separação de gases, entre outras, otimizadas pelo fato de receberem como camada de topo uma membrana fina e densa de material diferente da membrana suporte porosa.

No desenvolvimento de membranas para processos de separação procura-se sempre a melhoria das propriedades já obtidas, como o aumento de produtividade e seletividade, e/ou a redução de custos: maior durabilidade, menor tendência a formação de depósitos na superfície, etc. Assim, o alvo na área de microfiltração tem sido a obtenção de superfícies altamente porosas e com tamanho de poro situado na faixa de 0,01 a 0,1 μ m, de fluxos maiores e mais estáveis e com maior resistência ao cloro, para aplicações em osmose inversa. Uma distribuição de tamanho de poro cada vez mais uniforme também é desejável. Tal desenvolvimento ainda é bastante empírico; utilizando-se novos polímeros, pode-se preparar uma série de soluções poliméricas com base na experiência obtida com polímeros já conhecidos (BAKER, 2004).

No processo de inversão de fases, uma solução polimérica constituída principalmente de polímero e solvente é submetida a um processo controlado de transição do estado líquido ao estado sólido. Na técnica de precipitação por imersão a solução polimérica, com espessura controlada, é levada a um banho de um não-

solvente (geralmente água desmineralizada) para o polímero, como ilustrado na Figura 2.8. Neste banho ocorre uma troca entre o solvente e o não-solvente por processos difusivos (solvente deixando a solução polimérica, difundindo no sentido do banho de coagulação, e parte do não solvente deixando o banho de coagulação e penetrando na solução polimérica). Obtêm-se membranas anisotrópicas porosas ou densas, dependendo das condições do processo e das composições da solução e do banho. Por ser um procedimento relativamente simples, mais de 80% das membranas produzidas no mercado são preparadas por essa técnica (LI, K., 2008).



Figura 2.8 - Ilustração do sistema utilizado no processo de inversão de fases (Roberto B. C. et al, 2001).

2.5. O processo de pirólise de membranas poliméricas

Normalmente, o processo de pirólise é dividido em duas etapas, variando-se a temperatura e atmosfera utilizada para a obtenção de membranas de carbono.

O pré-tratamento de membranas poliméricas antes do processo de pirólise é importante para garantir a estabilidade e a preservação da estrutura da membrana, essa etapa tem o objetivo de evitar a fusão das membranas, a volatilização de carbono elementar e, com isso, maximizar o rendimento final de carbono. Membranas de carbono com diferentes características em termos de estabilidade e desempenho de separação podem ser obtidas utilizando-se método adequado de pré-tratamento do precursor. O pré-tratamento pode ser dividido em métodos físicos e químicos. Os primeiros consistem de estiramento/tensão da membrana antes da pirólise (CHEN, 1998, YONEYAMA E NISHIHARA, 1990, SCHINDLER E MAIER, 1990, GRUPTA et al., 1991), enquanto os métodos químicos envolvem a aplicação, no precursor polimérico, de reagentes químicos (tais como hidrazina, dimetilformamida, ácido hipoclorídrico, cloreto de amônia, ácido fosfórico, ácido clorídrico, cloreto de amônio

entre outros (SOFFER et al., 1989, SCHINDLER E MAIER, 1990, LINKOV ET al., 1994b). O método mais empregado na obtenção de membranas de carbono por pesquisadores tem sido a oxidação, através do aquecimento em presença de oxigênio, ar ou outra atmosfera oxidativa, no entanto, o precursor pode ser submetido a mais de um pré-tratamento a fim de atingir a propriedade desejada.

Na etapa de pirólise realiza-se aquecimento do precursor polimérico em atmosfera inerte ou vácuo. Uma vasta faixa de temperatura pode ser empregada, desde a temperatura de decomposição à temperatura de grafitação do precursor, porém para produção de membrana de carbono, a pirólise é geralmente realizada na faixa de 500°C a cerca de 1.000°C (SUDA E HARAYA, 1997b, GEISZLER E KOROS, 1996). A temperatura, a taxa de aquecimento, tempo de exposição ao patamar de temperatura, bem como, a atmosfera de pirólise (vácuo ou inerte), vazão do gás em atmosfera inerte, pressão e concentração são parâmetros que afetam significativamente o processo de pirólise (JONES E KOROS, 1995, OGAWA E NAKANO, 1999, SAUFI E ISMAIL, 2004).

Quanto maior o tempo de exposição à atmosfera oxidante durante o pré-tratamento de membranas de PEI/PVP menor é a deformação na seção transversal da membrana de carbono resultante. Enquanto que para o período de carbonização, tempos longos levam à formação de estrutura do tipo grafite com fissuras na membrana.

Taxas de aquecimentos muito baixas levam à formação de membranas de carbono frágeis. A avaliação destes parâmetros permitiu a investigação de condições adequadas para obtenção de membranas de carbono com características adequadas para separação de gases por peneira molecular (BARBOSA-COUTINHO, 2003).

Durante a pirólise de polímeros uma grande quantidade de subprodutos de diferentes volatilidades é liberada causando uma grande perda de massa (STEEL, 2000). Alguns desses subprodutos são: amônia (NH₃), ácido cianídrico (HCN), metano (CH₄), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e outros, dependendo do polímero (GEISZLER E KOROS, 1996).

De forma resumida, a Figura 2.10 apresenta as etapas, temperaturas e atmosferas utilizadas ao longo do processo de pirólise, assim como as características da membrana ao longo deste processo.



Figura 2.9 - Representação esquemática do processo de obtenção de membranas de carbono (BARBOSA-COUTINHO, 2004).

2.6. ESTADO-DA-ARTE

Existem diversos trabalhos que visam o estudo e desenvolvimento de membranas de carbono para separação em escala molecular. Estes utilizam-se de diferentes polímeros ou misturas de polímeros precursores pois cada um deles infere características diferentes à membrana de carbono resultante.

Tabela 2.2 - Tabela de precursores poliméricos utilizados em referências obtidas.

Precursos poliméricos	Referência bibliográfica
Polímidas (PI)	FAVVAS <i>et al.</i> , 2005, 2008 e 2011; HAYASHI <i>et al.</i> , 1997; JONES E KOROS, 1995; YOSHINAGA <i>et al.</i> , 1991, ITOH e HARAYA, 2000, FAVVAS <i>et al.</i> , 2015
Óxido de polifenileno sulfonado (SPPO)	YOSHIMUNE e HARAYA, 2013
Acetato de celulose (AC)	XUEZHONG <i>et al.</i> , 2011 e 2013
Poliacrilonitrila (PAN)	SANDERSON <i>et al.</i> , 2002
PEI/PVP	BARBOSA-COUTINHO, 2004, SALLEH E ISMAIL, 2011
PEI/PVP/Sílica	MOREIRA, 2008; NASCIMENTO, 2010; SEGUNDO, 2011; NASCIMENTO, 2014

Além disso também trabalham com aditivos para melhorar a permeabilidade e/ou seletividade das membranas resultantes. Existem diversas linhas de pesquisa dentro do estudo destes materiais e suas propriedades resultantes para obter uma permeabilidade efetiva e seletividade capaz de suplantar os apresentados por membranas poliméricas que são as mais utilizadas para diversas aplicações de separação atualmente.

Tabela 2.3 - Tabela de aditivos utilizados em referências obtidas.

Autor	Precursor	Aditivo
Barbosa-Coutinho, 2004	PEI/PVP	Sílica (Aerosil 200)
Yoshimune <i>et al.</i> , 2007	PPO Trimetilsil	Clorotrimetilsilano
Jiang <i>et al.</i> , 2007	Matrimida/PS	Zeólita beta
Kong <i>et al.</i> , 2008	P84/PES	Zeólita beta
Zulhairun <i>et al.</i> , 2014	PSF	Cloisite [®] (Silicato de alumínio e magnésio)
Hang <i>et al.</i> , 2014	PDMS/PAN	Pebax [®] (poliéter-co-amida)

Yoshimune e Haraya, em 2013, estudaram as propriedades de permeação de CH₄ e CO₂ puros e de uma mistura binária de CO₂/CH₄ utilizando um módulo de membranas de fibras ocas de carbono derivadas de poli (óxido de fenileno) sulfonado chamado SPPO. O módulo de membrana de carbono SPPO tinha uma distribuição de tamanho de poro de 0,35-0,4 nm, mostrando uma seletividade ideal de CO₂/CH₄ de 197 para a temperatura de 25°C além de constatarem que a seletividade ideal de CO₂/CH₄ diminuiu com o aumento da temperatura de permeação.

Salleh e Ismail em 2011 e 2013, assim como já abordado por Barbosa-Coutinho em 2004, estudaram as condições de pirólise para membranas de carbono a partir dos polímeros poli (éter imida) e poli (vinil pirrolidona), concluindo a necessidade do uso de atmosfera oxidante no processo de estabilização e atmosfera inerte no processo de pirólise para se obter membranas de diâmetro de poros em escala nanométrica, desenvolvendo as condições de tratamento térmico para este material.

Chen *et al.* em 2014, investigaram a permeabilidade e seletividade de uma membrana polimérica de fibras ocas composta de Pebax/poli (dimetilsiloxano)/poliacrilonitrilo (Pebax/PDMS/PAN) visando a utilização para tratamento de gases de combustão mas também para purificação de hidrogénio. As membranas compostas apresentaram uma alta permeância de CO₂ obtendo 481,5 GPU porém uma baixa seletividade CO₂/H₂ e CO₂/N₂, obtendo 8,1 e 42,0, respectivamente.

Favvas et al. em 2014 estudou tanto o desenvolvimento de membranas multiparede da co-poliimida BTDA-TDI / MDI (P84) utilizando nanotubos de carbono funcionalizados com fenol como material de enchimento, obtendo como resultado boas características de permeabilidade para as membranas P84 funcionalizadas com fenol. Favvas também produziu membranas de carbono através de membranas fibra oca de poliimida visando um estudo das condições de carbonização como atmosfera e temperatura de pirólise, além de um estudo sobre a variação da permeabilidade de CO₂ em relação à pressão utilizada, sendo de importância para a determinação das condições ótimas de funcionamento e indicar a utilização de membranas de carbono microporosas em aplicações específicas de separação de CO₂ em condições supercríticas.

Partindo das membranas sintetizadas em 2014, Favvas et al. em 2015 buscou um estudo do tratamento térmico das membranas P84 para a obtenção de membranas de carbono utilizando Argônio como atmosfera inerte durante a pirólise à temperatura de 900°C obtendo membranas com permeabilidade de Hélio média de 3 GPU e seletividade média de He/N₂ de 350, mostrando a possibilidade de obtenção de membranas de carbono cujo diâmetro de poro pode ser controlado através das condições de síntese e pirólise, gerando membranas com boas características de separação He/N₂.

Augusto e André em 2016 promoveram simulações computacionais para verificar se membranas poliméricas de poli (acetonitrila) resultariam em membranas de carbono estáveis, obtendo como resultado que as simulações de dinâmica molecular mostraram que o tratamento térmico de uma membrana polimérica de PAN leva à formação de uma estrutura estável e mais compacta do que a sua precedente, devido às reações de ligação entre as cadeias poliméricas que formaram estruturas planares e à formação de anéis de carbono através da eliminação de átomos de nitrogênio e hidrogênio da estrutura.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos pelo PEQ/COPPE através do Laboratório de Processos à Membrana em parceria com o Núcleo de Catálise da UFRJ. Inicialmente o trabalho de Barbosa-Coutinho em 2004 desenvolveu uma metodologia de tratamento térmico para a obtenção de membranas de carbono partindo de membranas poliméricas de PEI/PVP. Posteriormente Moreira em 2008 desenvolveu uma metodologia de síntese de PEI/PVP/Sílica buscando membranas com melhor permeabilidade e seletividade. Nascimento em 2010 estudou as propriedades de transporte e separação em temperatura ambiente para membranas PEI/PVP/Sílica. Já Segundo em 2011 estudou o uso de plasma a frio para promover modificações texturais na superfície da membrana PEI/PVP/Sílica com a deposição de

Pt, obtendo melhores resultados na seletividade e permeabilidade em reatores a membrana. E Nascimento em 2014 produziu membranas de carbono com alta seletividade em temperatura ambiente, acima do limite de Robenson, 2008.

Portanto, este trabalho visa desenvolver membranas com alta permeabilidade e que promovam a separação de uma mistura gasosa oriunda das reações de reforma seca, através de um aumento da eficiência das membranas de carbono para a separação de mistura de gases e desenvolver membranas com maior estabilidade, permeabilidade de H₂ e seletivas à CO, resultando em maior rendimento de reação através da separação entre produtos e reagentes.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental apresentada descreve os procedimentos experimentais empregados, sendo estes baseados em trabalhos anteriores como BARBOSA-COUTINHO *et al.*, 2003, 2004; MOREIRA, 2008; NASCIMENTO, 2010; NASCIMENTO, 2014. Entretanto, provomendo modificações da metodologia que visam um aumento na permeabilidade e estabilidade das membranas resultantes.

3.1. Preparo das Membranas Precursoras

A membrana precursora de matriz mista foi sintetizada a base de poliéterimida (PEI)/polivinilpirrolidona (PVP) contendo nano partículas de sílica dispersas na matriz polimérica. Utilizou-se como polímero base a poliéterimida Ultrem[®] 1000 G.E. (PEI), polivinilpirrolidona Fluka K90 (PVP) e como aditivo sílica Aerosil 200 Degussa-Huls, que consiste de partículas de tamanho nanométrico de sílica (SiO₂), com tamanho médio de 12 nm. O solvente empregado foi a N-metil-2-pirrolidona Aldrich (NMP), devido a sua alta afinidade com a água e elevada temperatura de ebulição, 475 K a 1 atm, ou seja, ser um solvente pouco volátil.

Os polímeros PEI e PVP assim como a sílica foram secos em estufa a 333 K por no mínimo 24 horas antes do preparo das misturas. A mistura de poliéterimida(PEI)/ polivinilpirrolidona(PVP)/ sílica/ N-metil-2-pirrolidona(NMP) foi preparada na proporção de 17/10/1/72%*m/m* (MOREIRA, 2008).

Duas misturas poliméricas foram preparadas, uma contendo 3% *m/m* de polivinilpirrolidona em N-metil-2-pirrolidona foi preparada com 30% *m/m* da N-metil-2-pirrolidona utilizada para o preparo de toda a solução. Outra solução foi preparada contendo polieterimida/polivinilpirro1idona/N-metil-2-pirrolidona com o restante dos materiais. Ambas as misturas foram deixadas sob agitação mecânica e aquecimento

353K por 12 horas. A sílica foi, então, adicionada a solução de polivinilpirrolidona/N-metil-2-pirrolidona e agitada mecanicamente a 270 rpm/s por cerca de 20 minutos utilizando agitador Ultra Turrax (Ika Labortechnik) e, por final, adicionadas uma a outra mantendo-se a agitação mecânica e o aquecimento até completa homogeneização (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO, 2010; NASCIMENTO, 2014).

Após a completa homogeneização da solução polimérica obtida, a mistura foi deixada em repouso por pelo menos 12 horas antes do preparo das membranas precursoras. Este procedimento foi adotado para eliminação do ar dissolvido na solução, onde este, quando presente, causa defeitos nas membranas.

As membranas precursoras foram obtidas na geometria de fibra oca, onde estas foram preparadas pelo método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação. Tomando-se como precaução durante o preparo e transferência da mistura a minimização da quantidade de umidade absorvida.

Durante o processo de extrusão a mistura foi submetida a etapa de filtração para evitar entupimento da extrusora durante o preparo de fibras ocas ocasionada pela presença de eventuais impurezas não-solúveis na mistura. A filtração foi realizada através de uma tela de aço de 50 Mesh inserida no fundo do reservatório da mistura polimérica, antes da alimentação na extrusora. Este processo permite a integração da filtração e extrusão, minimizando a perda de massa da mistura e a absorção de umidade evitando a precipitação precoce da mistura e entupimento da extrusora durante o preparo das fibras ocas (BARBOSA-COUTINHO, 2004).

Durante o processo de extrusão a mistura foi mantida em aquecimento a uma temperatura de 313K para melhorar a fluidez e aumentar a vazão da mistura polimérica durante a extrusão, este procedimento auxilia na obtenção de membranas precursoras mais homogêneas e de maior espessura de parede, este é necessário pois há uma perda de massa durante a etapa de pirólise.

As fibras foram obtidas por extrusão simples da mistura polimérica, seguida de imersão em um banho de água. Foram utilizados três diferentes líquidos internos para a extrusão da membrana precursora, estes e suas composições estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composições de líquidos internos.

Líquido interno	Porcentagem de substância (%m/m)		
	H ₂ O	NMP	PVP
1	100	-	-
2	50	50	-
3	93	-	7

A extrusão foi realizada pressurizando-se a mistura com N₂, onde as condições de extrusão estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de extrusão das membranas fibra oca precursoras.

Condições de preparo	Membrana de PEI/PVP/Sílica
Distancia Extrusora-Banho (cm)	3
Pressão do tanque de mistura (bar)	8
Vazão mássica da mistura (g/min)	1,13
Vazão volumétrica do líquido interno (ml/min)	0,75
Velocidade linear de fiação (cm/min)	100

Após o processo de extrusão, as membranas foram, então, imersas em água a 330K durante 48 horas para a retirada do solvente residual.

Para evitar o colapso dos poros das membranas durante a secagem, devido a elevada tensão superficial da água, realizou-se a troca de solventes através da imersão em etanol por 2 horas seguida de imersão em hexano por mais 2 horas antes da secagem ao ambiente.

3.2. Tratamento Térmico

O tratamento térmico consistiu na conversão das membranas poliméricas precursoras em membranas de carbono através de duas etapas, a estabilização que consiste em estabilizar a estrutura da membrana e a pirólise que consiste na conversão da membrana polimérica em membrana de carbono, utilizando-se de um forno de pirólise como representado na Figura

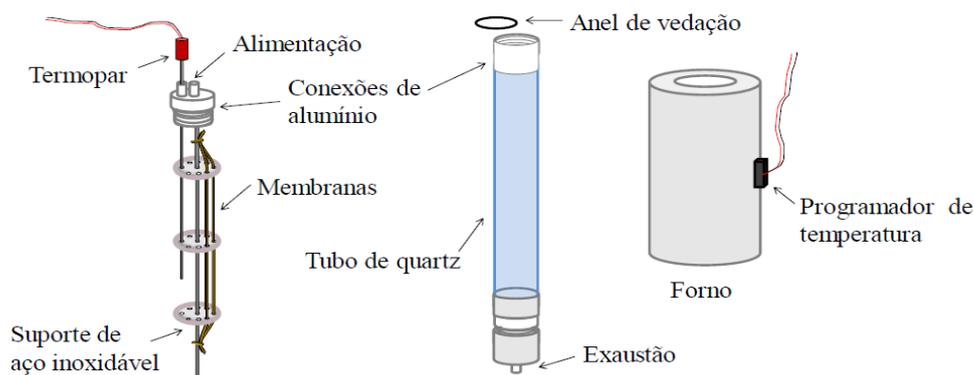


Figura 3.1 - Componentes do forno de pirólise.

3.2.1. Estabilização

Durante a estabilização, membranas precursoras na geometria de fibra oca e comprimento de cerca de 60 cm foram alocadas em suporte de aço inoxidável e inseridas em reator tubular de quartzo de 75 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro. O reator, por sua vez, foi introduzido em forno tubular vertical de 70cm de comprimento e acoplado a este foi utilizado um controlador de temperatura (controlador/programador, Thema - TH2031, termopar tipo K - Cromel-Alumel) com possibilidade de ajuste do patamar de estabilização.

O sistema foi alimentado com ar a uma vazão de 1500mL/min ajustada por rotâmetro AALBORG Instruments, 102 - 05ST. O reator foi aquecido a uma taxa de 3°C/min até atingir a temperatura final de 673 K e mantido nesta temperatura por 60min.

3.2.2. Carbonização

Durante a carbonização, o sistema foi alimentado com N_2 a uma vazão de 1500mL/min ajustada por rotâmetro AALBORG Instruments, 102 - 05ST. O reator foi aquecido a uma taxa de 3°C/min a partir da temperatura de estabilização de 673K até atingir as temperaturas finais apresentadas na Tabela 3.3 e mantido nesta temperatura por 30 ou 60 min.

Tabela 3.3 - Temperaturas e tempos de carbonização.

Temperatura de carbonização (K)	Tempo no patamar de carbonização (min)
873	30
	60
973	30
	60
1073	30
	60

Após o tratamento térmico, as membranas foram resfriadas lentamente, mantendo a atmosfera de N₂ até atingir a temperatura de 473 K.

Os procedimentos de estabilização e carbonização foram adotados tomando-se como base os trabalhos de BARBOSA-COUTINHO *et al.*, 2003 e 2004; MOREIRA, 2004 e 2008; NASCIMENTO, 2010; SEGUNDO, 2011; NASCIMENTO, 2014, nos quais as melhores condições de pirólise que levaram a valores elevados de permeabilidade e seletividade foram empregadas nesta dissertação.

3.3. Análise da Morfologia

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A morfologia das membranas foi investigada por meio de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), utilizando microscópio eletrônico FEI Quanta 200, cuja tensão máxima de operação foi de 20 kV e resolução nominal de 4 nm em alto vácuo e elétrons secundários. Para evitar deformações, as seções transversais das membranas poliméricas foram fraturadas, depois de congeladas em nitrogênio líquido, durante amostragem.

Uma fina camada de ouro foi aplicada sobre as amostras de membranas poliméricas utilizando um metalizador Quorum Q150T ES antes da análise no microscópio eletrônico por varredura para que houvesse a visualização da amostra com boa resolução através do microscópio eletrônico.

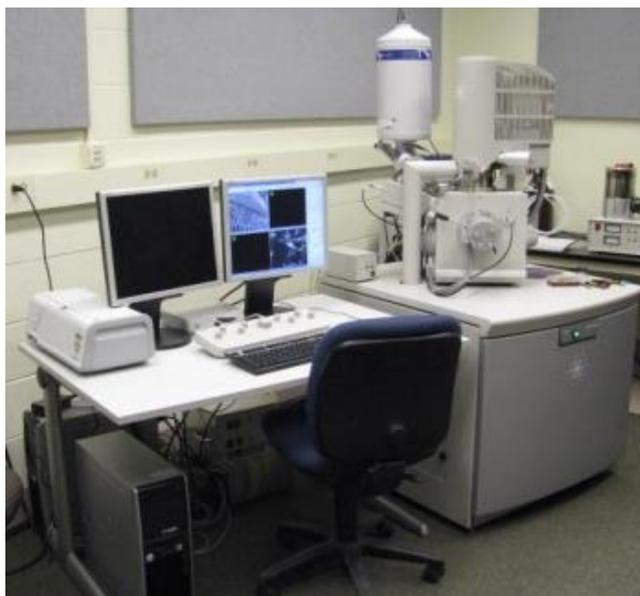


Figura 3.2 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200.

3.4. Análise do teor de sílica incorporado à membrana de carbono

3.4.1. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS

O EDS proporciona um poder de caracterização microscópica de materiais, pois como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

A porcentagem de sílica incorporada às membranas de carbono foi obtida através da análise de EDS-MEV, esta análise foi feita através da diferenciação das energias do C e Si, utilizando microscópio eletrônico FEI Quanta 200, cuja tensão máxima de operação foi de 20 kV e resolução nominal de 4 nm em alto vácuo e elétrons secundários.

3.4.2. Análise termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar tanto a estabilidade quanto a porcentagem de sílica residual das membranas fibra oca poliméricas precursoras e de carbono sendo estas expostas a altas temperaturas.

Acompanhou-se a perda de massa da amostra com a temperatura utilizando-se um equipamento de análise térmica modelo TG8110 em TAS100 da marca RIGAKU.

As análises foram realizadas sob fluxo de O₂ (50mL/min) e aquecimento de 10°C/min até 920°C.

3.5. Permeabilidade de gases

3.5.1. Permeação de gases puros em fibra oca polimérica

Testes de permeabilidade foram realizados a temperatura ambiente, utilizando apenas uma fibra para cada análise. Para as fibras poliméricas os módulos foram confeccionados utilizando um tubo de plástico de ¼ de polegada de diâmetro, uma das extremidades da fibra foi vedada com cola quente, garantindo que o gás analisado fosse apenas o permeado do exterior para o interior da membrana a partir de uma diferença de pressão. O módulo era inserido dentro de um tubo metálico e fixado com anilha, garantindo a vedação do sistema. A análise da permeabilidade era realizada utilizando um fluxímetro de bolhas acoplado à saída do tubo metálico, este esquema é apresentado na Figura 3.1.



Figura 3.3 - Sistema de permeação a gases puros para membranas poliméricas.

O cálculo da permeabilidade das fibras foi feito a partir das mesmas equações e condições utilizadas pelo grupo (MOREIRA, 2008, NASCIMENTO, 2010, BARBOSA-

COUTINHO, 2004). A vazão (Q em cm^3/s) do gás permeado, na temperatura do experimento (T em K), era calculada pela Equação 3.1.

$$Q = \frac{V_m}{t_{\text{médio}}} = \frac{V_m}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m t_i} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que V_m é o volume (cm^3) percorrido pela bolha no bolhômetro, $t_{\text{médio}}$ é a média dos tempos experimentais (t_i , em s) obtidos durante o experimento e m é o número de tomadas de tempo durante o experimento. Para o cálculo de valores médios, realizaram-se no mínimo três medidas de tempo ($m = 3$).

O coeficiente de permeabilidade da membrana ($\frac{P}{l}$, em $\text{cm}^3/\text{cmHg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ou em GPU - Unidade de Permeação de Gás: $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cmHg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$) foi obtido admitindo-se o modelo de sorção e difusão (MULDER, 2000), conforme a Equação 3.2.

$$J_{\text{CNTP}} = \frac{P}{l} \Big|_{\text{CNTP}} \times \Delta P \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que J_{CNTP} é o fluxo volumétrico de gás permeado ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e Δp (cmHg) é a diferença de pressão através da membrana. A pressão do permeado foi sempre mantida nas condições atmosféricas. A área de permeação (A , em cm^2) foi calculada a partir do comprimento útil (L , em cm) da fibra e do perímetro externo ($\pi \cdot D_{\text{ext}}$, em cm), obtido a partir de micrografias, em que D_{ext} é o diâmetro externo da fibra. O fluxo volumétrico permeado (J) foi obtido pela Equação 3.3.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi \cdot D_{\text{ext}} \cdot L} \quad \text{Equação 3.3}$$

Para normalizar a medida de fluxo de gás permeado para as CNTP, considera-se a equação dos gases ideais, Equação 3.4.

$$J_{\text{CNTP}} = \left(\frac{Q}{A} \right) \times \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{sist}}} \right) \quad \text{Equação 3.4}$$

Obtendo-se a permeabilidade das fibras ocas com a Equação 3.5.

$$\frac{P}{l} \Big|_{CNTP} = \frac{Q_{CNTP}}{A \cdot \Delta P} \times \frac{T_{CNTP}}{T_{sist}} \quad \text{Equação 3.5}$$

3.5.2. Permeação a Gases Puros em fibra oca de carbono

Na confecção dos módulos da fibra de carbono foi utilizado tubo de cobre de ¼ com intuito de não danificar a fibra durante a vedação com anilha. Para cada análise uma das extremidades da fibra de carbono foi vedada dentro do tubo, utilizando *Araldite*® e um tubo de plástico era fixado a este, após o endurecimento cortou-se o tubo de plástico deixando a seção transversal da fibra fica livre para saída do permeado. A outra extremidade da fibra era vedada com um tubo plástico com diâmetro de 1/8 de polegada, obstruindo a passagem do gás. Desta forma, a permeação de gases ocorre através da superfície externa para o interior da fibra, devido à pressurização da região externa. A análise da permeabilidade era realizada utilizando transdutor de pressão através do sistema presente na Figura 3.2.



Figura 3.4 - Sistema de permeação a gases puros para membranas de carbono.

Do mesmo modo das fibras poliméricas, os testes foram realizados com gases puros (He, CO₂, N₂), e os cálculos realizados utilizando a metodologia descrita por MOREIRA (2008), NASCIMENTO (2010) e NASCIMENTO (2014). O gás permeado

era coletado em um volume calibrado (V_{sist} , em cm^3), fechando-se a válvula de saída do lado do permeado. Este recipiente foi conectado a um transdutor de pressão, cujo sinal (S , em mA) é convertido em pressão através de uma calibração prévia. Desta forma, tem-se o aumento de pressão no lado do permeado (p , em cmHg) em função do tempo. A partir do coeficiente angular da variação da pressão do sistema com o tempo (dp_{sist}/dt), pode-se calcular a variação do número de moles permeados (dn/dt) com o tempo. Este valor é convertido, pela equação dos gases ideais, em variação do volume de gás permeado (dV/dt) com o tempo nas CNTP, determinando-se a vazão de permeado (Q_{CNTP}) conforme indicado pela Equação 3.6.

$$Q_{CNTP} = \left(\frac{dP_{sist}}{dt} \right) \times \frac{V_{sist}}{V_{CNTP}} \times \frac{T_{CNTP}}{T_{sist}} \quad \text{Equação 3.6}$$

O coeficiente de permeabilidade da membrana é obtido, então, pela Equação 3.7 (BARBOSA-COUTINHO, 2004.).

$$\frac{P}{l} \Big|_{CNTP} = \frac{Q_{CNTP}}{A \cdot \Delta P} = \left(\frac{dP_{sist}}{dt} \right) \times \frac{V_{sist}}{A \cdot \Delta P \cdot P_{CNTP}} \times \frac{T_{CNTP}}{T_{sist}} \quad \text{Equação 3.7}$$

A seletividade ideal α entre dois gases puros (A e B) é calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade destes gases, conforme Equação 3.8.

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{P}{l} \Big|_A}{\frac{P}{l} \Big|_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Equação 3.8}$$

3.5.3. Permeação de mistura de gases em fibra oca de carbono

Na confecção dos módulos da fibra de carbono foi utilizado tubo de cobre de $\frac{1}{4}$ com intuito de não danificar a fibra durante a vedação com anilha. Para cada análise uma das extremidades da fibra de carbono foi vedada dentro do tubo, utilizando *Araldite*[®] e um tubo de plástico era fixado a este, após o endurecimento cortou-se o tubo de plástico deixando a seção transversal da fibra fica livre para saída do permeado. A outra extremidade da fibra era vedada com um tubo plástico com diâmetro de $\frac{1}{8}$ de polegada, obstruindo a passagem do gás. Desta forma, a

permeação de gases ocorre através da superfície externa para o interior da fibra, devido à pressurização da região externa. A análise da permeabilidade era realizada utilizando um espectrômetro de massas da marca Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar™ GSD 320 O.



Figura 3.5 - Sistema de permeação de mistura para membranas de carbono.

Os testes foram realizados com uma mistura de gases na proporção 50% H_2 /25% CO_2 /25% CH_4 buscando simular as condições de produção de H_2 durante as reações de reforma de metano e deslocamento gás-água.

Inicialmente o espectrômetro de massas foi calibrado utilizando os gases puros diluídos em hélio.

Posteriormente o cilindro contendo a mistura de gases foi conectado ao sistema, a permeação de gases ocorre através da superfície externa para o interior da fibra devido à pressurização da região externa, o gás permeado era carregado até o espectrômetro de massas utilizando uma corrente de 3 ml/min de hélio e através da

calibração realizada anteriormente, o sinal gerado pelo MS era convertido em concentração %v/v durante a análise. Estes dados eram então coletados no computador e convertidos através de cálculos em valores de permeabilidade para cada gás presente na mistura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos tanto para membranas poliméricas precursoras quanto para membranas de carbono ao longo do desenvolvimento desta tese visando a separação de hidrogênio de uma mistura complexa de gases.

4.1. Caracterização de membranas poliméricas precursoras

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização e definição de uma metodologia específica para a obtenção do precursor polimérico responsável pela formação da membrana de carbono resultante.

4.1.1. Morfologia

4.1.1.1. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As membranas poliméricas precursoras (membranas de matriz mista) tiveram suas morfologias avaliadas através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica por varredura (MEV).

Inicialmente a membrana de matriz mista utilizando como líquido interno apenas água (líquido interno 1), seguindo a metodologia descrita pelos autores MOREIRA, 2008; NASCIMENTO, 2010; SEGUNDO, 2011; NASCIMENTO, 2014 foi sintetizada, entretanto, nas fotomicrografias obtidas, as membranas precursoras se apresentaram bem permeáveis, porém nota-se também problemas de precipitação e extrusão chamado die-swell, onde a solução polimérica não dispõe de tempo suficiente, por conta do não-solvente utilizado, para se estabilizar antes da precipitação (TANNER, 1970), como mostrado na Figura 4.1 obtida através do MEV, a região interna da membrana foi deformada por conta deste efeito.

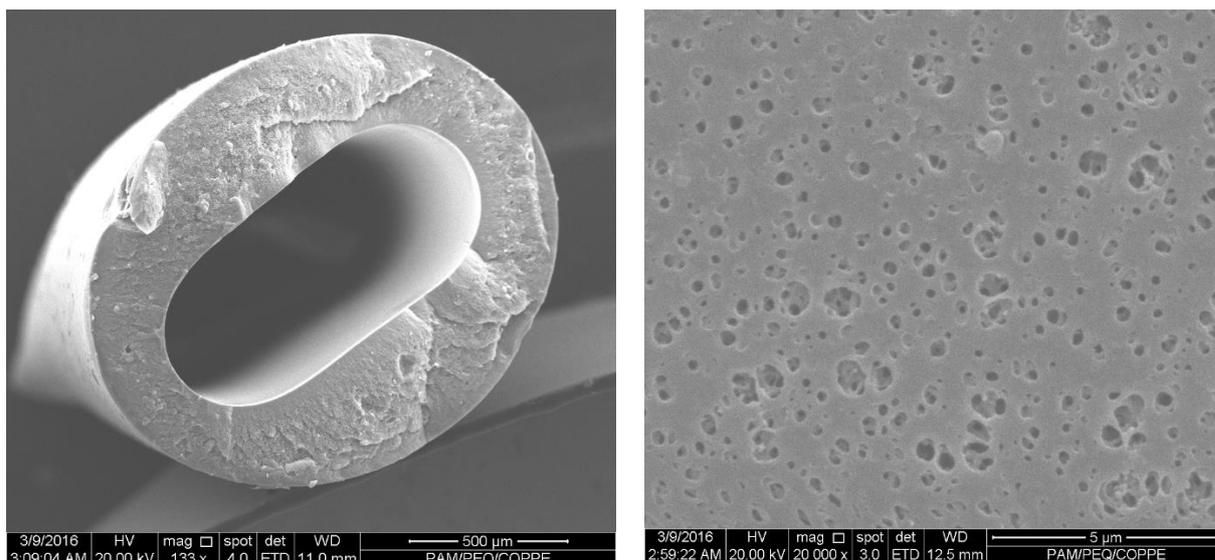


Figura 4.1 - Fotomicrografias da secção transversal (esquerda) e superfície externa (direita) das membranas poliméricas produzidas utilizando o Líquido Interno 1.

Com isso, foi necessária a alteração das condições de preparo das fibras ocas, com alterações que visassem a produção de uma membrana mais uniforme tanto interna quanto externamente, com este intuito, foram testados dois líquidos internos de composições diferentes, um contendo 50% água e 50% NMP em porcentagem mássicas, nomeado líquido interno 2, e outro contendo 93% água e 7% PVP em porcentagem mássicas, nomeado líquido interno 3, estes líquidos internos foram propostos pois em sua composição apresentam solventes que promovem um retardamento na precipitação e com isso permite que a solução polimérica extrudada se estabilize antes de sofrer a precipitação.

Estes líquidos internos foram utilizados visando diminuir os efeitos da rápida deformação elástica que este material sofre na saída da extrusora, a adição de solvente ao líquido interno promove uma lenta conversão da massa polimérica líquida em sólida, dessa forma o polímero consegue se estabilizar após a repentina mudança de tamanho antes de solidificar, resultando em homogeneidade à estrutura polimérica resultante (TANNER, 2006).

Observa-se através das micrografias apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3 que ambas as membranas apresentaram uma uniformidade maior em relação a região interna da fibra, porém a espessura de parede da membrana produzida utilizando o líquido interno de composição 50% água e 50% NMP (líquido interno 2) foi muito menor, o que ocasionaria problemas durante a etapa de pirólise para a produção da membrana de carbono, pois como há perda de massa durante o processo, esta perda mais considerável na etapa de pirólise, com isso uma membrana polimérica com menor espessura da parede resulta em membranas de carbono com paredes finas,

onde existe maior possibilidade de rachaduras além de serem fisicamente menos resistentes à atmosferas de alta pressão e até mesmo o colapso das paredes da membrana durante o processo de pirólise.

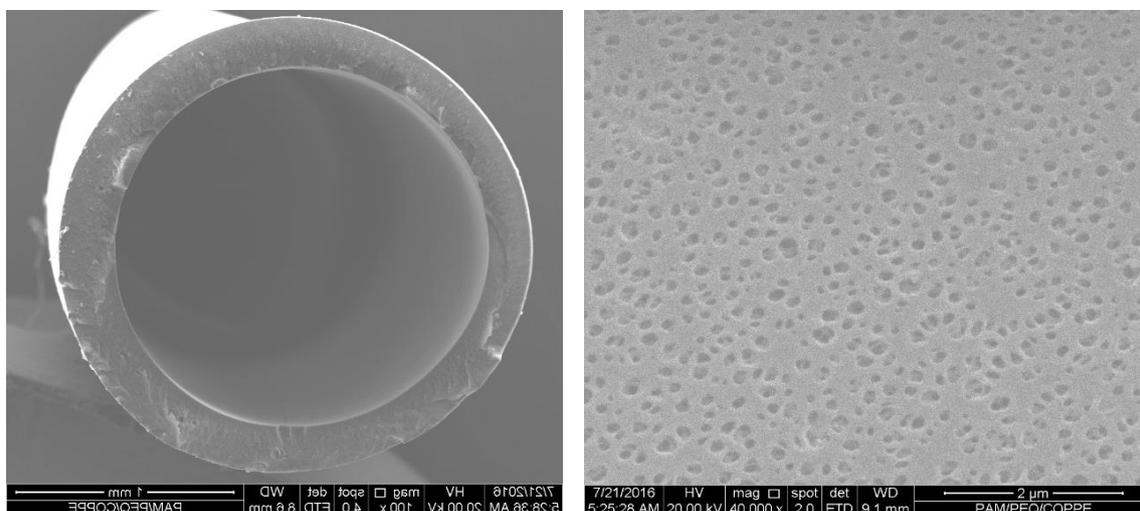


Figura 4.2 - Fotomicrografias da secção transversal (esquerda) e superfície externa (direita) das membranas poliméricas produzidas utilizando o Líquido Interno 2.

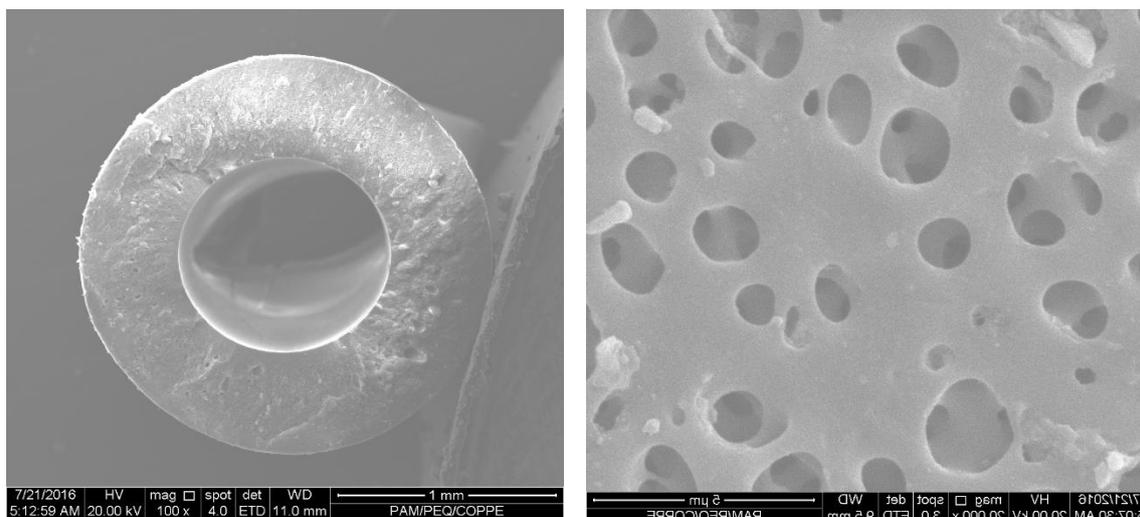


Figura 4.3 - Fotomicrografias da secção transversal (esquerda) e superfície externa (direita) das membranas poliméricas produzidas utilizando o Líquido Interno 3.

A membrana polimérica de matriz mista precursora definida para a utilização é a obtida a partir da extrusão da mistura de poliéterimida (PEI)/ polivinilpirrolidona/sílica/N-metil-2-pirrolidona na proporção de 17/10/1/72 (%m/m) e utilizando como líquido interno a mistura 93%*m/m* água e 7%*m/m* PVP (líquido interno 3).

Como mostrado na fotomicrografia esta membrana se apresenta com um lúmen bem definido, sem deformações além de uma espessura de parede considerável o que a torna indicada para a pirólise sem que ocorra o colapso das paredes da membrana.

Posteriormente, as membranas de carbono obtidas através da pirólise da membrana polimérica precursora selecionada também teve sua morfologia avaliada através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica por varredura.

4.2. Caracterização de membranas de carbono

4.2.1. Morfologia

Neste tópico serão avaliadas as condições e características de formação das membranas precursoras e membranas de carbono.

4.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A Figura 4.4 apresenta as fotomicrografias obtidas para uma membrana de carbono, na qual a membrana precursora foi pirolisada na condição de 600°C por 30 minutos.

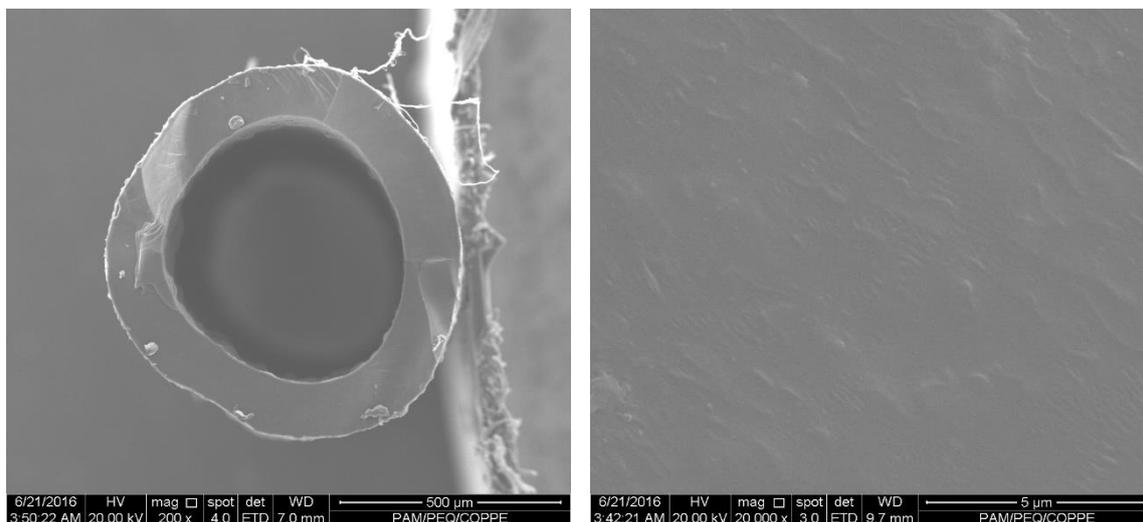


Figura 4.4 - Fotomicrografias da secção transversal (esquerda) e superfície externa (direita) das membranas poliméricas produzidas na condição de 600°C por 30 minutos.

Pode-se observar que a membrana de carbono obtida também apresenta um lúmen bem centralizado e definido além de uma boa espessura de parede mesmo com a perda de parte de sua massa devido ao processo de tratamento térmico.

Nota-se também que os poros da membrana precursora não são mais observados na membrana de carbono, mesmo em elevadas magnitudes no MEV, indicando que foram reduzidos à escala nanométrica.

4.3. Análise do teor de sílica incorporado e estabilidade da membrana de carbono

4.3.1. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS

Utilizando a técnica de EDS foi obtida a Figura 4.5 que representa as energias dispersivas dos átomos presentes na estrutura da membrana de carbono produzida.

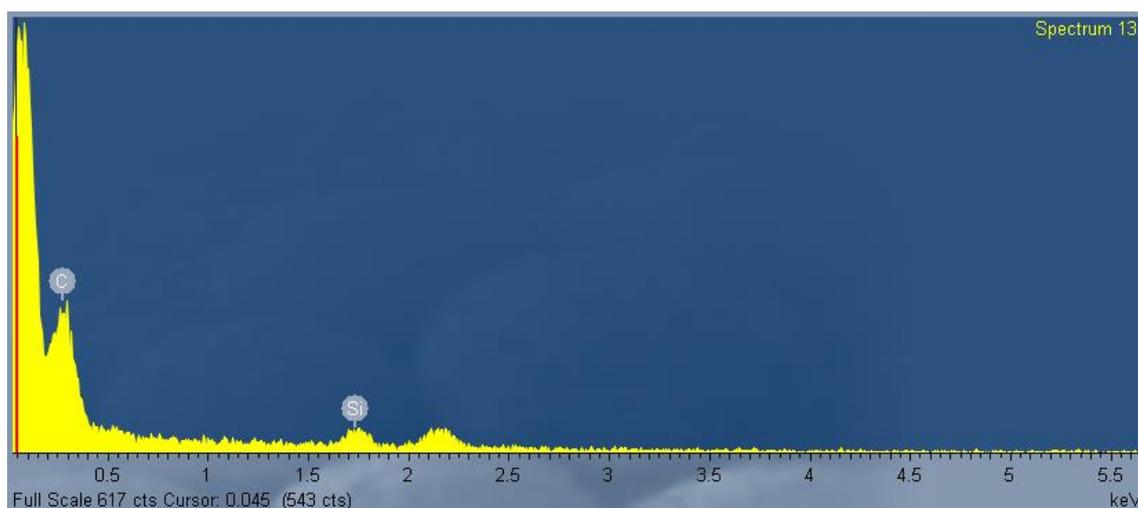


Figura 4.5 - Gráfico da energia dispersiva dos átomos presentes na estrutura da membrana fibra oca de carbono.

Analisando o espectro obtido na Figura 4.5, pode-se notar apenas a presença de carbono e silício na amostra, indicando que processo de pirólise converteu a membrana polimérica precursora em membranas com alto teor de carbono.

A análise de EDS também informou a presença de 5,37%*m/m* de silício presente na amostra analisada, o que condiz com o descrito na literatura por MOREIRA (2008) que obteve 3,57%*m/m* de silício e com o procedimento de síntese utilizado. Inicialmente partiu-se de uma proporção 17%*m/m* PEI para 1%*m/m* Sílica na solução polimérica e esta proporção agora é de 18,5% de PEI para 1% Sílica, com isso nota-se uma dispersão efetiva da sílica ao longo de toda a membrana.

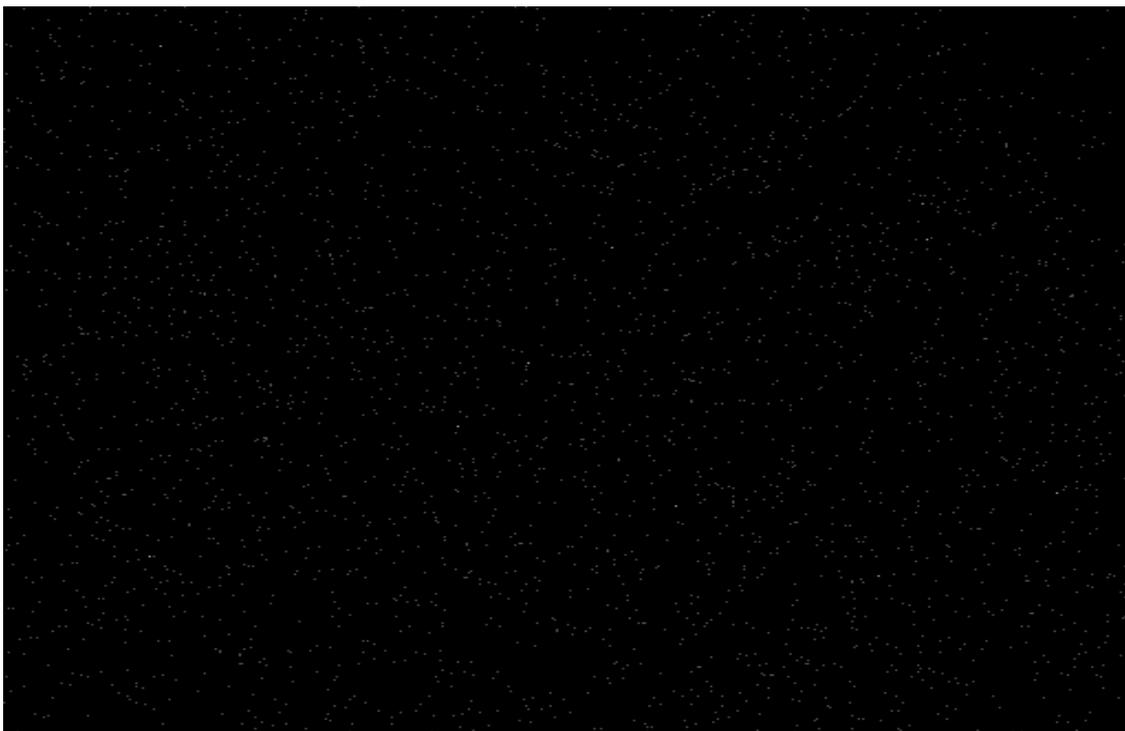


Figura 4.6 - Mapa de dispersão de Silício – EDS.

Apesar da porcentagem de Silício um pouco mais elevada em relação à MOREIRA, 2008, nota-se pela Figura 4.6, que apresenta um mapa de dispersão de sílica gerado pelo EDS, os pontos brancos demonstram a presença de silício, observa-se que não há regiões de acúmulo de sílica e sim pequenas regiões mostrando alta dispersão de silício, esta alta dispersão infere características de melhor flexibilidade, estabilidade térmica e aumento na permeabilidade.

4.4. Análise termogravimétrica - TGA

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada no intuito tanto de observar a estabilidade quanto de obter a porcentagem de massa de sílica residual para a membrana polimérica precursora e para a membrana de carbono. Pela Figura 4.7 pode-se analisar tanto a estabilidade das membranas quanto a %m/m de sílica residual.

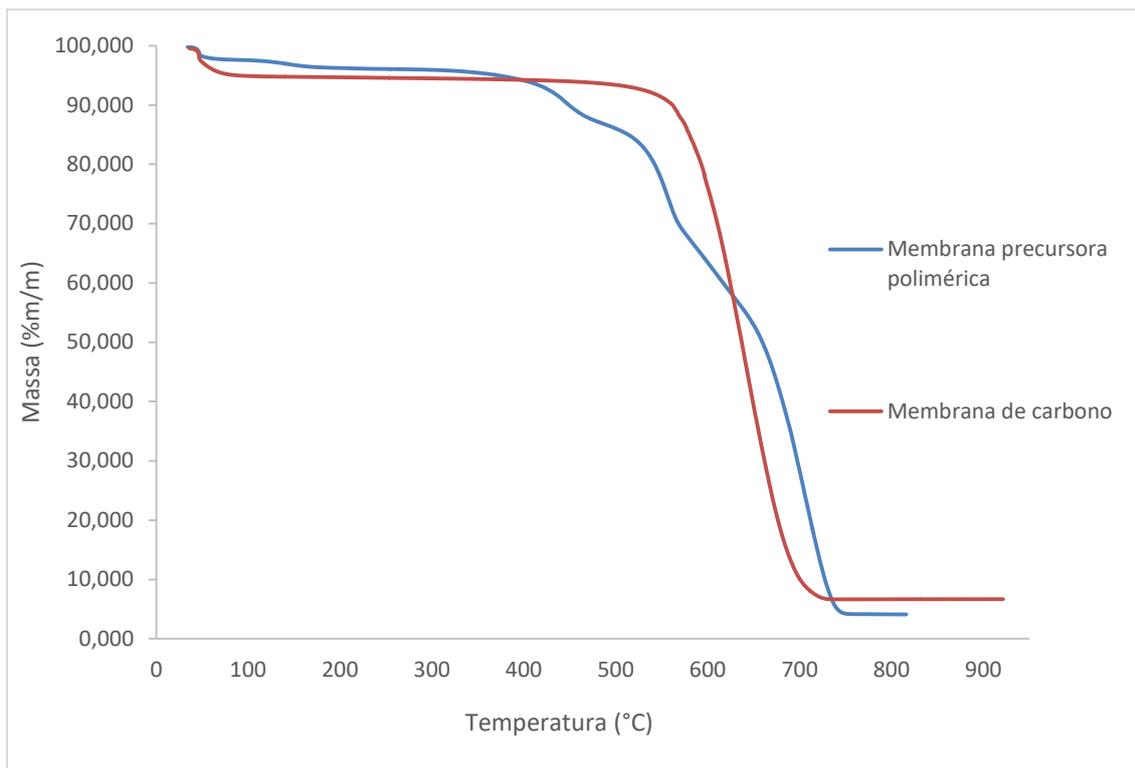


Figura 4.7 - Gráfico da análise termogravimétrica para a membrana polimérica precursora, linha azul, e para a membrana de carbono, linha vermelha.

Pela análise do gráfico, pode-se observar que a membrana de carbono apresenta uma estabilidade maior que a membrana precursora polimérica, isso se deve ao tratamento térmico realizado resultando no aumento da resistência térmica, a membrana apresentou uma resistência à degradação até a temperatura de 550°C em uma atmosfera oxidante de O₂.

Além do gráfico, foram obtidos os valores de sílica residual nas amostras, estes apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Porcentagem de massa de sílica residual.

Tipo de membrana	Massa residual (%m/m)
Membrana polimérica precursora	4,100
Membrana de carbono	6,675

Nota-se que assim como o obtido pelo MEV-EDS, o percentual é o esperado para estas fibras através das porcentagens utilizadas na síntese da solução polimérica, o percentual de sílica para as membranas que sofreram tratamento térmico é maior, este fato ocorre devido à perda de massa da membrana no processo de carbonização. Nota-se, contudo, que há uma alta dispersão de sílica na estrutura das membranas produzidas.

4.5. Permeabilidade e seletividade ideais

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores de permeabilidade em GPU (Gas Permeation Unit) e seletividade ideais para as membranas do tipo fibra oca de carbono.

Tabela 4.2 - Valores de permeabilidade e seletividade ideais para as membranas de carbono obtidas em diferentes condições de estabilização.

Temperatura de estabilização (K)	Tempo no patamar de pirólise (min)	Permeabilidade (GPU)			Seletividade	
		He (2,60Å)	CO ₂ (3,30Å)	N ₂ (3,64Å)	He/CO ₂	He/N ₂
Precursor	0	256	176	176	1,45	1,45
873	30	22	13,00	1,00	1,7	22,00
	60					
973	30	9	4	0,14	2,03	64,01
	60	3	2	0,05	1,96	65,05
1073	30	1	0,52	0,07	2,15	15,04
	60	6	2	0,02	2,78	334,08

Nota-se inicialmente que a permeabilidade de hélio das membranas produzidas é alta em comparação com outros trabalhos, como por exemplo, NASCIMENTO (2014); NASCIMENTO (2010); MOREIRA (2008); e SEGUNDO (2011).

De acordo com MOREIRA (2008), a adição da polivinilpirrolidona (PVP) à solução polimérica reduz a região de miscibilidade e favorece o processo de nucleação da fase diluída em polímero e, com isso, há uma redução da formação de macrovazios na membrana precursora. Estes macrovazios podem colapsar durante o processo de pirólise e reduzir a permeabilidade e porosidade, por outro lado, membranas com ausência destes macrovazios levam a membranas de carbono com maior porosidade e, conseqüentemente, maior permeabilidade, favorecendo a separação de moléculas de menor diâmetro cinético como o He e o H₂.

Nota-se que a influência do PVP vai além da sua presença apenas na solução polimérica, sua presença também no líquido interno reduz a formação de defeitos e promove um aumento na permeabilidade da membrana gerada. Entretanto, esta adição afeta também o diâmetro dos poros na membrana precursora e conseqüentemente na membrana pirolisada. Pode-se notar este efeito pela seletividade ideal He/CO₂, que é relativamente baixa. Por outro lado, para a membrana

de carbono resultante a seletividade ideal He/N_2 é alta, principalmente para a membrana pirolizada na condição 800°C por 60 minutos.

As Figuras 4.8 e 4.9 comparam os valores de permeabilidade ideal de hélio e seletividade ideal para He/CO_2 e He/N_2 , respectivamente, com os valores relatados por diversos autores como MOREIRA (2008); FAVVAS (2007); YOSHINO (2003); OKAMOTO (1996); KUMBHARKAR E LI (2012); FAVVAS *et al.* (2015), GEISZLER E KOROS (1995), SEGUNDO (2011) e NASCIMENTO (2014).

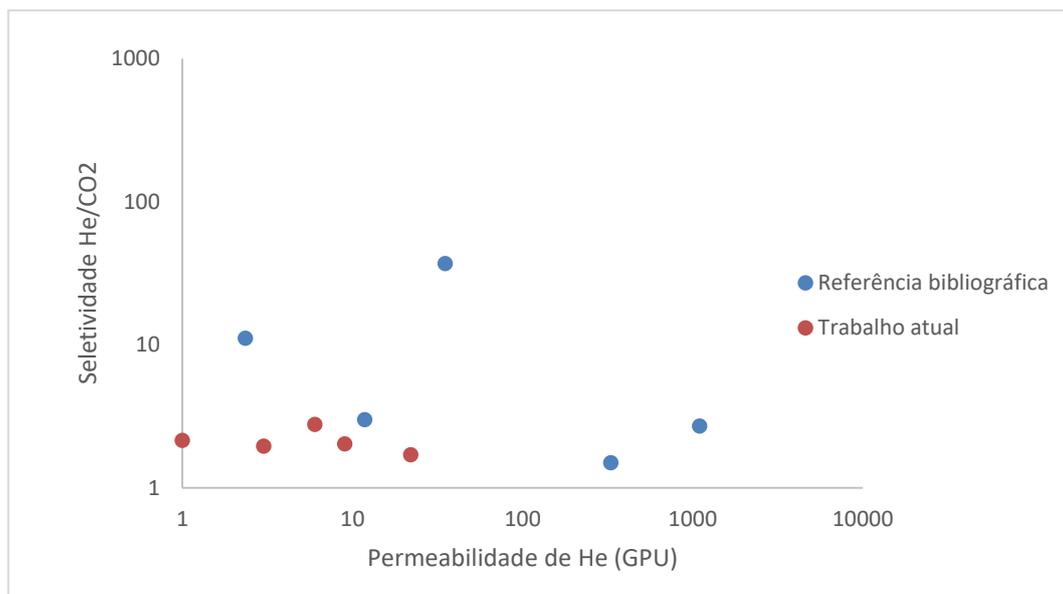


Figura 4.8 – Comparação log x log dos valores de permeabilidade de He e seletividade de He/CO_2 presentes na literatura e obtidos neste trabalho.

Observa-se que os valores combinados de permeabilidade de hélio e seletividade He/CO_2 se encontram abaixo dos valores normalmente reportados na literatura, isso se deve ao fato que o diâmetro de poro obtido na membrana de carbono ser maior que o diâmetro cinético do CO_2 .

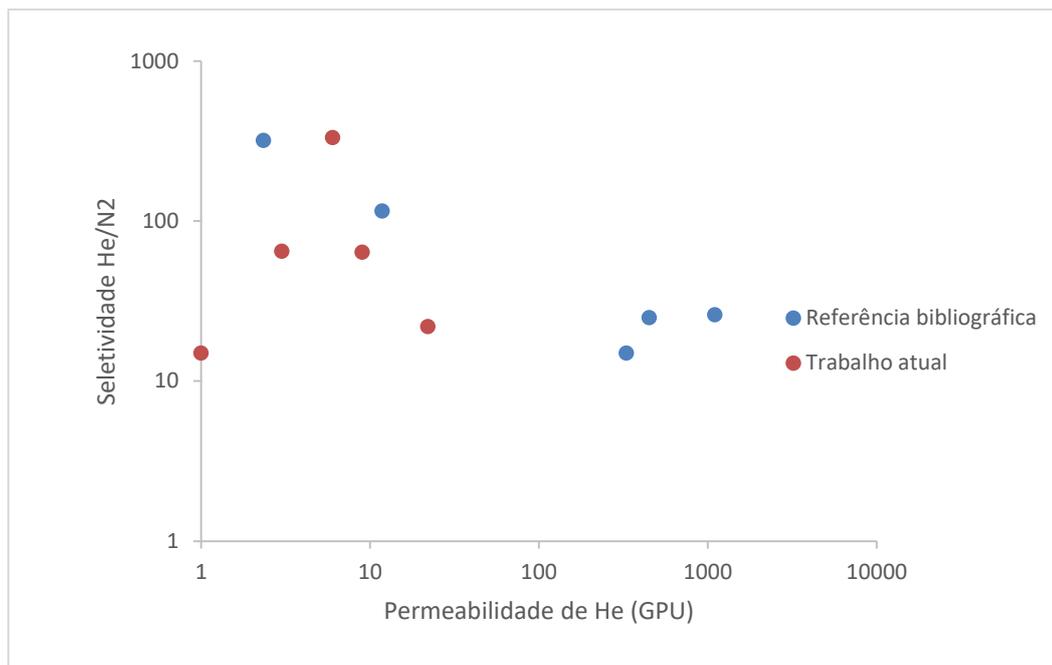


Figura 4.4 - Comparação log x log dos valores de permeabilidade de He e seletividade de He/N₂ presentes na literatura e obtidos neste trabalho.

Observa-se que os valores combinados de permeabilidade de hélio e seletividade He/N₂ se encontram acima dos valores normalmente obtidos na literatura, isso se deve ao fato que o diâmetro de poro obtido na membrana de carbono ser menor que o diâmetro cinético do N₂.

Esta análise indica que o diâmetro dos poros presente nas membranas de carbono produzidas se apresenta entre os diâmetros cinéticos do CO₂ (3,30Å) e do N₂ (3,64Å) e com isso há uma maior permeação de moléculas de diâmetro cinético menor que 3,64Å.

4.6. Permeabilidade e seletividade de mistura de gases

Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores de permeabilidade e seletividade reais obtidos na separação de uma mistura gasosa com a composição 50%H₂/25%CO₂/25%CH₄ para as membranas do tipo fibra oca de carbono.

Tabela 4.3 - Valores de permeabilidade e seletividade de mistura de gases para as membranas de carbono obtidas em diferentes condições de estabilização.

Temperatura de estabilização (K)	Tempo no patamar de pirólise (min)	Permeabilidade (GPU)			Seletividade	
		H ₂ (2,89Å)	CO ₂ (3,30Å)	CH ₄ (3,80Å)	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄
873	30	2,2645	1,8664	0,0839	1,21	26,99
	60	1,8072	0,2321	0,0486	7,79	37,20
973	30	0,5330	0,4541	0,0137	1,17	38,85
	60	0,6094	0,0516	0,0044	11,82	138,44
1073	30	0,3529	0,0097	0,0026	36,43	135,63
	60	0,2515	0,0579	0,0003	4,34	785,06

Nota-se inicialmente que a permeabilidade das membranas produzidas é alta mesmo com valores diferentes do que a permeabilidade e seletividade ideais já que existem fatores que afetam o processo de separação e a migração das moléculas até a membrana, entretanto a permeabilidade permanece mais alta do que as obtidas em outros trabalhos, como por exemplo, NASCIMENTO, 2014, NASCIMENTO, 2010, MOREIRA, 2008 e SEGUNDO, 2011.

Nota-se que a membrana produzida à 800°C em um patamar de carbonização de 60 minutos mostra uma permeabilidade e uma seletividade H₂/CH₄ maior do que a apresentadas em outros trabalhos semelhantes.

Assim como observado anteriormente, vemos novamente que a influência do PVP vai além da sua presença apenas na solução polimérica, sua presença também no líquido interno reduz a formação de defeitos e promove um aumento na permeabilidade da membrana gerada, entretanto esta adição afeta também o diâmetro dos poros na membrana precursora e conseqüentemente na membrana pirolisada. Pode-se notar este efeito através da seletividade H₂/CO₂ que é relativamente baixa assim como obtido para a seletividade ideal e com isso, novamente há baixa separação entre H₂ e CO₂, entretanto a seletividade H₂/CH₄ é alta, isso mostra que o diâmetro dos poros presentes na membrana de carbono produzida é menor que o diâmetro cinético do N₂ (3,64Å), e conseqüentemente do CH₄ (3,80Å), e com isso há um alto índice de permeação de moléculas de diâmetro cinético menor que 3,64Å, mesmo em misturas gasosas.

Apesar da diferença de valores entre a permeabilidade e conseqüentemente a seletividade ideal e de mistura, esta variação é descrita por MOREIRA, 2008, onde este comportamento é característico de um sistema poroso de materiais carbonáceos, cuja separação está relacionada com o tamanho das partículas de gás, que

normalmente é propenso à inúmeras flutuações devido à distribuição de tamanho de poros heterogênea oriunda do processo de pirólise.

5. CONCLUSÕES

O principal foco deste trabalho foi estudar a síntese de membranas na geometria fibra oca de carbono e com isso o desenvolvimento de processos de separação de hidrogênio a partir da reação de reforma do gás natural. As membranas obtidas foram caracterizadas através das propriedades físicas e texturais além da permeabilidade e seletividade utilizando gases puros e mistura de gases objetivando o uso destas membranas como eficiente processo de separação e purificação. As principais conclusões foram as seguintes:

- As membranas poliméricas podem sofrer alterações na porosidade e conseqüentemente na permeabilidade e seletividade não apenas pela composição da membrana, polímeros utilizados, aditivos utilizados e condições de carbonização, mas a presença de solvente no líquido interno, o solvente utilizado e sua concentração afetam diretamente as propriedades da membrana resultante, sendo comprovado pelas análises de permeação de gases puros e mistura em comparação com outros estudos previamente realizados.
- As membranas poliméricas e de carbono apresentaram características homogêneas, boa espessura de parede e lúmen bem centralizado além da conversão dos macroporos presentes nas membranas poliméricas em microporos presentes nas membranas de carbono, conforme verificado por imagens de MEV.
- As membranas produzidas apresentaram uma boa dispersão de sílica, com valores de 4,1% para membranas poliméricas e 6,7% para as membranas de carbono, conforme verificado através das análises de EDS e TGA.
- As membranas de carbono obtida através da metodologia empregada baseada em trabalhos anteriores, entretanto com a modificação no líquido interno utilizado para a extrusão. Esta modificação resultou em uma permeabilidade maior das membranas de carbono em relação as obtidas em outros estudos desta linha de pesquisa.

- As membranas produzidas apresentaram uma alta estabilidade térmica na análise de TGA mesmo em comparação com membranas de outros estudos, esse fato deve-se a influência da dispersão da sílica na membrana além da utilização do PVP como líquido interno que promoveu uma maior estabilidade tanto às membranas poliméricas quanto de carbono.
- As membranas de carbono tiveram sua permeabilidade diminuída e sua seletividade aumentada com o aumento da temperatura de tratamento térmico.
- As membranas de carbono apresentaram alta seletividade à H_2 em relação a CH_4 e baixa seletividade à H_2 em relação ao CO_2 , em mistura contendo $H_2/CO_2/CH_4$, este fato se deve ao líquido interno utilizado resultando em membranas poliméricas de diâmetro de poro maior e conseqüentemente em maior diâmetro de poro da membrana de carbono, sendo o diâmetro de poro resultante maior que $3,30\text{Å}$, que representa o diâmetro cinético do CO_2 , e menor que $3,64\text{Å}$, que representa o diâmetro cinético do N_2 , este fato foi comprovado através dos testes de permeação utilizando gases puros e mistura.
- A utilização de um sistema com capacidade de quantificação dos componentes presentes em permeado de mistura, pela utilização do espectrômetro de massas, mostrou-se adequada devido à simplicidade de utilização, calibração e medição além da possibilidade de obtenção de dados de forma contínua durante o tempo de permeação.
- A combinação dos resultados de permeabilidade de He e seletividade He/ N_2 das fibras sintetizadas apresentaram valores superiores do que os observados em trabalhos anteriores, ficando na faixa de 6 GPU e 334,08, respectivamente.
- A combinação dos resultados de permeabilidade de H_2 e seletividade H_2/CH_4 das fibras sintetizadas apresentaram valores superiores do que os observados em trabalhos anteriores, ficando na faixa de 0,25 GPU e 785,05, respectivamente. Esta combinação favorece a retirada dos produtos de reação, favorecendo a velocidade e rendimento das reações de reforma.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, J.; CHUNG, W. J.; PINNAU, I.; GUIVER, M. D., 2008, "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation". *Journal of Membrane Science*, n. 314, pp. 123-133.

ARNAND, M., LANGSAM, M., RAO, M. B., SIRCAR, S., 1997, "Multicomponent gas separation by selective surface flow (SSF) and poly-tiimethylpropyne (PTMSP) membranes". *Journal of Membrane Science*, n. 123, pp. 17-25.

ARNAND, M., RAO, M. B., SIRCAR, S., 1995, Hydrogen recovery by adsorbent membranes. United States Patent, n. 5435836.

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

BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 4 ed. New York, John Wiley & Sons Ltd.

BARBOSA-COUTINHO, E., 2004, *Membranas catalíticas para a geração de hidrogênio*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BARBOSA-COUTINHO, E., SALIM, V.M.M., BORGES, C.P., 2003, "Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetheiimide", *Carbon*, n. 41, pp. 1707-1714.

BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G., 2009, "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n. 48, pp. 4638-4663.

BERTELLE, S.; GUPTA, T.; ROIZARD, D.; VALLIERES, C.; FAVRE, E., 2006, "Study of polymer-carbon mixed matrix membranes for CO₂ separation from flue gas". *Desalination*, n. 199, pp. 401-402.

BRECK, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*. John Wiley & Sons, New York.

BURGGRAAF, A. J., COT, L., 1996, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, v. 4, *Membrane Science and Technology Series*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.

CHEN H. Z., THONG Z., LI P., CHUNG T., 2014, High performance composite hollow fiber membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation, *international journal of hydrogen energy* 39 5043-5053.

CHEN, J. C., 1998, *Modification of polyacrylonitrile (PAN) precursor fiber via postspinning plasticization and stretching*. PhD. Thesis, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, USA.

CHRISTMANN A. M., MUNIZ A. R., 2016, *Análise Computacional da Síntese de Membranas de Carbono*, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

CONG, H.; RADOSZ, M.; TOWLER, B.F.; SHEN, Y., 2007, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation". *Separation and Purification Technology*, n. 55, pp. 281-291.

E.P. FAVVAS, 2014, Carbon dioxide permeation study through carbon hollow fiber membranes at pressures up to 55 bar, *Separation and Purification Technology* 134 158–162.

E.P. FAVVAS, K.L. STEFANOPOULOS, J.W. NOLAN, S.K. PAPAGEORGIOU, A.C. MITROPOULOS, D. LAIREZ, 2014, Mixed matrix hollow fiber membranes with enhanced gas permeation properties, *Separation and Purification Technology*.

E.P. FAVVAS, N.S. HELIOPOULOS, S.K. PAPAGEORGIU, A.C. MITROPOULOS, G.C. KAPANTAIKAKIS, N.K. KANELLOPOULOS, 2015, Helium and hydrogen selective carbon hollow fiber membranes: the effect of pyrolysis isothermal time, Separation and Purification Technology.

ESTEVEZ, I. A. A. C., MOTA, J. P. B., 2007, "Hybrid Membrane RSA Processes for CO₂/N₂ Separation. Adsorption Science and Technology, n. 29, pp. 693-715.

FAVVAS, E. P., KAPANTAIKAKIS, G.C., NOLAN, J.W., 2007, "Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon hollow fiber membranes based on Matrimid 5218 precursor", Journal of Materials Processing Technology v. 186, pp. 102-110.

FAVVAS, E. P., NIKOLAOS S. HELIOPOULOS, SERGIOS K. PAPAGEORGIU, ATHANASIOS CH. MITROPOULOS, GEORGE C. KAPANTAIKAKIS, NICK K. KANELLOPOULOS, 2015, "Helium and hydrogen selective carbon hollow fiber membranes: The effect of pyrolysis isothermal time", Separation and Purification Technology v.142, pp.176–181.

FUERTEZ, A. B., 2001, "Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes". Carbon, n. 39, pp. 697-706.

FUNK, C. V.; LLOYD, D. R., 2008, "Zeolite-filled microporous mixed matrix (ZeoTIPS) membranes: prediction of gas separation performance". Journal of Membrane Science, n. 313, pp. 224-231.

GEISZLER, V. C., KOROS, W. J., 1995, "Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties", Industry Engineering Chemical Research v. 34, pp.164-167.

GEISZLER, V. C., KOROS, W. J., 1996, "Effect of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties". Industrial & Engineering Chemistry Research, n. 35, pp. 2999-3003.

GUPTA, A. K.; PALIWAL, D. K.; BAJAJ, P., 1991, "Acrylic Precursor for Carbon Fibers", JMS- Ver. Macromol. Chem Phys, n. C3 1, v. 1, pp. 1-89.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, 2006, Processos de Separação por Membranas. Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, E-papers.

HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; OYAMA S. T., 2006, "Studies of the Methane Steam Reforming Reaction at High Pressure in a Ceramic Membrane Reactor". Journal of Natural Gas Chemistry, 15. 73-81.

ITOH, N., HARAYA, K., 2000, "A carbon membrane reactor". Catalysis Today, n. 56, pp. 103-111.

JIANG, L. Y.; CHUNG, T.S.; CAO, C.; HUANG, Z.; KULPRATHIPANJA, S., 2005, "Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes". Journal of Membrane Science, n. 252, pp. 89-100.

JONES, C. W., KOROS, W. J., 1995, "Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds". Industrial & Engineering Chemistry Research, n. 34, pp. 158-163.

JUNG, C. H., KIM, G. W., HAN, S. H. et al., 2007, "Gas Separation of Pyrolyzed Polymeric Membranes: Effect of Polymer Precursor and Pyrolysis Conditions", v. 15, n. 6, pp. 565-574.

KLUITERS, S. C. A., 2004, "Status review on membrane systems for Hydrogen Separation". Energy Center of The Netherlands: Petten, The Netherlands.

KRISHNA, R, 1990, "Multicomponent surface diffusion of adsorbed species. A description based on the generalized Maxwell-Stefan diffusion equations". Chemical Engineering Science, n. 45, pp. 1779- 1791.

KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A., 1996, "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer - Review article number 50". Chemical Engineering Science, v. 52, n. 6, pp. 861-911.

KUMBHARKAR, S. C., LI, K., 2012, "Structurally modified polybenzimidazole hollow fibre membranes with enhanced gas permeation properties", Journal of Membrane Science v.415–416, pp.793–800.

LI, N, N., FANE, A. G., WINSTON HO, W. S., MATSUURA, T., 2008, *Advanced Membrane Technology and Applications*, Hoboken, New Jersey, A John Wiley & Sons Inc.

LINKOV, V. M., SANDERSON, R. D., JACOBS, E. P., 1994, Carbon membranes from precursors containing low-carbon residual polymers. *Polym. Inter.*, n. 35, pp. 239–242.

LIU, Q.; WANG, T.; GUO, H. et al., 2009, "Controlled synthesis of high performance carbon/zeolite T composite membrane materials for gas separation". *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 120, pp. 460-466.

MOREIRA, G. F., 2008, *Membranas Tipo Fibras Ocas de Carbono a Partir da Pirolise de Fibras Poliméricas de PEI/PVP para Separação de Gases em Escala Molecular e Altas Temperaturas*. Tese de D.Sc., COPPELJFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MULDER, M., 2000, *Basic principles of membrane technology*, 2 ed. Holand: Kluwer Academic Publisher.

NASCIMENTO, J. S., 2010, *Separação de hidrogênio de misturas gasosas através de membranas de carbono do tipo fibra oca*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NASCIMENTO, J. S., 2014, "Desenvolvimento de membranas com alta resistência térmica para separação de hidrogênio em reatores com membrana." Dissertação de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OCKWIG, N. W., NENOFF, T. M., 2007, "Membranes for Hydrogen Separation". *Chemical Review*, n. 107, pp. 4078-41 10.

OGAWA, M., NAKANO, Y., 1999, "Gas perrmeation through carbonized hollow fiber Membranes prepared by gel modification of polyainic acid". *Journal of Membrane Science*, n. 162, pp. 189-198.

OKAMOTO, K., KAWAMURA, S., YOSHINO, M., KITA, H., 1996, "Olefin/paraffin separation through carbonized membranes derived from a asymmetric polyimide hollow fiber membranes", *Industry Engeneering Chemical Research* v.38, pp.4424-4432.

PARANJABE, M., CLARKE, P. F., PRUDEN, B. B. et al., 1998, "Separation of bulk carbon dioxide-hydrogen mixtures by selective surface flow membranes". *Adsorption*, n. 4, pp. 355-360.

RAO, M. B., SIRCAR, S., 1993a, "Nanoporous carbon membrane for gas separation" *Gas Separation and Purification*, n. 7, v. 4, pp. 279-284.

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

RAO, M. B., SIRCAR, S., 1996, "Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation". *Journal of Membrane Science*, n. 110, pp. 109-118.

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

ROBERTO B. C., CRISTIANO P. B., RONALDO N., 2001, *Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 2, p. 65-75.

ROBESON, L. M., 1991, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *Journal of Membrane Science*, n. 62, vol. 2, pp. 165-185.

ROBESON, L. M., 2008, "The upper bound revisited", *Journal of Membrane Science*, n. 320, pp. 390-400.

RODRIGUES, S. C., WHITLEY, R., MENDES, A., 2014, "Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes based on resorcinol-formaldehyde resin". *Journal of Membrane Science*, n. 459, pp. 207-216.

SALLEH W. N. W., ISMAIL A. F., 2013, Effect of Stabilization Condition on PEI/PVP-Based Carbon Hollow Fiber Membranes Properties, *Separation Science and Technology*, 48:7, 1030-1039.

SANCHEZ MARCANO, J. G., TSOTSIS, T. T., 2002, *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH.

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

SCHINDLER, E., MAIER, F., 1990, Manufacture of porous carbon membranes. US patent 4919860.

SEGUNDO, F. B. S., 2011, Desenvolvimento de Reator Catalítico Pt/Fibra Oca de Carbono Destinado a Geração de Hidrogênio, *Dissertação de M. Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SHAO, L., LOW, B. T., CHUNG, T-S., et al., 2009, Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future – review. *J. Membr. Sci.*, n. 327, pp. 18-31.

SIRCAR, S., RAO, M. B., THAEROM, M. A., 1999, Selective surface flow membrane for gas separation. *Separation Science Technology*, n. 34, pp. 2081.

SOFFER, A., ROSEM, D., SAGUEE. S., KORESH, J., 1989, Carbon membranes. GB patent, n. 2207666.

STEEL, K. M., 2000, Carbon membranes for challenging gas separations. PhD thesis, University of Texas, Texas, USA.

SUDA, H., HARAYA, K., 1997a, Alkene/alkanepermeselectivities of a carbon molecular sieve membrane. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n. 1, pp. 93-94.

SUDA, H., HARAYA, K., 1997b, Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide. *J. Phys. Chem. B*, n. 101, pp. 3988-3994.

TANNER, R. I., 1970, A Theory of Die-Swell, Journal of polymer science: part a-2, vol. 8, 2067-2078.

VU, D.Q., KOROS, W.J., MILLER, S.J., 2003, Fouling of carbon molecular sieve hollow fiber membranes by condensable impurities in carbon dioxide-methane separations, Industrial & Engineering Chemistry Research, n. 42, v. 5, pp. 1064– 1075.

YONEYAMA, H., NISHIHARA, Y., 1990, Porous hollow carbon fiber film and method of manufacturing the same. EP patent 0394449.

YOSHIMUNE, M., HARAYA, K., 2013, CO₂/CH₄ mixed gas separation using carbon hollow fiber membranes, Energy Procedia 37 (2013) 1109 – 1116.

YOSHINO, M., NAKAMURA, S., KITA, H., 2003, Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from asymmetric hollow fiber membrane os 6FDA/BPDA-DDBT copolyimide, Journal of Membrane Science v.215, pp. 169-183.

ZHOU, W., YOSHINO, M., KITA, H., OKAMOTO, K.-I., 2003, Preparation and gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes based on sulfonated phenolic resin. J. Membr. Sci., n. 217, pp. 55–67.

ANEXO

A.1 - Gráficos de permeabilidade e seletividade de mistura gasosa

Este tópico busca apresentar os gráficos de permeabilidade e seletividade de mistura gasosa (50% H_2 /25% CO_2 /25% CH_4), com pressão na linha de 15-20 bar, obtidos utilizando o espectrômetro de massas, estes dados foram utilizados para calcular a permeabilidade e seletividade das membranas de carbono produzidas.

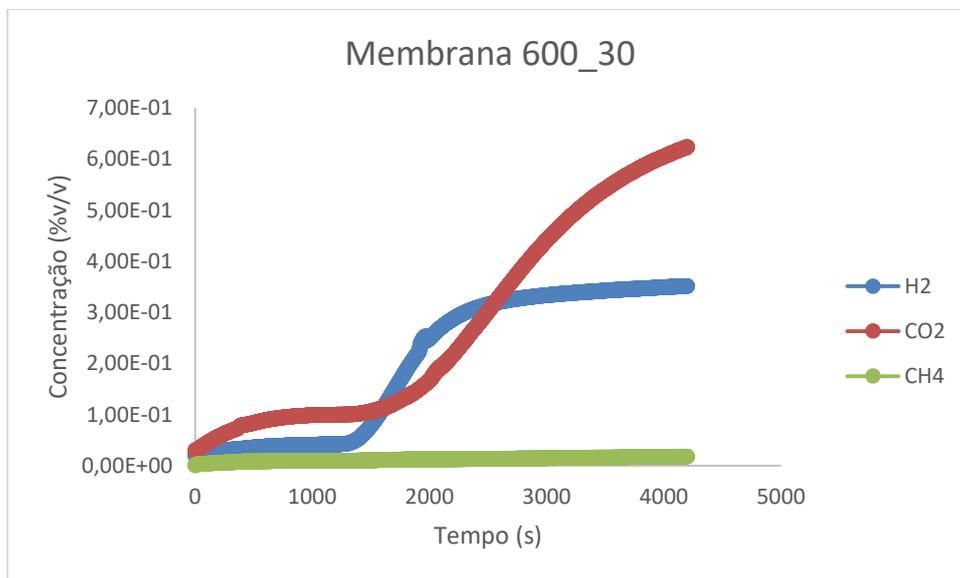


Figura A.1.1 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 600°C por 30 minutos.

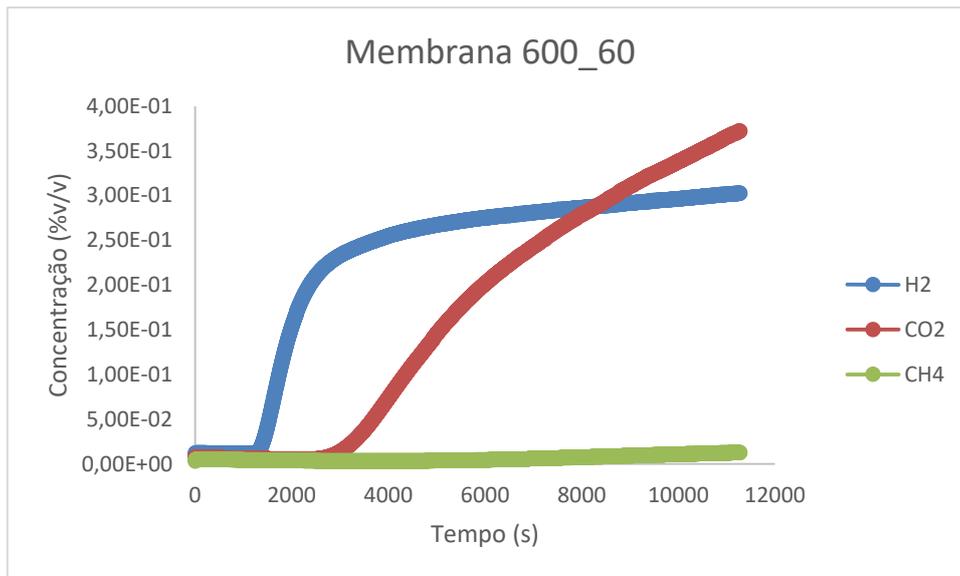


Figura A.1.2 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 600°C por 60 minutos.

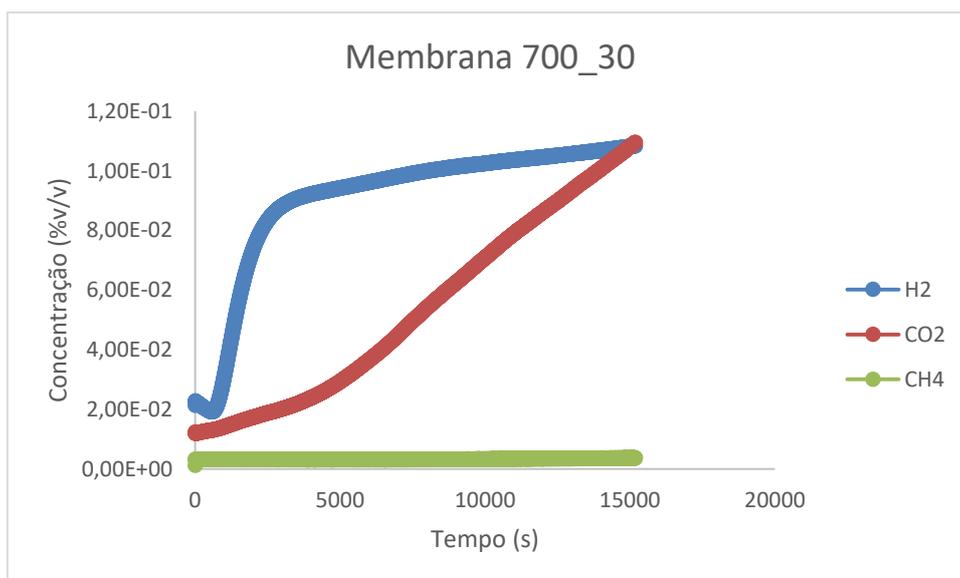


Figura A.1.3 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 700°C por 30 minutos.

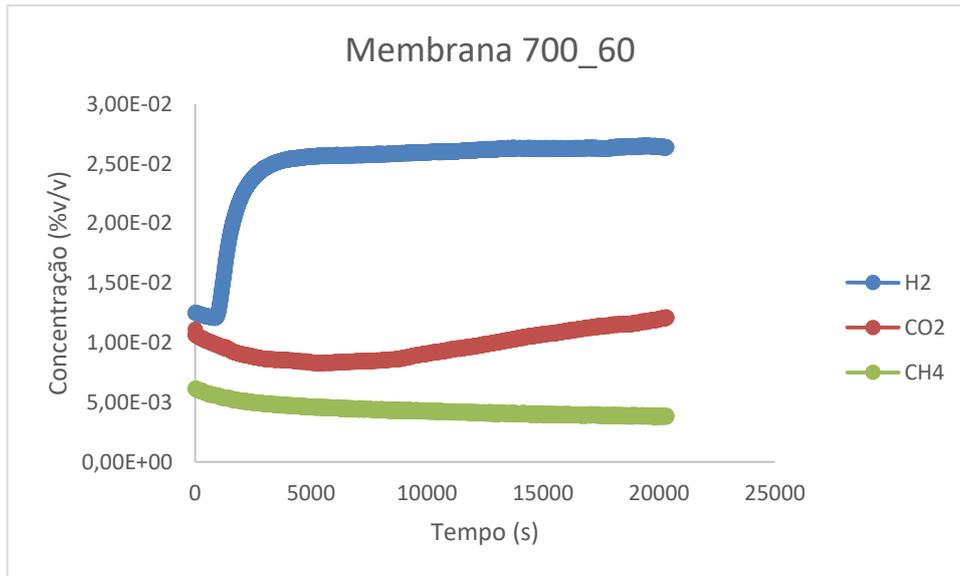


Figura A.1.4 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 700°C por 60 minutos.

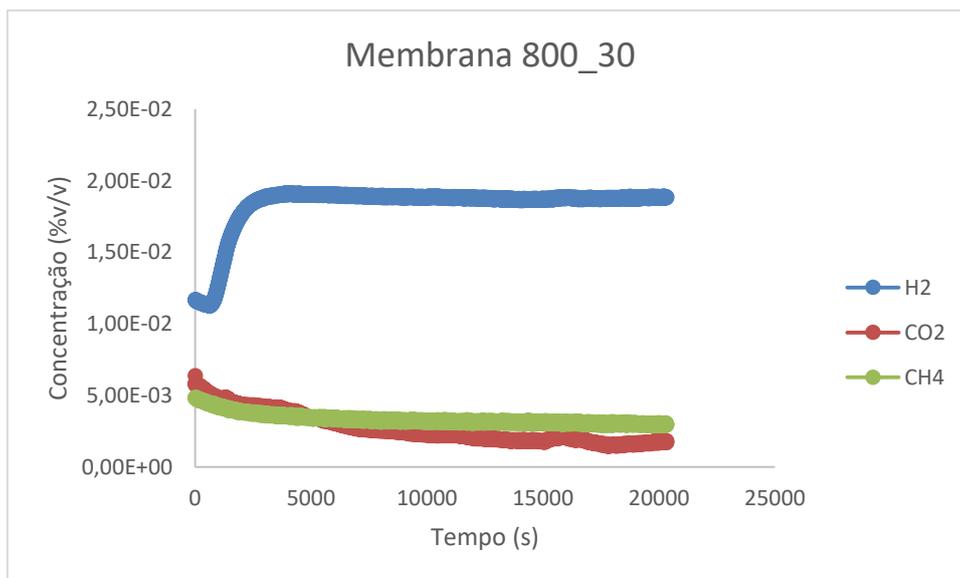


Figura A.1.5 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 800°C por 30 minutos.

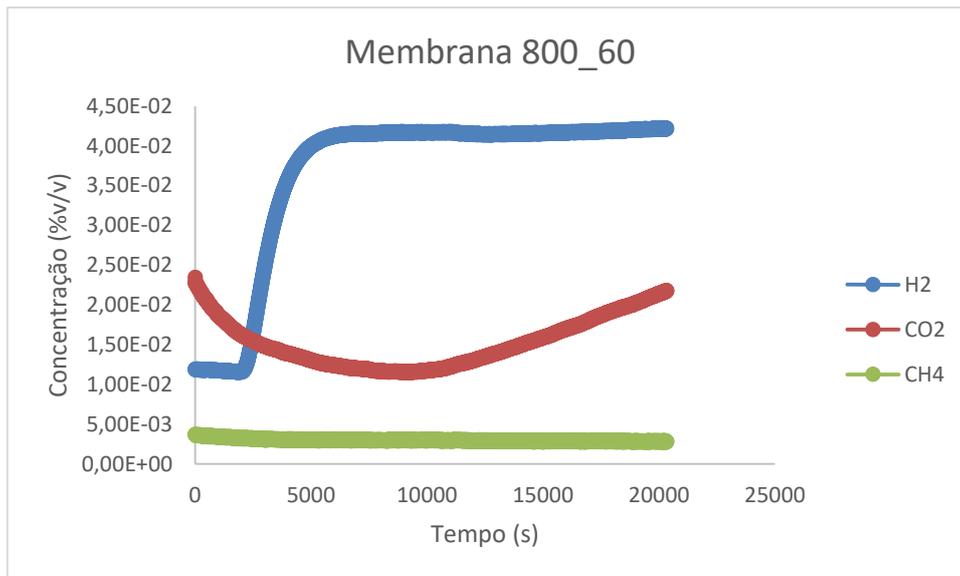


Figura A.1.6 – Gráfico obtido para permeação da mistura de gases através da membrana de carbono tratada à uma temperatura de carbonização de 800°C por 60 minutos.