

MEMBRANAS TIPO FIBRAS OCAS DE CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DE
FIBRAS POLIMÉRICAS DE PEI/PVP PARA SEPARAÇÃO DE GASES EM
ESCALA MOLECULAR E ALTAS TEMPERATURAS

Gabriela Fernandes Moreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

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

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Prof. Carlos Alberto Achete, D. Sc.

Prof. Fábio Barboza Passos, D. Sc.

Prof. Luiz Antonio Pessan, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2008

MOREIRA, GABRIELA FERNANDES

Membranas Tipo Fibras Ocas de Carbono
a partir da Pirólise de Fibras Poliméricas de
PEI/PVP para Separação de Gases em Escala
Molecular e Altas Temperaturas [Rio de
Janeiro] 2008

IX, 156 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Membrana de Carbono
2. Fibra Oca de Carbono
3. Reator com Membrana
4. PEI
5. PVP
6. Separação de Gases

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Ao meu psicólogo engenheiro químico,
Daniel. De sua engenharia química
psicóloga. *“Para você que me escuta e
compartilha o absurdo, essa dedicatória é
apenas um detalhe”.*

AGRADECIMENTOS

**Louca vida
Vida essa cheia de repetições
e perdas de tempo
mais erros que acertos**

**Vida louca
sem fantasias preenchidas
e sim fantasias desfeitas
desconstruídas e reconstruídas
Real**

**Em um mundo quase sempre “fake”
estou por aí tentando
encontrar o meu desejo
a minha verdade
nadando em lágrimas**

Viver o absurdo absurdamente

Dentro do sonho refeito e das muitas dificuldades encontradas e questões levantadas, reafirmo aqui nesse espaço livre o meu desejo de fazer pesquisa e a certeza da escolha feita, mesmo que prematuramente, na idealização de uma criança em ser cientista.

O caminho até aqui foi longo, mas contraditoriamente ainda se mostra muito no início. E gostaria de agradecer cada um que contribuiu para essa conquista de forma especial. Assim, optei por fazer isso de forma individual. Porém é impossível não deixar registrado aqui o nome das pessoas que foram essenciais para elaboração dessa tese:

- ♣ especialmente, meus orientadores, Cristiano e Vera;
- ♣ pesquisadores e funcionários do PAM e NUCAT;
- ♣ PAM;
- ♣ NUCAT;
- ♣ CITEM e Thais pelas análises de MEV;
- ♣ PEQ e professores;
- ♣ todos colegas e amigos do PAM;
- ♣ meus pais, irmãos e padrinhos sempre;
- ♣ Bruna;
- ♣ Daniel;
- ♣ CNPq e Petrobras.

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

MEMBRANAS TIPO FIBRAS OCAS DE CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DE
FIBRAS POLIMÉRICAS DE PEI/PVP PARA SEPARAÇÃO DE GASES EM
ESCALA MOLECULAR E ALTAS TEMPERATURAS

Gabriela Fernandes Moreira

Maio/2008

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A incorporação de uma membrana em reatores catalíticos é uma configuração promissora, especialmente em processos reacionais limitados pelo equilíbrio para a produção de H₂. Estes requerem membranas para separação de gases, com alta seletividade, resistência térmica, química e mecânica. Neste escopo, a tese aborda o desenvolvimento de membranas de fibra oca de carbono (FC) a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP, com mecanismo de separação em escala molecular.

O trabalho envolveu um estudo do efeito dos precursores poliméricos e a investigação das reações da pirólise destes, aplicando a técnica de espectrometria de massa. Investigou-se também a relação entre as propriedades de diferentes fibras poliméricas e as das fibras de carbono oriundas destas, por meio de medidas de permeação de gás e microscopia eletrônica. Por fim, a utilização de uma sílica nanométrica como modeladora de poros após ataque químico com HF foi examinada.

Os resultados confirmam que a PEI é um polímero precursor adequado e que o PVP é promotor das reações de pirólise, indicando que o efeito sinérgico entre eles propicia a formação da FC estável. Ademais, a presença do PVP contribui na confecção de uma FC com boas propriedades mecânicas e alta seletividade ($\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2} = 60$). O uso da sílica apresenta-se com uma alternativa a ser trabalhada para promover o aumento da permeabilidade a gases da FC final.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CARBON MOLECULAR SIEVE HOLLOW FIBER MEMBRANES BY PYROLYSIS
OF PEI/PVP FIBERS FOR GAS SEPARATION IN HIGH TEMPERATURES

Gabriela Fernandes Moreira

May/2008

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

A promising application of membranes is their coupling to catalytic reactors, especially in chemical reactional process limited by equilibrium for H₂ production. That requires molecular sieve membranes with high selectivity, thermal, chemical and mechanical stability for gas separation at high temperatures. This thesis studies the development of carbon molecular sieve hollow fiber membranes (CF) by pyrolysis of PEI/PVP polymeric fibers.

The study involved: an investigation of the effects of polymeric precursors and of their pyrolysis reactions through mass spectrometry technique; the establishment of a correlation between the properties of different polymeric fibers and the prepared carbon fibers through gas permeation and SEM; an investigation on the use of nanometric silica as template for pores after chemical treatment with HF.

The results indicated PEI as an adequate polymeric precursor and showed that PVP acts as promoter of pyrolysis reactions, the synergic effect between them providing a stable CF. Besides that, the PVP presence contributed to the production a CF with good mechanical stability and high selectivity ($\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2} = 60$). The use of silica seems to be an alternative for increase the gas permeability of the final CF that should be worked out.

Índice

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
<i>MEMBRANAS INORGÂNICAS</i>	3
<i>MEMBRANAS DE CARBONO</i>	5
<i>OBJETIVO</i>	8
<i>CONTEXTUALIZAÇÃO DA TESE NA ÁREA DE PESQUISA</i>	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
CAPÍTULO 2	15
<i>ESTUDO DA PIRÓLISE DA POLI(ÉTER IMIDA) E O EFEITO DA POLI(VINIL PIRROLIDONA) COMO ADITIVO</i>	15
INTRODUÇÃO	15
<i>PRECURSORES PARA AS MEMBRANAS DE CARBONO E ADITIVOS</i>	16
<i>PREPARO DA MEMBRANA POLIMÉRICA</i>	24
<i>O PROCESSO DE PIRÓLISE</i>	24
<i>PRÉ-TRATAMENTOS</i>	25
<i>PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO: OXIDAÇÃO</i>	26
<i>PÓS-TRATAMENTOS</i>	27
<i>MECANISMOS DE PIRÓLISE - REAÇÕES</i>	27
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
<i>MATERIAIS</i>	32
<i>PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA</i>	33
<i>SÍNTESE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS</i>	33
<i>SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE CARBONO – PIRÓLISE</i>	36
<i>CARACTERIZAÇÃO</i>	38
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	38
<i>REGISTRO DE IMAGENS APÓS A PIRÓLISE</i>	39
<i>QUANTIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA APÓS A PIRÓLISE</i>	39
<i>PIRÓLISE ACOMPANHADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA</i>	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	41
<i>REGISTRO DE IMAGENS</i>	48
<i>QUANTIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA APÓS A PIRÓLISE</i>	52
<i>PIRÓLISE ACOMPANHADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA</i>	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO 3 75

FIBRAS OCAS DE CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DE FIBRAS POLIMÉRICAS DE PEI/PVP K90 75

INTRODUÇÃO	75
<i>SÍNTESE DA MEMBRANA POLIMÉRICA</i>	78
<i>ASPECTOS TEÓRICOS DA SÍNTESE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS</i>	79
<i>O PROCESSO DE PIRÓLISE</i>	86
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	91
<i>MATERIAIS</i>	91
<i>PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA</i>	91
<i>SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE FIBRAS OCAS POLIMÉRICAS</i>	91
<i>SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBONO – PIRÓLISE</i>	93
<i>CARACTERIZAÇÃO</i>	94
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	94
<i>PERMEABILIDADE A GASES PUROS</i>	94
<i>MORFOLOGIA: MEV</i>	97
RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	98
<i>MORFOLOGIA: MEV</i>	99
<i>PERMEABILIDADE A GASES PUROS</i>	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

CAPÍTULO 4 124

UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA GERAÇÃO DE POROSIDADE EM FIBRAS OCAS DE CARBONO 124

INTRODUÇÃO	124
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	129
<i>MATERIAIS</i>	129
<i>PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA</i>	129
<i>SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE FIBRA OCA</i>	130
<i>PIRÓLISE</i>	130
<i>PÓS-TRATAMENTO – REMOÇÃO DA SÍLICA POR LIXÍVIA QUÍMICA</i>	131
<i>CARACTERIZAÇÃO</i>	132
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	132
<i>PERMEABILIDADE A GASES PUROS</i>	132
<i>MORFOLOGIA: MEV</i>	132
<i>ANÁLISE TEXTURAL</i>	132
RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	134
<i>MORFOLOGIA: MEV</i>	135
<i>ANÁLISE TEXTURAL</i>	143
<i>PERMEABILIDADE A GASES PUROS</i>	144

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146
CAPÍTULO 5	150
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	150
CONCLUSÕES.....	150
<i>PIRÓLISE DA PEI E O EFEITO DO ADITIVO PVP</i>	<i>151</i>
<i>FIBRAS OCAS DE CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DE FIBRAS DE PEI/PVP</i>	<i>152</i>
<i>UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA GERAÇÃO DE POROSIDADE</i>	<i>153</i>
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155

CAPÍTULO 1

Introdução

Processos de separação por membranas vêm adquirindo uma importância crescente em vários processos químicos. São processos compactos e de operação simples que oferecem inúmeras vantagens frente a outras tecnologias de separação, tanto econômicas e ambientais, como na qualidade final do produto. Dentre elas destacam-se o baixo consumo de energia e a alta seletividade. A demanda energética reduzida deve-se ao fato que, na maioria das aplicações, realizam separações sem que haja mudança de fase. Além do mais, apresentam uma maior flexibilidade operacional e de projeto, e podem ser utilizados em diversos tipos de separação [1-4].

De acordo com a definição de REUVERS [5], uma membrana seletiva ideal restringe totalmente o transporte de um ou mais componentes, enquanto os outros permeiam através dela. A seletividade resulta da razão entre os fluxos observados através da mesma.

As propriedades de transporte, seletividade e permeabilidade, são decorrentes das propriedades físico-químicas do material da membrana e dos componentes da mistura a ser separada, bem como da mobilidade destes dentro do material que constitui a mesma. No processo de permeação, a força motriz é o gradiente de potencial químico através da membrana, que para permeação de gases, geralmente, pode ser simplificado para o gradiente de pressão parcial [6].

Alguns processos de separação por membranas podem ser considerados como tecnologias consolidadas, como a osmose inversa, a microfiltração e a hemodiálise. Entretanto, novas aplicações têm surgido continuamente como inovações científicas e tecnológicas, possibilitando a minimização de custos, integração ou desenvolvimento de novos processos.

Uma aplicação tecnológica promissora que apresenta desafios científicos é a incorporação da membrana em reatores catalíticos, integrando os processos de reação e separação. Nesta aplicação, a membrana pode atuar:

- * como barreira para a separação entre os reagentes e os produtos;
- * na adição controlada de um reagente muito ativo;
- * na remoção seletiva de produtos intermediários da reação ou do produto.

A opção mais atrativa e pesquisada para diferentes utilizações é o uso da membrana para a remoção seletiva de um dos produtos. Nesta conformação, a retirada do produto desejado do sistema pela membrana pode provocar o deslocamento do equilíbrio da reação, o que possibilitaria o aumento da conversão e por consequência a diminuição da temperatura do processo [1-4].

Ao integrar etapas, o emprego de reatores com membranas representa uma modernização de processos químicos, possibilitando uma minimização de custos, redução da demanda energética e do tempo de processamento, além de uma maior conversão e pureza do produto final. Esta combinação é especialmente promissora quando utilizado em sistemas reacionais limitados pelo equilíbrio.

De acordo com SANCHEZ e TSOTSIS [7], a combinação dos processos com membranas e reatores pode ser dividida em duas configurações principais: reatores assistidos à membrana, nos quais as membranas podem ser utilizadas acopladas ao meio reacional; e reatores com membranas catalíticas, onde as membranas atuam diretamente como suporte do catalisador ou como o próprio catalisador.

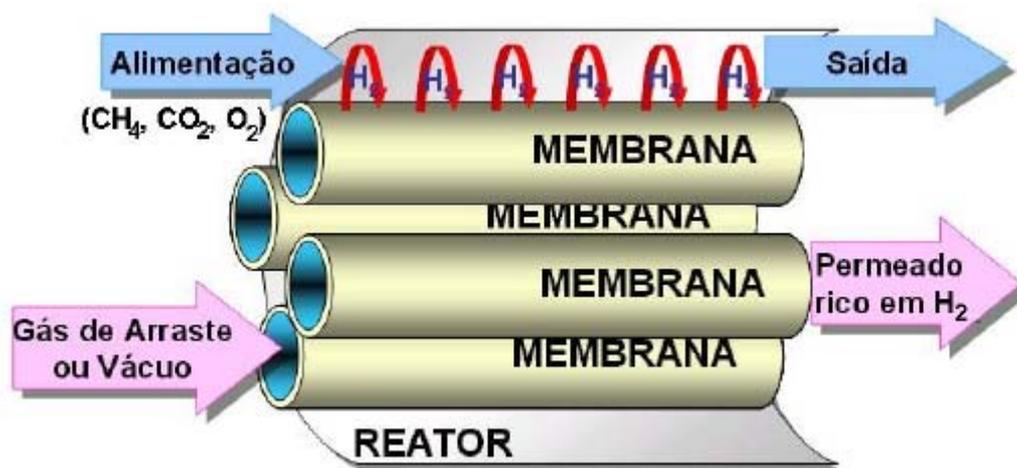


Figura 1. Ilustração esquemática de um reator com membrana [8].

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de um reator com membrana para a geração de H_2 [8]. Uma das aplicações mais estudadas para reatores com membranas são as reações catalíticas heterogêneas de desidrogenação e/ou nas reações para a produção de hidrogênio (Figura 1). Ambas requerem membranas para separação de gases resistentes a altas temperaturas e seletivas a pequenas moléculas de gases, como H_2 ou He. Além disso, devem apresentar resistências térmica, química e mecânica para

as condições de operação, as quais envolvem temperaturas maiores que 300°C e atmosferas oxidantes.

Neste contexto, as membranas poliméricas tradicionais têm aplicação limitada, pois dificilmente resistem a altas temperaturas. As membranas inorgânicas se apresentam mais adequadas, devido à sua maior compatibilidade com ambientes mais agressivos, sendo, na sua maioria, quimicamente inertes. Como discutido por ARMOR [1-3], BARBOSA-COUTINHO *et al.* [8-11], MOREIRA [12], e ISMAIL e DAVID [13], as membranas mais adequadas devem exibir propriedades de separação em escala molecular, com poros menores que 10 Å.

Membranas inorgânicas

O desenvolvimento de membranas inorgânicas para separação de gás em escala molecular, adequadas a ambientes com altas temperaturas e corrosivos, apresenta-se como um dos maiores desafios e um dos mais importantes focos de pesquisas nesta área.

Entre as aplicações que podem ser citadas encontra-se a separação de pequenas moléculas de gás com tamanhos semelhantes, como o H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄. Também são encontradas algumas aplicações na desidratação de gás natural e na separação de olefina/parafina.

As membranas inorgânicas, assim como as membranas poliméricas, podem ser divididas, de acordo com sua morfologia, em porosas e densas. As membranas inorgânicas porosas têm duas morfologias diferentes: assimétricas e simétricas, como esquematizado na Figura 2 [13].

Segundo SEDIGH *et al.* [14] as membranas densas de metal, principalmente Pd e suas ligas, e também de outros metais, como Ag, Ni, Nb, Ta e Zr e ligas, foram os primeiros sistemas adotados para separação de gás em alta temperatura. Normalmente as membranas metálicas são aplicáveis à separação de hidrogênio com alta seletividade, visto que o H₂ difunde com maior facilidade em rede metálica. Entretanto, a permeabilidade destas membranas é muito baixa e, para viabilizar sua aplicação, são preparadas através da deposição de um filme fino sobre um suporte poroso. Este método, além de ter um custo elevado, normalmente produz membranas com baixa estabilidade mecânica, sendo muito suscetível à presença de defeitos e fissuras [2-3, 8, 14].

Membranas densas de SiO_2 , mais recentes, são também capazes de transportar hidrogênio seletivamente, mas apresentam baixa permeabilidade. Normalmente são preparadas por técnicas de deposição química a vapor [14].

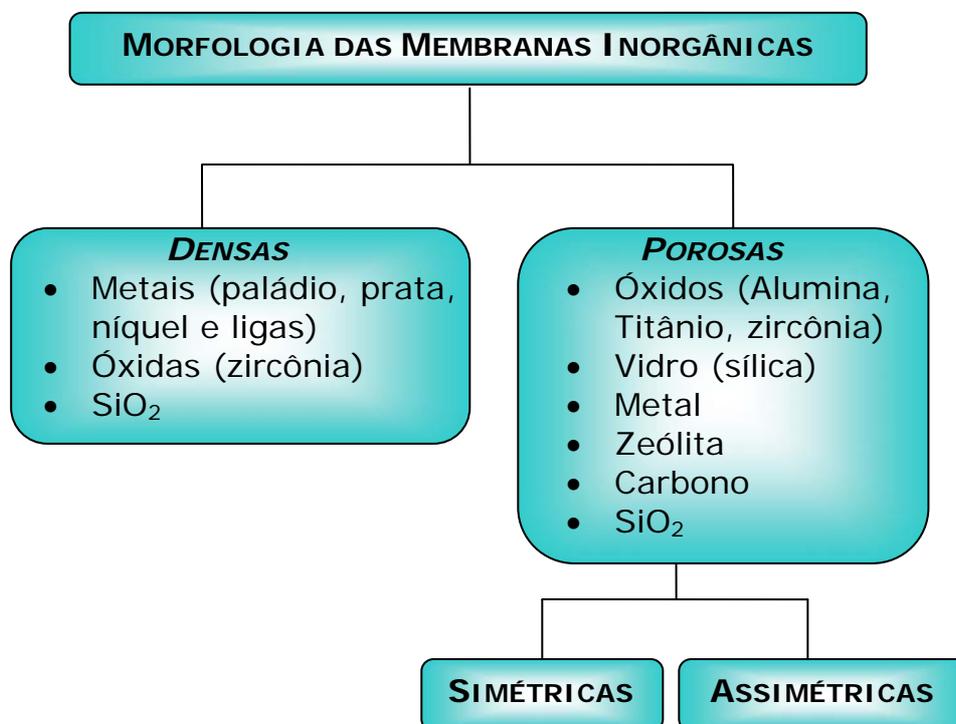


Figura 2. Diferentes morfologias encontradas para membranas inorgânicas [13].

Membranas inorgânicas porosas são à base de óxidos (sílica, alumina, titânia e zircônio), de zeólitas e de carbono. Normalmente possuem uma grande variedade de tamanho de poro, material de suporte e configuração, podendo ser suportadas ou não, simétricas ou assimétricas.

O interesse no desenvolvimento de membranas inorgânicas porosas com melhor seletividade, maior estabilidade térmica e química é crescente. Membranas de alumina apresentam tamanho médio de poro entre 25-100 Å e a separação de moléculas de gás ocorre, principalmente, por difusão de Knudsen. A permeabilidade destas membranas é considerada alta, mas a seletividade, para a maioria das misturas gasosas, normalmente é baixa. Deve-se também registrar que o método de preparação pela técnica de sol-gel apresenta baixa reprodutibilidade e pode gerar muitos defeitos, o que torna difícil sua obtenção em escala industrial. Estas dificuldades também estão presentes no preparo das demais membranas óxidas e zeolíticas [3, 14].

Estudos recentes têm focalizado em materiais que exibem propriedades de separação em escala molecular, tal como sílica, zeólita e carbono. Membranas inorgânicas de sílica separam hidrogênio seletivamente de outros gases, porém a seletividade entre moléculas com tamanhos semelhantes, como o oxigênio e o nitrogênio, ainda não é suficiente [13]. Além disso, observa-se uma sensibilidade ao vapor de H₂O, que pode causar uma perda irreversível de volume de poro e a densificação de sua estrutura [14].

A obtenção de membranas zeolíticas em maiores dimensões e livres de rachaduras é considerada bastante complexa e, adicionalmente, elas apresentam o inconveniente de serem muito sensíveis ao envenenamento e entupimento dos poros por coque. As membranas de carbono são mais frágeis e de difícil manuseio, porém oferecem vantagens sobre as outras membranas inorgânicas, pois podem ser manufaturadas, com sucesso, em diferentes configurações e apresentam valores de permeabilidade mais elevados, mantendo a seletividades, conforme discutido por LAGORSSE *et al.* [15].

Membranas de carbono

Dentre as maiores aplicações das membranas de carbono podemos citar: a produção de nitrogênio de alta pureza, separação e/ou recuperação de H₂, separação de metano de hidrocarbonetos pesados e separação dos gases gerados em reações de reforma [14]. As membranas apresentaram potencial também para a separação de alquenos/alcanos leves, especialmente propeno/propano e eteno/etano, como abordado no trabalho de HAYASHI *et al.* [16], ou a separação de 1,3-butadieno/n-butano conforme registrado por OKAMOTO *et al.* [17], sendo uma alternativa para os processos de separação com alto consumo de energia, tal como destilação, adsorção e absorção.

No entanto, segundo OGAWA e YOSHIO [18] a sua aplicação comercial é ainda restrita, principalmente, devido à baixa reprodutibilidade de suas propriedades de permeação, dificuldade de preparação e confecção dos módulos.

A utilização de reatores assistidos por membranas de carbono é uma recente e interessante possibilidade de aplicação, e ainda pouco explorada, conforme registrado nos trabalhos de ITOH e HARAYA [19] e SHEINTUCH e EFREMENKO [20]. As primeiras aplicações envolviam, em sua maioria, reações de desidrogenação limitadas

pelo equilíbrio, em que o papel da membrana era a remoção do hidrogênio [21]. Atualmente, ainda a grande maioria das utilizações se encontra na área de geração de H₂, principalmente, a partir do metano.

As membranas de carbono apresentam alta estabilidade mecânica, podendo resistir a altas pressões. VU *et al.* [22] realizaram testes bem sucedidos em alta pressão (acima a 1000 psia) com fibras ocas de carbono, na separação da mistura gasosa CO₂/CH₄ = 10/90%. TANIHARA *et al.* [23] observaram módulo elástico elevado e uma pequena tendência de quebra por tração (alongação) em membranas de carbono. XIAO *et al.* [24] relataram que as propriedades de permeação das membranas de carbono não são dependentes do tempo e pouco influenciadas pelas pressões de alimentação.

As membranas de carbono também possuem uma estabilidade química superior na presença de vapores orgânicos ou solventes e a ambientes não oxidantes ácidos e básicos, sendo ideais para aplicações em ambientes corrosivos. São altamente estáveis termicamente, convenientes para serem utilizadas em processos que envolvem alta temperatura, na faixa de 500 a 900 °C, dependendo da atmosfera aplicada [8, 18].

Deve-se registrar, entretanto, que devido à sua rigidez e fragilidade à torção, as membranas de carbono exigem cuidados em sua manipulação. Quando comparada com as membranas poliméricas, são de difícil processamento, apresentando maiores custos na fabricação e na confecção de módulos. Uma característica operacional freqüentemente mencionada é a necessidade de uma etapa de pré-purificação para a retirada de vapores fortemente adsorvidos, os quais podem bloquear os poros. Este problema pode ser evitado operando em temperaturas suficientemente altas [18]. JONES e KOROS [25-26] estudaram o efeito da umidade em membranas de carbono e constataram a perda de permeabilidade e seletividade, devido à forte adsorção de vapores de água.

Contudo as membranas de carbono comparadas às membranas inorgânicas convencionais apresentam menores custos para fabricação e podem ser confeccionadas na geometria de fibra oca, a qual apresenta uma alta relação entre a área de permeação e o volume do equipamento, possibilitando sistemas compactos. Além disso, apresentam versatilidade nas suas propriedades físico-químicas, são quimicamente inertes, pouco suscetíveis ao envenenamento, exibem boa resistência mecânica, baixa densidade e pequeno coeficiente de expansão térmica. E, sobretudo, são obtidas por um método simples e flexível de preparação a partir da pirólise de polímeros orgânicos.

No método de pirólise, pequenas modificações nas condições de preparo e nos possíveis pré e pós-tratamentos permitem a obtenção de membranas de carbono em uma grande variedade de morfologias e de propriedades de transporte. Estas propriedades justificam estudos que viabilizem sua utilização em reatores com membranas ou para a separação de gases.

A metodologia empregada na obtenção de membranas de carbono a partir de uma membrana polimérica precursora apropriada, sob condições controladas, envolve cinco etapas que são fundamentais para o desenvolvimento da membrana desejada: a seleção do precursor polimérico, a síntese da membrana polimérica, pré-tratamentos, a pirólise propriamente dita e pós-tratamentos.

Cada uma destas etapas é considerada determinante e influencia diretamente nas propriedades finais da membrana de carbono a ser obtida, devendo ser avaliadas e otimizadas. No fluxograma da Figura 3 são apresentados os principais fatores e etapas envolvidos na fabricação de uma membrana de carbono para a separação de gases.

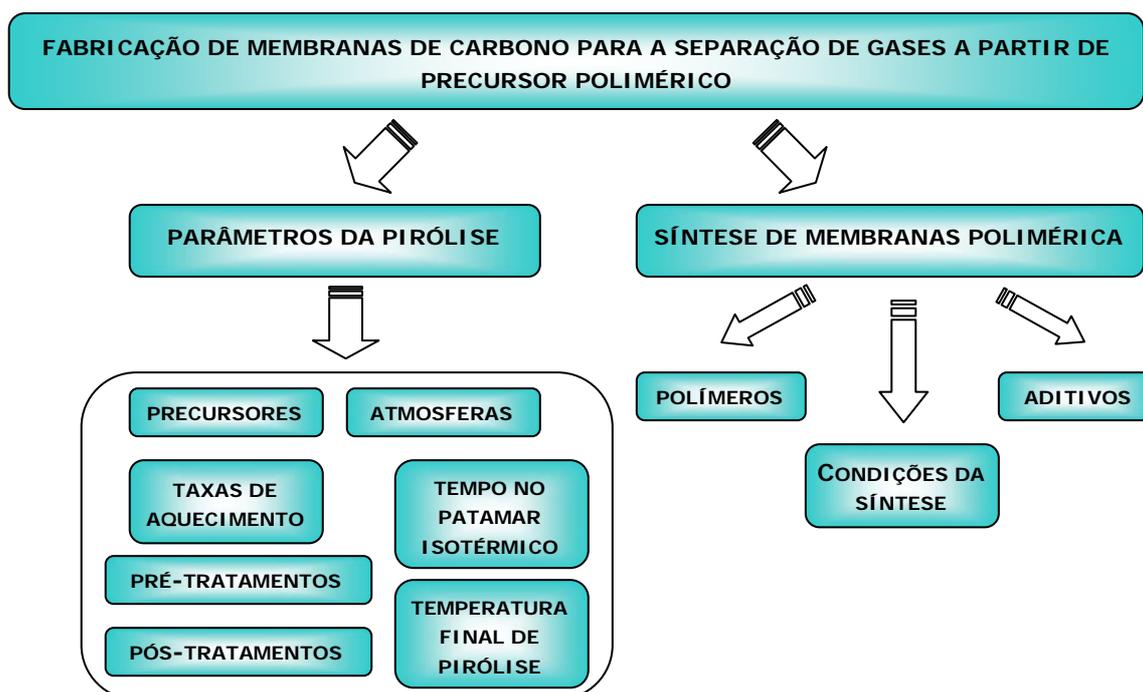


Figura 3. Principais fatores e etapas envolvidos na fabricação de uma membrana de carbono.

Objetivo

Dentro deste contexto, a presente tese de doutorado objetiva o desenvolvimento de membranas de fibra oca de carbono para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas a partir da pirólise de fibras ocas poliméricas.

O enfoque principal deste trabalho está na compreensão e domínio do processo de formação da membrana de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas com o controle das suas propriedades morfológicas e de transporte.

Etapas envolvidas e organização da tese

Inicialmente, desenvolveu-se um estudo sobre os precursores poliméricos empregados, poli(éter imida) – PEI – e poli(vinil pirrolidona) – PVP, e sobre as reações da pirólise destes. Em seguida, buscou-se o controle das propriedades de separação das fibras ocas de carbono a partir da síntese da fibra polimérica precursora pela técnica de inversão de fases. Investigando-se a pirólise das fibras poliméricas, procurou-se estabelecer a correlação entre as propriedades da fibra polimérica precursora e da fibra de carbono. Por fim, realizou-se uma investigação preliminar sobre a utilização de aditivos inorgânicos para o aumento da permeabilidade da fibra oca de carbono final. O fluxograma apresentado na Figura 4 resume as etapas e objetivos, geral e específicos, desta tese.

Esta tese está dividida em capítulos relacionados a diferentes etapas do desenvolvimento do trabalho. Cada capítulo apresenta introdução, revisão bibliográfica concernente ao assunto, a metodologia experimental empregada e os resultados obtidos. De forma sucinta: o **Capítulo 2** apresenta o estudo sobre os precursores poliméricos e sobre as reações envolvidas na pirólise destes; no **Capítulo 3** se desenvolve o estudo para estabelecer uma correlação entre as propriedades das fibras ocas poliméricas precursoras e das de carbono oriundas destas. As fibras ocas anisotrópicas porosas são preparadas por fiação úmida, utilizando a técnica de inversão de fases, sendo submetidas a pirólise para obtenção das fibras de carbono; o **Capítulo 4** aborda o uso de aditivos inorgânicos na solução polimérica precursora, visando o aumento da permeabilidade da fibra oca de carbono final através da remoção do aditivo por lixívia química; por fim, no **Capítulo 5** encontram-se as conclusões obtidas ao final do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

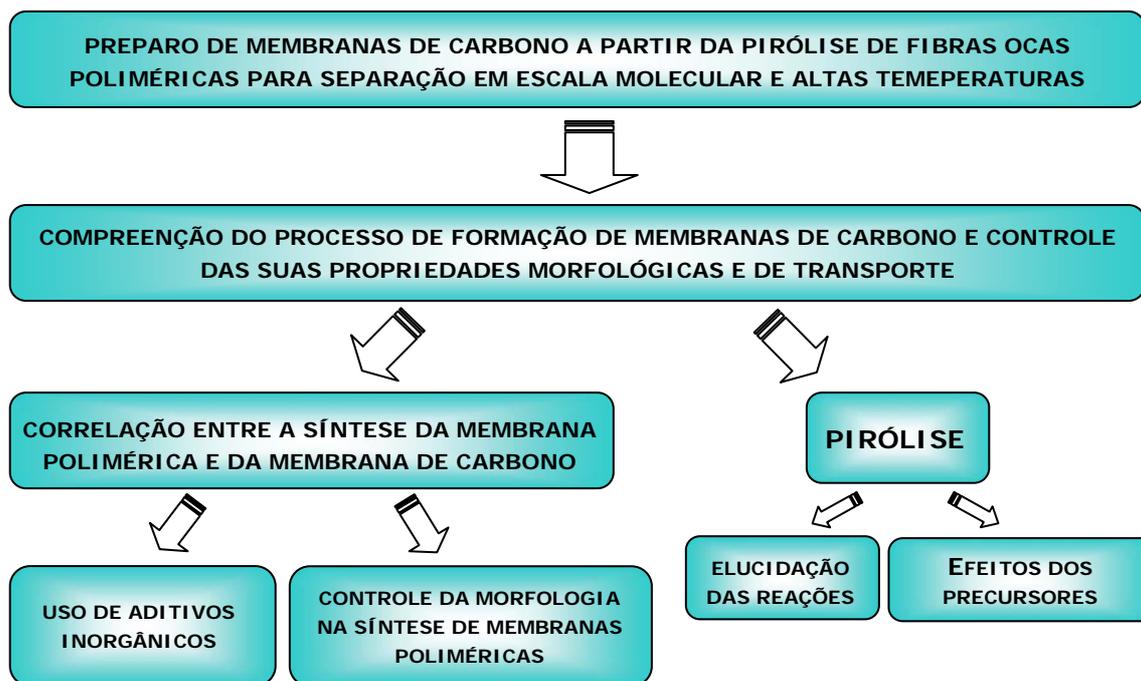


Figura 4. Fluxograma esquemático indicando as principais etapas e objetivos da presente tese de doutorado.

Contextualização da tese na área de pesquisa

O trabalho que foi desenvolvido na presente tese de doutorado está inserido em uma linha de pesquisa conjunta entre o Núcleo de Catálise e o Laboratório de Processos com Membranas, ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Esta linha de pesquisa tem como principal objetivo o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir do etanol e do gás natural usando reatores com membranas catalíticas e reatores assistidos à membrana. No desenvolvimento deste estudo, além da presente tese, foram concluídas uma dissertação de mestrado [12] e uma tese de doutorado [8]; e uma outra tese de doutorado encontra-se em andamento.

A tese de doutorado concluída por BARBOSA-COUTINHO em 2004 [8], foi o trabalho inicial desta linha de pesquisa, estudando a síntese de membranas de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas, bem como a avaliação da técnica de deposição de filmes metálicos finos por plasma a frio (“*sputtering*”) e o desenvolvimento de reatores catalíticos assistidos por membranas e com membranas catalíticas. De uma forma geral, os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da preparação e utilização das membranas de carbono e da preparação de membranas

catalíticas Pt-MC. Entretanto, os testes em reatores de membranas catalíticas apontaram para a necessidade de melhorar as propriedades de transporte das mesmas.

MOREIRA [12], em sua dissertação de mestrado, também em 2004, focalizou o estudo do preparo de catalisadores de platina suportados em membrana de carbono usando a técnica de deposição física do metal por plasma. Nesse trabalho, efetuaram-se modificações na superfície da membrana, com diferentes agentes oxidantes, para a inserção de grupos oxigenados, com o objetivo de aumentar a interação do sistema Pt/membrana de carbono. Testes catalíticos e de estabilidade térmica foram realizados para avaliar o desempenho do sistema Pt/Membrana de carbono. Os resultados mostraram que a membrana de carbono é altamente microporosa e estável termicamente em atmosferas de CO₂ e na presença de O₂ até 550 °C. A membrana catalítica apresentou alta dispersão; porém, após tratamentos térmicos, observou-se a sinterização da platina, mesmo após a oxidação da superfície da membrana. Para as reações investigadas, observou-se uma elevada formação de H₂ e ausência de fenômenos de desativação.

VON MÜHLEN [27] vem desenvolvendo o estudo sobre a aplicação de tecnologias de plasma a frio, para a modificação de superfícies por plasma reativo e para a deposição controlada de partículas metálicas por “*sputtering*”, visando a inserção controlada de grupos oxigenados e o emprego posterior das técnicas exploradas na confecção de membranas catalíticas Pt/Membrana de carbono.

Além das teses e dissertação, projetos de pesquisa obtidos em editais nacionais [28-30] possibilitaram o envolvimento de pesquisadores doutores e de estagiários de iniciação científica e ampliaram a infra-estrutura laboratorial, contribuindo para intensificar o sinergismo entre as áreas de pesquisa e a discussão científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARMOR, J. N., NOBLE, R. D., “Editorial”, *Applied Catalysts A: General* v. 96, pp. 1-2, 1993.
- [2] ARMOR, J. N., “Catalysis with permeselective inorganic membranes”, *Applied Catalysts A: General* v. 49, pp. 159-176, 1989.
- [3] ARMOR, J. N., “Challanges in membrane catalysis”, *chemtech*, 557-563, 1992.
- [4] ARMOR, J. N., “Membrane Catalysis: where is it now, what needs to be done?”, *Catalysis Today* v. 25, pp 199-207, 1995.
- [5] REUVERS, A. J., *Membrane formation. Diffusion induced demixing processes in ternary systems*, Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1987.
- [6] MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [7] SANCHEZ, J., TSOTSIS, T. T., *Current developments and future research in catalytic membrane reactors*. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, pp. 529, Elsevier Science, 1996.
- [8] BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas Catalíticas para a Geração de Hidrogênio*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [9] BARBOSA-COUTINHO, E., SALIM, V. M. M., BORGES, C. P., “Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide”, *Carbon* v. 41, pp. 1707-1714, 2003.

- [10] BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas Catalíticas para a Geração de Hidrogênio*, Exame de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
- [11] BARBOSA-COUTINHO, E., BORGES, C. P., SALIM, V. M. M., “Preparo de suporte para membrana catalítica a partir da pirólise de membranas anisotrópicas”. In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, v. 1, pp. 74-79, Bento Gonçalves, Set. 2001.
- [12] MOREIRA, G. F., *Catalisadores de Platina Suportados em Membrana de Carbono para a Geração de Hidrogênio*, Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [13] ISMAIL, A. F., DAVID, L. I. B., “A review on the latest development of carbon membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 193, pp. 1-18, 2001.
- [14] SEDIGH, M. G., ONSTOT, W. J., XU, L., “Experiments and a simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes”, *Journal of Physical Chemistry A* v. 102, pp. 8580-8589, 1998.
- [15] LAGORSSE, S., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A., “Carbon molecular sieve membranes. Sorption, kinetic and structural characterization”, *Journal of Membrane Science* v. 241, pp. 275-287, 2004.
- [16] HAYASHI, J., MIZUTA, H., YAMAMOTO, M., *et al.*, “Separation of ethane/ethylene and propane/propylene systems with a carbonized BPDA-pp’ODA polyimide membrane”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 35, pp. 4176-4181, 1996.
- [17] OKAMOTO, K., KAWAMURA, S., YOSHINO, M., KITA, H. “Olefin/paraffin separation through carbonized membranes derived from an asymmetric polyimide hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 38, pp. 4424-4432, 1996.

- [18] OGAWA, M., YOSHIO, N., “Gas permeation through carbonized hollow fiber membranes prepared by gel modification of polyamic acid”, *Journal of Membrane Science* v. 162, pp. 189-198, 1999.
- [19] ITOH, N., HARAYA, K., “A carbon membrane reactor”, *Catalysis Today* v. 56, pp. 103-111, 2000.
- [20] SHEINTUCH, M., EFREMENKO, I., “Analysis of a carbon membrane reactor: from atomistic simulations of single-file diffusion to reactor design”, *Chemical Engineering Science* v. 59, pp. 4739-4746, 2004.
- [21] SZNEJER, G., SHEINTUCH, M., “Application of a carbon membrane reactor for dehydrogenation reactions”, *Chemical Engineering Science* v. 59, pp. 2013-2021, 2004.
- [22] VU, D. Q., KOROS, W. J., MILLER, S. J., “High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 41, pp. 367-380, 2002.
- [23] TANIHARA, N., SHIMAZAKI, H., HIRAYAMA, Y., *et al.*, “Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes from asymmetric polyimide hollow fiber”, *Journal of Membrane Science* v. 160, pp. 179-186, 1999.
- [24] XIAO, Y., DAI, Y., CHUNG, T.-S., GUIVER, M. D., *et al.*, “Effects of brominating Matrimid polyimide on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes”, *Macromolecules* v. 38, pp. 10042-10049, 2005.
- [25] JONES, C. W., KOROS, W. J., “Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 158-163, 1995.

- [26] JONES, C. W., KOROS, W. J., “Carbon composite membranes: a solution to adverse humidity effects”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 164-167, 1995.
- [27] VON MÜHLEN, L., *Tecnologia de Plasma Aplicada à Catálise. Oxidação e Metalização de Fibras de Carbono*, Exame de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [28] BORGES, C. P., SALIM, V. M. M., *Pirólise Controlada de Fibras Ocas Híbridas para Reatores Assistidos por Membrana*, CT-Petro/CNPq, 2000-01.
- [29] BORGES, C. P., SALIM, V. M. M., *Reator com Membrana Catalítica para Reforma do Gás Natural*, CT-Petro/CNPq, 2002-03;
- [30] BORGES, C. P., SALIM, V. M. M., *Construção, operação e otimização de reatores com membranas catalíticas para geração de hidrogênio a partir do gás natural e etanol*, CT-Petro/CNPq, 2004-05.

CAPÍTULO 2

Estudo da pirólise da poli(éter imida) e o efeito da poli(vinil pirrolidona) como aditivo

Membranas de poli(éter imida) – PEI – preparadas por imersão e precipitação retêm parte do aditivo poli(vinil pirrolidona) – PVP, mesmo este sendo solúvel no banho de precipitação. A presença deste aditivo em membranas fibras ocas de PEI, utilizadas como precursoras de fibras de carbono por pirólise, foi determinante para a formação de uma membrana de carbono estável na geometria auto-suportada de fibra oca. Este capítulo apresenta o estudo sobre as reações que ocorrem durante a pirólise de membranas de PEI/PVP, visando compreender o efeito deste aditivo e selecionar condições adequadas o preparo de fibras ocas de carbono. Para a investigação foram sintetizadas membranas planas com diferentes concentrações do aditivo, mantendo-se constante a concentração de PEI. O efeito da massa molar do PVP também foi analisado.

INTRODUÇÃO

As membranas de carbono (MC) podem ser produzidas pela carbonização de materiais apropriados, tal como resinas termorresistentes e polímeros termoestáveis, sob uma atmosfera inerte ou sob vácuo, processo esse conhecido também como pirólise.

Os precursores poliméricos são os preferidos, pois estes além de apresentarem as características termoestáveis e mecânicas desejáveis, são livres de impurezas inorgânicas. KORESH e SOFFER [1-2], há pouco mais de duas décadas, inovaram ao desenvolverem um tratamento termoquímico simples para a produção de MC a partir de membranas poliméricas, sendo o principal método de obtenção.

SAUFI e ISMAIL [3] revisaram a fabricação de membranas do carbono pela pirólise de um precursor polimérico apropriado, sob circunstâncias controladas. O processo envolve principalmente cinco etapas: a seleção do precursor, a síntese da membrana polimérica, o pré-tratamento do precursor, o processo de pirólise e o pós-

tratamento. Em cada uma dessas etapas, diversos fatores devem ser considerados, controlados e melhorados para propiciar a formação de uma membrana de alto desempenho. Alguns dos principais aspectos de cada etapa são revisados a seguir.

Precusores para as membranas de carbono e aditivos

A escolha do precursor polimérico é uma das etapas determinantes, já que a condução das reações que ocorrem na pirólise, responsáveis pela formação do poro e desempenho das membranas de carbono, em grande parte dependem da sua natureza química.

O polímero escolhido deve ser termoestável não ocorrendo seu amolecimento durante a pirólise, o que permite a manutenção da forma estrutural da membrana, como relatado por XIAO *et al.* [4]. Normalmente, precursores poliméricos produzem membranas de carbono altamente puras, com baixo teor de contaminantes e alto teor de C [5].

Os precursores polímeros mais relatados incluem: poli(álcool furfúrico) (PFA), o poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), poli(óxido de fenileno), resinas fenólicas, poliacrilonitrila (PAN), de celulose e poliimidas. A Tabela 1 apresenta um breve levantamento da literatura.

As resinas fenólicas são polímeros de baixo custo e com uma larga escala de aplicações. As resinas normalmente originam membranas de carbono com propriedades de separação em escala molecular, com alto teor de carbono. KATSAROS *et al.* [6] acrescenta que esses precursores, quando submetidos a uma carbonização acima de 1000 °C, sofrem uma sinterização de seus poros, modificando o mecanismo de separação, que se torna por adsorção seletiva, descrita nos trabalhos de FUERTES [7-8] e colaboradores [9-10].

Mais recentemente, ZHOU *et al.* [11-12] fabricaram resinas fenólicas modificadas por sulfonação, visando o aumento de espaços na matriz de carbono e, conseqüentemente, da permeabilidade. WEI *et al.* [13] e ZHANG *et al.* [14-15] utilizaram a resina fenol-formaldeído, que segundo os autores, produzem membranas de carbono suportadas sem defeitos e/ou rachaduras, muito comum em resinas fenólicas, por possuírem propriedades mecânicas pobres.

Tabela 1. Precursores poliméricos, aditivos e pré-tratamentos empregados na fabricação de membranas de carbono, assim como a geometria das mesmas.

Precursor	Aditivo	Pré-tratamento	Geometria	AUTOR
Resina fenólica	-		Tubular (filme suport.)	KATSAROS <i>et al.</i> [6]
				FUERTES [7-8]
				CENTENO e FUERTES [9]
				FUERTES e MENENDEZ [10]
		sulfonação		Plana (filme suport.)
resina fenol-formaldeído			Tubular (filme suport.)	WEI <i>et al.</i> [13]
	partículas de C [14] PEG [15]			ZHANG <i>et al.</i> [14-15]
Celulose	óxidos Metálicos [16,18]	hidrólise [17]	Plana (filme suport.)	LIE e HÄGG [16-17]
				GRAINGER e HÄGG [18]
poli(álcool furfurílico)			Tubular (filme suport.)	SEDIGH <i>et al.</i> [19]
	partículas de C			SONG <i>et al.</i> [20]
			Plana (filme suport.)	DONG <i>et al.</i> [21]
Poli(óxido de fenileno) PPO	Cátions metálicos	sulfonação	Fibra oca	YOSHIMUNE <i>et al.</i> [22-23]
	PVP		Tubular (filme suport.)	LEE <i>et al.</i> [24-27]
Poliacrilonitrila PAN			Fibra oca	SNADERSON e SADIKU [55]
		termo estabilização		SUN <i>et al.</i> [56]
				DAVID e ISMAIL [57]

Precursor	aditivo	Pré-tratamento	Geometria	AUTOR
Poliimida PI		termo estabilização	Fibra oca	YOSHINO <i>et al.</i> [38]
				JONES e KOROS [58, 59]
				GEISZLER e KOROS [60].
				VU e KOROS [40].
				KUSUKI <i>et al.</i> [52]
				OKAMOTO <i>et al.</i> [61]
				TANIHARA <i>et al.</i> [62]
	PVP [34-35]		Plana (filme suport.)	KIM <i>et al.</i> [31-35].
	Nano- partículas Pd			SUDA <i>et al.</i> [63]
	grupos acetilenos [37]			reticulação [37]
				STEEL e KOROS [39].
			FUERTE e CENTENO [64]	
			OGAWA e NAKANO [65]	
Poli(éter imida) PEI	PVP	termo estabilização	Fibra oca	BARBOSA- COUTINHO <i>et al.</i> [45-47]
				RAO <i>et al.</i> [41]
			Plana (filme suport.)	FUERTE e CENTENO [44]
			Tubular (filme suport.)	SEDIGH <i>et al.</i> [42, 43]

Precursor	aditivo	Pré-tratamento	Geometria	AUTOR
Copolíimida comercial: P84			Plana (filme suport.)	BARSEMA <i>et al.</i> [66].
		Imersão: não solventes [bla]		TIN <i>et al.</i> [5, 50].
	PVP e glicerol	termo estabilização	Fibra oca	BARSEMA <i>et al.</i> [48]
Poliimida comercial: Kapton	glicerol		Capilar (filme suport.)	PETERSEN <i>et al.</i> [67]
			Plana (filme suport.)	WANG <i>et al.</i> [68]
				SU e LUA [69, 70]
				LUA e SU [71]
				SUDA e HARAYA [31].
				FUERTEES <i>et al.</i> [72]
Poliimida comercial: Matrimid 5128		reticulação [49] Imersão: não solventes [49-50]	Plana (filme suport.)	TIN <i>et al.</i> [49-50]
		brometação [4]		XIAO <i>et al.</i> [4].
				STEEL e KOROS [39].
				FUERTEES <i>et al.</i> [72]
			Fibra oca suport.	JIANG <i>et al.</i> [73]
			Fibra oca	VU e KOROS [40].
				FAVVAS <i>et al.</i> [74]
poli (ftalazinona éter sulfona cetona)		termo estabilização	Plana (filme suport.)	ZHANG <i>et al.</i> [75]
				LIU <i>et al.</i> [51]

Os polímeros celulósicos também são considerados de baixo custo e de simples preparo. Além disso, anterior a etapa de pirólise, podem ser submetidos a modificações químicas como a inserção de metais ou uma etapa de hidrólise, como descrito nos trabalhos de LIE e HÄGG [16-17], GRAINGER e HÄGG [18], que visam, principalmente, aumento da estabilidade e da permeabilidade da MC produzida.

O poli(álcool furfurílico) – PFA – é um polímero amorfo que não origina estruturas do tipo grafite, mesmo em altas temperaturas. É considerado um precursor apropriado para estudos fundamentais, devido à facilidade de sua manipulação e preparação, e porque é considerado simples o mecanismo de formação da MC oriunda deste [19]. Entretanto, o PFA não apresenta boas propriedades mecânicas, sendo possível a sua utilização apenas sobre suportes inorgânicos. Além disso, a fabricação da MC sem defeitos exige vários ciclos de cobrimento e carbonização, tornando o método de preparação trabalhoso e economicamente desfavorável [20-21]. Este problema também é encontrado com a utilização das resinas e polímeros celulósicos.

Outros precursores poliméricos, com propriedades mecânicas e químicas adequadas, vêm sendo estudados continuamente, como o polióxido de fenileno – PPO, que apresenta temperatura de transição de vítrea elevada e é facilmente modificado por diferenciados tratamentos químicos. YOSHIMUNE *et al.* [22-23] relatam o preparo de membranas de carbono na geometria de fibra oca com um bom desempenho.

A principal alternativa é a utilização de poliimidas como precursores poliméricos, principalmente, devido a suas propriedades mecânicas e químicas superiores. Os principais trabalhos que utilizam este polímero para o preparo de membranas na geometria de fibra oca são revisados no Capítulo 3.

As poliimidas aromáticas são polímeros que apresentam uma estrutura rígida, com temperaturas de transição vítrea acima de 200 °C e resistências térmica, química e mecânica elevadas. Quando submetidos a tratamento térmico, exibem um comportamento característico de grafitização, não ocorrendo a sua fusão e/ou decomposição [3-5]. Elas estão entre as classes mais estáveis de polímeros e podem ser preparadas por meio de uma variedade de rotas de síntese. O procedimento mais utilizado consiste de duas etapas. Primeiramente há a produção de poli(ácido âmico) – PAA – utilizando-se um dianidrido aromático e uma diamina alifática ou aromática em solventes polares, tais como n-metil-pirrolidona – NMP, dimetil acetamida – DMAc – ou dimetil formamida – DMF. Na segunda etapa, ocorre a conversão do PAA em poliimida pela reação de condensação, onde a estrutura imida (-CO-NR-CO-) pode ser

linear ou cíclica. A reação de condensação que desidrata o PAA para formar a PI é chamada de reação de imidização [28]. As poliimidas aromáticas e heterocíclicas são as mais estáveis [29].

A literatura apresenta um razoável número de estudos que relacionam as propriedades estruturais e de transporte das membranas de carbonos a diferentes poliimidas, sugerindo que a formação dos microporos, característicos do material e principal mecanismo de separação dos gases, estaria intimamente relacionada à estrutura química inicial do precursor, pois esses seriam gerados a partir da liberação de voláteis no decorrer da pirólise. Porém, a grande maioria dos trabalhos são empíricos, correlacionando o precursor com os dados finais de permeação da MC [4].

Recentemente, diversos autores [4-5, 30-38] investigaram as mudanças físico-químicas que ocorrem nas poliimidas após o tratamento térmico, empregando técnicas de caracterização como ATG, FTIR, análise elementar, XPS, diferentes técnicas de Raios-X, entre outras. Desta forma, procuram caracterizar a estabilidade térmica, as estruturas químicas presentes, composição mássica e superficial, assim como a orientação e distância interplanar, respectivamente. Contudo, devido à complexidade dos processos de formação da MC, a relação entre a natureza química do polímero e as reações que ocorrem na pirólise ainda não foi completamente elucidada [4].

STEEL e KOROS [39] compararam uma poliimida sintetizada em laboratório com uma poliimida comercial (Matrimid 5128), que possui uma maior densidade de empacotamento. Foi observado que as membranas obtidas a partir da poliimida Matrimid apresentaram uma estrutura de carbono mais compacta, acarretando num aumento de seletividade com perda de permeabilidade.

KIM *et al.* [31-33] buscaram relacionar os grupos presentes na cadeia polimérica, podendo ser grupos terminais (COOH e SO₃H) ou “grupos ponte” (C(CF₃), C(CH₃)₂, CO, O, e CH₂), com a densidade de empacotamento das cadeias e volume livre inicial, e assim com a formação da estrutura porosa da MC, que seria derivada dos gases de exaustão da pirólise. A caracterização foi realizada acompanhando a decomposição dos precursores e através de técnicas espectroscópicas de infravermelho. Desta forma, os autores procuram estabelecer a relação entre a estrutura original do polímero precursor e as propriedades de permeação e seletividade da membrana de carbono.

XIAO *et al.* [4, 36] buscaram correlacionar a estrutura química e as propriedades físicas de quatro poliimidas sintetizadas em laboratório e uma poliimida comercial

modificada com a inserção de grupos brometos, com o desempenho final das respectivas membranas de carbono derivadas. A estabilidade térmica e o volume livre dos precursores foram examinados, assim como as mudanças estruturais químicas. As propriedades dos segmentos das cadeias poliméricas, como linearidade e mobilidade foram simuladas. Os autores observaram que os polímeros que possuíam grupos termolábeis em sua cadeia produziram membranas de carbono com poros maiores e, assim, maiores permeabilidades.

Entre as poliimidas comerciais encontradas na literatura como precursores poliméricos estão a Kapton, copoliimida P84, Matrimid 5128 e a poli(éter imida), Tabela 1. De forma geral, as poliimidas comerciais produzem membranas de carbono com microporos homogêneos, sem rachaduras ou defeitos. Na maioria dos trabalhos para o preparo de MCs é necessário o emprego de suportes inorgânicos, tubulares ou em disco. No preparo de fibras ocas, a poliimida Matrimid tem sido aplicada com sucesso [40].

A maioria das poliimidas são insolúveis em solventes orgânicos e precisam ser depositadas ainda como PAA para então sofrerem a etapa de imidização. A PEI é uma exceção e se dissolve em vários solventes orgânicos, o que permite a deposição direta da solução sobre o suporte, no caso de membranas suportadas, e principalmente a sua extrusão, fabricando membranas poliméricas autossuportadas na geometria de fibra oca por inversão de fase [41].

A PEI pode ser preparada pela condensação de bis-fenóis com dinitro-bis-imidas ou podem ser produzidas por um processo de reações de substituição nucleofílica [42]. A Figura 5 representa uma fórmula estrutural geral de PEI.

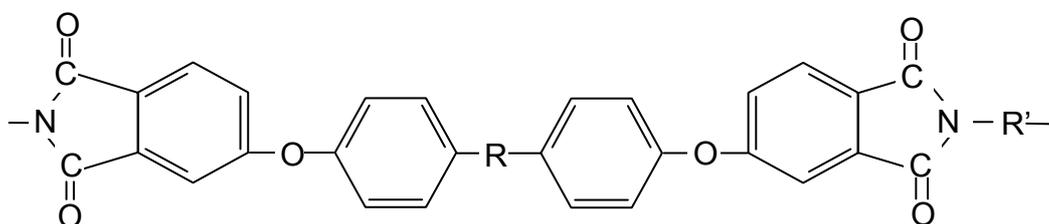


Figura 5. Desenho esquemático da fórmula estrutural geral de uma poli(éter imida) (unidade repetitiva) [42].

Diferentes polímeros podem ser sintetizados, apresentando variações no R e R'. A poli(éter imida) comercial adotada, na literatura, como precursora de membrana de carbono é a Ultem® 1000, de fabricação da G.E., esquematizada na Figura 11 [42].

SEDIGH *et al.* [42, 43] prepararam membranas de carbono a partir da pirólise de suportes tubulares mesoporosos de γ -alumina revestidos de poli(éter imida). Os autores observaram na membrana pirolizada camadas carbonizadas essencialmente dentro do suporte mesoporoso. Concluíram que as propriedades do filme de carbono podem melhorar com revestimentos adicionais ou com a utilização de soluções poliméricas iniciais menos concentradas de PEI. As membranas de carbono mostraram superior estabilidade operacional durante testes de permeação e fatores elevados da separação para misturas binárias, com altos fluxos de permeado. Porém, foram necessários vários ciclos de cobrimento e carbonização.

FUERTES e CENTENO [44] descreveram um método de preparação de membranas de carbono suportada a partir da poli(éter imida), apresentando a sua estrutura e propriedades de permeação. Os autores observaram um comportamento plástico do polímero quando submetido ao tratamento térmico, o que implicaria em um rearranjo do material durante a modificação da membrana polimérica em um filme uniforme e denso de carbono. Os autores argumentam, também, que a viscosidade elevada do material plástico evitaria a penetração nos poros do suporte. Recentemente, RAO *et al.* [41] utilizaram PEI como precursor e produziram uma membrana composta de carbono e nanotubos de carbono.

Um pequeno número de trabalhos utilizou a PEI como precursor polimérico de MC, sendo que os trabalhos registrados trataram somente de membranas planas obtidas sobre um suporte inorgânico. Este fato é devido ao comportamento plástico durante o tratamento térmico, impossibilitando manter a geometria original. No caso de fibras ocas, por exemplo, ocorreria colapso do perímetro interno.

BARBOSA-COUTINHO *et al.* [45-47] procuraram desenvolver membranas de carbono, a partir da PEI, na forma de fibras ocas autossuportadas. Foram utilizados, conjuntamente com a PEI, diferentes aditivos como: poli(vinil pirrolidona) – PVP, glicerol e ácido propiônico, analisando-se a influência de cada aditivo na estabilidade mecânica e térmica das membranas de carbono obtidas ao final da pirólise. Os autores concluíram que a presença de PVP residual na fibra polimérica influencia de forma determinante a estabilidade mecânica das fibras ocas. Quando o processo de pirólise foi

realizado na ausência de PVP, observou-se o amolecimento das fibras de PEI durante o tratamento térmico.

No caso de síntese de fibras ocas, o PVP é um aditivo muito utilizado como regulador da viscosidade da solução polimérica, facilitando a extrusão da mesma. Este aditivo também auxilia no controle do tamanho de poro e na supressão de macrovazios ou defeitos na superfície [41, 48]. Entretanto, não há estudo na literatura que relacione as propriedades físico-químicas do aditivo PVP com a estabilidade térmica e química da membrana de carbono.

KIM *et al.* [34-35] prepararam MC a partir da mistura de poliimidaz aromáticas e PVP e procuraram relacionar a presença do PVP na membrana polimérica precursora com o tamanho de poro final da MC resultante. Os autores partiram da hipótese que o PVP retido na matriz contínua da poliimida conduziria à formação dos poros na matriz de carbono pela sua decomposição durante o pirólise. Esse efeito será discutido com mais detalhes no Capítulo 4.

Preparo da membrana polimérica

As membranas precursoras devem ser preparadas livres de defeitos, para minimizar problemas subseqüentes durante o processamento da pirólise [3]. Os aspectos envolvidos no preparo de membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases estão detalhados no Capítulo 3.

O processo de pirólise

Na etapa de pirólise um precursor polimérico apropriado é aquecido sob vácuo ou atmosfera inerte. Durante o tratamento térmico são liberados gases de diferentes volatilidades, que causam uma grande perda de massa. Paralelamente, há formação de ligações de reticulação entre os segmentos das cadeias poliméricas do precursor, impedindo a formação de estruturas ordenadas e favorecendo a obtenção de um material amorfo com distribuição de tamanho de poros estreita [3].

O processo pode ser conduzido dentro de uma ampla faixa de temperatura; normalmente, entre a temperatura de decomposição do precursor e a temperatura de grafitação, na ordem de 3000 °C. A atmosfera deve ser controlada no sentido de impedir danos químicos à membrana precursora durante o processamento.

O processo de pirólise é a etapa mais importante para a formação da estrutura porosa e irá determinar as propriedades da membrana na separação de gases. Existem inúmeros fatores envolvidos e sua influência sobre a permeabilidade e a seletividade da MC é discutida e detalhada no Capítulo 3.

Pré-tratamentos

Membranas precursoras são freqüentemente submetidas a pré-tratamentos anteriores ao processo de pirólise (Tabela 1). A etapa do pré-tratamento visa permitir a manutenção da estrutura molecular das cadeias de carbono, possibilitando a produção de membranas de carbono com estabilidade mecânica e química e o controle do seu desempenho de separação [3, 49-50].

Os pré-tratamentos podem ser divididos em métodos químicos e físicos. Pré-tratamentos químicos envolvem reagentes químicos, que são aplicados no precursor polimérico. O método mais empregado é o tratamento sob uma atmosfera oxidante – oxidação, conhecido também como termoestabilização (Tabela 1) [3, 45].

Recentemente, TIN *et al.* [49-50] relataram um pré-tratamento do precursor polimérico, com diferentes não solventes (metanol, etanol, propanol, e butanol). XIAO *et al.* [37] propõem a inserção de unidades de acetileno em uma poliimida, que agiriam como sítios de reticulação da cadeia polimérica, visando um aumento da rigidez das cadeias e, por conseguinte, maior estabilidade físico-química do precursor.

LIE e HÄGG [17] investigaram um pré-tratamento, no qual um precursor celulósico é submetido a uma etapa de hidrólise antes da carbonização, modificando a sua estrutura química. Os resultados indicaram que o pré-tratamento químico aumenta a estabilidade térmica do precursor, fabricando membranas com melhor desempenho.

Pré-tratamentos físicos geralmente consistem em tensionar, ou esticar, as fibras ocas poliméricas, previamente à pirólise. Com a tensão aplicada nas fibras durante o processamento, há menor redução de tamanho e aumento na resistência mecânica destas. O precursor pode ser submetido a mais de um método de pré-tratamento, no sentido de adquirir as propriedades desejadas [3].

Pré-tratamento químico: oxidação

O processo de termoestabilização normalmente envolve um tratamento térmico sob uma atmosfera oxidante (oxigênio, ar e outros). Este pré-tratamento estabiliza a estrutura das membranas precursoras, tornando-as insolúveis e possibilitando suportar as altas temperaturas de pirólise. Adicionalmente, a oxidação do precursor pode maximizar o teor final de carbono, ao impedir a volatilização excessiva de carbono elementar durante a etapa de carbonização propriamente dita [3, 45, 48, 50].

A termoestabilização de polímeros termoplásticos normalmente permite que ligações de oxigênio possam ser formadas entre moléculas aromáticas, que inibem o rearranjo e crescimento de cristalitos aromáticos durante a carbonização. Como resultado, é formada uma estrutura porosa nas membranas de carbono [51].

KUSUKI *et al.* [52] relataram que determinados precursores, não pré-oxidados, poderiam amolecer quando tratados em altas temperaturas de pirólise. Dessa forma a etapa da estabilização seria responsável por impedir a fusão das membranas precursoras, o que a torna necessária e fundamental, podendo ser também decisiva nas propriedades finais da membrana de carbono.

Dependendo do precursor, os pré-tratamentos de oxidação podem ser aplicados com diferentes taxas de aquecimento ou por permanência em patamar isotérmico [3]. Normalmente, a oxidação ocorre na faixa de temperatura entre 300-400 °C, sob fluxo de ar. A Tabela 2 apresenta as condições experimentais usadas por diferentes autores.

Tabela 2. Condições do pré-tratamento de termoestabilização para diferentes membranas poliméricas precursoras (atmosfera oxidante: ar)

Autor	Pré-tratamento
BARBOSA-COUTINHO <i>et al.</i> [45-47]	3 °C/min - 400 °C – 1 h
TANIHARA <i>et al.</i> [62]	400 °C – 0,5 h
OKAMOTO <i>et al.</i> [61]	5 °C/min - 400 °C – 0,5 h
KUSUKI <i>et al.</i> [52]	400 °C – 0,5 h
SUN <i>et al.</i> [56]	250 °C – 5 h
Zhang <i>et al.</i> [75]	460 °C – 0,5 h
LIU <i>et al.</i> [51]	400-500 °C – 0,5 h
DAVID e ISMAIL [57]	250 °C – 0,5 h
BARSEMA <i>et al.</i> [48]	300 °C – 1 h

LIU *et al.* [51] investigaram diferentes condições de oxidação do copolímero poli (ftalazinona éter sulfona cetona). Inicialmente foi observado que o polímero é mais estável em atmosfera oxidante sob baixas temperaturas, o que indicaria a incorporação de grupos oxigenados na cadeia polimérica. Várias temperaturas de termoestabilização foram testadas e concluiu-se que a temperatura ideal de estabilização estaria entre 400-460 °C. O material tornou-se insolúvel em NMP, depois de pré-tratados em temperaturas a partir de 400 °C e a partir de 490 °C foi observada a degradação da cadeia e colapso da estrutura de carbono.

Pós-tratamentos

Os pós-tratamentos são adotados com objetivo de alterar a estrutura microporosa da membrana de carbono e as propriedades de transporte e serão discutidos no Capítulo 4.

Mecanismos de pirólise - Reações

O preparo de membranas de carbono pode ser considerado como uma tecnologia recente, desenvolvida a partir da década de 1980. Para compreensão das etapas envolvidas no preparo de membranas de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas, pode-se analisar as reações que ocorrem durante o preparo de fibras de carbono utilizando a poliacrilonitrila (PAN) como polímero precursor. Normalmente, o preparo de fibras de carbono pode ser dividido em três etapas como ilustra a Figura 6: estabilização em atmosfera oxidante, seguido de carbonização em atmosfera inerte e, por fim, grafitização em atmosfera inerte [45].

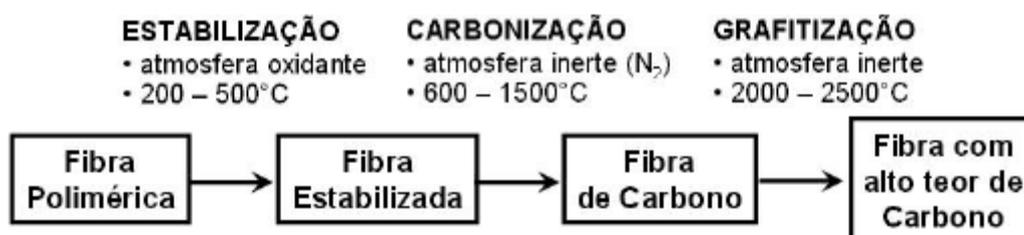


Figura 6. Etapas envolvidas na pirólise de fibras poliméricas para obtenção de fibras de carbono [45].

A estabilização visa aumentar a quantidade final de carbono na fibra, minimizando a perda de massa durante a etapa subsequente, e compreende oxidação em atmosfera oxidante, em temperaturas entre 200-500 °C. Nesta etapa, converte-se o polímero em um composto cíclico, que favorece a formação de estruturas termoestáveis. Dependendo da estrutura do polímero, há a formação de estruturas altamente cíclicas, denominadas de polímero escada, Figura 7, atribuída a reações de ciclização e desidrogenação. Alguns polímeros, como as poliimidas, já se encontram originalmente na forma escada. Além disso, a oxidação insere grupos oxigenados, como -OH, =C=O, -COOH, na estrutura principal da cadeia polimérica, que auxiliam a reticulação das cadeias durante a carbonização. As reações envolvidas na estabilização estão esquematizadas na Figura 7. A duração da etapa de estabilização deve ser suficiente para que ocorra a oxidação em toda a seção transversal do material precursor, evitando no decorrer da pirólise a formação de vazios em sua matriz. Entretanto, podem também ocorrer reações de combustão, caracterizando a degradação da cadeia polimérica [45].

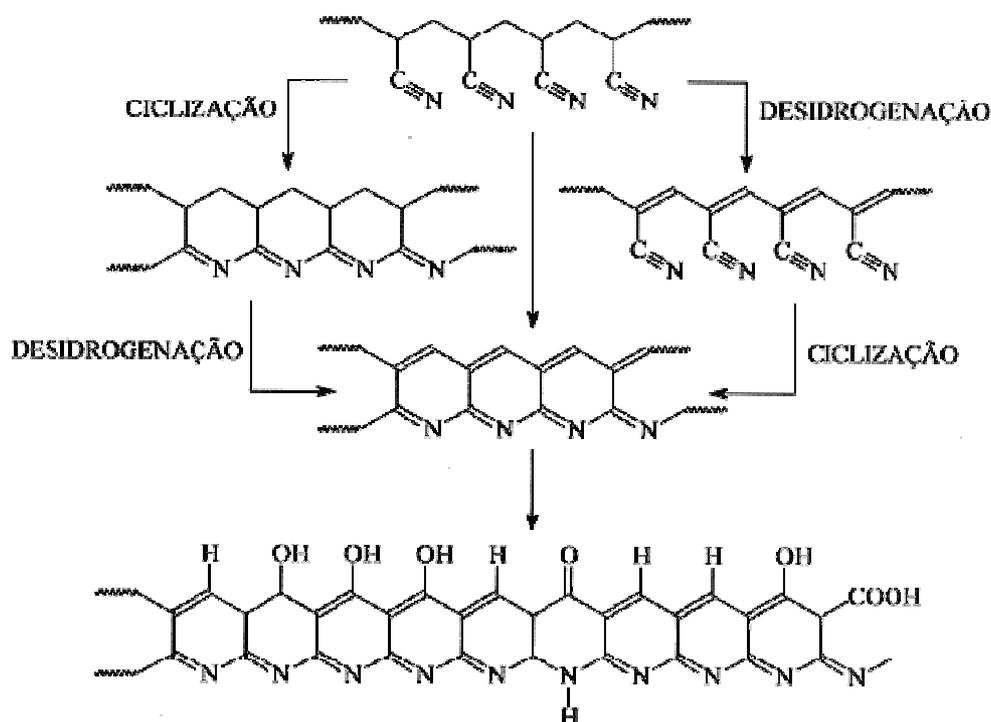


Figura 7. Seqüência de reações que ocorrem durante a etapa de estabilização da PAN [45].

Na etapa de estabilização, a introdução de grupos oxigenados ocorre simultaneamente com a evolução de gases, tornando pequena a variação global de

massa da fibra. Há uma razoável redução do volume da fibra, o que pode ser devido a contribuições físicas e químicas. O fenômeno físico é uma redução de volume entrópico, que ocorre em temperaturas inferiores a 200 °C, e está relacionado a alterações no volume livre entre as moléculas que possuem maior mobilidade. Pela contribuição química, a redução de volume é devida às reações que se iniciam a partir de 200 °C, e está relacionada com a variação no tamanho das moléculas e a formação de grupos oxigenados. A fibra estabilizada resiste ao ataque químico por ácidos e bases inorgânicos e não queima quando colocada na chama.

As fibras estabilizadas são assim submetidas à etapa de carbonização ao serem aquecidas sob atmosfera inerte a temperaturas entre 600 e 1500 °C. Durante a carbonização, ocorre reticulação das cadeias poliméricas pelas reações entre os grupos oxigenados ou pela desidrogenação, formando uma estrutura semelhante à grafite. Nesta etapa, a fibra perde cerca de 50% de sua massa na forma de gases como H₂O, HCN, CO, CO₂, N₂, H₂ e CH₄ [45].

A taxa de aquecimento normalmente é baixa (inferior a 5 °C/min) nas primeiras fases da carbonização, até 600 °C, para que a saída de voláteis seja lenta, e assim não haja a formação de irregularidades e defeitos na superfície da fibra. Na primeira fase da carbonização, há ocorrência da maior parte das reações químicas e da saída de voláteis. Estas são as reações de reticulação dos grupos oxigenados, com a geração de água, Figura 8, e as reações de reticulação por desidrogenação, Figura 9, que podem ocorrer em outras partes da cadeia. Há também reações de ciclização devido a reações diversas, havendo a emissão de HCN, NH₃ e hidrocarbonetos, em outras partes do polímero [45].

Na segunda fase da carbonização, entre 600 e 1500 °C, há a emissão de N₂, HCN e H₂, devido à reticulação das cadeias e reações de desidrogenação, Figura 10. Após a carbonização tem-se a grafitização, entre 1500 e 3000 °C, realizada sob atmosfera inerte. Durante a grafitização, há a saída de pouca quantidade de gás, pois ocorre apenas o aumento do tamanho e orientação dos cristais, tornando a fibra semelhante à grafite.

CARROCCIO et al. [53] estudaram os mecanismos de degradação da PEI, através da pirólise do polímero acoplada com um espectrômetro de massa. Os autores observaram que na primeira fase da degradação (até 400 °C) os anéis amidas permanecem intactos e que ocorre principalmente a decomposição por quebra de ligações alifáticas (-C(CH₃)₂-) ou das ligações éter (-O-), formando fenóis e ou estruturas cíclicas, com terminações de grupos metila, etila, isopropileno e isopropil.

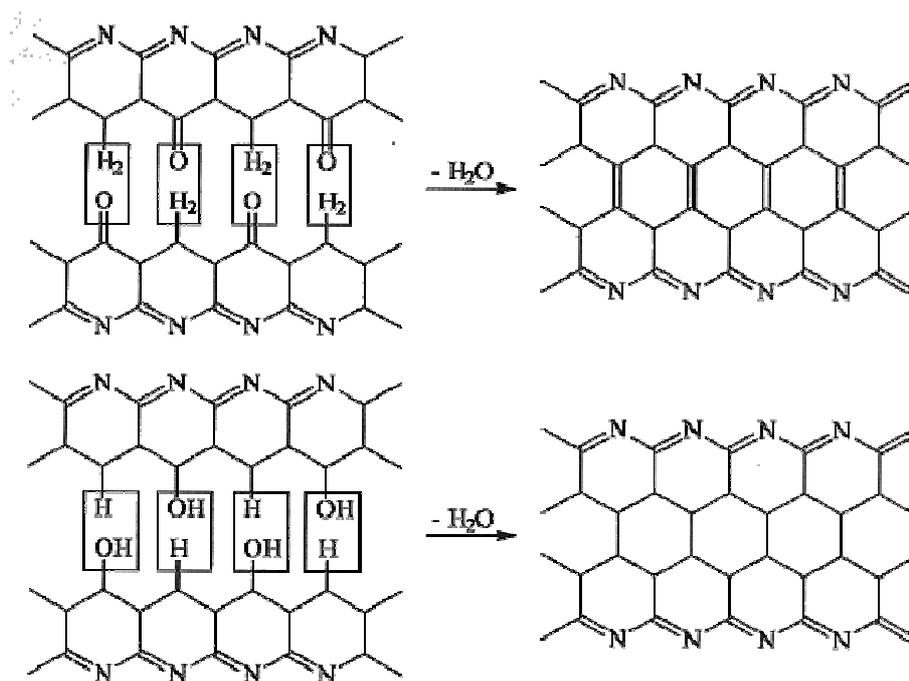


Figura 8. Reações de reticulação da fibra estabilizada pelos grupos oxigenados [45].

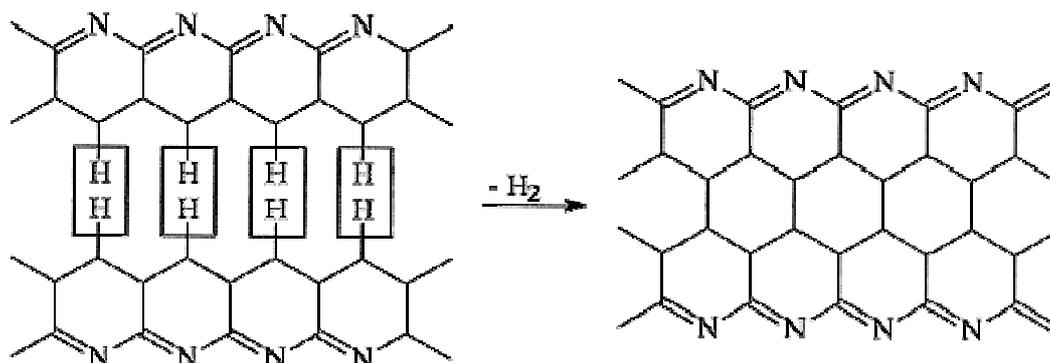


Figura 9. Reações de reticulação da fibra estabilizada por desidrogenação [45].

Em altas temperaturas, entre 400-600 °C, compostos como CO_2 e nitrilas aromáticas são liberadas. E os anéis imidas, com N-H- terminal, formam estruturas termoestáveis. Acima de 600 °C, outras reações que liberam voláteis são a hidrólise induzida dos anéis amida e a descarboxilação, que produz ligações aromáticas de amidas. A degradação da cadeia polimérica é reduzida, principalmente nos grupos ftalimida ($-C_8H_3O_2N-$), que são mais estáveis; há manutenção, assim, da estrutura aromática do polímero.

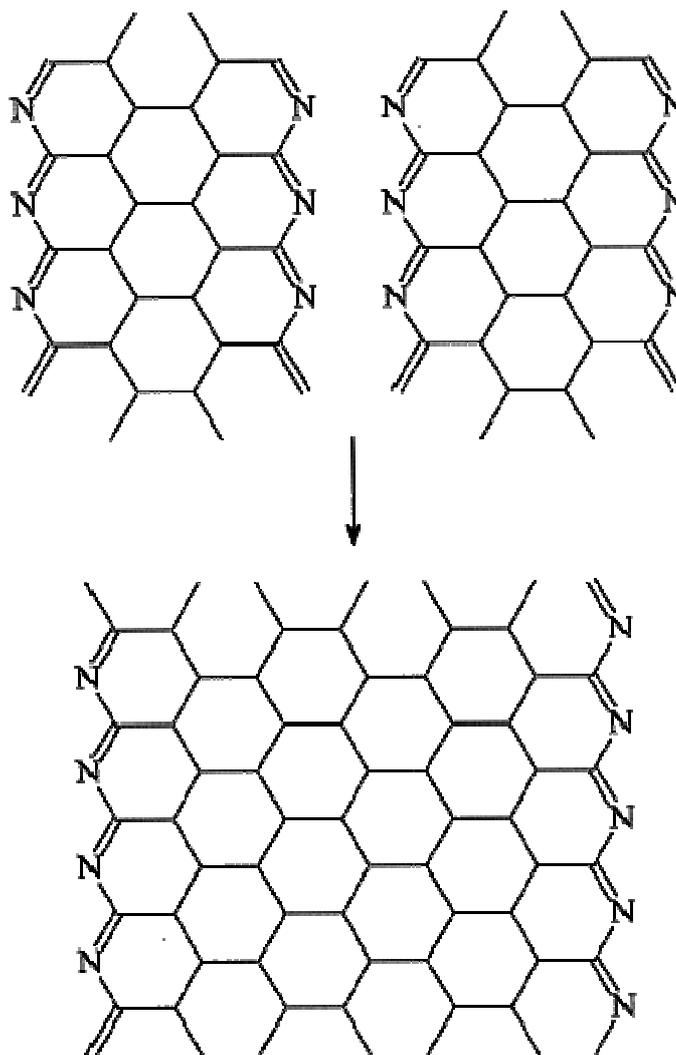


Figura 10. Reação de reticulação de seqüências ciclizadas [45].

Resultados semelhantes foram obtidos por BARBOSA-COUTINHO [45-46], na pirólise de membranas precursoras de PEI/PVP, ao concluir que a estrutura da PEI, com imida aromática estável e ligações éter e alifáticas mais frágeis, torna-a apropriado para a obtenção de membranas de carbono, favorecendo as reações de estabilização e carbonização. A etapa de termoestabilização da pirólise e a presença do aditivo PVP na membrana polimérica precursora se mostraram essenciais para a formação de membranas de carbono, na geometria de fibra oca, com estabilidade térmica e mecânica.

Este capítulo visa estudar o efeito do aditivo PVP, variando a sua concentração e massa molar na solução polimérica inicial, na estabilidade final da membrana de carbono resultante. Além disso, procura-se ampliar a compreensão sobre as reações que ocorrem na pirólise, mantendo-se uma etapa inicial de termoestabilização em atmosfera oxidante.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiais

No preparo das membranas poliméricas utilizou-se como polímero base poli(éter imida) – PEI (Ultem® 1000, G.E.), polímero termoestável com temperatura de transição vítrea (T_g) de 215°C e massa molar numérica média (M_n) de 32.800 g/mol. Como aditivo utilizou-se a poli(vinil pirrolidona) – PVP (Fluka), polímero hidrossolúvel, miscível com vários polímeros e solventes orgânicos, com as seguintes massa molares viscosimétrica média:

- * PVP-K90, 360.000 Da e $T_g = 177$ °C;
- * PVP-K15, 10.000 Da e $T_g = 177$ °C.

O solvente empregado no preparo das soluções foi a N-metil-2-pirrolidona – NMP (Aldrich) – devido a sua alta afinidade com a água e elevada temperatura de ebulição de 202 °C (a 760 mmHg) (BORGES [54]). As fórmulas estruturais dos polímeros e do solvente estão esquematizadas na Figura 11. Os polímeros foram secos em estufa a 60 °C, no mínimo por 12 h, antes do preparo das soluções.

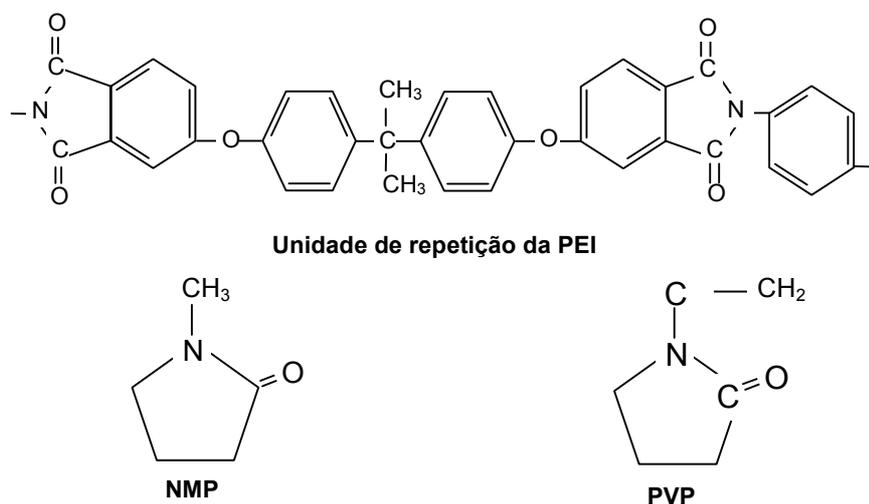


Figura 11. Desenho esquemático das fórmulas estruturais das unidades monoméricas dos polímeros, e do solvente, empregados no preparo das soluções poliméricas.

Preparo da solução polimérica

A Tabela 3 sintetiza todas as soluções preparadas para este estudo. As composições foram baseadas em trabalhos anteriores de [45, 54].

Tabela 3. Concentração de PEI e do aditivo PVP em cada solução preparada e a nomenclatura empregada.

Solução	Concentração PVP-K90 (% m/m)	Concentração PVP-K15 (% m/m)	Concentração PEI (% m/m)
K90-4	4	-	17
K90-7	7	-	
K90-10	10	-	
K90-13	13	-	
K15-4	-	4	
K15-7	-	7	
K15-10	-	10	
K15-13	-	13	

O polímero conjuntamente com o aditivo foram solubilizados em NMP sob agitação magnética e aquecimento (60-80 °C) para acelerar a cinética de dissolução. Cerca de 100 g de solução foram preparadas para cada concentração.

Síntese das membranas poliméricas

As membranas planas foram preparadas pela técnica de inversão de fase utilizando dois procedimentos: precipitação por imersão em um banho de não solvente (água) do polímero; precipitação por evaporação do solvente.

Precipitação em banho de água

Para a técnica precipitação por imersão, adotou-se água destilada como o não solvente no banho de precipitação. O procedimento consiste em verter e espalhar a solução polimérica sobre uma placa de vidro, seguindo-se da imersão no banho de precipitação (temperatura ambiente = 25 °C). A solução é espalhada com auxílio de uma faca de espalhamento, para o controle da espessura do filme. A placa com a

solução é mantida imersa no banho até que a precipitação termine, ou seja, até que a membrana se solte da placa. O procedimento está esquematizado na Figura 12.

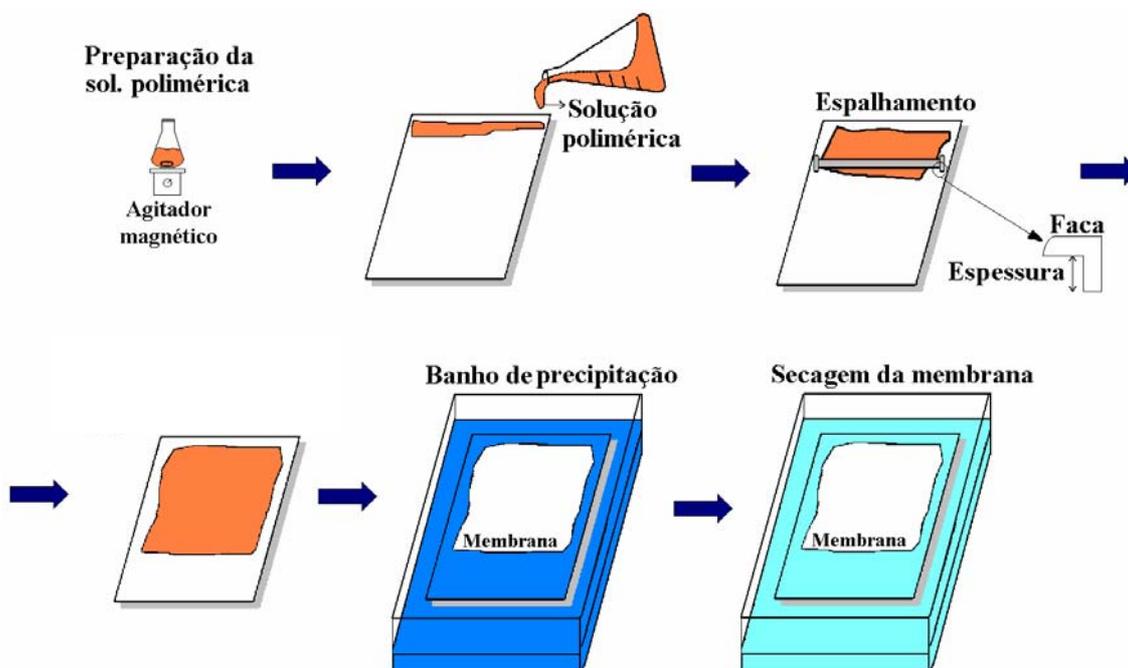


Figura 12. Desenho esquemático do preparo de membranas planas em banho de precipitação.

Após o preparo, as membranas foram mantidas em água (60 °C) por aproximadamente 12 h, para a remoção do solvente residual. Para evitar o colapso dos poros da membrana, devido à elevada tensão superficial da água ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72.10^{-3} \text{ N/m}$), durante a secagem, utilizou-se o método da troca de líquidos, em que as membranas são mantidas em um banho de etanol por duas horas e outras duas horas em banho de n-hexano ($\gamma_{\text{n-hexano}} = 18,4.10^{-3} \text{ N/m}$) e eram, assim, secadas em temperatura ambiente.

Precipitação por evaporação em atmosfera inerte

Na preparação das membranas por evaporação, a placa de vidro, com o filme polimérico espalhado, foi inserida em um recipiente e neste era adaptada uma entrada para a alimentação de um fluxo constante de $\text{N}_{2(\text{g})}$. O recipiente com a placa foi mantido em uma estufa, entre 60-80 °C, até a evaporação completa do solvente e conseqüente precipitação da membrana.

O procedimento está esquematizado na Figura 13. A Tabela 4 resume as membranas preparadas, as soluções e as técnicas utilizadas no preparo de cada, assim como a nomenclatura que foi empregada no trabalho.

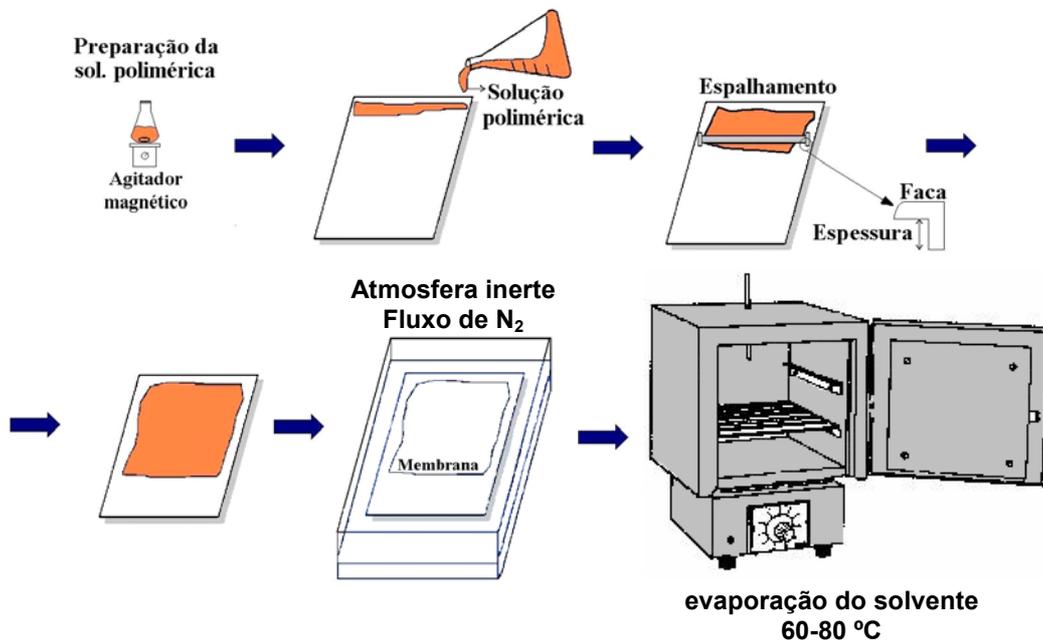


Figura 13. Desenho esquemático do preparo de membranas planas por evaporação do solvente em atmosfera inerte.

Tabela 4. Soluções e as técnicas utilizadas no preparo das membranas planas e nomenclatura empregada.

Membrana	Solução	Técnica de Preparação	Membrana	Solução	Técnica de preparação
MP _{I-K90-4}	K90-4	Precipitação por imersão em banho de água	MP _{E-K90-4}	K90-4	precipitação por evaporação do solvente
MP _{I-K90-7}	K90-7		MP _{E-K90-7}	K90-7	
MP _{I-K90-10}	K90-10		MP _{E-K90-10}	K90-10	
MP _{I-K90-13}	K90-13		MP _{E-K90-13}	K90-13	
MP _{I-K15-4}	K15-4		MP _{E-K15-4}	K15-4	
MP _{I-K15-7}	K15-7		MP _{E-K15-7}	K15-7	
MP _{I-K15-10}	K15-10		MP _{E-K15-10}	K15-10	
MP _{I-K15-13}	K15-13	MP _{E-K15-13}	K15-13		

Síntese das membranas de carbono – pirólise

As membranas de carbono foram obtidas ao submeter as membranas poliméricas (precuroras) a um tratamento térmico em condições adequadas: a pirólise. As condições para o preparo das MC foram estudadas e estabelecidas em trabalho anterior [45].

A pirólise foi realizada em um reator tubular de quartzo (no qual a membrana plana polimérica era inserida) inserido em um forno cilíndrico com controle de temperatura (controlador/programador, Therma - TH2031, termopar tipo K - cromel-alumel) e alimentação de ar ou N₂ com vazão medida e ajustada por um rotâmetro (AALBORG Instruments, 102-05ST), como pode ser observado na Figura 14. O reator tubular era conectado à alimentação e à exaustão com conexões de alumínio e a vazão de alimentação era de 1500 mL/min [45].

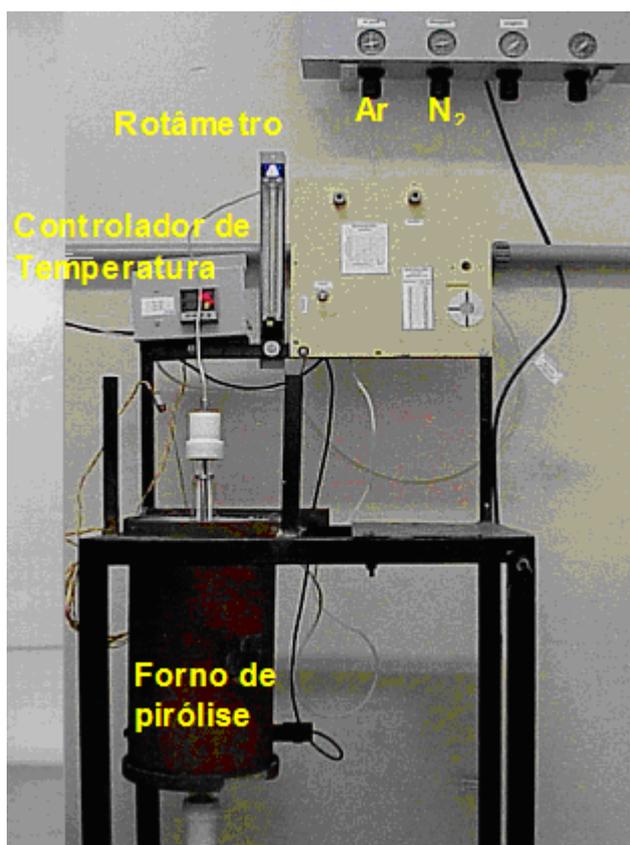


Figura 14. Sistema de pirólise [45].

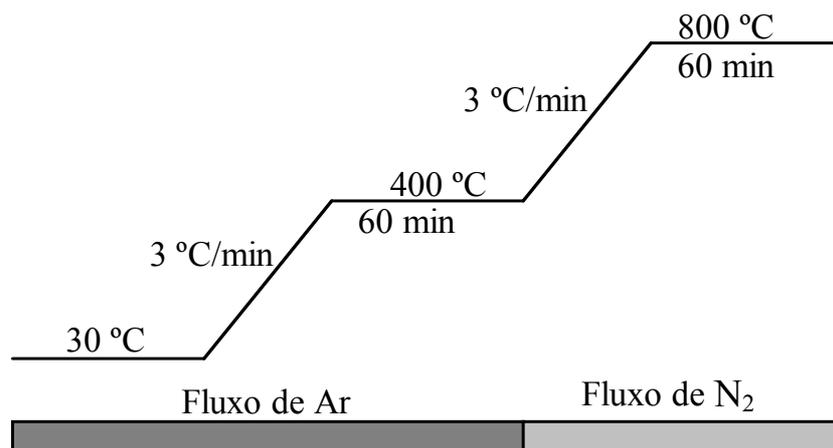


Figura 15. Desenho ilustrativo das etapas envolvidas na pirólise.

Tabela 5. Membranas planas poliméricas precursoras preparadas no trabalho e suas membranas de carbono resultantes (nomenclatura empregada).

<i>Mem. precursora</i>	<i>Mem. de carbono</i>
MP _{I-K90-4}	MC _{I-K90-4}
MP _{I-K90-7}	MC _{I-K90-7}
MP _{I-K90-10}	MC _{I-K90-10}
MP _{I-K90-13}	MC _{I-K90-13}
MP _{I-K15-4}	MC _{I-K15-4}
MP _{I-K15-7}	MC _{I-K15-7}
MP _{I-K15-10}	MC _{I-K15-10}
MP _{I-K15-13}	MC _{I-K15-13}
MP _{E-K90-4}	MC _{E-K90-4}
MP _{E-K90-7}	MC _{E-K90-7}
MP _{E-K90-10}	MC _{E-K90-10}
MP _{E-K90-13}	MC _{E-K90-13}
MP _{E-K15-4}	MC _{E-K15-4}
MP _{E-K15-7}	MC _{E-K15-7}
MP _{E-K15-10}	MC _{E-K15-10}
MP _{E-K15-13}	MC _{E-K15-13}

O tratamento térmico envolvia uma etapa de estabilização da membrana precursora em atmosfera oxidante e a etapa de carbonização em atmosfera inerte, ilustrado na Figura 15. Durante a estabilização, a membrana foi aquecida até 400 °C – temperatura de estabilização – a uma taxa de aquecimento constante de 3 °C/min,

mantendo-se o reator sob fluxo de ar sintético. Ao atingir-se a temperatura, esta condição foi mantida por um período fixo de tempo de 60 min. Na etapa de carbonização, que foi efetuada sob fluxo de N₂, continuava-se aquecendo o sistema, na mesma taxa constante de 3 °C/min, até 800 °C. Mantinha-se esta condição final por um intervalo fixo de tempo de 60 min. No fim das etapas, o sistema era resfriado até a temperatura ambiente sob a atmosfera inerte.

A Tabela 5 resume as membranas preparadas, as poliméricas precursoras e as membranas de carbono resultantes destas, após o processo de pirólise, com a devida nomenclatura empregada na redação.

Caracterização

Análise termogravimétrica

Materiais

A perda de massa dos polímeros, PEI e PVP, foi acompanhada em condições semelhantes às de pirólise, utilizando-se um equipamento de análise térmica (TG8110 em TAS100, RIGAKU / Pyris1 TGA PERKELMER), seguindo-se o procedimento descrito a seguir:

- * sob fluxo de nitrogênio de 70 ml/min, adotou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C;
- * na pirólise, a primeira etapa de estabilização foi sob fluxo de uma mistura de 14% O₂/N₂ (58 mL/min) até 400 °C e a etapa de carbonização foi sob fluxo de N₂ (50 mL/min) até 800 °C.

Membranas

Acompanhou-se a perda de massa das membranas poliméricas em atmosfera inerte para a determinação do teor residual do aditivo PVP. O teor foi obtido através da relação entre as áreas da curva da derivada do termograma correspondente a degradação de polímero. Foi utilizado o mesmo equipamento de análise térmica, sob fluxo de N₂ (50 mL/min) e aquecimento de 10 °C/min até 800 °C.

Para caracterização das modificações físico-químicas que ocorrem durante o processo da pirólise, a perda de massa de algumas membranas poliméricas foi

acompanhada durante o tratamento térmico, conforme procedimento descrito acima para os polímeros.

Registro de imagens após a pirólise

Efetou-se um registro de imagens, a partir de fotografias digitais, das membranas planas poliméricas preparadas, antes e após o procedimento de pirólise para investigação da integridade física ao fim do tratamento térmico. Utilizou-se uma câmera fotográfica digital OLYMPUS D-535, com um aumento ótico de até três vezes.

Quantificação da variação de massa após a pirólise

Realizou-se uma quantificação das massas para as membranas planas, antes e após a pirólise, visto que a pequena variação de massa ao fim do tratamento térmico é um indicativo da estabilidade térmica das membranas de carbono. Utilizou-se uma balança analítica digital.

Pirólise acompanhada por espectrometria de massa

Para a investigação das reações que ocorrem durante a pirólise, na formação da membrana de carbono, acompanhou-se a liberação e/ou consumo dos gases no tratamento térmico por espectrometria de massa.

As análises foram realizadas em uma Unidade de Testes Multipropósito, Figura 16, equipada com controladores de fluxo mássico (Matheson) e acoplada a um espectrômetro de massa (Balzers) com quadrupolo (Prisma QMS 200).

Neste equipamento, a atmosfera oxidante utilizada na etapa de estabilização foi uma mistura de 5% O₂ em He, com uma vazão de 30 mL/min. E como atmosfera inerte, na etapa de carbonização, empregou-se hélio a 30 mL/min. As massas características acompanhadas foram:

- * $m/e = 32$ (O₂) – o consumo de O₂ presente na atmosfera pode indicar reações de combustão e inserção de grupos oxigenados na cadeia polimérica;
- * $m/e = 18$ (H₂O), $m/e = 44$ (CO₂), $m/e = 28$ (CO) – a evolução destes gases pode indicar reações de combustão na 1^a etapa e reações de reticulação através dos grupos oxigenados na 2^a etapa.

* $m/e = 2$ (H_2) – indica as reações de reticulação e ciclização por desidrogenação que normalmente ocorrem na 2ª etapa.

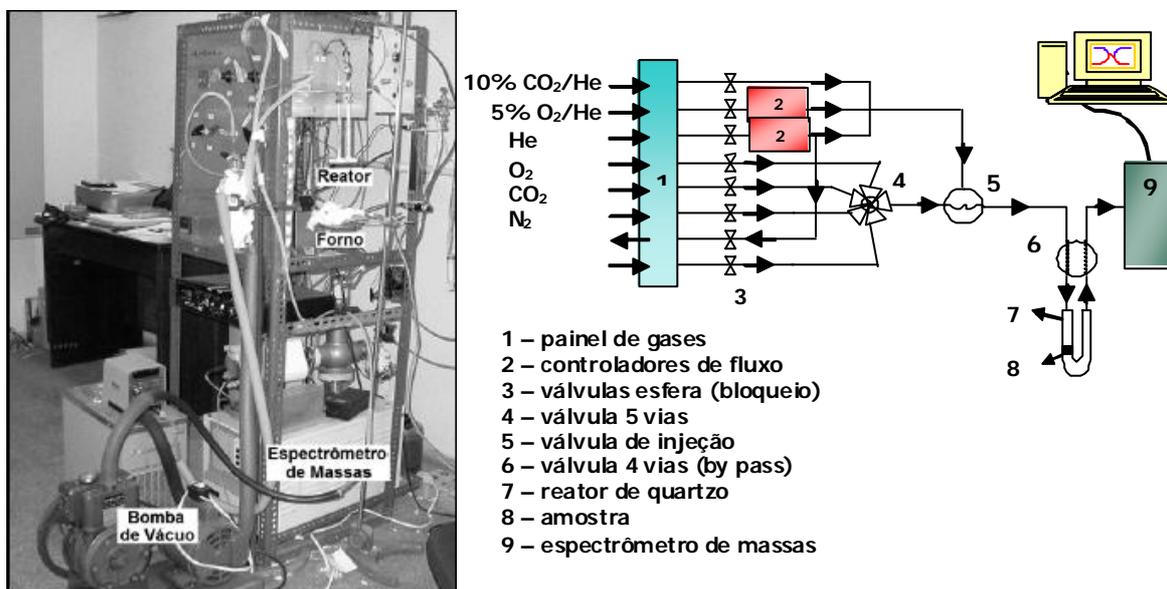


Figura 16. Fotografia e desenho esquemático da Unidade de Testes Multipropósito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica

Inicialmente os polímeros, e as membranas, foram caracterizados, por análise termogravimétrica com o acompanhamento da perda de massa de cada um, em atmosfera inerte, para a quantificação do teor de cada polímero nas membranas precursoras preparadas. A degradação de cada durante o tratamento térmico empregado na pirólise também foi caracterizada.

Determinação do teor de PVP por TGA em atmosfera de N₂

Para ilustrar o procedimento, que empregou a utilização da técnica de análise térmica para a quantificar os polímeros presentes na membrana polimérica, a Figura 17 apresenta os termogramas da membrana polimérica MP_{I-K90-4}, da PEI e do PVP-K90 obtidos sob fluxo de N₂ até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As características termoestáveis da PEI são confirmadas ao manter 60% da massa até 800 °C em atmosfera inerte, com a degradação iniciando-se a 580 °C. Para o PVP-K90 a temperatura característica de decomposição foi de 450 °C, com uma perda de massa de cerca de 90%; resultado semelhante foi encontrado para o PVP-K15.

Para as membranas poliméricas observaram-se, nos termogramas de cada, duas fases de decomposição coincidentes com as regiões de temperatura característica de degradação dos polímeros puros, uma a partir de 450 °C e outra próxima de 550 °C, indicando a presença de ambos nas amostras. Esta observação é confirmada pelas derivadas das curvas apresentadas na Figura 18.

A derivada da MP_{I-K90-4} apresenta duas etapas claras de decomposição (450 e 550 °C), que são correspondes ao PVP e à PEI presentes na amostra, o que pode confirmado ao observar a derivada de cada polímero puro na Figura 18, visto a alta semelhança entre as curvas. A banda observada na menor temperatura, a partir de 75 °C, corresponde a presença de água e/ou solvente residual presente na membrana.

Dessa forma, foi possível quantificar o teor de PVP a partir da relação entre as áreas do pico de decomposição de cada polímero, obtidas a partir da curva correspondente a derivada do termograma de cada membrana (DTG).

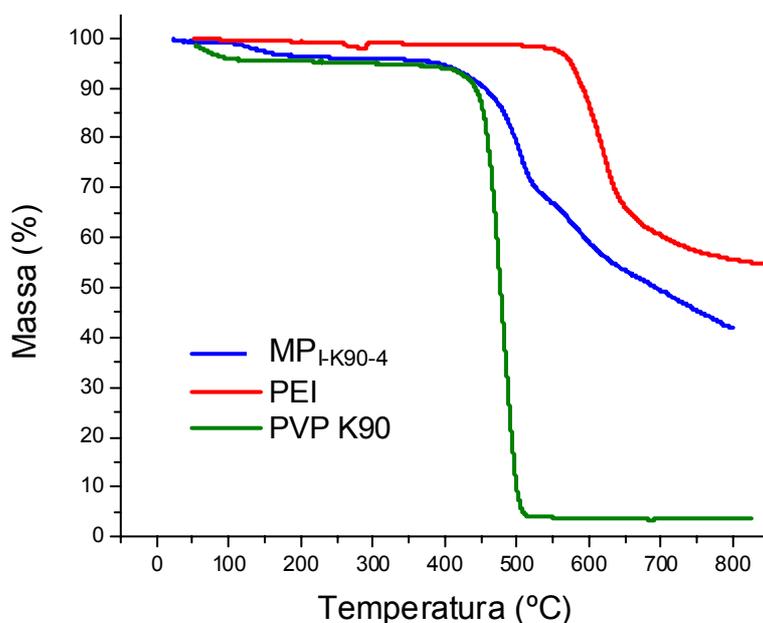


Figura 17. Termogramas da membrana polimérica $MP_{I-K90-4}$, da PEI e do PVP-K90 (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

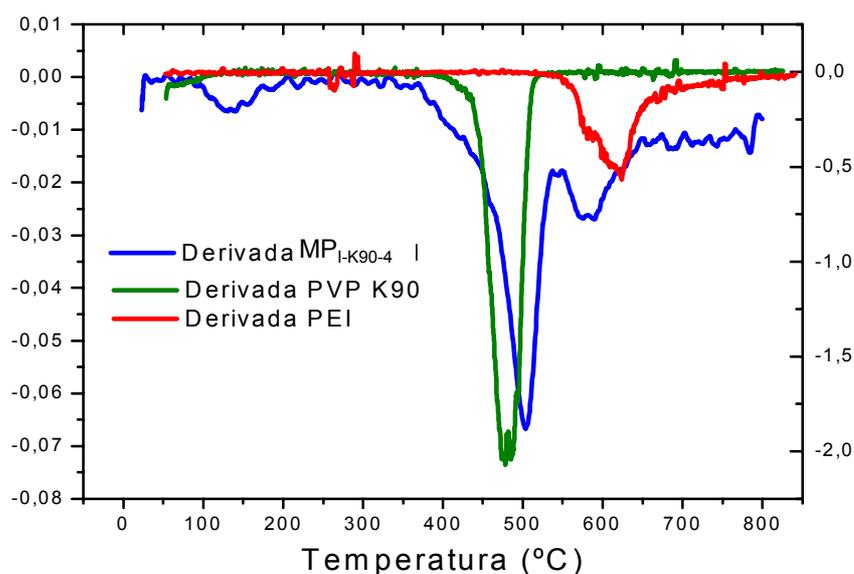


Figura 18. DTG - Derivadas das curvas dos termogramas da membrana polimérica $MP_{I-K90-4}$, da PEI e do PVP-K90 (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

Como base de cálculo foi considerado que o teor nominal de PVP e PEI – $[m_{PVP} / (m_{PEI} + m_{PVP})]$ – presente na solução polimérica corresponde ao teor dos mesmos nas membranas preparadas por evaporação, ao considerar que toda a massa, de cada polímero, permaneceu na estrutura sólida da membrana polimérica. Essa concentração

foi assim relacionada com a razão das áreas obtidas da derivada de cada amostra que foi preparada por evaporação.

A Tabela 6 exhibe as relações entre as áreas da PEI e do PVP-K90, e o teor calculado de PVP em cada membrana polimérica, assim como o valor nominal. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para as membranas poliméricas de PEI/PVP-K15.

Tabela 6. Relação entre as áreas da PEI e do PVP-K90 na curva DTG de cada amostra, o teor calculado e o nominal de PVP-K90 em cada membrana.

Membrana	(área PVP-K90) /(área PEI)	Teor de PVP-K90 calculado (% m/m)	Teor de PVP-K90 nominal (% m/m)*
MP _{I-K90-4}	3,8	10	19
MP _{I-K90-7}	2,7	7	29
MP _{I-K90-10}	2,9	8	37
MP _{I-K90-13}	3,5	9	43
MP _{E-K90-4}	9,0	24	19
MP _{E-K90-7}	10,4	27	29
MP _{E-K90-10}	14,4	38	37
MP _{E-K90-13}	16,2	42	43

*o teor nominal refere-se a relação $-\left[\frac{m_{PVP}}{m_{PEI} + m_{PVP}}\right]$ – entre a massa de PVP (m_{PVP}) e a total dos polímeros ($m_{PEI} + m_{PVP}$) na solução original

*as áreas de cada curva foram calculadas a partir da integração de cada após a deconvolução das curvas – foi utilizado o software gráfico Origin 6.1.

*cálculo: determinou-se relação linear entre a razão $[(\text{área PVP-K90})/(\text{área PEI})]$ e o teor nominal de PVP-K90 das membranas preparadas por evaporação. A relação obtida foi: $y = 38,281x$ (na qual y é razão das áreas e x é a concentração de PVP-K90)

Para as membranas preparadas por imersão, a partir de soluções com 7 a 13% m/m de PVP-K90, observa-se teor de PVP na membrana precipitada de 7 a 9% (m/m), bem menor do que os valores nominais e independente do teor presente em solução (Tabela 6). Esse resultado pode ser explicado pela alta viscosidade das soluções preparadas – que aumenta exponencialmente com a concentração do aditivo de alta massa molar. A alta viscosidade reduz as taxas de transferência de massa entre o solvente da solução (NMP) e do não solvente (água) do banho, o que diminui a

velocidade de precipitação da membrana, e acaba por possibilitar um tempo maior para a transferência do PVP-K90 presente na solução estável para o banho de água.

A amostra preparada com o menor teor de aditivo em solução – MP_{I-K90-4} – apresenta um resultado diferenciado, com um teor calculado (10%) superior ao das outras membranas. Neste caso, ocorreu o efeito é contrário do acima mencionado, ou seja, como a solução apresenta baixa viscosidade devido à baixa concentração de aditivo, a troca de solvente e não solvente é facilitada e a velocidade de precipitação é maior, fixando o aditivo na fase sólida, havendo assim um menor tempo para a transferência do PVP para o banho de água.

Tabela 7. Relação entre as áreas da PEI e do PVP-K15 na curva DTG de cada amostra, o teor calculado e o nominal de PVP-K15 em cada membrana.

Membrana	(área PVP-K15) /(área PEI)	Teor de PVP-K15 calculado (% m/m)	Teor de PVP-K15 nominal (% m/m)*
MP _{I-K15-4}	3,2	9	19
MP _{I-K15-7}	3,6	10	29
MP _{I-K15-10}	4,6	12	37
MP _{I-K15-13}	4,9	13	43
MP _{E-K15-4}	10,2	28	19
MP _{E-K15-7}	10,5	28	29
MP _{E-K15-10}	11,4	31	37
MP _{E-K15-13}	16,6	45	43

* o teor nominal refere-se a relação – $[(m_{PVP})/(m_{PEI} + m_{PVP})]$ – entre a massa de PVP (m_{PVP}) e a total dos polímeros ($m_{PEI} + m_{PVP}$) na solução original

*as áreas de cada curva foram calculadas a partir da integração de cada após a deconvolução das curvas – foi utilizado o software gráfico Origin 6.1.

*cálculo: determinou-se relação linear entre a razão $[(\text{área PVP-K15})/(\text{área PEI})]$ e o teor nominal de PVP-K15 das membranas preparadas por evaporação. A relação obtida foi: $y = 36,786x$ (na qual y é razão das áreas e x é a concentração de PVP-K15)

Nas amostras preparadas por imersão de PEI/PVP-K15, na Tabela 7, observa-se que o teor PVP-K15 na membrana precipitada aumenta com o teor em solução, de 9% para 13%. As soluções preparadas com o aditivo de baixa massa molar têm viscosidades bem menores que as soluções anteriores. Desta forma, a velocidade de precipitação da

membrana polimérica é muito rápida, facilitando a fixação do PVP-K15 na fase sólida. Esta hipótese explica os teores superiores deste aditivo em comparação com amostras semelhantes preparadas com o PVP-K90.

Diante a estes resultados é possível inferir que a técnica de análise térmica mostrou-se apropriada para a quantificação do teor de cada polímero nas membranas poliméricas, a partir da diferentes fases de decomposição de cada.

TGA – pirólise

Os termogramas dos polímeros ao longo do tempo de uma pirólise, e o perfil de temperatura do experimento, estão apresentados na Figura 19. As temperaturas características de decomposição, assim como a perda de massa em cada etapa do tratamento (atmosfera oxidante e inerte), ao final do experimento, encontram-se na Tabela 8.

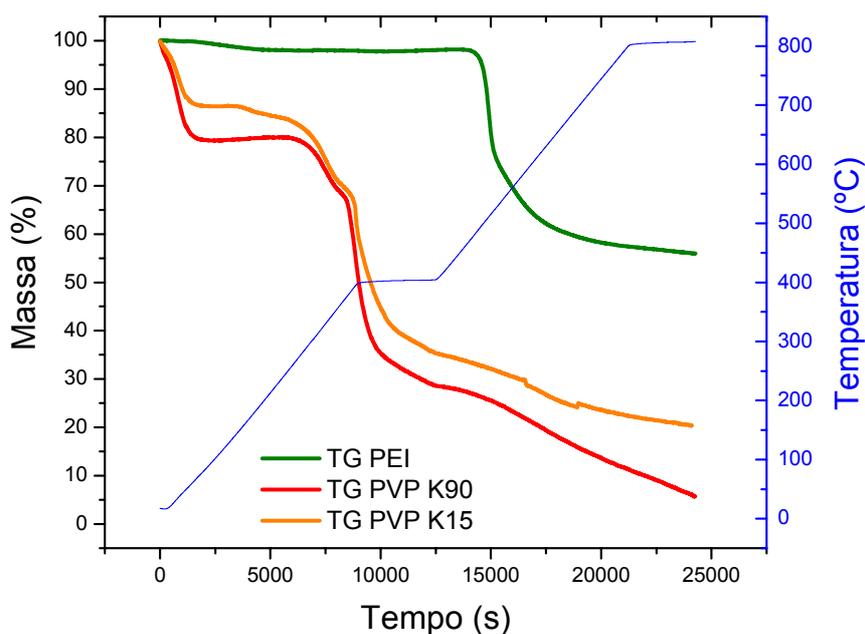


Figura 19. Termogramas de cada polímero ao longo do procedimento de pirólise e o perfil de temperatura.

(1ª etapa: 14%O₂/N₂, 3 °C/min; patamar de 1 h a 400 °C em atmosfera de N₂; 2ª etapa: 3°C/min em atmosfera de N₂; patamar de 1 h a 800 °C em atmosfera de N₂).

Ao analisar os resultados, pode-se observar que a PEI é um polímero termoestável, não sendo susceptível à oxidação, pois na primeira etapa até 400 °C

(atmosfera oxidante) a perda de massa foi inferior a 2%, indicando que não há degradação do polímero.

A degradação do polímero começa somente a 475 °C, já em atmosfera inerte, e cerca de 55% de sua massa é mantida ao final da pirólise, confirmando a adequação da PEI para síntese de membranas poliméricas precursoras de membranas de carbono.

Tabela 8. Temperatura característica de decomposição, e a perda de massa em cada etapa da pirólise, de cada polímero e da membrana MP_{I-K90-10}.

Polímero	Temperatura característica (°C)	Perda de massa até 400 °C 14%O₂/N₂ (%)	Perda de massa de 400 a 800 °C N₂ (%)	Perda de massa final (%)
PEI	475	2,0	42,1	44,1
PVP-K15	155	64,2	15,4	79,6
PVP-K90	255	71,3	23,0	94,3
MPI-K90-10	300 / 460	11,9	45,4	57,3

O aditivo PVP, nas duas massas molares, não é um polímero termorresistente, já que é baixa a conservação da massa ao final da pirólise. A perda de massa do PVP inicia-se na etapa oxidante e é bastante acentuada até 400 °C, observada pela alta inclinação da curva nos termogramas correspondentes, com uma grande perda, representando cerca de 75-80% da perda total no experimento. Este comportamento indica alta susceptibilidade à oxidação do PVP. Na segunda etapa, em atmosfera inerte, a degradação da massa continua ocorrendo, mas menos acentuada.

A Figura 20 apresenta o termograma de uma membrana polimérica, MP_{I-K90-10}, em um experimento de pirólise, conjuntamente com os dos polímeros. No termograma da amostra é possível observar duas fases de degradação, com temperaturas características de decomposição em faixas semelhantes a de cada polímero, confirmando a presença destes na composição da MP_{I-K90-10}. A perda de massa total durante a pirólise apresentou um valor intermediário entre os valores observados para os polímeros que a compõem (Tabela 8).

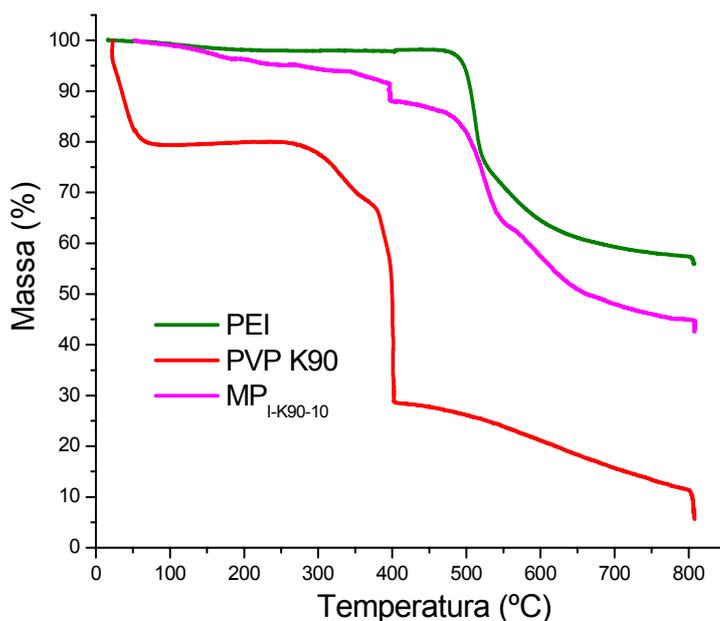


Figura 20. Perda de massa da PEI, do PVP-K90 e da membrana $MP_{I-K90-10}$ ao longo do procedimento de pirólise.

(1ª etapa: 14% O_2/N_2 , 3°C/min; patamar de 1 h a 400 °C em atmosfera de N_2 ; 2ª etapa: 3°C/min em atmosfera de N_2 ; patamar de 1 h a 800 °C em atmosfera de N_2).

Durante a primeira etapa da pirólise, a perda de massa para a $MP_{I-K90-10}$ foi de 12%, correspondente, em maior parte, à decomposição do PVP presente na matriz polimérica, já que se iniciou por volta de 300 °C – a temperatura de decomposição é pouco deslocada em relação à caracterizada para o aditivo puro. Supõe-se que isto provavelmente está ocorrendo devido ao entrelaçamento deste na cadeia polimérica. A pequena degradação, na atmosfera oxidante, pode ser atribuída à presença majoritária da PEI na membrana, que se mostra também termoestável, mesmo com a alta susceptibilidade de oxidação do PVP. Na etapa seguinte – atmosfera inerte – o segundo estágio de decomposição se inicia por volta de 460 °C, indicando a degradação da PEI. A perda de massa é maior, cerca de 45%, confirmando que nesta fase há uma alta liberação de gases nas reações que ocorrem durante o tratamento térmico na formação da membrana de carbono, o que gera reduções de volume e massa – que será discutido na caracterização da pirólise por espectrometria de massa.

A conservação da massa para a $MP_{I-K90-10}$ ao final do experimento foi de 43%, indicando que a PEI é um polímero precursor adequado ao conservar a estrutura da membrana durante a pirólise, como foi observado em trabalhos anteriores.

Registro de imagens

As membranas de carbono (MCs) obtidas a partir das membranas planas poliméricas foram caracterizadas para avaliação do efeito do aditivo. Inicialmente, foi feita uma análise visual, a partir de fotografias digitais das membranas, da integridade física e, também quanto ao manuseio das MCs produzidas. Esta avaliação qualitativa permitiu apenas uma idéia inicial da estabilidade mecânica das membranas de carbono.

Precipitação em banho de água

As Tabelas 9 e 10 apresentam as fotografias das membranas de PEI/PVP-K90 e PEI/PVP-K15, sintetizadas através de precipitação por imersão e destas membranas após a pirólise. Por uma análise geral das fotos pode-se inferir que um pequeno aumento do teor de PVP na membrana precipitada influencia na estabilidade mecânica das membranas de carbono. Este efeito foi observado para as duas massas molares de PVP. Este resultado corrobora a hipótese de que a presença de PVP entrelaçado na cadeia polimérica é importante na obtenção de membranas de carbono estáveis.

Ao analisar o efeito da massa molar dos aditivos, observou-se que as MCs obtidas a partir das precursoras de PEI/PVP-K90 apresentaram uma integridade física bem superior. Como pode ser visto na Tabela 9, observam-se poucos defeitos e maiores áreas, conseqüência de uma maior estabilidade. Por outro lado, as MCs obtidas a partir de precursoras de PEI/PVP-K15 e apresentadas na Tabela 10, são bastante quebradiças, de difícil manuseio e com muitos defeitos, indicando que o aditivo de maior massa molar, PVP K-90, devido à sua longa cadeia polimérica, favorece as reações de pirólise ao longo de toda a estrutura da membrana.

Da mesma forma, o aditivo PVP-K15, por possuir uma pequena cadeia polimérica, promove reações de pirólise apenas em áreas pontuais, o que gera os defeitos observados na estrutura da membrana. Além disso, as soluções preparadas com PVP-K15 favorecem o crescimento dos poros e a geração de macroporos, o que pode ocasionar rompimentos durante o tratamento térmico.

Tabela 9. Fotografias das membranas de PEI/PVP-K90, sintetizadas por imersão e após o procedimento de pirólise.

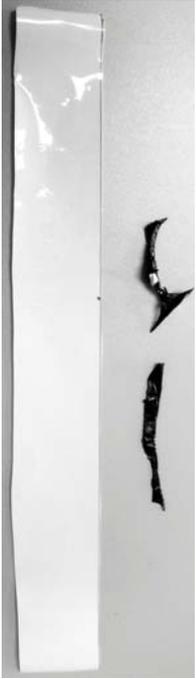
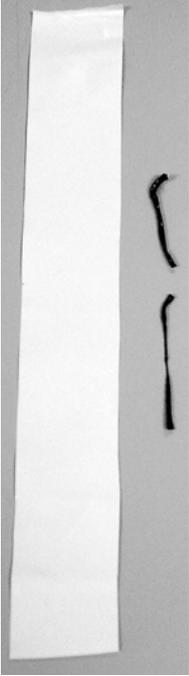
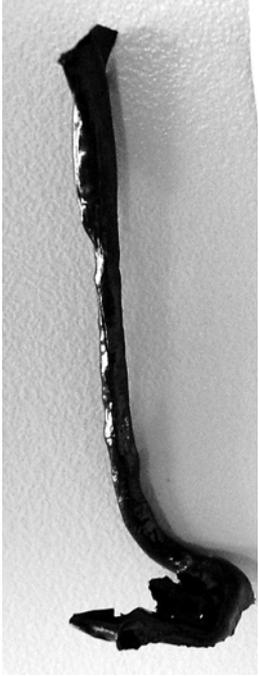
<i>Memb.</i>	<i>Antes e após a pirólise</i>	<i>Membrana de carbono</i>	<i>Memb.</i>	<i>Antes e após a pirólise</i>	<i>Membrana de carbono</i>
<i>MP_{I-K90-4} / MC_{I-K90-4}</i>			<i>MP_{I-K90-7} / MC_{I-K90-7}</i>		
<i>MP_{I-K90-10} / MC_{I-K90-10}</i>			<i>MP_{I-K90-13} / MC_{I-K90-13}</i>		

Tabela 10. Fotografias das membranas de PEI/PVP-K15, sintetizadas por imersão e após o procedimento de pirólise.

<i>Memb.</i>	<i>Antes e após a pirólise</i>	<i>Membrana de carbono</i>	<i>Memb.</i>	<i>Antes e após a pirólise</i>	<i>Membrana de carbono</i>
<i>MP_{I-K15-4} / MC_{I-K15-4}</i>			<i>MP_{I-K15-7} / MC_{I-K15-7}</i>		
<i>MP_{I-K15-10} / MC_{I-K15-10}</i>			<i>MP_{I-K15-13} / MC_{I-K15-13}</i>		

Precipitação por evaporação do solvente em atmosfera inerte

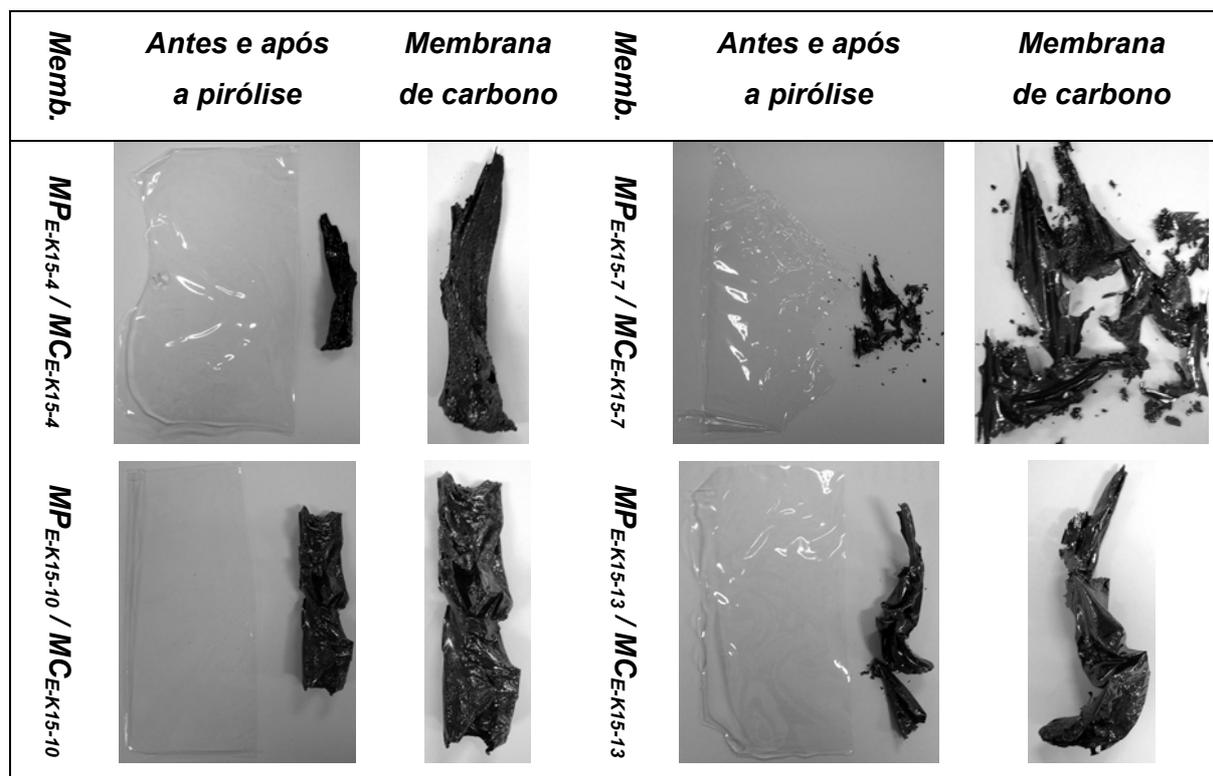
As Tabelas 11 e 12 apresentam as fotografias das membranas de PEI/PVP-K90 e PEI/PVP-K15, sintetizadas por evaporação do solvente e após o procedimento de pirólise.

Tabela 11. Fotografias das membranas de PEI/PVP-K90, sintetizadas por evaporação e após o procedimento de pirólise.

Memb.	Antes e após a pirólise	Membrana de carbono	Memb.	Antes e após a pirólise	Membrana de carbono
MP_{E-K90-4} / MC_{E-K90-4}			MP_{E-K90-7} / MC_{E-K90-7}		
MP_{E-K90-10} / MC_{E-K90-10}			MP_{E-K90-13} / MC_{E-K90-13}		

Na análise das fotos apresentadas na Tabela 11, observou-se que as MCs obtidas a partir de precursoras com altos teores de PVP-K90 apresentam maiores áreas do que as obtidas a partir das membranas com baixos teores obtidas por imersão. A estabilidade mecânica e integridade física das membranas obtidas por evaporação foram semelhantes, sugerindo que concentrações elevadas do aditivo não provocam diferenças significativas na membrana de carbono final obtida. Já as MCs da Tabela 12, PVP K-15, são quebradiças, com muitos defeitos e de difícil manuseio, confirmando a hipótese de que as reações estejam ocorrendo em áreas pontuais nas precursoras de PEI/PVP-K15.

Tabela 12. Fotografias das membranas de PEI/PVP-K15, sintetizadas por evaporação e após o procedimento de pirólise.



Quantificação da variação de massa após a pirólise

A medida da variação de massa das membranas após o tratamento térmico foi também utilizada como um indicativo preliminar da estabilidade térmica. A partir dos dados de TGA da pirólise dos polímeros (Tabela 8) e da concentração destes nas precursoras, Tabelas 7 e 8, calculou-se, qual seria teoricamente a massa de cada MC obtida ao fim da pirólise, desconsiderando a sinergia entre os polímeros nas reações de pirólise, assim como efeitos de entrelaçamento das cadeias.

A comparação entre valores calculados e experimentais, na maioria das amostras, mostrou um aumento da massa real em relação à calculada, indicando um efeito sinérgico entre os polímeros, reduzindo a variação de massa na MC.

Aditivo PVP-K15

A Tabela 13 apresenta para as membranas precursoras de PEI/PVP-K15 a perda de massa calculada, a partir da degradação de cada polímero, e a real, obtida a partir das membranas de carbono. O aumento da estabilidade térmica é definido como a diferença

entre estes valores. O gráfico da Figura 21 apresenta o aumento da estabilidade em função do teor do aditivo na membrana polimérica.

Tabela 13. Perda de massa, calculada e real, das membranas de carbono a partir de membranas de PEI/PVP-K15. E o aumento da estabilidade térmica verificado.

Membrana de carbono	Teor de PVP-K15 calculado (% m/m)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa real (%)	Aumento da Estabilidade (%)*
MC _{I-K15-4}	9	47	48	-3
MC _{I-K15-7}	10	48	44	7
MC _{I-K15-10}	12	48	43	12
MC _{I-K15-13}	13	49	38	23
MC _{E-K15-4}	28	54	-	-
MC _{E-K15-7}	28	54	-	-
MC _{E-K15-10}	31	55	56	-1
MC _{E-K15-13}	45	60	55	9

*o aumento da estabilidade térmica é definido como a diferença percentual entre a perda de massa calculada e real

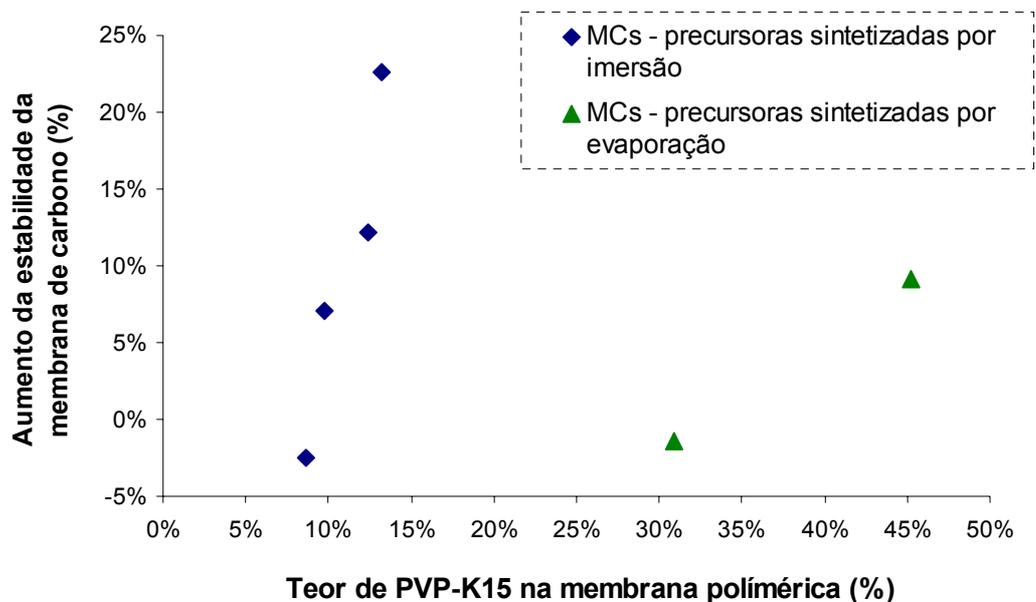


Figura 21. Aumento da estabilidade térmica da membrana de carbono em função do teor inicial de PVP-K15 na membrana polimérica

Para as membranas preparadas por imersão, observou-se um aumento da estabilidade das MC proporcional à concentração de PVP-K15 nas membranas precursoras. Este aumento é, inclusive, maior do que o observado para as MC obtidas a partir de membranas preparadas por evaporação. Entretanto, ao utilizar PVP-K15 no preparo das membranas precursoras as MCs tornam-se bastante quebradiças, com algumas condições apresentando decréscimo na estabilidade termica, e outras impossibilitando quantificar a massa após a pirólise.

Os resultados indicam que, além das reações de pirólise estarem ocorrendo em áreas pontuais, o PVP-K15 pode favorecer a degradação, visto o baixo aumento da estabilidade para as membranas de carbono preparadas a partir de precursoras com altas concentrações do aditivo. Dessa forma, o aditivo com baixa massa molar não é um polímero adequado para o preparo de membranas de carbono.

Aditivo PVP-K90

A Tabela 14 apresenta para as membranas precursoras de PEI/PVP-K90 a perda de massa calculada a partir da degradação de cada polímero e a perda de massa real obtida a partir das membranas de carbono, assim como a variação na estabilidade da membrana. O gráfico da Figura 22 apresenta o aumento da estabilidade em função do teor do aditivo na membrana polimérica.

Para as membranas de carbono preparadas a partir de membranas de PEI/PVP-K90, observa-se que o aumento da estabilidade é inversamente proporcional à concentração do aditivo (precursoras preparadas por imersão), com tendência para valores constantes em membranas com teores acima de 20% de PVP-K90 (precursoras preparadas por evaporação).

O efeito da concentração do aditivo PVP-K90 foi contrário ao observado para o PVP-K15, que pode ser correlacionado com o efeito de segregação do aditivo PVP-K90 para a superfície. Este efeito será discutido, a seguir, na análise dos resultados obtidos em experimentos de pirólise acompanhados por espectrometria de massa. Além disso, as MCs de PEI/PVP-K90 apresentaram dados de conservação de massa bem superiores aqueles observados com PEI/PVP-K15.

A principal hipótese para a análise dos resultados é que somente o PVP superficial estaria participando efetivamente das reações de pirólise. O PVP presente no seio da matriz polimérica apresentaria oxidação reduzida e maior tendência a decomposição.

Tabela 14. Perda de massa, calculada e real, das membranas de carbono a partir de membranas de PEI/PVP-K90. E o aumento da estabilidade térmica verificado.

Membrana de carbono	Teor de PVP-K90 calculado (% m/m)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa real (%)	Aumento da Estabilidade (%)*
MC _{I-K90-4}	10	49	31	37
MC _{I-K90-7}	7	48	34	28
MC _{I-K90-10}	8	48	38	20
MC _{I-K90-13}	9	49	40	17
MC _{E-K90-4}	24	56	47	15
MC _{E-K90-7}	27	58	49	14
MC _{E-K90-10}	38	63	-	-
MC _{E-K90-13}	42	65	57	12

*o aumento da estabilidade térmica é definido como a diferença percentual entre a perda de massa calculada e real

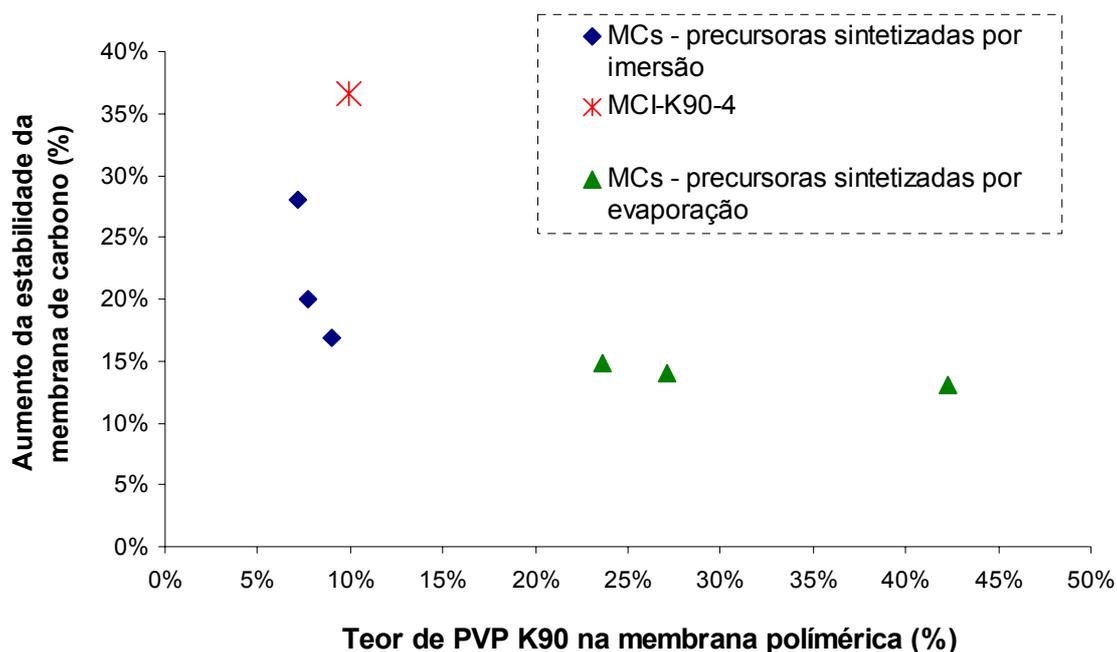


Figura 22. Aumento da estabilidade térmica da membrana de carbono em função do teor inicial de PVP-K90 na membrana polimérica

As membranas obtidas utilizando PVP-K90 como aditivo apresentaram-se as mais adequadas como precursoras de membranas de carbono, ao resultarem em membranas com maior estabilidade, tanto mecânica como térmica. Optou-se, então, por

utilizar apenas as amostras com PVP-K90 na caracterização das reações envolvidas na pirólise, assim como na continuidade do trabalho.

Pirólise acompanhada por espectrometria de massa

Na busca do entendimento e esclarecimento das reações envolvidas no processo de formação da membrana de carbono, e do efeito do aditivo PVP-K90 no precursor, realizaram-se experimentos de pirólise, nos polímeros e em membranas obtidas a partir de soluções de PEI/PVP-K90, em uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas, que foi acompanhando o fluxo dos gases: O₂, H₂, H₂O, CO₂ e CO, efluentes característicos das reações de pirólise de um polímero, foram acompanhados durante o procedimento empregado no tratamento térmico.

Consumo de oxigênio

A etapa de estabilização no processo de pirólise compreende a oxidação da membrana em atmosfera de ar sintético até uma temperatura de 400 °C. O oxigênio presente na atmosfera insere grupos oxigenados na estrutura principal da cadeia polimérica e estes auxiliam a reticulação das cadeias durante a etapa subsequente de carbonização. Além disso, dependendo da estrutura do polímero, algumas reações de reticulação e ciclização ocorrem, formando estruturas cíclicas termoestáveis. Entretanto, reações de combustão, que caracterizam a degradação da cadeia polimérica, também podem ocorrer.

Logo, o consumo de oxigênio, durante a primeira etapa da pirólise, indica a inserção de grupos oxigenados na cadeia polimérica da membrana e/ou a combustão da mesma. Este foi acompanhado pelo decréscimo da concentração do O₂(g) presente na atmosfera aplicada no experimento, que é representado pelo decaimento da curva de intensidade do fragmento $m/e = 32$ no espectro de massas. A Figura 23 apresenta o perfil de temperatura e os espectros do fragmento do gás O₂ ao longo dos experimentos de pirólise da PEI, do PVP-K90 e das membranas MC_{I-K90-13} e MC_{E-K90-13}.

Ao acompanhar o perfil de oxigênio na pirólise dos polímeros, Figura 23 (a), observou-se que não há consumo de O₂ na pirólise da PEI, visto que a concentração de O₂ permanece constante, não sendo verificado o decaimento do fragmento ao longo do experimento. O que indica, que além da PEI não degradar, confirmando a

termoestabilidade do polímero constatada nos dados de análise térmica, não deve ocorrer a formação de grupos oxigenados em sua cadeia polimérica.

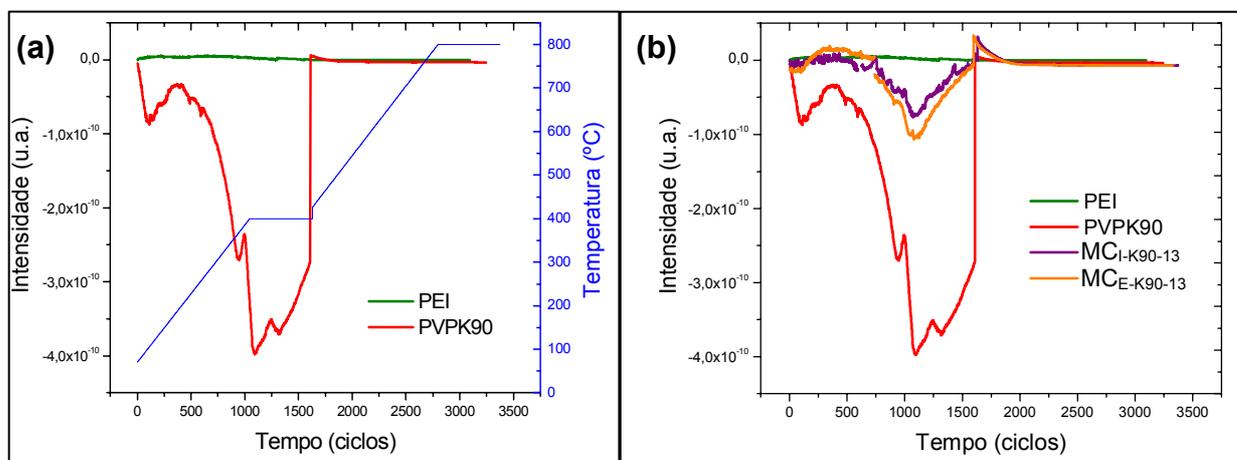


Figura 23. Espectros do frag. $m/e = 32$ (O_2) em experimentos de pirólise: (a) PEI, PVP-K90 e o perfil de temperatura; (b) PEI, PVP-K90, $MC_{I-K90-13}$ e $MC_{E-K90-13}$.

Já na pirólise do PVP foi verificado um grande consumo do O_2 presente na atmosfera, na primeira etapa, constatado pelo acintoso decaimento da intensidade do fragmento, o que demonstra, assim, a alta susceptibilidade do PVP-K90 à combustão, como verificado em sua análise térmica, em que a degradação de sua massa foi cerca de 70% na etapa oxidante da pirólise.

Nos experimentos de pirólise das membranas $MC_{I-K90-13}$ e $MC_{E-K90-13}$, Figura 23 (b), também se verificou o consumo de O_2 na etapa de estabilização, visto o decaimento da curva de intensidade de O_2 . Considerando que apenas o PVP é susceptível à oxidação, pode-se inferir que o aditivo estaria agindo então como um promotor da oxidação nas membranas de PEI.

Dessa forma, é possível sugerir que o PVP-K90, presente na fase sólida das membranas, estaria promovendo as reações de estabilização, com a formação de grupos oxigenados na cadeia polimérica das membranas de PEI/PVP-K90, já que a degradação da membrana durante a etapa oxidante é baixa, como observado na análise térmica. Além do que, o aditivo se mostra fundamental no preparo de fibras ocas de carbono, a partir de precursoras de PEI, ao manter a geometria da fibra, com alta estabilidade mecânica e térmica.

Evolução de água

A etapa de carbonização que foi empregada no trabalho compreende o aquecimento da membrana estabilizada em atmosfera inerte até uma temperatura de 800 °C. Durante essa segunda etapa da pirólise há a reticulação das cadeias poliméricas ou por meio de reações entre os grupos oxigenados ou por desidrogenação, nas quais a amostra perde cerca de 40-50% de sua massa, com a liberação de gases como H₂O, HCN, CO, CO₂, N₂, H₂ e CH₄. Por fim, ocorrem reações de ciclicização, com o aumento do teor de C e formação da membrana de carbono.

As reações de reticulação através dos grupos oxigenados, geralmente, ocorrem até 600 °C com a liberação de H₂O. Há também a saída de voláteis, principalmente CO e CO₂, pela degradação do polímero e pela perda do oxigênio da cadeia polimérica. Logo, a evolução – aumento da intensidade – do fragmento m/e = 18 no espectro de massas, correspondente à liberação de H₂O, entre 400-600 °C, indica as reações químicas de reticulação dos grupos oxigenados, sendo que a evolução até 400 °C seria devido às reações de degradação do polímero/membrana durante a oxidação.

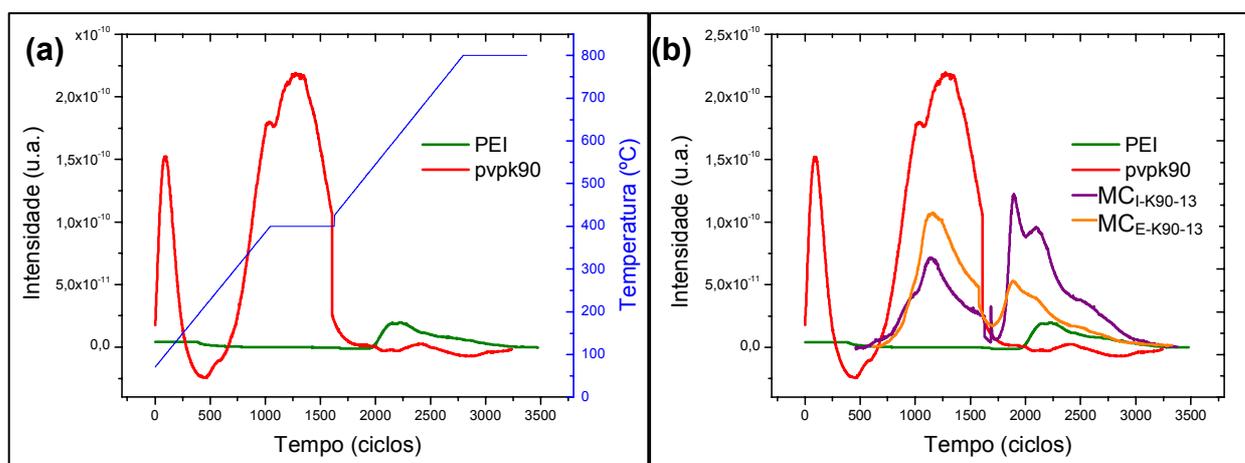


Figura 24. Espectros do frag. m/e = 18 (H₂O) em experimentos de pirólise: (a) PEI, PVP-K90 e o perfil de temperatura; (b) PEI, PVP-K90, MC_I-K90-13 e MC_E-K90-13.

A Figura 24 apresenta o perfil de temperatura e os espectros do fragmento do gás H₂O ao longo dos experimentos de pirólise da PEI, do PVP-K90 e das membranas MC_I-K90-13 e MC_E-K90-13. Na pirólise do PVP-K90, Figura 24 (a), observou-se uma alta liberação de água na primeira etapa em atmosfera oxidante (até 400 °C), atribuída à alta degradação do polímero que ocorre na mesma faixa de temperatura (Tabela 8). No caso da PEI verificou-se uma pequena evolução da massa de água a partir de

aproximadamente 520 °C (atmosfera inerte), o que pode indicar uma degradação e/ou reticulação de sua cadeia polimérica. A baixa liberação de H₂O, era esperada, tendo em vista a termoestabilidade do polímero.

Nos experimentos de pirólise das membranas MC_{I-K90-13} e MC_{E-K90-13}, Figura 24 (b), foi verificada a evolução do fragmento da massa de H₂O em dois períodos distintos: na etapa de estabilização (atm. O₂/He) de 250 a 400 °C e na etapa de carbonização (atm. He) a partir de 450 °C.

Na etapa de estabilização, pode-se atribuir a evolução da água à oxidação das membranas, já que ocorre uma pequena degradação nessa fase (Tabela 8). Na etapa de carbonização, a liberação de H₂O ocorreu em sua maior parte entre 450-650 °C, indicando que reações de reticulação através de grupos oxigenados estão ocorrendo, o que comprova que realmente a membrana foi estabilizada com a inserção de grupos O₂ na etapa anterior.

Conjuntamente com a liberação de água, observou-se, também, a ocorrência da liberação de voláteis, decorrentes da degradação do polímero (atmosfera oxidante) e da decomposição dos grupos oxigenados inseridos na cadeia polimérica (atmosfera inerte). Os espectros dos fragmentos das massas de CO e CO₂ encontram-se nas Figuras 25 e 26.

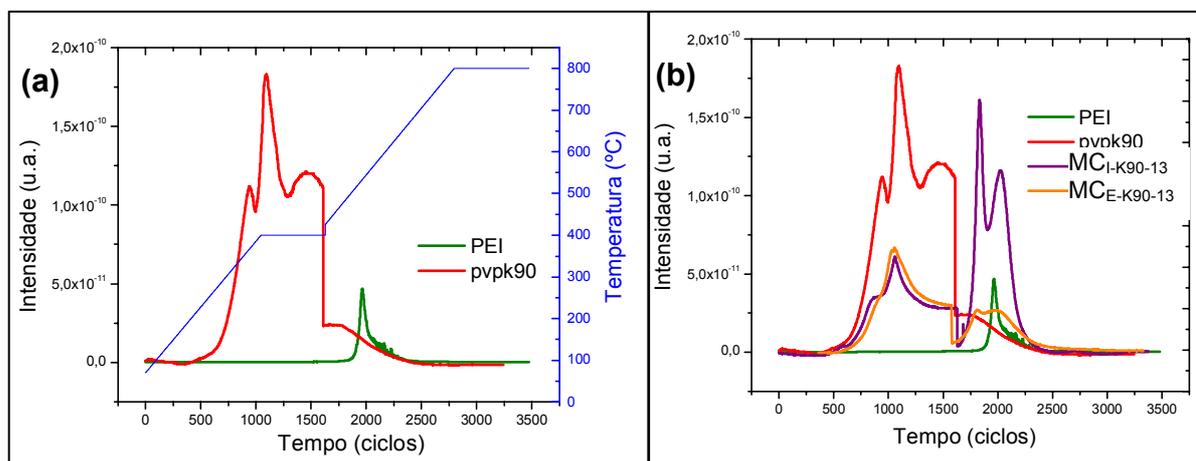


Figura 25. Espectros do frag. $m/e = 44$ (CO₂) em experimentos de pirólise: (a) PEI, PVP-K90 e o perfil de temperatura; (b) PEI, PVP-K90, MC_{I-K90-13} e MC_{E-K90-13}.

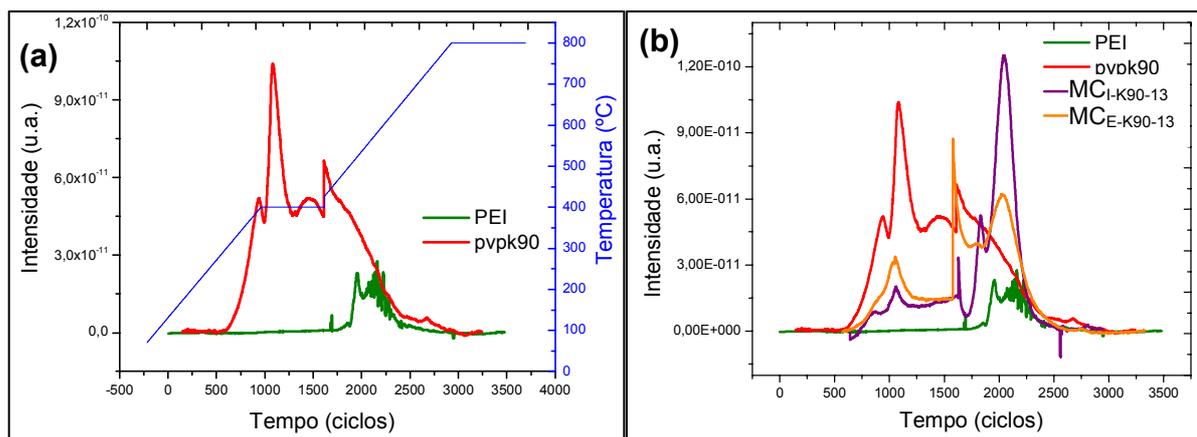


Figura 26. Espectros do frag. $m/e = 28$ (CO) em experimentos de pirólise: (a) PEI, PVP-K90 e o perfil de temperatura; (b) PEI, PVP-K90, $MC_{I-K90-13}$ e $MC_{E-K90-13}$.

Os resultados constata assim a efetiva ação do aditivo PVP-K90 na formação de membranas de carbono, já que este seria o responsável pela inserção dos grupos oxigenados na cadeia polimérica em membranas de PEI/PVP-K90, e estes complexos oxigenados inseridos estariam promovendo a reticulação das cadeias durante a etapa de carbonização em atmosfera inerte.

Evolução de hidrogênio

A evolução da massa de H_2 , ou seja, o aumento da intensidade do fragmento $m/e = 2$ no espectro de massas, a partir de 600 °C na etapa de carbonização da pirólise indica as reações químicas de reticulação da cadeia polimérica por desidrogenação. A Figura 27 apresenta o perfil de temperatura e os espectros do fragmento do gás H_2 ao longo dos experimentos de pirólise da PEI, do PVP-K90, das membranas $MC_{I-K90-13}$ e $MC_{E-K90-13}$.

Nos experimentos de pirólise da PEI e do PVP-K90, Figura 27 (a), verificou-se uma pequena evolução da massa de hidrogênio a partir de aproximadamente 550 °C, indicando a desidrogenação da cadeia polimérica dos polímeros. A maior liberação de H_2 na pirólise da PEI demonstra a sua termoestabilidade, que ao invés de degradar, reticula; o que confirma mais uma vez a PEI como sendo um polímero adequado para a confecção de membranas poliméricas precursoras.

Na pirólise de cada membrana, Figura 27 (b), foi observado a partir de 510 °C uma liberação de H_2 bem superior a dos polímeros, sugerindo o início das reações químicas de reticulação por desidrogenação.

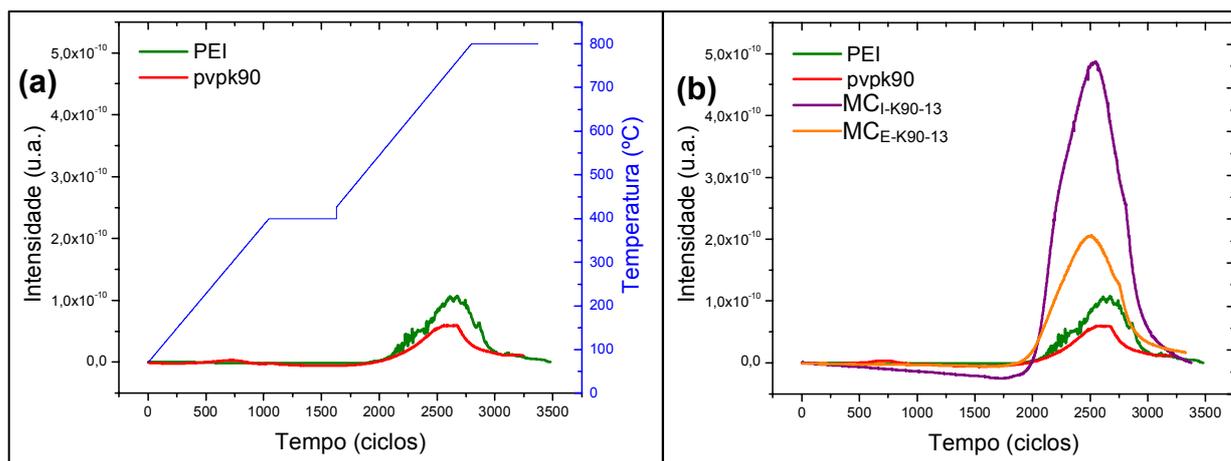


Figura 27. Espectro do frag. $m/e = 2$ (H_2) em experimentos de pirólise: (a) PEI, PVP-K90 e o perfil de temperatura; (b) PEI, PVP-K90, $MC_{I-K90-13}$ e $MC_{E-K90-13}$.

A alta liberação de hidrogênio observada nos espectros caracteriza que ocorreu um grande número de reações de desidrogenação na pirólise de membranas de PEI/PVP-K90, propiciando a formação da membrana de carbono. Acredita-se que estas são favorecidas pela estabilização da PEI na primeira etapa conjuntamente com as suas propriedades termoestáveis que contribuem para a reticulação das cadeias poliméricas, que possibilita a manutenção da estrutura da membrana no tratamento térmico.

Nos espectros foi observado também que, para a membrana polimérica preparada por imersão, $MC_{I-K90-13}$, e assim com uma menor concentração de PVP-K90 (Tabela 6), houve uma evolução de H_2 em massa bem superior em sua pirólise, indicada pela alta área sob a curva. Pode-se constatar então que as reações de desidrogenação estão ocorrendo mais efetivamente nesta amostra. A relação da quantidade de gases liberados na pirólise com o teor inicial de PVP-K90 na membrana polimérica será discutida a seguir.

Para visualizar conjuntamente a evolução de todos os gases na pirólise de uma membrana, o espectro da amostra $MC_{I-K90-13}$ se encontra na Figura 28.

Pode-se observar que o consumo de O_2 e de emissão dos gases H_2O , CO , CO_2 ocorrem na mesma faixa de temperatura, de 280 a 400 °C, na etapa inicial em atmosfera oxidante, o que mostra a oxidação da mesma. Em seguida, a partir de 430 °C, ocorre a liberação desses voláteis e da água em maior quantidade, indicando o início das reações de reticulação entre os grupos oxigenados, observado até 650 °C majoritariamente, havendo evolução de H_2O até o final do experimento. E por fim, a partir de 510 °C inicia-se uma alta emissão de H_2 , bem superior a dos demais gases, apontando um

grande número de reações de desidrogenação, que propicia o aumento do teor de carbono e formação da membrana de carbono e não decomposição da precursora.

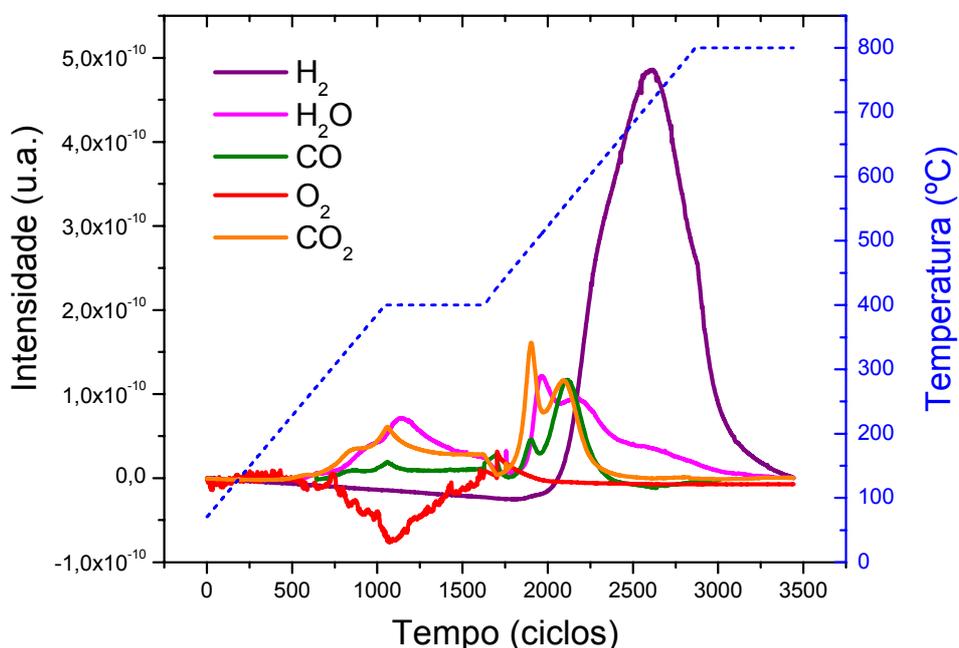


Figura 28. Espectro de massas, da evolução dos gases, ao longo de um experimento de pirólise da membrana MC_{1-K90-13}.

Os resultados confirmam, assim, a importância do efeito sinérgico entre os polímeros entrelaçados na cadeia polimérica da fase sólida da membrana, sendo o aditivo PVP-K90 o agente promotor das reações de formação de grupos oxigenados na cadeia polimérica. A PEI, por ser um polímero termoestável favorece as reações de pirólise em contra partida à degradação da membrana. Além disso, a etapa de estabilização se mostra fundamental na formação de uma membrana de carbono com estabilidade térmica e mecânica a partir de membranas poliméricas de PEI/PVP-K90.

Evolução das massas em função do teor de PVP

A Figura 29 apresenta o gráfico com a quantidade dos gases, em unidade de área, liberados nos experimentos de pirólise, e o consumo de oxigênio, em função do teor inicial de PVP-K90 na membrana polimérica precursora.

Nos experimentos de pirólise, pode-se observar que o consumo de O₂ – quantificado a partir da área da curva do fragmento m/e = 32 abaixo do “zero” – praticamente não varia com o teor inicial de PVP-K90, o que pode ser explicado pelo

fato de que somente o PVP-K90 presente na superfície da membrana estaria participando das reações que ocorrem na etapa de estabilização.

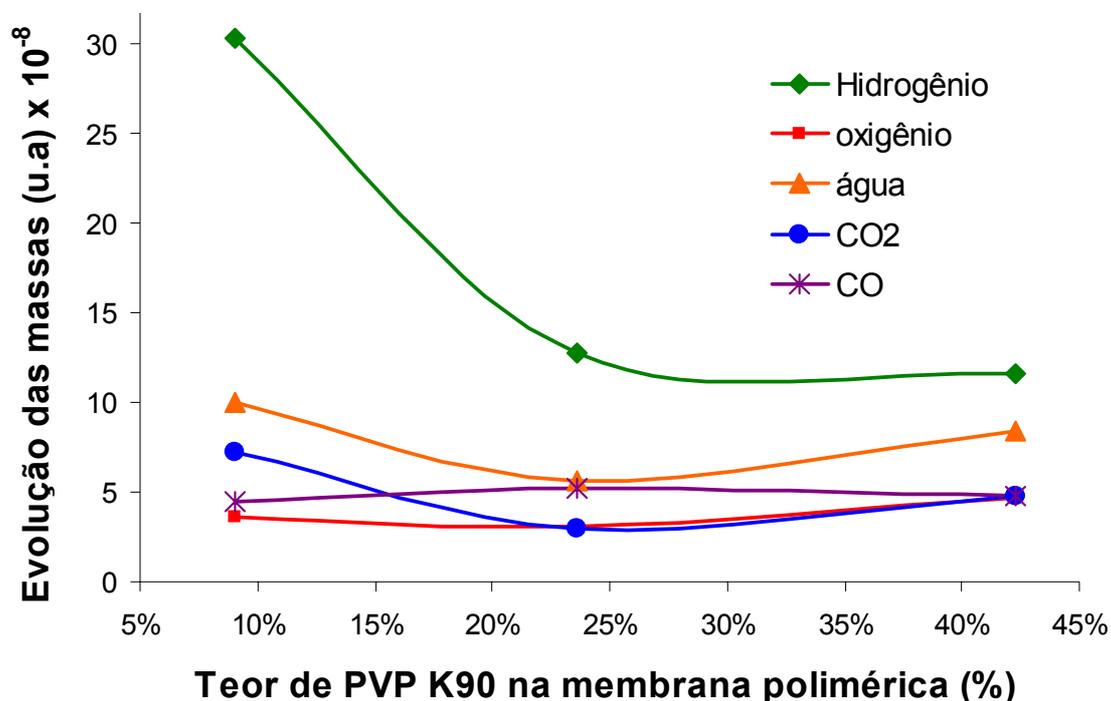


Figura 29. Quantidades dos gases (unidade de área) liberados e o consumo de O₂ em experimentos de pirólise em função do teor de PVP-K90 na membrana polimérica.

Para as membranas sintetizadas por imersão, é esperado que a concentração de PVP-K90 superficial seja maior do que a sua concentração no seio do filme polimérico, resultado que foi verificado por BORGES [45] em trabalho anterior, no qual mostrou que o PVP não está uniformemente distribuído em uma membrana polimérica de PEI/PVP, ocorrendo concentração do aditivo na superfície. Já para as membranas preparadas por evaporação, a princípio toda a concentração de aditivo permanece na fase sólida da membrana e acredita-se que a maioria esteja concentrada no seio do filme polimérico.

Dessa forma, supõe-se que as amostras submetidas à pirólise, teriam concentrações superficiais semelhantes de PVP-K90, e assim, conseqüentemente, o consumo de O₂ na pirólise de cada membrana seria também semelhante, como verificado.

Como discutido anteriormente, nas reações da pirólise, a liberação dos gases H₂O, CO e CO₂ são decorrência da oxidação e da reticulação da membrana pelos grupos oxigenados. Assim, a quantidade liberada destes gases está relacionada com o número

de grupos oxigenados inseridos na cadeia polimérica e, logo, com a quantidade de oxigênio consumido na primeira etapa. O que é verificado no gráfico da Figura 29, pois também não há uma variação relevante na quantidade liberada destes gases com a concentração inicial de PVP-K90 na membrana polimérica.

Por fim, observa-se que a quantidade de H_2 liberado nos experimentos de pirólise foi bastante superior para a membrana com menor concentração de PVP-K90. E como mostra a curva de H_2 do gráfico, a quantidade H_2 liberada diminui com o teor de PVP-K90, detendo-se a um patamar. Assim, pode-se dizer que as reações de desidrogenação ocorrem mais efetivamente na pirólise da membrana precursora com a menor concentração de PVP-K90, que foi preparada por imersão. Corroborando com a hipótese de que o PVP segregado na superfície promove as reações de pirólise e que o PVP que permanece no seio da fase sólida, não reagindo, irá provavelmente se decompor, o que pode influenciar na estabilidade da membrana de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KORESH, J.E., SOFFER, A., “Molecular sieve carbon permselective membrane. Part I. Presentation of a new device of gas mixture separation”, *Separation Science and Technology* v. 18, pp. 723-734, 1983.
- [2] KORESH, J.E., SOFFER A., “A molecular sieve carbon membrane for continuous process gas separation”, *Carbon* v. 22, pp. 225, 1984.
- [3] SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F., “Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review”, *Carbon* v. 42, pp. 241-259, 2004.
- [4] XIAO, Y., DAI, Y., CHUNG, T.-S., GUIVER, M. D., *et al.*, "Effects of brominating matrimid poliimida on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes", *Macromolecules* v. 38, pp. 10042-10049, 2005.
- [5] TIN, P. S., CHUNG, T.-S., LIU, Y., WANG, R., “Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular derived from P84 polyimide”, *Carbon* v. 42, pp. 3123-3131, 2004.
- [6] KATSAROS, F.K., STEROTIS, TH.A., ROMANOS, G.E., *et al.*, “Preparation and characterisation of gas selective microporous carbon membranes”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 99, pp. 181–189, 2007.
- [7] FUERTES, A. B., “Adsorption-selective carbon membrane for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 177, pp. 9–16, 2000.
- [8] FUERTES, A. B., “Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes”, *Carbon* v. 39, pp. 697–706, 2001.

- [9] CENTENO, T.A., FUERTES, A. B., “Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes”, *Separation and Purification Technology* v. 25, pp. 379–384, 2001.
- [10] FUERTES, A. B., MENENDEZ, I., “Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes”, *Separation and Purification Technology* v. 28, pp. 29–41, 2002.
- [11] ZHOU, W., YOSHINO, M., KITA, H., OKAMOTO, K., “Preparation and gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes based on sulfonated phenolic resin”, *Journal of Membrane Science* v. 217, pp. 55–67, 2003.
- [12] ZHOU, W., YOSHINO, M., KITA, H., OKAMOTO, K., “Carbon molecular sieve membranes derived from phenolic resin with a pendant sulfonic acid group”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 40, pp. 4801–7, 2001.
- [13] WEI, W., QIN, G., HU, H., *et al.*, “Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol–formaldehyde resin”, *Journal of Membrane Science* v. 303, pp. 80–85, 2007.
- [14] ZHANG, X., HU, H., ZHU, Y., ZHU, S., “Effect of carbon molecular sieve on phenol formaldehyde novolac resin based carbon membranes”, *Separation and Purification Technology* v. 52, pp. 261–265, 2006.
- [15] ZHANG, X., HU, H., ZHU, Y., ZHU, S., “Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol)”, *Journal of Membrane Science* v. 289, pp. 86–91, 2007.
- [16] LIE, J. A., HÄGG, M.-B., “Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose”, *Carbon* v. 43, pp. 2600–2607, 2005.

- [17] LIE, J. A., HÄGG, M.-B., “Carbon membranes from cellulose: Synthesis, performance and regeneration”, *Journal of Membrane Science* v. 284, pp. 79–86, 2006.
- [18] GRAINGER, D., HÄGG, M.-B., “Evaluation of cellulose-derived carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation from light hydrocarbons”, *Journal of Membrane Science* v. 306, pp. 307–317, 2007.
- [19] SEDIGH, M. G., ONSTOT, W. J., XU, L., “Experiments and a simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes”, *Journal of Physical Chemistry A* v. 102, pp. 8580-8589, 1998.
- [20] SONG, C., WANG, T., WANG, X., *et al.*, “Preparation and gas separation properties of poly(furfuryl alcohol)-based C/CMS composite membranes”, *Separation and Purification Technology* v. 58, pp. 412–418, 2008.
- [21] DONG, Y.-R., NISHIYAMA, N., EGASHIRA, Y., UEYAMA, K., “H₂-Selective carbon membranes prepared from furfuryl alcohol by vapor-phase synthesis”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 46, pp. 4040-4044, 2007.
- [22] YOSHIMUNE, M., FUJIWARA, I., SUDA, H., HARAYA, K., “Gas transport properties of carbon molecular sieve membranes derived from metal containing sulfonated poly(phenylene oxide)”, *Desalination* v. 193, pp. 66–72, 2006.
- [23] YOSHIMUNE, M., FUJIWARA, I., HARAYA, K., “Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation”, *Carbon* v. 45, pp. 553–560, 2007.
- [24] LEE, H.-J., YOSHIMUNE, M., SUDA, H., HARAYA, K., “Effects of oxidation curing on the permeation performances of polyphenylene oxide-derived carbon membranes”, *Desalination* v. 193, pp. 51–57, 2006.

- [25] LEE, H.-J., KIMB, D.-P., SUDA, H., HARAYA, K., “Gas permeation properties for the post-oxidized polyphenylene oxide (PPO) derived carbon membranes: Effect of the oxidation temperature”, *Journal of Membrane Science* v. 282, pp. 82–88, 2006.
- [26] LEE, H.-J., SUDA, H., HARAYA, K., MOON, S.-H., “Gas permeation properties of carbon molecular sieving membranes derived from the polymer blend of polyphenylene oxide (PPO)/polyvinylpyrrolidone (PVP)”, *Journal of Membrane Science* v. 296, pp. 139–146, 2007.
- [27] LEE, H.-J., SUDA, H., HARAYA, K., “Characterization of the post-oxidized carbon membranes derived from poly(2,4-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and their gas permeation properties”, *Separation and Purification Technology* v. 59, pp. 190–196, 2008.
- [28] SROOG, C. E. “Polyimides”, *Prog. Polymer Science* v. 16, pp. 561-694, 1991.
- [29] ISMAIL, A. F., DAVID, L. I. B., “A review on the latest developments of carbon membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 193, pp. 1-18, 2001.
- [30] SUDA, H., HARAYA, K., “Gas permeation through micropores of molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide”, *Journal of Physical Chemistry B* v. 101, pp. 3988-3994, 1997.
- [31] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., “Carbon molecular sieve membranes derived from metal-substituted sulfonated polyimide and their gas separation properties”, *Journal of Membrane Science* v. 226, pp. 145-158, 2003.
- [32] KIM, Y. K., LEE, J. M., PARK, H. B., LEE, Y. M., “The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups”, *Journal of Membrane Science* v. 235, pp. 139-146, 2004.

- [33] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., "Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA-ODA polyimide and their gas separation properties", *Journal of Membrane Science* v. 255, pp. 265-273, 2005.
- [34] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., "Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties", *Journal of Membrane Science* v. 243, pp. 9-17, 2004.
- [35] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., "Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone", *Journal of Membrane Science* v. 251, pp. 159-167, 2005.
- [36] XIAO, Y., CHUNG, T.-S., CHUNG, M. L., et al., "Structure and properties relationships for aromatic polyimides and their derived carbon membranes: experimental and simulation approaches", *Journal of Physical Chemistry B* v. 109, pp. 18741-18748, 2005.
- [37] XIAO, Y., CHUNG, T.-S., GUAN, H. M., GUIVER, M. D. "Synthesis, cross-linking and carbonization of co-polyimides containing internal acetylene units for gas separation" *Journal of Membrane Science* v.302, pp. 254-264, 2007.
- [38] YOSHINO, M., NAKAMURA, S., KITA, H., et al., "Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA-DBBT copolyimide", *Journal of Membrane Science* v.215, pp.169-183, 2003.
- [39] STEEL, K. M., KOROS, W. J., "An investigation of the effects of pyrolysis parameters gas separation properties of carbon materials", *Carbon* v. 43, pp. 1843-1856, 2005.

- [40] VU, D. Q., KOROS, W. J., MILLER, S. J., “High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 41, pp. 367-380, 2002.
- [41] RAO, P. S., WEY, M.-Y., TSENG, H.-H., *et al.* “A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application” *Microporous and Mesoporous Materials*, artigo em impressão, 2008.
- [42] SEDIGH, M. G., XU, L., TSOTSIS, T. T., SAHIMI, M., “Transport and morphological characteristics polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 38, pp. 3367-3380, 1999.
- [43] SEDIGH, M. G., JAHANGIRI, M., LIU, P. K. T., *et al.* “Structural characterization of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes” *AIChE Journal* v.46, pp. 2245-2255, 2000.
- [44] FUERTES, A. B., CENTENO, T. A., “Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 26, pp. 23-26, 1998.
- [45] BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas catalíticas para a geração de hidrogênio*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [46] BARBOSA-COUTINHO, E., SALIM, V. M. M., BORGES, C. P., “Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide”, *Carbon* v. 41, pp. 1707-1714, 2003
- [47] BARBOSA-COUTINHO, E., BORGES, C. P., SALIM, V. M. M., “Preparo de suporte para membrana catalítica a partir da pirólise de membranas anisotópicas”. In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, v. 1, pp. 74-79, Bento Gonçalves, Set. 2001.

- [48] BARSEMA, J. N., VAN DER VEGT, N. F. A., KOPPS, G. H., WESSLING M., "Carbon molecular sieve membranes prepared from porous fiber precursor", *Journal of Membrane Science* v. 205, pp. 239-246, 2002.
- [49] TIN, P. S., CHUNG, T.-S., KAWI, S., GUIVER, M. D., "Novel approaches to fabricate carbon molecular sieve membranes based on chemical modified and solvent treated poliimidas", *Microporous and Mesoporous Materials* v. 73, pp. 151-160, 2004.
- [50] TIN, P. S., CHUNG, T.-S., KAWI, S., HILL, A. J., "Advanced fabrication of carbon by nonsolvent pretreatment of precursor polymers", *Industry Engineering Chemical Research* v. 43, pp. 6476-6483, 2004.
- [51] LIU, S., WANG, T., LIU, Q., *et al.* "Gas "Permeation properties of carbon molecular sieve membranes derived from novel poly(phthalazinone ether sulfone ketone)" *Industry Engineering Chemical Research* v. 47, pp. 876-880, 2008.
- [52] KUSUKI, Y., SHIMAZAKI. H., TANIHARA, N., *et al.*, "Gas permeation properties and characterization of asymmetric carbon membranes prepared by pyrolyzing asymmetric polyimide hollow fiber", *Journal of Membrane Science* v. 134, pp. 245-253, 1997.
- [53] CARROCCIO, S., PUGLISI, C., MONTAUDO, G., "Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry", *Macromolecules Chemical Physical*, v. 200, pp. 2345-2355, 1999.
- [54] BORGES, C.P., 1993, *Fibras ocas compostas para a remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

- [55] SANDERSON, R. D., SADIKU, E. R., “Synthesis and morphology of platinum-coated hollow-fiber carbon membranes”, *Journal of Applied. Polymer Science* v. 87, pp. 1051-1058, 2003.
- [56] SUN, J., WU, G., WANG, Q., “The effects of carbonization time on the properties and structure of PAN-based activated carbon hollow fiber” *Journal of Materials Science* v. 40, pp. 663-668, 2005.
- [57] DAVID, L. I. B., ISMAIL, A. F., “Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation” *Journal of Membrane Science* v. 213, pp. 285-291, 2003.
- [58] JONES, C. W., KOROS, W. J., “Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 158-163, 1995.
- [59] JONES, C. W., KOROS, W. J., “Carbon composite membranes: a solution to adverse humidity effects”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 164-167, 1995.
- [60] GEISZLER, V. C., KOROS, W. J., “Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 164-167, 1995.
- [61] OKAMOTO, K., KAWAMURA, S., YOSHINO, M., KITA, H. “Olefin/araffin separation through carbonized membranes derived from an asymmetric polyimide hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 38, pp. 4424-4432, 1996.
- [62] TANIHARA, N., SHIMAZAKI, H., HIRAYAMA, Y., et al., “Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes from asymmetric polyimide hollow fiber”, *Journal of Membrane Science* v. 160, pp. 179-186, 1999.

- [63] SUDA, H., YODAB, S., HASEGAWAC, A., *et al.*, “Gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes dispersed with palladium nano particles via supercritical CO₂ impregnation” *Desalination* v. 193, pp. 211-214, 2006.
- [64] FUERTES, A. B., CENTENO, T. A., “Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes” *Journal of Membrane Science* v.144, pp. 105-111, 1998.
- [65] OGAWA, M., NAKANO, Y. “Gas permeation through carbonized hollow fiber membranes prepared by gel modification of polyamic acid”, *Journal of Membrane Science* v. 162, pp. 189-198, 1999.
- [66] BARSEMA, J. N., BALSTER, J., JORDAN, V., *et al.*, “Functionalized carbon molecular sieve membranes containing Ag-nanoclusters”, *Journal of Membrane Science* v. 219, pp. 47-57, 2003.
- [67] PETERSEN, J., MATSUDA, M., HARAYA, K., “Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 131, pp. 85-94, 1997.
- [68] WANG, K., LOO, L. S., HARAYA, K., “CO₂ permeation in carbon membranes with different degrees of carbonization” *Industry Engineering Chemical Research* v.46, pp. 1402-1407, 2007.
- [69] SU, J., LUA, A. C., “Influence of carbonisation parameters on the transport properties of carbon membranes by statistical analysis” *Journal of Membrane Science* v. 278, pp. 335-343, 2006.
- [70] SU, J., LUA, A. C., “Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton polyimide” *Journal of Membrane Science* v.305. pp. 263-270, 2007.

- [71] LUA, A. C., SU, J., “Effects of carbonisation on pore evolution and gas permeation properties of carbon membranes from Kapton polyimide” *Carbon* v. 44, pp. 2964-2972, 2006.
- [72] FUERTES, A.B., NEVSKAIA, D.M., CENTENO, T.A., “Carbon composite membranes from Matrimid and Kapton polyimides for gas separation” *Microporous and Mesoporous Materials* v.33, pp. 115-125, 1999.
- [73] JIANG, L. Y., CHUNG, T.-S., RAJAGOPALAN, R. “Dual-layer hollow carbon fiber membranes for gas separation consisting of carbon and mixed matrix layers” *Carbon* v.45, pp. 166-172, 2007.
- [74] FAVVAS, E.P., KAPANTAIDAKIS, G.C., NOLAN, J.W., *et al.*, “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, 2007.
- [75] ZHANG, B., WANG, T., ZHANG, S., *et al.*, “Preparation and characterization of carbon membranes made from poly(phthalazinone ether sulfone ketone)” *Carbon* v.44, pp. 2764-2769, 2006.

CAPÍTULO 3

Fibras ocas de carbono a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP K90

Na fabricação da membrana de carbono, uma das etapas primordiais é a síntese da membrana polimérica precursora, que, quando obtida pela técnica de inversão de fase, pode gerar membranas em uma gama diversa de configurações e morfologias, que irão influenciar diretamente as propriedades de transporte da membrana de carbono final. Este capítulo apresenta os resultados obtidos no preparo de fibras ocas poliméricas e a sua correlação com as propriedades das fibras carbono oriundas destas. Para estabelecer as melhores condições de síntese da membrana precursora, algumas condições de preparo na fiação foram estudadas, como o teor de PVP-K90 na solução polimérica e a distância entre a extrusora e o banho.

INTRODUÇÃO

Materiais carbonáceos, em geral, são altamente porosos, com alta superfície específica e possuem uma distribuição de tamanhos de poro formada essencialmente por microporos, com dimensões da mesma ordem de magnitude que as moléculas de gases, na faixa de 2-10 Å. Como consequência da natureza porosa do material, membranas de carbono (MCs) são capazes de atingir altas seletividades a gases, já que a morfologia atua como uma peneira molecular, permitindo uma discriminação precisa das moléculas penetrantes. Diversos autores [1-3] afirmam que as MCs podem apresentar uma combinação superior de permeabilidade-seletividade frente às membranas poliméricas.

A transferência de massa de um gás por uma camada porosa pode envolver vários mecanismos, dependendo da natureza do material e dimensão do poro. De acordo com KOROS e FLEMING [4] há quatro mecanismos diferentes para a separação de uma mistura de gás por uma membrana porosa: a difusão de Knudsen, a condensação parcial capilar, adsorção seletiva ou difusão superficial, e a separação em escala

molecular ou peneiramento molecular. O mecanismo de transporte predominante na grande maioria das membranas de carbono é a separação em escala molecular, ilustrado na Figura 30 [5]. As MCs contêm constrições na matriz carbonácea que se aproximam das dimensões das espécies moleculares, tornando-as capazes de separar as moléculas de gás de tamanhos semelhantes de forma eficiente, como revisado por ISMAIL e DAVID [6].

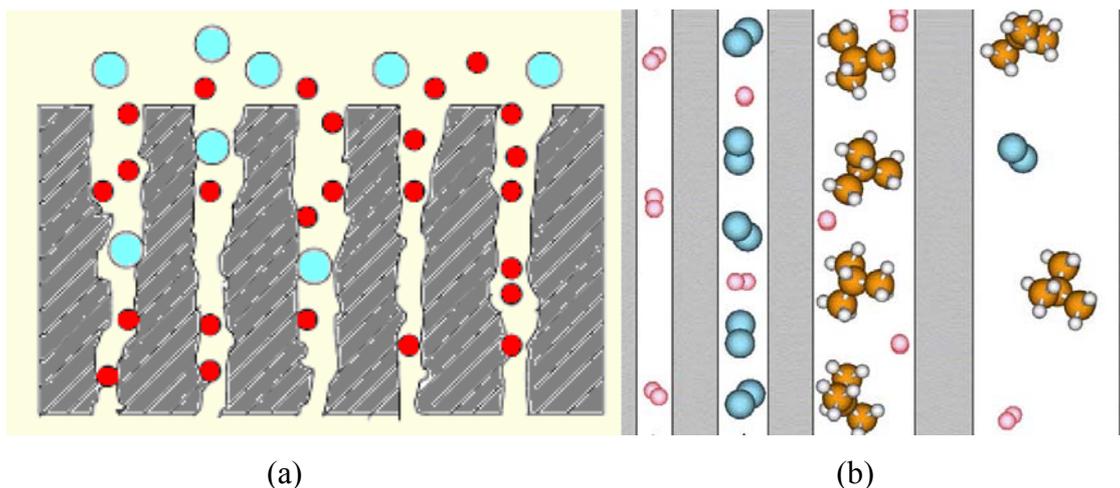


Figura 30. Desenhos esquemáticos que ilustram mecanismos de transporte na permeação de moléculas de gás por materiais porosos [5-6]. (a) Separação entre moléculas de tamanhos diferente por exclusão volumétrica; (b) variação do tipo de escoamento em função do tamanho de poros, da esquerda para a direita, ilustra-se a exclusão por tamanho, condensação capilar, difusão de Knudsen e escoamento viscoso.

No mecanismo de transporte esperado para as MCs, a separação é decorrente da passagem pelos poros das moléculas menores, e de formatos diferentes, presentes em uma mistura de gases, enquanto as moléculas maiores são retidas. Desta forma, as MCs podem exibir altas seletividade e permeabilidade para o menor componente de uma mistura gasosa. A matriz de carbono é supostamente impenetrável e a permeação pelas membranas de carbono é atribuída inteiramente à sua estrutura porosa. Conforme proposto por LAGORSSE *et al.* [7], uma estrutura porosa carbonácea consiste em aberturas relativamente largas interligadas por constrições estreitas, como ilustrado na Figura 31.



Figura 31. Desenho esquemático da estrutura porosa de uma membrana de carbono. A região cinza representa a matriz de carbono e a região clara os poros [7].

Outro mecanismo de transporte presente em membranas de carbono é a adsorção seletiva ou a difusão superficial, em que há a passagem preferencial dos gases que adsorvem mais fortemente na superfície dos poros da membrana, como apresentado por RAO e SIRCAR [8] e nos trabalhos de FUERTES [9-12].

Há poucos estudos relacionados aos mecanismos de transporte em uma membrana de carbono porosa.

Os trabalhos normalmente envolvem o transporte de gases puros ou misturas binárias, necessitando, ainda, de um melhor entendimento sobre os mecanismos envolvidos no transporte.

Nos trabalhos de SEDIGH *et al.* [13, 14], os autores procuraram ampliar a compreensão sobre os mecanismos de transporte utilizando simulação molecular. Estudos semelhantes foram efetuados por LAGORSSE *et al.* [7] e SHEINTUCH e EFREMENKO [5].

Como mencionado no Capítulo 2, no preparo de membranas de carbono, para se obter bons fluxos e eficiência de separação, é necessário o controle das dimensões e distribuição do tamanho dos poros. O processo de pirólise é reconhecido como a etapa mais importante na formação da estrutura porosa. Entretanto, a morfologia do precursor também influencia na distribuição final de tamanho de poros das MCs e é objeto de estudo desta tese.

Este capítulo, portanto, aborda tanto o controle a morfologia das membranas poliméricas precursoras através do estudo de sua síntese, como o efeito dos fatores do processo de pirólise que influenciam nas propriedades de separação da membrana de carbono final.

Síntese da membrana polimérica

A membrana polimérica pode ser sintetizada em duas configurações principais: membranas não suportadas e membranas suportadas. Membranas precursoras com ou sem suporte são encontradas em duas geometrias diferentes: plana e cilíndrica. Entretanto, na geometria cilíndrica as membranas sem suporte podem ser obtidas na forma de fibras ocas e capilares, enquanto as suportadas somente podem ser obtidas na forma tubular.

Existem diversas técnicas de preparo de membranas poliméricas e a utilização de uma ou outra dependerá da aplicação final e morfologia desejada. Entre as principais estão: a sinterização a partir da fusão parcial de polímero em pó; estiramento de filmes homogêneos de polímeros semicristalinos; extrusão de polímero fundido; cobrimento de um suporte poroso; e a inversão de fase a partir de soluções poliméricas. Estas técnicas estão descritas por VAN'T HOF [15] em seu trabalho de tese.

Como pode ser observado na Tabela 1 (Capítulo 2) a técnica mais amplamente utilizada para o preparo de membranas precursoras é o cobrimento de um suporte inorgânico. Isto é devido às propriedades mecânicas baixas que a maioria dos polímeros precursores apresenta. Os suportes incluem diferentes materiais como carbono, óxidos, alumina, vidro e aço inoxidável, e são encontrados tanto na geometria plana como na tubular [3].

A síntese de fibras ocas por inversão de fase, cujos precursores poliméricos devem apresentar propriedades térmicas e mecânicas superiores, vem ganhando destaque devido a vantagens como: são autosuportadas, apresentam alta densidade de empacotamento e maior área específica.

Além disso, o preparo de membranas de carbono suportadas sem defeitos envolve muitas etapas de cobrimento e carbonização, o que acaba por tornar o processo complexo, com inúmeras etapas, e com um alto custo final. Já a síntese de fibras ocas de carbono envolve uma única etapa de extrusão e um ciclo de carbonização, sendo assim um processamento simples e de menor custo.

A síntese de fibras ocas precursoras por inversão de fase envolve muitos parâmetros, que devem ser otimizados para o desenvolvimento do precursor mais adequado, que vai depender da aplicação e distribuição de poros desejada [3]. Podemos citar a quantidade e os tipos de polímeros, solventes, aditivos misturados na solução, vazão de extrusão da solução e do líquido interno, a velocidade de fiação, a distância

entre a extrusora e o banho, a temperatura do banho de não solvente, assim como os solventes e não solventes adotados, tanto no banho como no líquido interno [3].

Aspectos teóricos da síntese de membranas poliméricas

A eficiência dos processos de separação por membranas, revisado no trabalho de DI LUCCIO *et al.* [16], está relacionada com baixa resistência ao transporte e alta seletividade. Neste sentido, torna-se fundamental o desenvolvimento de membranas com morfologias adequadas ao tipo de separação desejada.

A síntese de membranas pode resultar em diferentes morfologias, como ilustrado na Figura 32 [17]. Em geral, são classificadas em isotrópicas, quando suas propriedades são constantes ao longo de sua seção transversal; ou anisotrópicas, quando suas propriedades variam ao longo da seção transversal, podendo ser porosas ou densas [16].

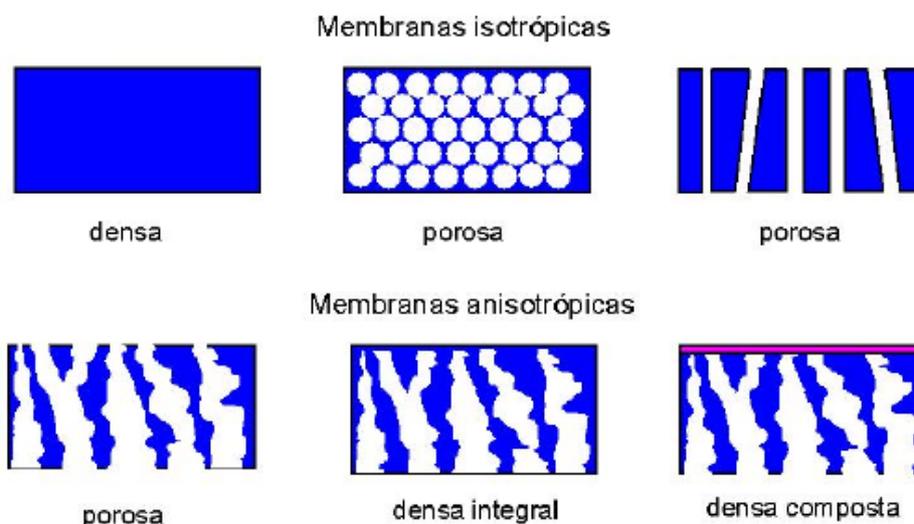


Figura 32. Representação esquemática das seções transversais de membranas com diferentes morfologias [17].

As membranas isotrópicas podem ser densas, quando o transporte se dá pelo mecanismo de sorção e difusão, ou microporosas, com poros de tamanho uniforme em toda sua extensão. As membranas anisotrópicas são classificadas como porosas ou densas. As membranas anisotrópicas densas são compostas por uma fina camada densificada em sua superfície – conhecida com pele, que é responsável pela seletividade, e por um suporte poroso que fornece resistência mecânica à camada

seletiva. Nas membranas integrais, a pele e substrato poroso constituem-se do mesmo material, enquanto nas membranas anisotrópicas compostas a pele densa é formada de um material diferente do suporte [16].

Inversão de fase

A síntese de membranas poliméricas por inversão de fase é baseada na desestabilização de uma solução polimérica, que normalmente ocorre devido a uma mudança de temperatura da solução ou devido à introdução de um outro componente na solução, geralmente um não solvente do polímero base. Para minimizar a energia livre do sistema acontece uma separação de fase. Como mencionado por REUVERS [18], diferentes técnicas podem ser utilizadas para a indução da instabilidade, como [15]:

- * exposição da solução polimérica a um não solvente na fase vapor. O fluxo de não solvente na direção da solução a torna instável;
- * evaporação controlada do solvente;
- * resfriamento da solução polimérica;
- * precipitação por imersão – a solução polimérica é imersa em um banho de não solvente, ocorrendo troca de solvente e não solvente entre a solução e o banho, o que causa a instabilidade do sistema.

O processo de precipitação por imersão é o método mais comumente aplicado e estudado, pois, dependendo das condições de preparo e polímero que são escolhidas, permite a obtenção de uma grande diversidade de membranas, com diferentes morfologias e para diferentes aplicações [16-17].

A formação de membranas por imersão e precipitação é, normalmente, descrita considerando sistemas ternários, ou seja, não solvente (1), solvente (2) e polímero (3). Após a imersão da solução polimérica em um banho de não solvente, devido à difusão do solvente do filme polimérico para o banho de precipitação e a difusão do não solvente do banho para o filme, há indução de estados instáveis ou meta-instáveis na solução polimérica, que tende a separar-se em duas fases líquidas com alta e baixa concentração em polímero. A fixação da fase rica em polímero leva à formação da estrutura sólida da membrana e a fase pobre em polímero gera os poros; a morfologia resultante irá depender do tipo do polímero, solvente, não solvente, aditivos e da composição da solução polimérica e do banho de não solvente. Dessa forma, a formação

de membranas envolve três etapas: transferência de massa, separação líquido-líquido e solidificação da fase rica em polímero [16, 18].

Separação líquido-líquido

Quando a solução polimérica encontra-se em uma condição metaestável ou instável termodinamicamente, ela tende a reduzir a sua energia separando-se em duas fases, ou mais, com diferentes composições. Se as fases forem líquidas o processo é denominado como separação líquido-líquido, caso uma das fases seja sólida ou cristalina o processo é de precipitação ou cristalização.

O mecanismo para a separação líquido-líquido irá depender da estabilidade da solução polimérica no momento da formação da fase incipiente. Quando a solução se encontra com uma composição metaestável, admite-se ser mais provável a separação de fase por nucleação e crescimento, dando origem à formação de poros tipo células fechadas. Na situação em que a composição da solução está na região instável, as flutuações de concentração se amplificam, possibilitando a segregação da solução em duas fases co-contínuas em um processo denominado de separação espinodal. Nesse último tipo de separação, como não há a formação de núcleos, a membrana apresenta poros interconectados sem forma definida [18].

O sistema ternário pode ser representado por um diagrama de fases isotérmico, que delimita as regiões de separação, como ilustrado na Figura 33 [17]. Os vértices do triângulo representam os componentes puros e os pontos localizados sobre cada um dos lados, soluções binárias formadas pelos dois componentes dos vértices. Qualquer ponto no interior do triângulo representa uma mistura dos três componentes. A fronteira que separa a região de composições miscíveis da região onde ocorre separação líquido-líquido é delimitada pela curva binodal. A curva espinodal, situada no interior da região de duas fases, delimita a região com composições instáveis. A região de composições metaestáveis está entre as curvas binodal e espinodal.

A formação da fase pobre em polímero se dá quando o sistema ternário atinge um ponto acima do ponto crítico – ponto de encontro entre as curvas binodal e espinodal. As regiões da fase pobre em polímero são circundadas pela região rica em polímero, que solidifica quando a sua concentração aumenta. Durante o crescimento da fase pobre em polímero pode ocorrer coalescência entre domínios, ocasionando a formação de poros interconectados [19-20]. O processo de solidificação ocorre quando a composição da fase rica atinge a região de efeitos viscosos, representada na parte

superior do diagrama de fases da Figura 33. A alta concentração de polímero leva à imobilização devido a fenômenos de gelificação, vitrificação ou cristalização, os denominados efeitos viscosos [16].



Figura 33. Ilustração do diagrama de fases do sistema ternário: polímero, solvente e não solvente e indicação dos mecanismos de separação de fases líquido-líquido [17].

As investigações efetuadas a respeito da localização exata das regiões, no diagrama ternário, em que tais fenômenos acontecem, assim como da distinção entre a ocorrência de um outro mecanismo, ainda não são satisfatórias. Dessa forma, convencionou-se representar no diagrama uma região onde os efeitos viscosos são predominantes.

No preparo de membranas, pode-se também adicionar outros componentes – aditivos – à solução polimérica, como outros polímeros, um não solvente, sais, cargas inorgânicas, entre outros, com o objetivo de alterar a morfologia da membrana, ou melhorar as condições de preparo da membrana, como, por exemplo, aumentar a viscosidade da solução, sem que haja o aumento da concentração de polímero base. Esta condição é importante na produção de fibras ocas pela técnica de extrusão [21-22] ou, no caso de aditivos inorgânicos, para a melhoria estabilidade mecânica da membrana polimérica final.

A presença de um quarto componente na solução polimérica, ou aditivo, promove uma alteração das interações entre os componentes da solução, deslocando a posição da curva binodal e, em consequência, modificando as características de separação de fases do sistema, sendo assim, a morfologia da membrana também será alterada. Nesse caso, o diagrama de fases pode ser representado por um tetraedro no qual cada face é equivalente a um diagrama de fases do sistema ternário, como

representado na Figura 34. A binodal e a espinodal são superfícies que se interceptam na linha crítica. Em função da complexidade inerente a esse tipo de diagrama, é mais comum representar sistemas quaternários em diagramas pseudo-ternários, onde dois dos componentes, em geral, polímero e aditivo, são considerados como se fossem um só [17, 19].

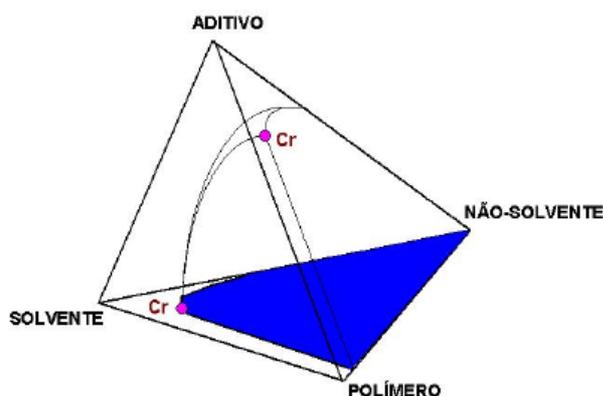


Figura 34. Esquema do diagrama de fases do sistema quaternário: polímero, aditivo, solvente e não solvente [17].

Dentre os aditivos, a poli(vinil pirrolidona) – PVP, um polímero hidrossolúvel, altamente higroscópico e miscível com vários polímeros e solventes orgânicos, tem sido muito empregada. A maior parte deste aditivo é removida no preparo da membrana, porém a quantidade retida na matriz polimérica acaba por modificar as propriedades da membrana. De acordo com BORGES [23] a presença de PVP na solução, normalmente, reduz a região de miscibilidade desta com o não solvente, favorecendo a separação de fases e acelerando o processo de precipitação. Com a utilização deste aditivo, há um aumento da interconectividade dos poros das membranas [16, 19, 21].

Mecanismos de precipitação

No processo de precipitação por imersão em um banho de não-solvente, a concentração se modifica com o tempo, possibilitando a composição da solução entrar na região de duas fases. REUVERS [18] identificou dois mecanismos diferentes de separação de fase, ilustrados na Figura 35 [24], que originam morfologias distintas.

A precipitação instantânea ocorre quando a separação de fase acontece imediatamente após a imersão e, para que esse tipo de precipitação se produza, o solvente da solução polimérica deve apresentar uma alta interação com o não-solvente.

Nesse caso, forma-se uma membrana com uma pele fina, com pequenos poros, e um suporte altamente poroso. São membranas geralmente utilizadas em processos de microfiltração, ultrafiltração e diálise [18, 24].

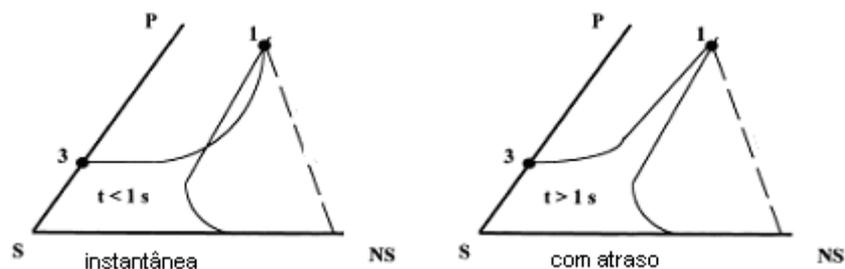


Figura 35 .Representação esquemática dos caminhos de composição segundo o modelo proposto por REUVERS [24].

Dependendo das condições de preparo esse mecanismo pode permitir a formação de grandes vazios – macrovazios ou macroporos. Isso se dá enquanto a camada imediatamente inferior à camada precipitada permanece estável, permitindo o crescimento dos núcleos da fase pobre em polímero, como ilustrado na Figura 36 [16-17].

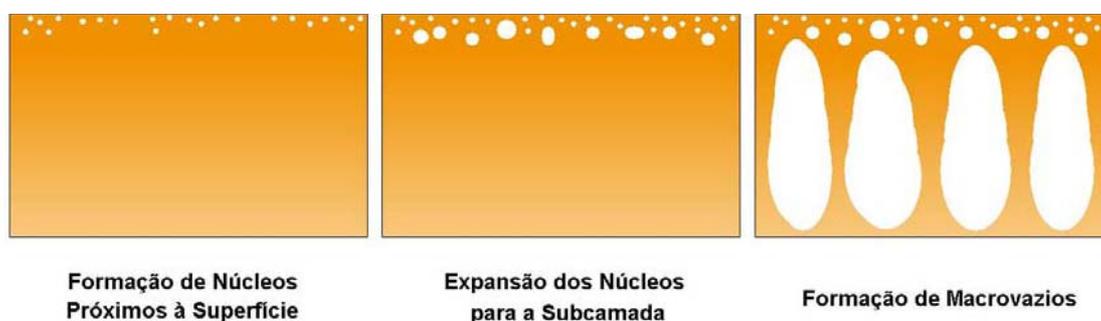


Figura 36. Ilustração da estrutura de uma membrana com a formação de macrovazios [16-17].

A precipitação com atraso ocorre quando o “caminho de precipitação” não atravessa a binodal por um período mensurável de tempo, após o contato com o banho de não solvente. As membranas formadas possuem uma camada densa na superfície, apropriadas para processos de separação de gases, pervaporação e osmose inversa, como descrito por LI [25].

A precipitação por atraso pode ocorrer em duas diferentes condições, uma delas seria a imersão da solução polimérica em um banho de não solvente que apresenta uma baixa afinidade com o solvente. Neste caso, a difusão do solvente na direção do banho é maior que a difusão do não solvente para a solução, tendo como resultado o aumento da concentração de polímero na região superficial. Assim, a concentração de polímero na camada superficial aumenta com o tempo. Dessa forma, antes que a precipitação aconteça, a concentração de polímero próximo à superfície se torna alta e propícia à solidificação. Em geral, as membranas formadas com um banho de não solvente com baixa afinidade exibem uma pele seletiva capaz de discriminar moléculas e propícia a separação de misturas gasosas [25].

A precipitação por atraso também pode ser observada na imersão da solução polimérica em um banho de precipitação com altas concentrações de solvente. Nesse caso, uma pele e um suporte com células fechadas podem ser formados [25].

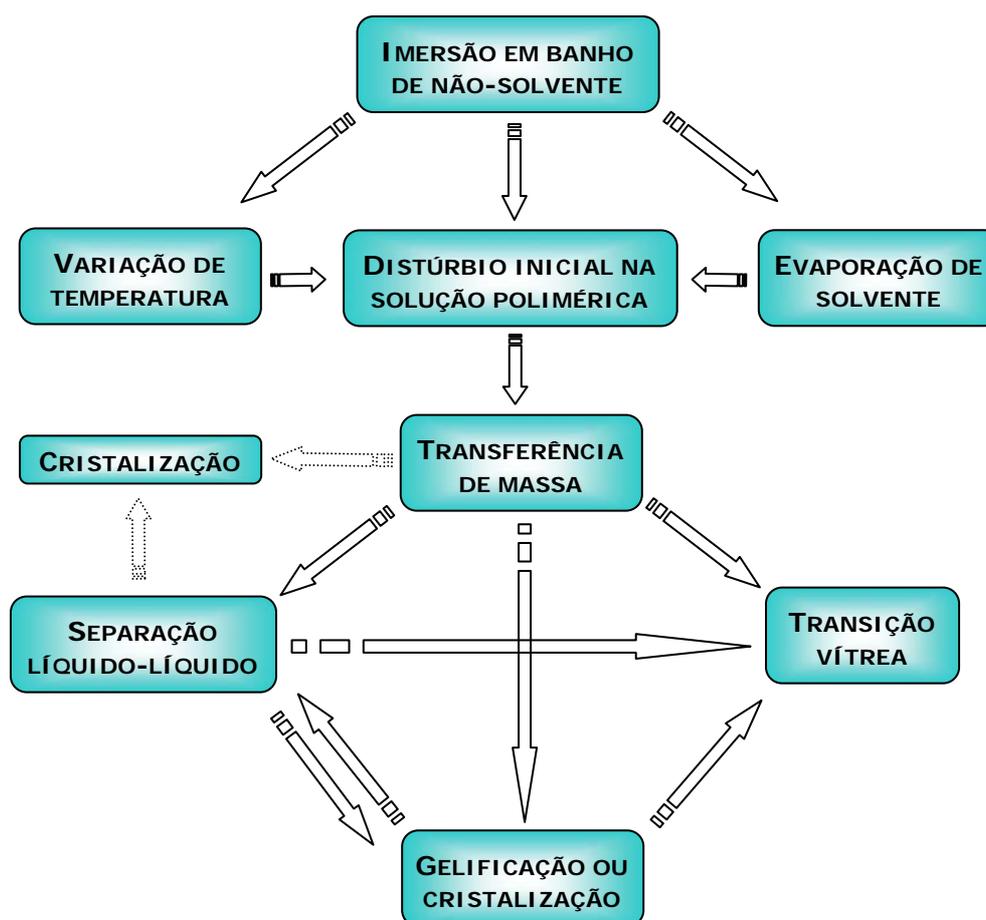


Figura 37. Processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fases [16].

A Figura 37 sintetiza os processos envolvidos na formação de membranas. A competição desses fenômenos durante a separação líquido-líquido é que determina a formação de membranas com diferentes morfologias [16].

Preparo de fibras ocas

No preparo de membranas planas há apenas uma frente de precipitação, devido ao espalhamento da solução sobre uma superfície impermeável, normalmente uma placa de vidro. No preparo de membranas do tipo fibra oca, há um aumento da complexidade do sistema devido à presença de duas frentes de precipitação: a do banho de precipitação e a do líquido interno [16-17, 23].

A extrusora consiste de dois orifícios concêntricos, no orifício central flui o líquido interno, que pode ser composto pelo não solvente do banho ou por uma mistura de solvente e não solvente; através do orifício externo a solução polimérica é pressurizada (N_2). Após a saída da extrusora, a solução polimérica é submersa no banho de precipitação, Figura 38, seguida de etapas de lavagem e secagem, descritas na metodologia experimental [16-17, 23].

Outras variáveis envolvidas na técnica de extrusão também influenciam as propriedades finais das fibras ocas: umas delas é a tensão cisalhante que a solução polimérica é submetida na saída da extrusora, que pode deformar a seção transversal da fibra final; outra variável é a distância entre a extrusora e o banho de precipitação, pois a umidade relativa do ambiente altera a concentração de água – não solvente mais comumente utilizado – na solução polimérica [16-17, 23].

O processo de pirólise

Grande número de variáveis envolvem o processo de pirólise, e mudanças pequenas nos parâmetros apresentam um impacto significativo nas propriedades estruturais, desempenho de separação e mecanismo de transporte da membrana de carbono. Entre os principais fatores que influenciam o processo está: a temperatura final de pirólise (T_f), as taxas de aquecimento, o tempo no patamar isotérmico, a atmosfera e o fluxo de gás. A Tabela 15 relaciona alguns trabalhos, encontrados na literatura, que estudaram os efeitos dos parâmetros de pirólise na estrutura de membranas de fibras ocas de carbono e suas propriedades de transporte [3].

Tabela 15. Parâmetros de pirólise e os seus efeitos nas propriedades de membranas de fibra oca de carbono, assim como as seletividades obtidas.

Autor	Parâmetros de pirólise	Resultados	Seletividade
GEISZLER e KOROS [26].	vácuo, He, Ar ou CO ₂ : 250°C – 13,3 °C/min 535 °C – 3,85 °C/min	vácuo – maior α e menor P/I	H ₂ /N ₂ = 65-100
	Tf(550 °C) – 0,25 °C/min	maior fluxo de gás – aumento P/I com perda α	
	250°C – 13,3 °C/min 785 °C – 3,57 °C/min	Tf(800°C) – aumento α com perda P/I	
	Tf(800 °C) – 0,25 °C/min		
VU <i>et al.</i> [27].	vácuo, He: 250°C – 13,3 °C/min 535 °C – 3,85 °C/min	Tf(800°C) – aumento α com perda P/I	CO ₂ /CH ₄ = 70-85
	Tf(550 °C) – 0,25 °C/min – 2 h/8 h	He – aumento P/I com perda α	
	250°C – 13,3 °C/min 785 °C – 3,57 °C/min	patamar de 2 h – aumento P/I sem perda α	
	Tf(800 °C) – 0,25 °C/min – 2 h/8 h		
OKAMOTO <i>et al.</i> [28]	pré tratamento: ar 400 °C – 0,5 h	Tf(600°C) – maior P/I com baixa α	He/N ₂ = 280
	N ₂ : Tf(500-700°C) – 5 °C/min	Tf(700°C) – aumento α com perda P/I	
TANIHARA <i>et al.</i> [29]	pré tratamento: ar 400 °C – 0,5 h N ₂ : Tf(600-1000°C) – 3,6 °C/min	Tf(850°C) – aumento α com perda P/I	H ₂ /CH ₄ = 300

Autor	Parâmetros de pirólise	Resultados	seletividade
YOSHINO <i>et al.</i> [30]	vácuo, N ₂ , Ar ou CO ₂ : Tf(500-700°C) – 5 °C/min 0,25-1 h	vácuo – maior α e menor <i>P/I</i> Tf(700°C) – aumento α com perda <i>P/I</i> patamar de 1 h – aumento <i>P/I</i> sem perda α	Vácuo: He/CO ₂ = 7 H ₂ /CH ₄ = 290 N ₂ : He/CO ₂ = 7 H ₂ /CH ₄ = 100
KUSUKI <i>et al.</i> [38]	pré tratamento: ar 400 °C – 0,5 h N ₂ : Tf(600-1000°C) – 3,6 °C/min	Tf(700°C) – aumento α com perda <i>P/I</i> Tf(800-1000°C) – perda α com perda <i>P/I</i>	H ₂ /CH ₄ = 200
BARSEMA <i>et al.</i> [34].	pré tratamento: ar 300 °C – 1 h N ₂ : 150°C/min – 15 min 350 °C - 5°C/min Tf(600-900°C) – 1 °C/min	Tf(800°C) – aumento <i>P/I</i> Tf(900 °C) – perda de <i>P/I</i>	H ₂ /CH ₄ = 18 He/N ₂ = 4 He/CO ₂ = 5
FAVVAS <i>et al.</i> [35]	pré tratamento: ar 400 °C – 0,5 h N ₂ , H ₂ O, CO ₂ : 900 °C – 5 °C/min	N ₂ : maior α e menor <i>P/I</i> H ₂ O, CO ₂ : aumento do tamanho de poro	N ₂ : H ₂ /CO ₂ = 37

O tratamento térmico pode ser conduzido dentro de uma ampla faixa de temperatura – normalmente entre a temperatura de decomposição do precursor e a temperatura de grafitação, na ordem de 3.000 °C. A melhor temperatura irá depender do tipo do precursor adotado, e geralmente um aumento na temperatura de pirólise resultará em uma diminuição na permeabilidade e em um aumento na seletividade. O aumento na temperatura de pirólise conduzirá também a uma membrana de carbono mais compacta, com uma cristalinidade e densidade de empacotamento mais elevada, como observado nos trabalhos de GEISZLER e KOROS [26], VU *et al.* [27], OKAMOTO *et al.* [28] e TANIHARA *et al.* [29].

O tempo no patamar normalmente é dependente das diferentes temperaturas da pirólise. Este parâmetro pode ajustar as propriedades de transporte de uma membrana de carbono. Os estudos mostram que os incrementos no tempo aumentariam a seletividade das MCs. Acredita-se que um rearranjo micro estrutural ocorre durante este tempo, afetando a distribuição de tamanho do poro e a porosidade média das MCs, o que foi verificado por YOSHINO *et al.* [30] e VU [27].

As taxas de aquecimento determinarão a taxa da evolução do componente volátil da membrana polimérica durante a pirólise, e conseqüentemente afetam a formação dos poros nas membranas de um carbono, podendo variar de 1 a 10 °C/min. Taxas de aquecimento menores são preferíveis para produzir poros pequenos e, conseqüentemente, produzir membranas com uma seletividade mais elevada. Altas taxas de aquecimento podem conduzir à formação de pequenos furos, rachaduras microscópicas, bolhas e distorções [31].

A atmosfera deve ser controlada no sentido de impedir danos químicos na membrana precursora durante a pirólise e, normalmente, ocorre sob vácuo ou atmosfera inerte. Em experimentos de pirólise sob vácuo, são relatadas membranas mais seletivas [26-27, 30], pois a presença de gás inerte aceleraria as reações de carbonização ao aumentar as taxas de transferências de calor e massa. Entretanto, a reprodutibilidade e o controle das condições do tratamento térmico e propriedades finais das membranas podem ser influenciados pela entrada de traços de oxigênio atmosférico no sistema através de vazamentos nas conexões e vedações. Portanto, considera-se mais apropriado que a pirólise seja efetuada em sistema que mantenha fluxo de gás [17].

Assim, na pirólise em atmosfera inerte, deve-se considerar a influência do fluxo do gás. Geralmente, um aumento no fluxo melhora a permeabilidade das membranas de carbono sem interferir muito em sua seletividade [26, 31].

Alguns autores adotam procedimentos de pirólise que utilizam pequenas rampas de aquecimento e patamares até a temperatura final, acreditando que desse modo é possível controlar melhor as propriedades da membrana de carbono final [26-27], observado nos trabalhos de STEEL e KOROS [32], e KIM *et al.* [33].

BARBOSA-COUTINHO *et al.* [17] realizaram um estudo da influência das variáveis de pirólise na estabilidade mecânica e na morfologia da membrana de carbono através de um planejamento estatístico de experimentos, utilizando duas atmosferas – oxidante e inerte – e variando as taxas de aquecimento e a temperatura no patamar isotérmico durante a exposição à atmosfera oxidante. Os autores observaram que a etapa

de oxidação prévia e suas condições são determinantes nas características morfológicas e propriedades mecânicas da membrana resultante. Além disso, relatam que a taxa de aquecimento muito lenta, 1°C/min, durante a segunda etapa, sob atmosfera inerte, leva à formação de fissuras na sua superfície externa. Este efeito foi reduzido quando a etapa de oxidação foi prolongada.

Entretanto, nem todas as fibras ocas de carbono relacionadas na literatura apresentam tamanho de poros capazes de realizar separação em escala molecular entre moléculas de gás, como He, H₂ e CO₂ (ver Tabela 15). É equivocado admitir que apenas o tratamento térmico determine as propriedades das membranas de carbono. As propriedades da fibra polimérica precursora devem também ser consideradas.

Geralmente, grande parte dos estudos parte de precursores poliméricos densos, que apresentam propriedades intrínsecas adequadas à separação do gás. Entretanto, BARSEMA *et al.* [34] demonstrou que é possível obter fibras ocas de carbono seletivas a partir de fibras precursoras com diferentes porosidades e que, originalmente, não exibiam seletividade. FAVVAS *et al.* [35] também verifica que é possível obter uma MC seletiva a partir de um precursor poroso assimétrico.

Porém é muito pequeno o número de estudos que correlacionam propriedades morfológicas de fibras ocas poliméricas precursoras e as fibras de carbono produzidas a partir destas, principalmente a respeito do tamanho e formato dos poros. O presente capítulo apresenta um estudo que busca essas correlações.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiais

No preparo das membranas de fibras ocas poliméricas utilizou-se como polímero base a poli(éter imida) – PEI – e como aditivo utilizou-se a poli(vinil pirrolidona) – PVP K90 – com Mn = 360.000 Da, conforme discutido no Capítulo 2. O solvente empregado foi a N-metil-2-pirrolidona – NMP. Os materiais são descritos detalhadamente no Capítulo 2.

Preparo da solução polimérica

A Tabela 16 apresenta as composições das soluções que foram preparadas para este estudo. Na solubilização dos polímeros foram empregados agitação mecânica e aquecimento (60-80 °C). Após a dissolução completa, a fim de evitar o aparecimento de defeitos nas fibras durante a extrusão, a solução era mantida aquecida e sem agitação até a remoção completa das bolhas formadas e vertida no tanque de fiação com uma antecedência de pelo menos 2 h.

Tabela 16. Concentração de PEI e de PVP K90 nas soluções utilizadas e a nomenclatura empregada.

Solução	Concentração PVP-K90 (% m/m)	Concentração PEI (% m/m)
K90-4	4	
K90-7	7	
K90-10	10	17
K90-13	13	

Síntese das membranas de fibras ocas poliméricas

As fibras ocas poliméricas foram preparadas por inversão de fase, utilizando-se o método de precipitação por imersão por meio de uma extrusão simples da solução em um banho de não solvente, no caso a água. O sistema que foi utilizado está ilustrado na Figura 38.

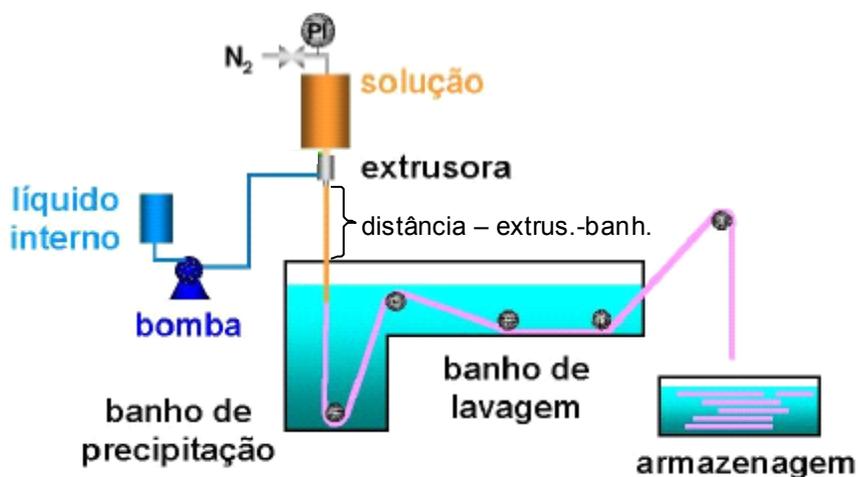


Figura 38. Representação esquemática do equipamento de fiação de fibras ocas poliméricas [17].

Tabela 17. Condições utilizadas no preparo das fibras ocas poliméricas e a nomenclatura empregada.

Membrana	Distância extrusora-banho (cm)	solução
FP ₄₋₀	0	
FP ₄₋₆	6	K90-4
FP ₄₋₁₁	11	
FP ₇₋₀	0	
FP ₇₋₆	6	K90-7
FP ₇₋₁₁	11	
FP ₁₀₋₀	0	
FP ₁₀₋₆	6	K90-10
FP ₁₀₋₁₁	11	
FP ₁₃₋₀	0	
FP ₁₃₋₆	6	K90-13
FP ₁₃₋₁₁	11	

*Vazão da solução polimérica = 3 g/min; Vazão do líquido interno = 3 mL/min;
Tamb = 25 °C.

Durante a fiação, a solução era pressurizada com N₂ e, assim, passava pela extrusora. Após ajuste da pressão de N₂, media-se a vazão mássica da solução (em torno de 3 g/min). Simultaneamente, o líquido interno era bombeado (2 mL/min) através da extrusora, a qual é mantida a uma distância fixa do banho de precipitação. Após

estabilização das condições de fiação, media-se a velocidade de fiação. A solução polimérica e o banho de precipitação foram mantidos na temperatura ambiente. Água microfiltrada foi utilizada, tanto no banho de precipitação, quanto como líquido interno. A Tabela 17 apresenta as condições de fiação e a nomenclatura empregada neste trabalho.

Após a extrusão, as membranas eram mantidas em água, a 60°C, para a remoção do solvente residual. O método de troca de líquidos, descrito no Capítulo 2, foi utilizado para evitar o colapso dos poros durante a secagem.

Síntese das membranas de fibra oca de carbono – pirólise

As fibras ocas de carbono foram obtidas pela pirólise das fibras poliméricas precursoras, cujo protocolo empregado está apresentado no Capítulo 2. A pirólise foi realizada em um reator tubular de quartzo com altura igual a 60 cm e diâmetro interno de 2,65 cm, que foi inserido em um forno cilíndrico, apresentado na Figura 39 (b).

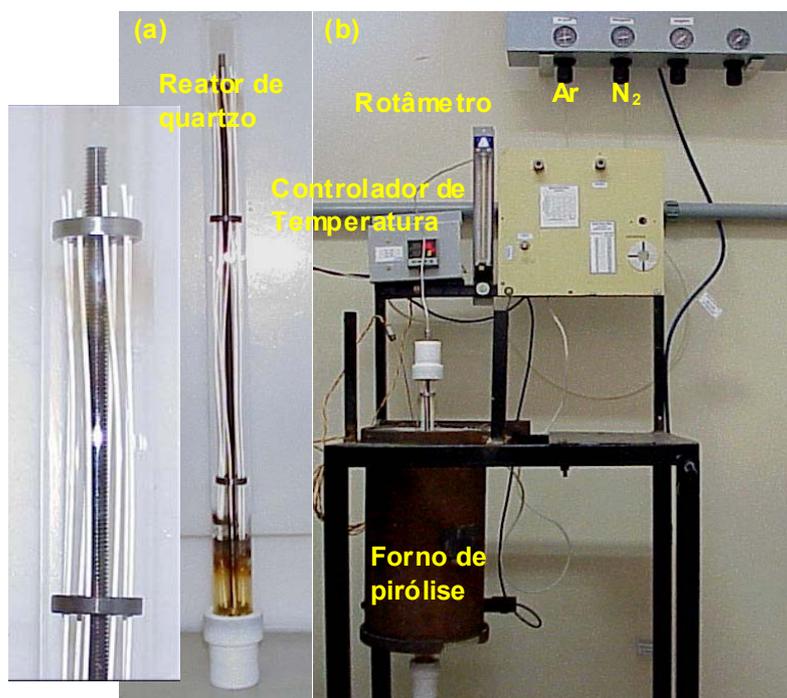


Figura 39. (a) Reator de quartzo com fibras poliméricas e seu sistema de parafuso e discos perfurados de aço inoxidável; (b) Sistema de pirólise de fibras ocas [17].

No interior do reator, as fibras ocas poliméricas eram mantidas esticadas passando por quatro discos de aço inoxidável, perfurados e espaçados, que eram fixados

em um parafuso de 50 cm, também de aço inoxidável, acoplado à conexão de exaustão, como pode ser observado na Figura 39 (a).

A Tabela 5 resume a nomenclatura das membranas de carbono preparadas e das fibras poliméricas precursoras.

Tabela 18. Nomenclatura utilizada para as fibras ocas precursoras e as fibra oca de carbono resultantes.

<i>Fibra precursora</i>	<i>Fibra de carbono</i>
FP ₄₋₀	FC ₄₋₀
FP ₄₋₆	FC ₄₋₆
FP ₄₋₁₁	FC ₄₋₁₁
FP ₇₋₀	FC ₇₋₀
FP ₇₋₆	FC ₇₋₆
FP ₇₋₁₁	FC ₇₋₁₁
FP ₁₀₋₀	FC ₁₀₋₀
FP ₁₀₋₆	FC ₁₀₋₆
FP ₁₀₋₁₁	FC ₁₀₋₁₁
FP ₁₃₋₀	FC ₁₃₋₀
FP ₁₃₋₆	FC ₁₃₋₆
FP ₁₃₋₁₁	FC ₁₃₋₁₁

Caracterização

Análise termogravimétrica

Para a determinação do teor residual do aditivo PVP presente na membrana precipitada, acompanhou-se a perda de massa das fibras ocas poliméricas em atmosfera inerte, conforme o método apresentado no Capítulo 2.

Permeabilidade a gases puros

As permeabilidades das fibras ocas, poliméricas e de carbono, a gases puros (He, CO₂, O₂, N₂) foram calculadas a partir de medidas de vazão de gás permeado, em uma célula de permeação ilustrada na Figura 40. A parte superior das fibras foi colada dentro de um tubo de cobre de 1/4 de polegada de diâmetro. Após o endurecimento e corte da

cola, a seção transversal da fibra fica livre para saída do permeado. A parte inferior da fibra era vedada, colando-a em um tubo plástico com diâmetro de 1/8 de polegada. Desta forma, a permeação de gases ocorre apenas através da superfície externa da membrana [17].

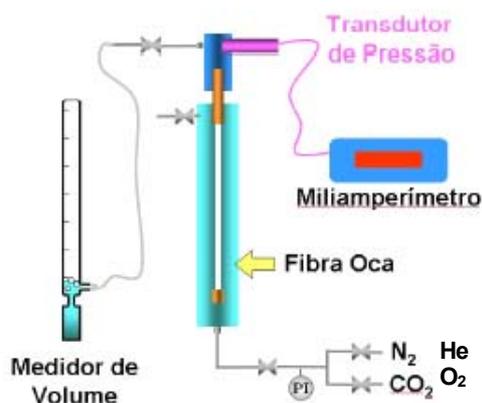


Figura 40. Representação esquemática da célula de permeação de gases para as fibras ocas [17].

Após fixar a membrana nas respectivas células de permeação e lavar o sistema, para garantir a presença de apenas o gás de interesse, o lado externo da membrana era pressurizado, e a vazão (Q , em cm^3/s) do gás permeado, na temperatura do experimento (T , em K), era calculada pela Equação 1.

$$Q = \frac{V_m}{t^{\text{médio}}} = \frac{V_m}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m t_i} \quad (1)$$

Em que V_m é o volume (cm^3) percorrido pela bolha indicadora no medidor de volume, $t^{\text{médio}}$ 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 dos valores médios, realizaram-se três medidas de tempo ($m = 3$).

O coeficiente de permeabilidade da membrana (P/l , em $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ou em GPU – Unidade de Permeação de Gás: $1 \text{ GPU} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) é obtido admitindo o modelo de sorção e difusão, conforme a Equação 2 [36].

$$J_{CNTP} = \left. \frac{P}{l} \right|_{CNTP} \cdot \Delta p \quad (2)$$

Em que J é o fluxo volumétrico permeado de gás ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 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 ($\pi \cdot D_{ext}$, em cm), obtido a partir de micrografias, em que D_{ext} é o diâmetro externo da fibra. O fluxo permeado (J) foi obtido pela Equação 3.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi \cdot D_{ext} \cdot L} \quad (3)$$

Para normalizar a medida de fluxo de gás permeado para as CNTP, considera-se a equação dos gases ideais, Equação 4.

$$J = \frac{Q}{A} \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (4)$$

Obtendo-se a permeabilidade das fibras ocas com a Equação 5.

$$\left. \frac{P}{l} \right|_{CNTP} = \frac{Q}{A \cdot \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (5)$$

Quando o fluxo permeado é baixo para ser medido pelo deslocamento de bolhas, o gás permeado era coletado em um volume calibrado ($V_{sist} = 4,9 \text{ cm}^3$), fechando-se a válvula de saída do lado do permeado. Este recipiente está 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 gás permeado (Q_{CNTP}) conforme indicado pela Equação 6.

$$Q_{CNTP} = \left(\frac{dp^{sist}}{dt} \right) \frac{V^{sist}}{P_{CNTP}} \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (6)$$

O coeficiente de permeabilidade da membrana é obtido, então, pela Equação 7.

$$\frac{P}{l} \Big|_{CNTP} = \left(\frac{dp^{sist}}{dt} \right) \frac{V^{sist}}{A \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (7)$$

A seletividade das membranas foi calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade dos gases considerados, conforme Equação 8.

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (8)$$

Morfologia: MEV

A investigação da morfologia das membranas foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura, MEV, empregando o microscópio eletrônico JEOL JSM – 5300 e o da marca LEICA® (modelo S440). A fim de reduzir as deformações, as seções transversais das amostras analisadas foram obtidas fraturando a membrana congelada em nitrogênio líquido. Como pré-tratamento, as amostras coladas em um suporte eram recobertas com uma fina camada de ouro por “*sputtering*” (JFC-1500, JEOL), reduzindo os danos às amostras durante a sua observação no MEV [36].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica

Os termogramas dos polímeros e das fibras FP_{10-11} , FP_{10-13} estão apresentados na Figura 41. Como esperado, o TGA das fibras apresenta duas fases de decomposição, uma a partir de 400 °C e outra próximo de 500 °C, confirmando a presença dos dois polímeros nas amostras, como discutido anteriormente.

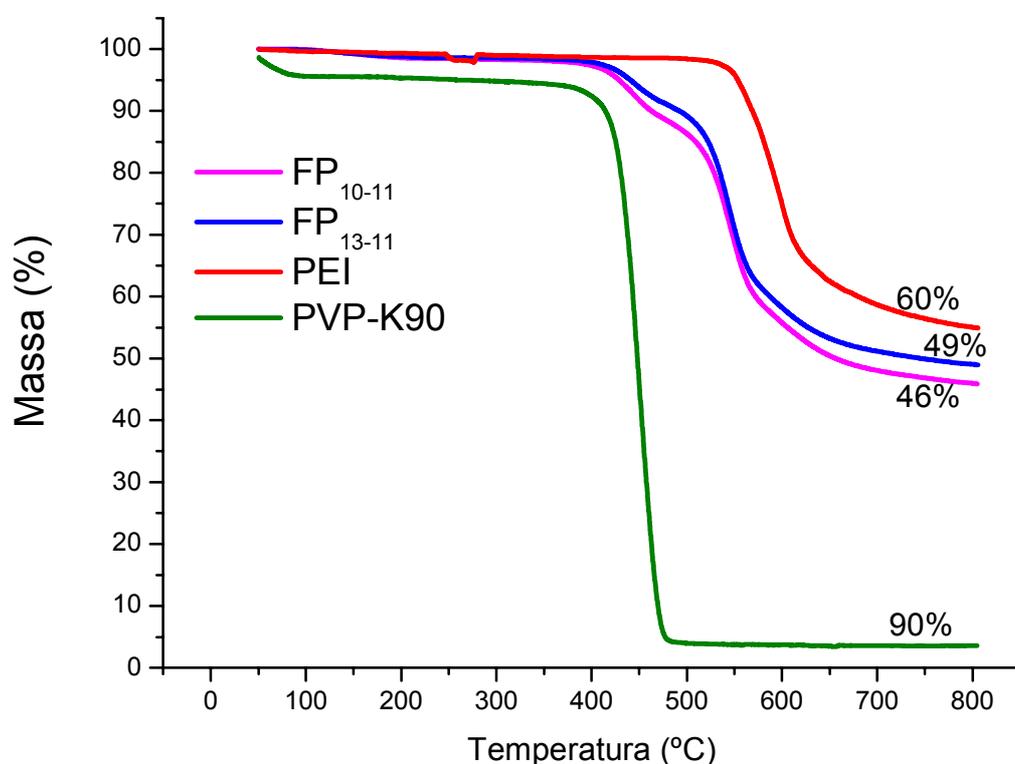


Figura 41. Termogramas das fibras poliméricas FP_{10-11} , FP_{10-13} , da PEI e do PVP (N_2 , 10 °C/min).

A Tabela 19 exhibe as relações entre as áreas da PEI e do PVP e o teor calculado de PVP correspondente em algumas fibras ocas poliméricas. Foi observado que o teor residual de aditivo presente nas fibras é um pouco superior ao das membranas planas preparadas a partir da mesma solução polimérica, indicando maior retenção de PVP na fase sólida, provavelmente pela precipitação mais rápida das membranas.

Tabela 19. Relação entre as áreas da PEI e do PVP na curva DTG, o teor calculado de PVP em cada fibra oca e o teor nominal de PVP na solução polimérica.

Membrana	(área PVP) /(área PEI)	Teor de PVP calculado (% m/m)	Teor de PVP nominal (% m/m)
FP ₁₀₋₀	3,2	8	
FP ₁₀₋₆	3,4	9	37
FP ₁₀₋₁₁	3,1	8	
FP ₁₃₋₀	5,2	13	
FP ₁₃₋₆	4,5	12	43
FP ₁₃₋₁₁	4,9	13	

Como pode ser observado na Tabela 19, o teor de PVP nas fibras obtidas aumenta com a quantidade de PVP na solução. Entretanto, praticamente, não há diferença no teor de PVP presente nas fibras com a variação da distância entre o banho e a extrusora. Este resultado indica que a precipitação ocasionada pelo contato imediato com o líquido interno pode estar sendo determinante na retenção do PVP na fase sólida.

Morfologia: MEV

Na busca por uma correlação entre as propriedades de separação das fibras ocas poliméricas e as de carbono, foram preparadas diferentes fibras precursoras. No preparo variou-se o teor de PVP em solução (4 a 13%) e a distância entre a extrusora e o banho (0 a 11 cm), o que possibilitou a síntese de membranas poliméricas com diferentes morfologias, devido à ação conjunta de alguns fenômenos, como:

- * o aditivo altera as interações entre os componentes do sistema ternário – que se torna quaternário, modificando as características de separação de fases e age também na viscosidade da solução.
- * a solução absorve umidade ao ser exposta ao ambiente, no tempo que decorre entre a sua saída da extrusora e a chegada no banho, aproximando a composição do sistema à região de separação de fase delimitada pela binodal no diagrama de fases. Sendo o NMP um solvente não volátil, com temperatura de ebulição em torno de 220 °C, sua evaporação é pouco provável.

As morfologias podem ser observadas nas fotomicrografias obtidas por MEV. A Figura 42 apresenta a seção transversal das fibras ocas poliméricas de PEI/PVP,

preparadas com 4% de PVP em solução e a Figura 43 apresenta a das fibras ocas de carbono, oriundas destas precursoras.

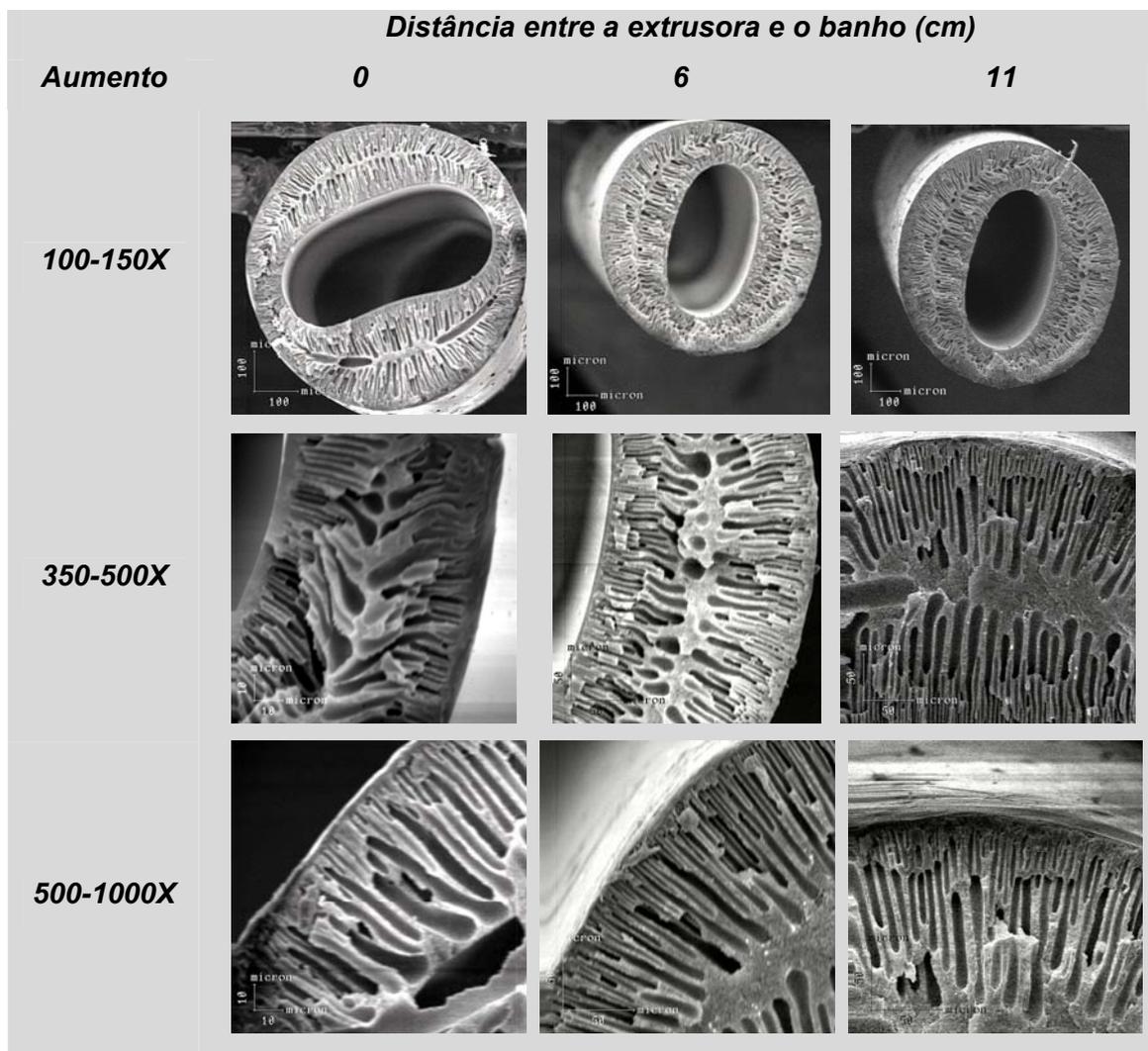


Figura 42. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas poliméricas de PEI/PVP preparadas com 4% de PVP em solução.

As membranas precursoras apresentaram uma alta porosidade, com formação de macroporos nas duas frentes de precipitação (líquido interno e banho), sendo que o crescimento partiu das extremidades em direção ao centro da fibra oca. A intensa formação de macrovazios pode ser relacionada, principalmente, à baixa viscosidade da solução, intensificando a transferência de massa inicial entre o não solvente do banho e o solvente da solução, favorecendo a precipitação instantânea da região da solução próxima à interface com o não solvente. Após a precipitação desta região, espera-se que a taxa de transferência de massa seja reduzida, mantendo a estabilidade da solução nas

subcamadas tempo suficiente para permitir o crescimento das regiões incipientes da fase pobre em polímero. A absorção de água durante a exposição ao ambiente, parece que pouco afeta as condições para a formação dos macrovazios.

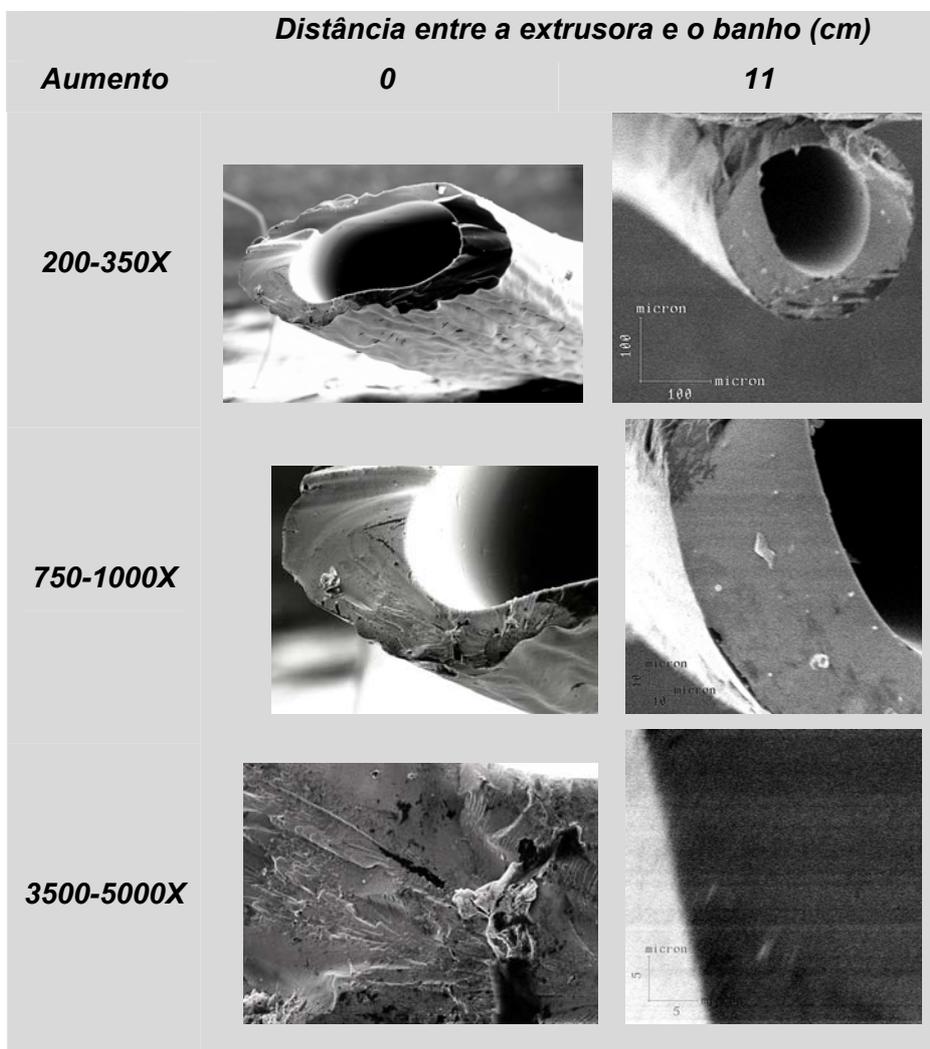


Figura 43. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 4% de PVP em solução.

A deformação do perímetro interno das fibras, observada nas fotomicrografias da Figura 42, é relacionada ao fenômeno de expansão da solução polimérica na saída da extrusora conjugada com a precipitação instantânea, não havendo tempo, assim, para acomodação das tensões [21]. Este fenômeno é conhecido como inchamento do extrusado, muito freqüente na fiação de soluções poliméricas. Este efeito diminuiu com o aumento distância extrusora-banho, por haver um maior tempo para acomodar as tensões.

Nas micrografias das fibras ocas de carbono correspondentes pode-se observar que, de forma geral, com o tratamento térmico, ocorreu uma sinterização dos poros presentes nas fibras precursoras, não sendo possível observar poros visíveis na resolução do microscópio eletrônico.

As fibras de carbono preparadas a partir de precursoras com baixo teor de PVP apresentaram uma superfície rugosa, com irregularidades e muitos defeitos, como pode ser visualizado nas fotomicrografias da seção superficial da Figura 44. Foram constatados também redução intensa do volume e o achatamento das fibras ocas, tornando-as frágil. Acredita-se que a irregularidade existente no perímetro interno da precursora e o rompimento dos macrovazios durante o processo dinâmico das reações de pirólise foram responsáveis por esses efeitos.

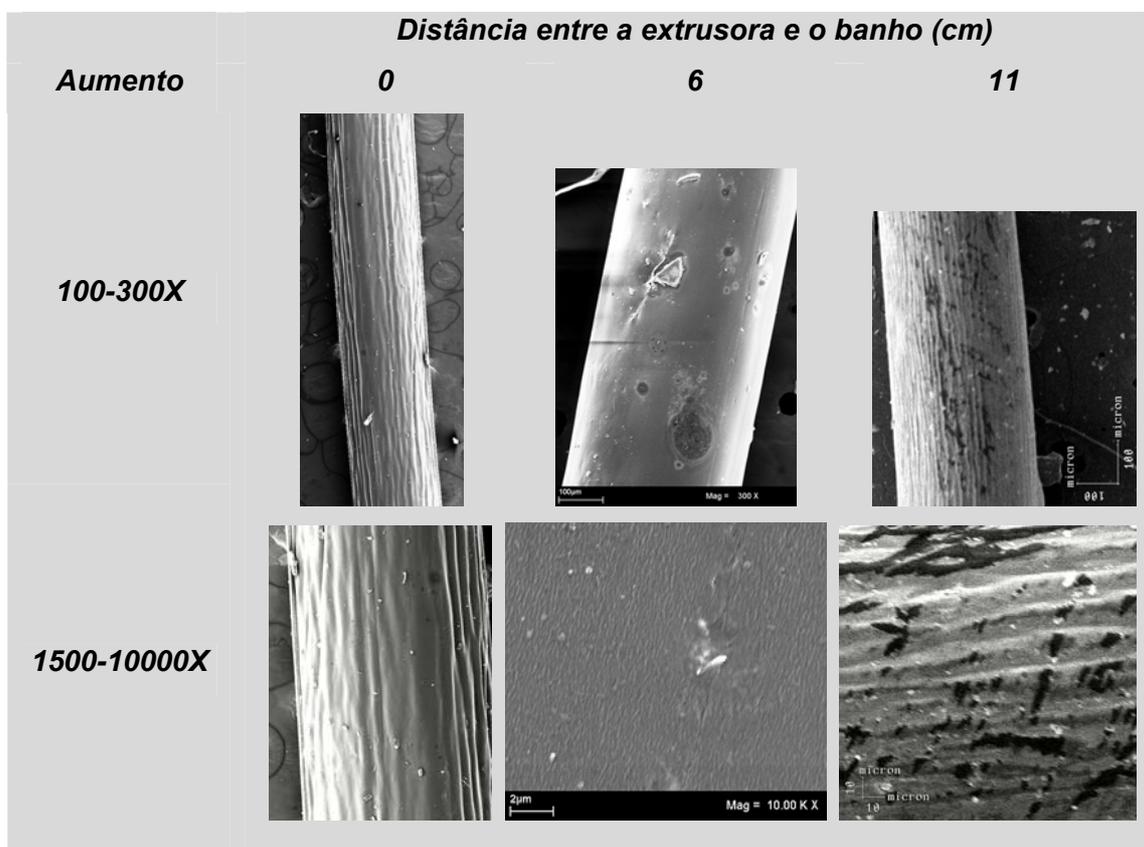


Figura 44. Fotomicrografias da superfície externa das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 4% de PVP em solução.

A Figura 45 apresenta as fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas precursoras de PEI/PVP, preparadas com 7% de PVP em solução e a Figura 46 as das fibras de carbono produzidas a partir destas. Na análise considerou-se somente a

amostra FP₇₋₁₁, visto que as fibras preparadas em uma menor distância apresentaram muita irregularidade no orifício interno.

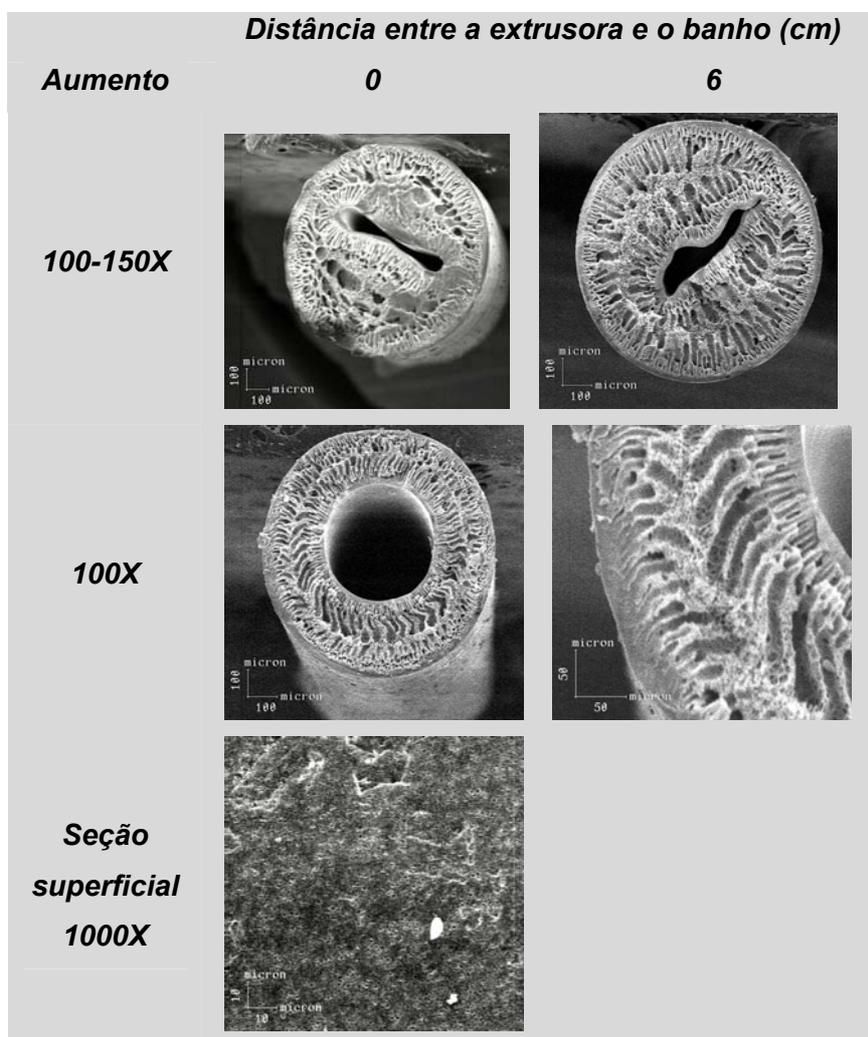


Figura 45. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas poliméricas de PEI/PVP preparadas com 7% de PVP em solução.

A fibra precursora FP₇₋₁₁ apresentou uma morfologia semelhante à da FP₄₋₁₁, com uma alta porosidade e duas frentes de precipitação partindo de ambas as superfícies. O aumento do teor do aditivo aproxima a concentração do sistema à da região de separação de fase, que pode manter rápida a precipitação das camadas superficiais. Por outro lado, com maiores distância entre o banho e a extrusora, foi possível controlar a expansão visco-elástica.

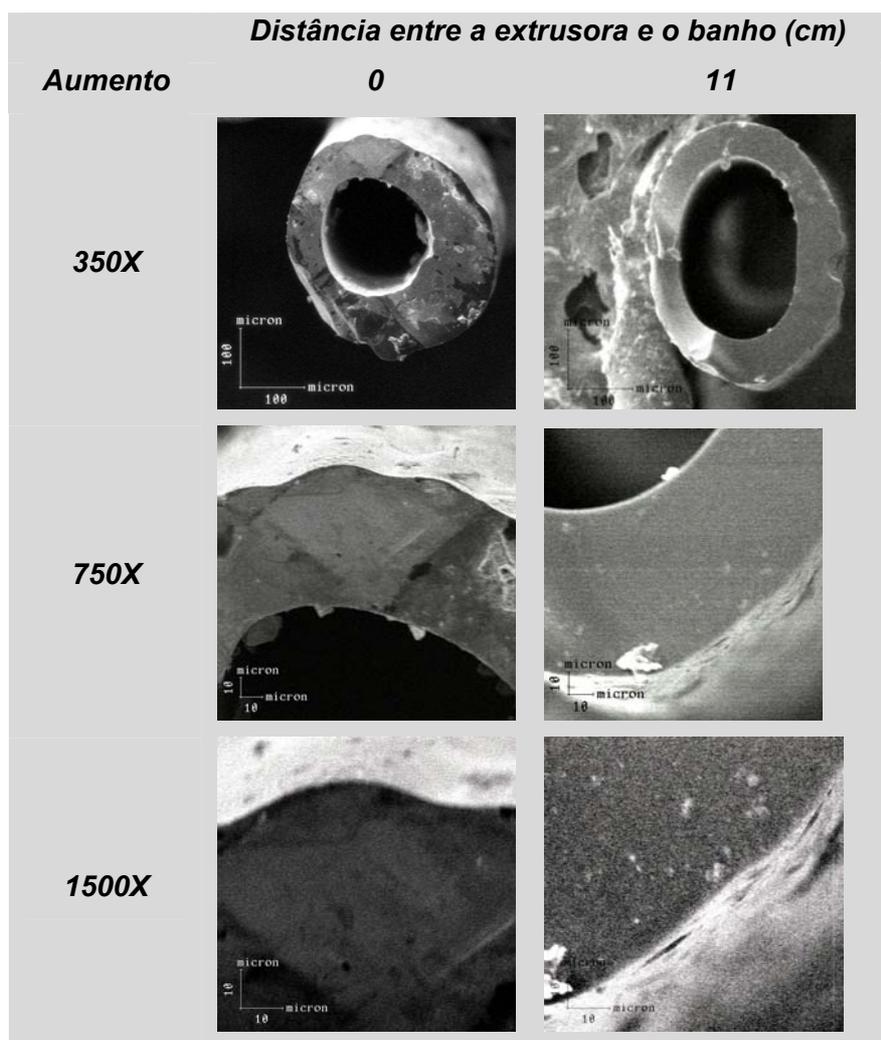


Figura 46. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 7% de PVP em solução.

A fibra oca de carbono obtida (FC₇₋₁₁) apresentou também uma densificação da morfologia original, reafirmando a ocorrência de sinterização dos poros durante o tratamento térmico. As fibras obtidas ainda apresentaram superfícies rugosas, com irregularidades, defeitos e a geometria achatada, como visualizado na Figura 47. Muitos defeitos são visíveis a olho nu, como pode ser observado nas fotografias da Figura 48, o que indica mais uma vez que os macrovazios podem estar se rompendo durante as reações de pirólise.

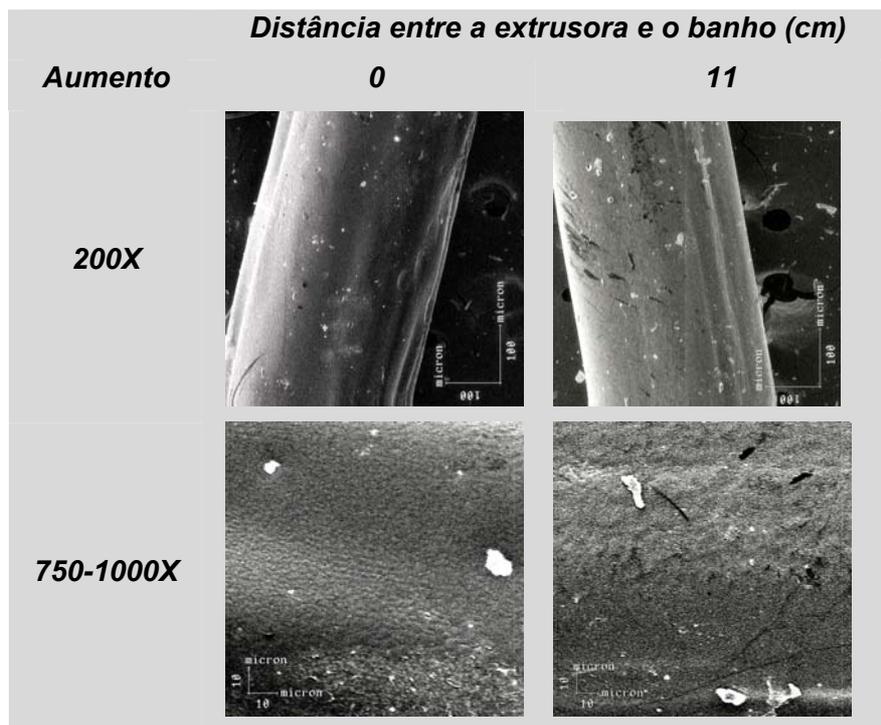


Figura 47. Fotomicrografias da seção superficial das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 7% de PVP em solução.

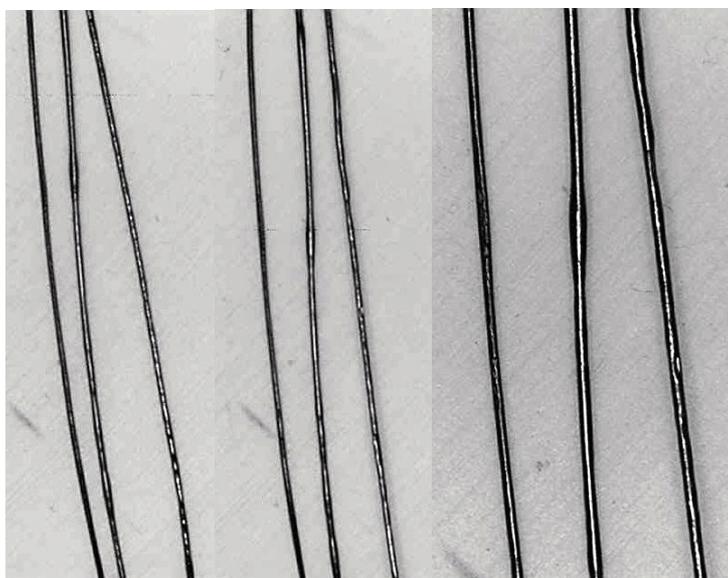


Figura 48. Fotografias (diferentes aumentos) do aspecto geral das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 7% de PVP em solução – FC₇₋₁₁.

A Figura 49 apresenta as fotomicrografias de seção transversal das fibras ocas precursoras de PEI/PVP preparadas com 10% de PVP em solução e a Figura 50, as das preparadas com 13% de PVP.

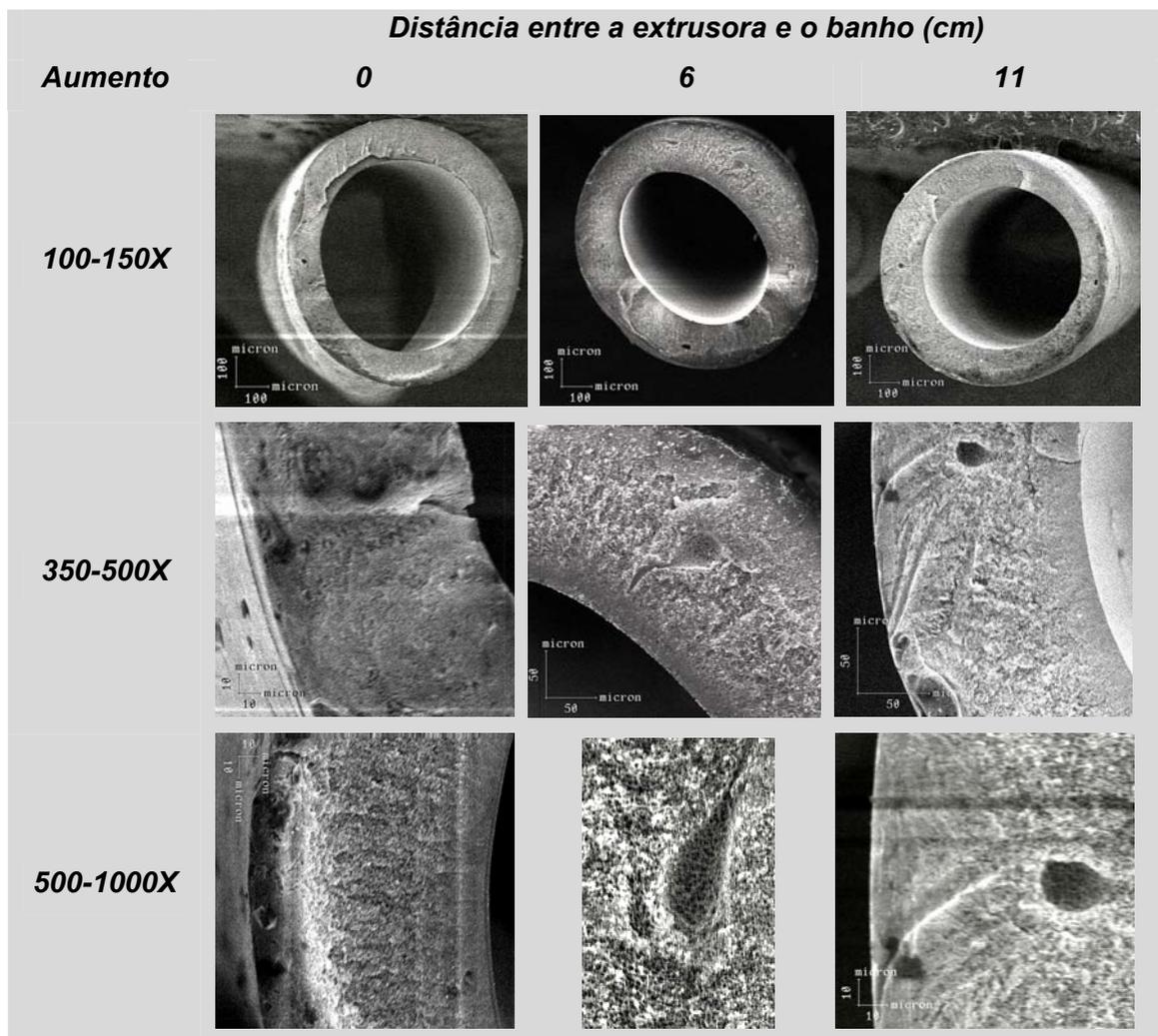


Figura 49. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas poliméricas de PEI/PVP preparadas com 10% de PVP em solução.

O acréscimo da concentração de PVP aproximou ainda mais o sistema da região de separação de fases e, assim, após contato com o não solvente, a composição do sistema atingiu rapidamente a condição de precipitação. A membrana formada apresentou poros interconectados, sem forma definida, como pode ser observado nas micrografias das seções transversais das fibras ocas poliméricas. Essa morfologia é típica do processo denominado de separação espinodal. O aumento da concentração de PVP na solução possibilitou, também, a obtenção de membranas cuja morfologia se apresenta ausente de macrovazios e simétrica ao longo de toda a seção transversal, o que pode ser atribuído à rápida perda de estabilidade da solução polimérica nas subcamadas.

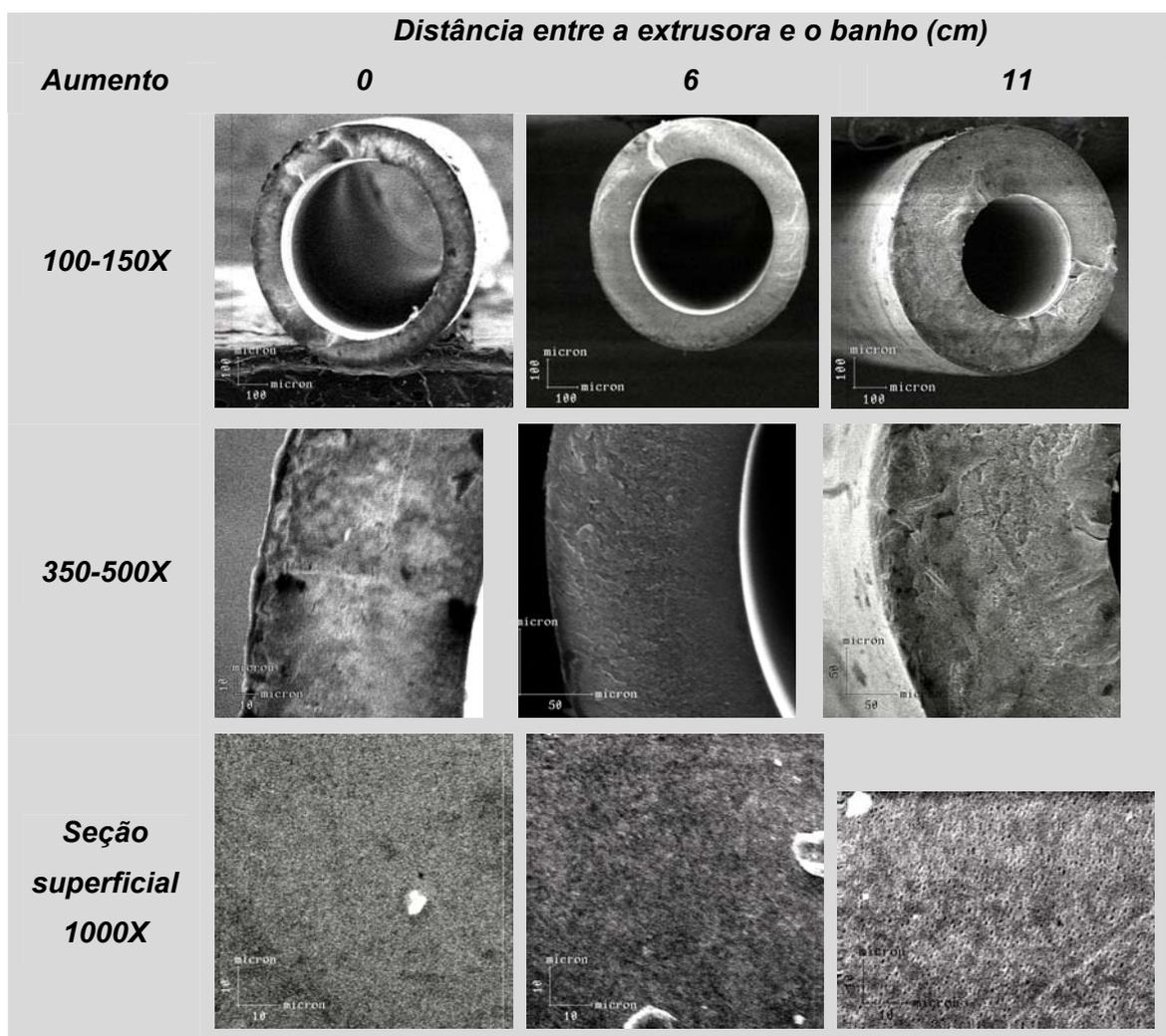


Figura 50. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas poliméricas de PEI/PVP preparadas com 13% de PVP em solução.

A Figura 51 apresenta as fotomicrografias de seção transversal das fibras ocas de carbono de precursoras de PEI/PVP preparadas com 10% de PVP em solução e a Figura 52, as das oriundas de precursoras preparadas com 13% de PVP.

A ausência de macroporos na precursora gerou membranas de carbono com uma alta estabilidade térmica e mecânica, e sem defeitos visíveis. Embora, a redução de volume continue intensa, decorrente da liberação de voláteis durante as reações de carbonização, as fibras ocas mantiveram-se na forma cilíndrica. Esses resultados confirmam a hipótese de que ocorre o rompimento dos macrovazios durante as reações de pirólise. Como pode ser visto nas micrografias da sessão transversal das fibras ocas de carbono, observa-se também que a sinterização dos poros continua ocorrendo, com densificação da morfologia original.

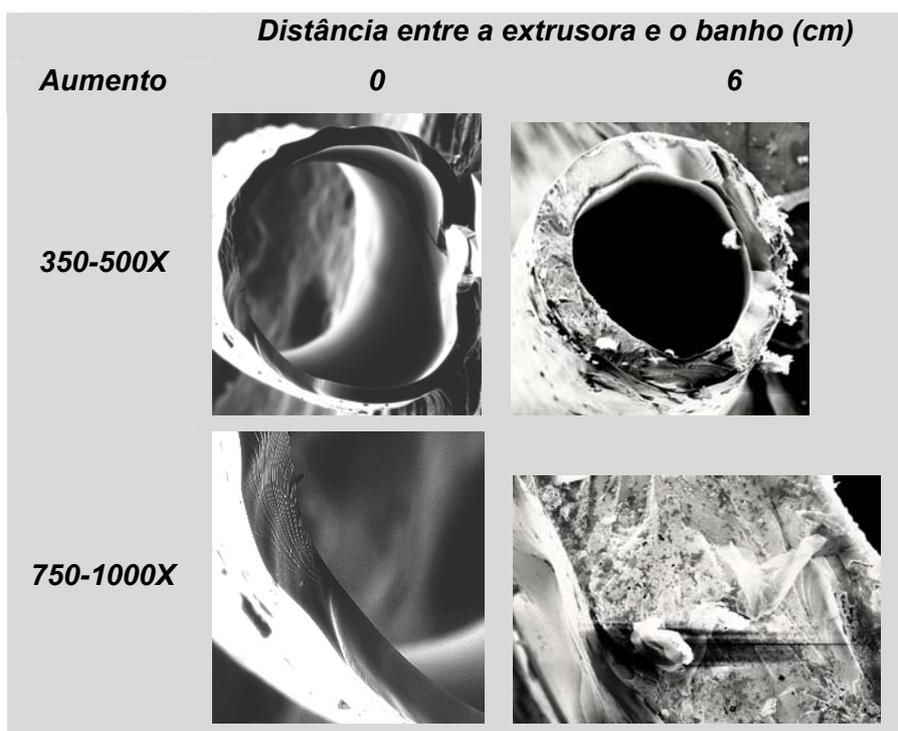


Figura 51. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 10% de PVP em solução.

O aumento no teor de PVP na membrana precursora além de gerar membranas de carbono estáveis, também origina uma superfície externa com aparência lisa e ausente de defeitos, como pode ser visualizado nas Figuras 53 a 55.

A partir de uma análise conjunta dos resultados obtidos por MEV podemos afirmar que mesmo precursores com baixos teores de PVP resultam em fibras ocas de carbono com boa estabilidade mecânica, não ocorrendo a coalescência da fibra, o que reafirma a hipótese de que o aditivo, segregado na superfície, agiria como promotor das reações de pirólise.

As fibras ocas precursoras preparadas a partir de soluções com baixo teor de PVP e, assim, apresentando macrovazios em sua estrutura, resultaram em fibras ocas de carbono defeituosas e frágeis. Já com o aumento do teor de PVP houve a eliminação de macroporos, originando membranas de carbono sem defeitos e com excelentes propriedades mecânicas. Os dados sugerem que ocorre o rompimento dos macrovazios durante o processo de pirólise, que ocasiona defeitos na fibra resultante. Dessa forma, o PVP, além de ser importante na promoção das reações de pirólise, age também como um aditivo essencial no controle da morfologia da fibra oca polimérica, tornando-a apropriada para o preparo da membrana de carbono.

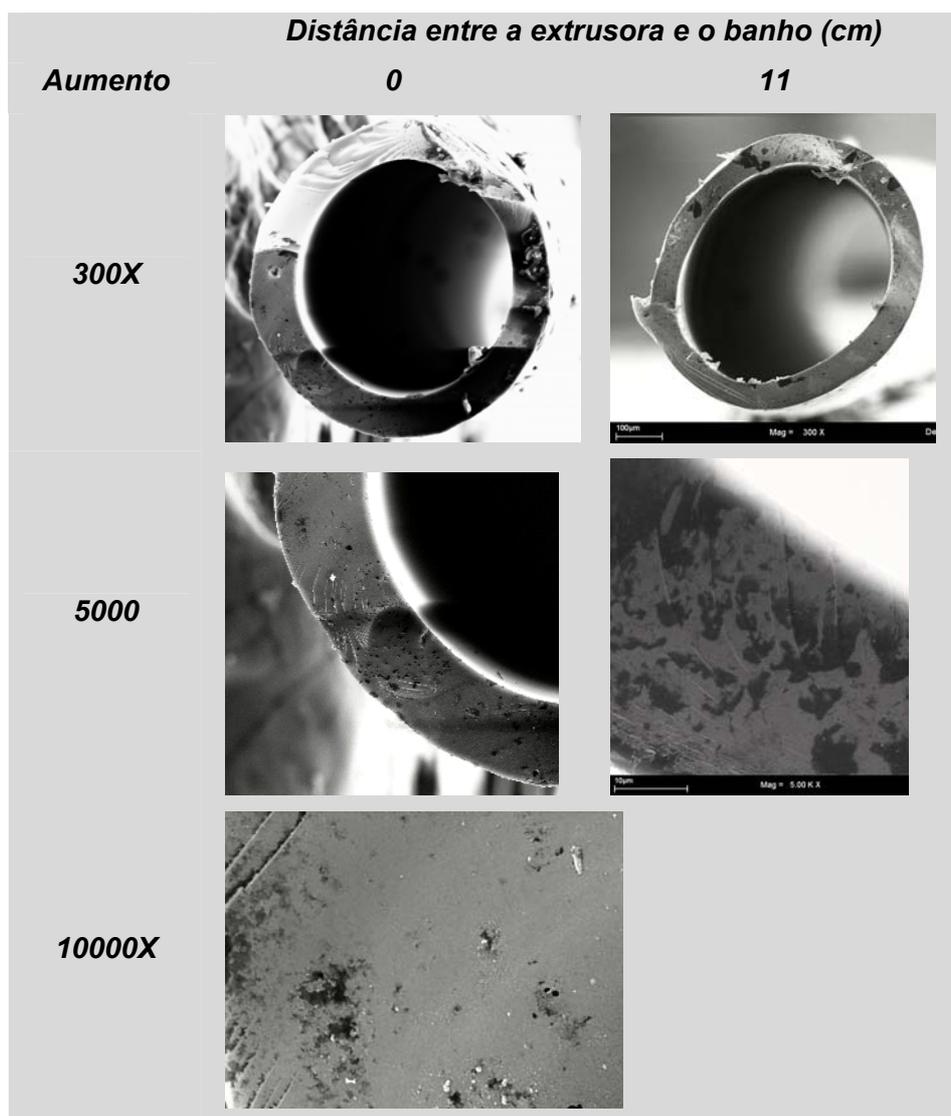


Figura 52. Fotomicrografias da seção transversal das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 13% de PVP em solução.

Nas fotomicrografias das fibras ocas de carbono, independente da morfologia original, não foi possível distinguir diferenças morfológicas entre elas, resultado da ocorrência da sinterização dos poros da precursora após o tratamento térmico. Assim, algumas amostras foram caracterizadas por adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para a verificação das propriedades texturais das fibras ocas de carbono. Porém as análises não foram conclusivas, já que não foi possível a caracterização da estrutura pela técnica empregada, indicando que provavelmente está ocorrendo a densificação da estrutura das membranas de carbono ao fim do tratamento, o que pode ser explicado pelo comportamento plástico da PEI que implicaria em um rearranjo da estrutura do material, como observado e discutido por FUERTES e CENTENO [37].

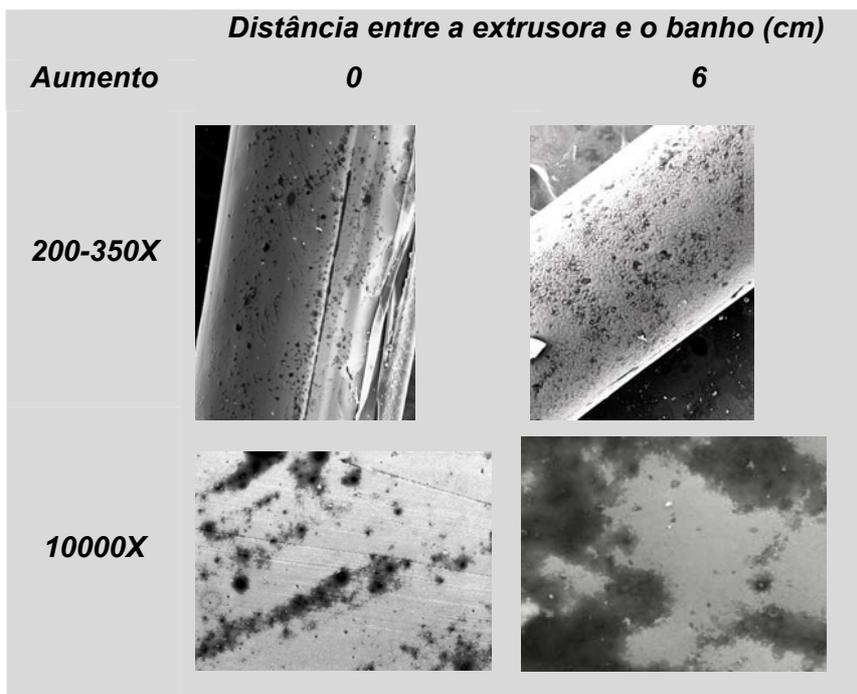


Figura 53. Fotomicrografias das superfícies externas das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 10% de PVP em solução.

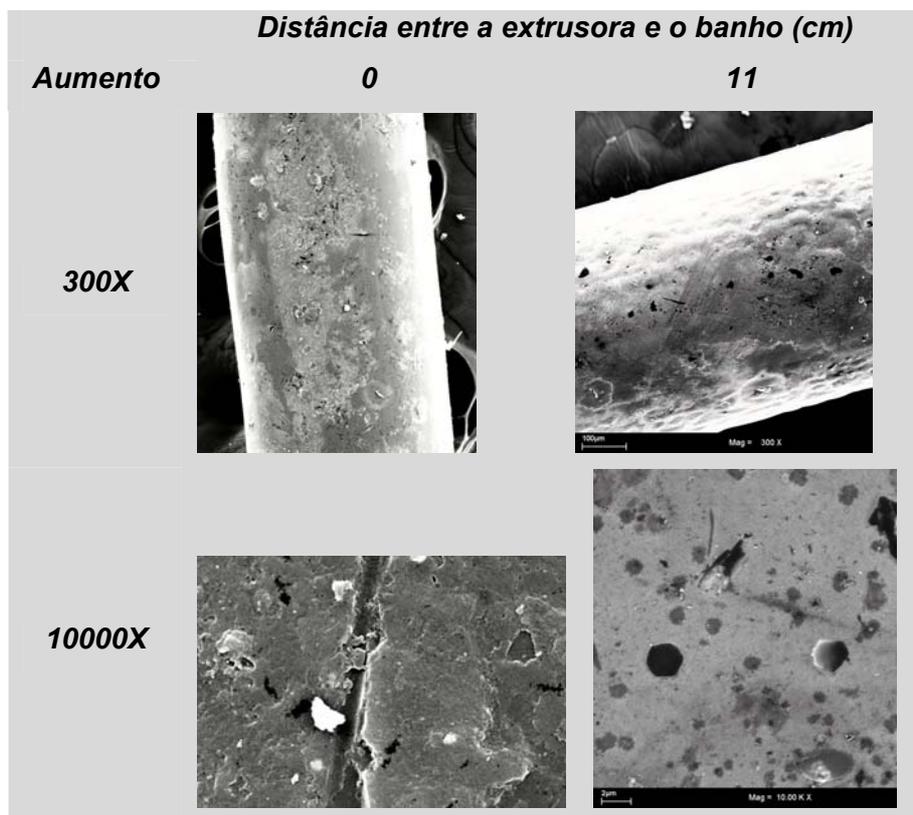


Figura 54. Fotomicrografias da seção superficial das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 13% de PVP em solução.

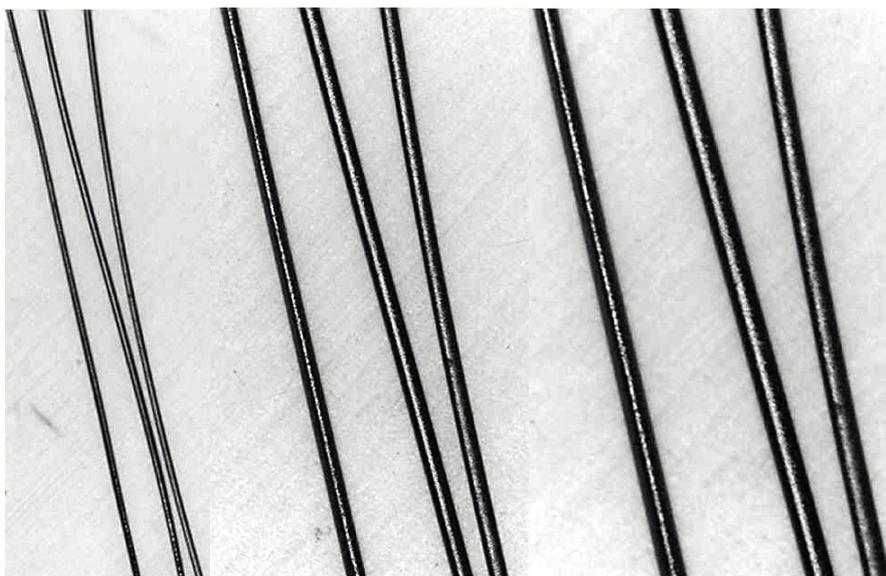


Figura 55. Fotografias (diferentes aumentos) do aspecto geral das fibras ocas de carbono a partir de precursoras de PEI/PVP preparadas com 13% de PVP em solução – FC₁₃₋₁₁.

Para melhor compreensão da estruturas das fibras ocas de carbono obtidas, estas foram caracterizadas quanto às suas propriedades de separação por permeação de gases.

Permeabilidade a gases puros

A Tabela 20 apresenta a permeabilidade (P/l) a gases puros, N₂ e CO₂, e a seletividade, α (CO₂/N₂), para as fibras ocas poliméricas. As fibras obtidas a partir da solução com 4% de PVP, devido às deformações na seção transversal, foram desconsideradas do estudo, pois estas apresentaram baixa estabilidade mecânica, não sendo consideradas adequadas para o processo de permeação de gases.

A análise geral dos dados da Tabela 20 mostra que as permeabilidades são coerentes com os dados obtidos por MEV, com maiores valores de P/l para a fibra FP₇₋₁₁, que apresentou uma maior porosidade e formação de macroporos. Para as fibras ocas poliméricas preparadas com maior teor de PVP (10-13%) há redução da P/l , que está de acordo com a morfologia obtida, com poros menores, sendo mais significativo para as fibras preparadas com a distância entre a extrusora e o banho igual a zero.

Todas as fibras poliméricas apresentaram seletividade menor que 1, caracterizando membranas porosas, cuja mecanismo permeação é por Difusão Knudsen. Por isso, as fibras ocas precursoras não são adequadas para a separação de gases antes de serem submetidas ao tratamento térmico da pirólise.

Tabela 20. Permeabilidade aos gases puros N₂ e CO₂ e a seletividade α_{CO_2/N_2} para as fibras ocas poliméricas.

<i>P/I (GPU*)</i>	Membranas - Fibras Poliméricas						
	<i>FP₇₋₁₁</i>	<i>FP₁₀₋₀</i>	<i>FP₁₀₋₆</i>	<i>FP₁₀₋₁₁</i>	<i>FP₁₃₋₀</i>	<i>FP₁₃₋₆</i>	<i>FP₁₃₋₁₁</i>
N₂	142,8	5,7	9,4	31,0	1,3	77,0	9,7
CO₂	113,1	4,5	7,1	25,2	1,0	63,4	7,5
α_{CO_2/N_2}		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

*Unidade de Permeação de Gás: 1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

Tabela 21. Permeabilidade aos gases puros N₂, O₂, CO₂ e He para as fibras ocas de carbono.

<i>P/I (GPU)</i>	Membranas - Fibras de Carbono					
	<i>FP₇₋₁₁</i>	<i>FP₁₀₋₆</i>	<i>FP₁₀₋₁₁</i>	<i>FP₁₃₋₀</i>	<i>FP₁₃₋₆</i>	<i>FP₁₃₋₁₁</i>
N₂ ($\Delta P = 7$ bar)	-	-	-	-	0,01	0,004
O₂ ($\Delta P = 10$ bar)	0,003 ± 0,001	0,01 ± 0,002	0,02 ± 0,003	0,01 ± 0,002	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,001
CO₂ ($\Delta P = 5$ bar)	0,008 ± 0,004	0,01 ± 0,005	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,005
He ($\Delta P = 10$ bar)	0,04 ± 0,02	0,4 ± 0,2	0,1 ± 0,08	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,07	0,2 ± 0,1

Tabela 22. Seletividades $\alpha_{He/X}$ para as fibras ocas de carbono.

$\alpha_{He/X}$	Membranas - Fibras de Carbono					
	<i>FP₇₋₁₁</i>	<i>FP₁₀₋₆</i>	<i>FP₁₀₋₁₁</i>	<i>FP₁₃₋₀</i>	<i>FP₁₃₋₆</i>	<i>FP₁₃₋₁₁</i>
He/O₂	12 ± 6	32 ± 17	7 ± 4	14 ± 8	4 ± 2	16 ± 9
He/CO₂	5 ± 2	38 ± 19	12 ± 6	9 ± 4	8 ± 4	14 ± 7
He/N₂	> 60	> 60	> 20	> 30	10	50

A Tabela 21 apresenta as permeabilidades a gases puros – N₂, O₂, CO₂, e He – e a Tabela 22 as seletividades – α He/X – para as fibras ocas de carbono obtidas. Para todas as amostras constatou-se uma grande diminuição da P/l acompanhada de significativos aumentos da seletividade. Os resultados mostram claramente que é possível a obtenção de membranas de carbono seletivas a partir de fibras poliméricas de PEI/PVP com diferentes morfologias e, inicialmente, não seletivas a gases. Isso contraria a maioria dos autores que argumentam que, para a obtenção de uma membrana de carbono seletiva a gases, é necessário partir de membranas poliméricas que apresentem seletividade para a separação de gases. Entretanto, BARSEMA *et al.* afirmam que, independente da morfologia inicial, é possível a obtenção de membranas seletivas a partir de fibras precursoras porosas.

Para a verificação da reprodutibilidade do processo de fabricação da membrana de carbono, o tratamento térmico foi efetuado em triplicata para cada precursor polimérico e as fibras de carbono obtidas foram caracterizadas por permeação de gases. Como pode ser observado pelos dados da Tabela 21 existe uma grande flutuação dos dados de permeação, com desvios em torno de 50% para os gases que apresentam maiores valores de permeabilidades – He e o CO₂ – e por volta de 15% para os dados de O₂. Este comportamento é característico de um sistema poroso de materiais carbonáceos, cuja separação está relacionada com o tamanho das moléculas de gás, que normalmente é propenso a inúmeras flutuações devido à distribuição de tamanho de poros heterogênea originada da pirólise.

A Figura 56 apresenta a permeabilidade de cada gás (He, CO₂, O₂, N₂), para as fibras ocas de carbono, utilizadas no trabalho em função do diâmetro cinético da molécula de gás. Como pode ser observado, as fibras apresentaram dados de P/l a He, cuja molécula apresenta o menor diâmetro cinético, bem superiores em comparação com os outros gases. Além do mais não foi possível mesurar a P/l a N₂, gás com maior diâmetro cinético, para a maioria das fibras, pois a P/l encontrava-se dentro do limite de detecção do equipamento.

Como as permeabilidades obtidas estão relacionadas com o tamanho da molécula, quanto menor o diâmetro cinético de cada, maior é a permeação de gás; é possível concluir que a separação nas fibras ocas de carbono ocorre essencialmente pelo mecanismo de separação em escala molecular. Cabe ressaltar que as moléculas que possuem alta afinidade com materiais carbonosos como o CO₂ e O₂ apresentaram baixas permeabilidades em comparação ao He, que não tem afinidade com o carbono.

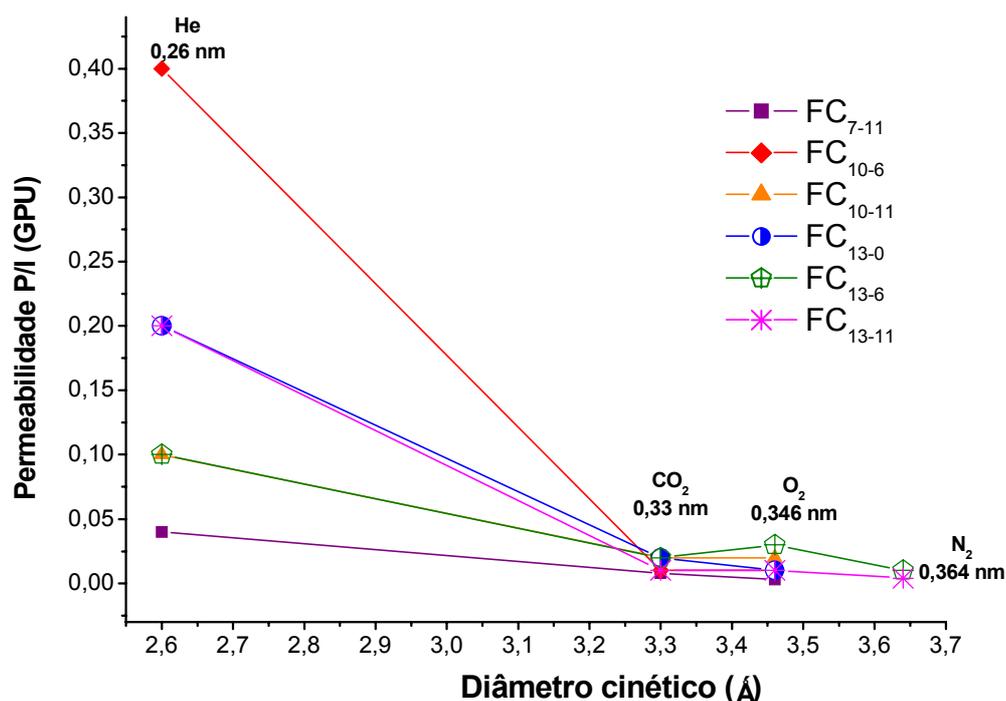


Figura 56. Permeabilidade de diferentes gases puros em função do diâmetro cinético da molécula do gás para distintas fibras ocas de carbono.

Neste tipo de separação, a permeação é atribuída à estrutura porosa da matriz carbonácea, com a morfologia da membrana atuando como uma peneira molecular, na qual os poros possuem dimensões da mesma ordem de magnitude das moléculas de gases. Assim, é possível inferir que as membranas de carbono produzidas possuem poros com tamanho na faixa do diâmetro cinético do gás hélio – 2,6 Å, e que por serem extremamente pequenos não foi possível mensurá-los pela técnica de adsorção de N₂ a -196 °C. É factível também que esteja ocorrendo uma densificação da estrutura molecular, reduzindo o volume livre disponível para a permeação, como visto pelos baixos dados de permeação obtidos, mesmo para o He, e pelos dados de MEV e análise textural. Nessa última, pela sensibilidade da técnica utilizada (adsorção de nitrogênio), considerou-se que a amostra apresentava uma baixa área superficial, não sendo possível medi-la.

De todas as fibras ocas de carbono obtidas, a que apresentou melhores dados de *P/l* e seletividade, foi a FP₁₀₋₆ (ver Tabela 21 e Tabela 22), preparada a partir da solução com 10% de PVP e com uma distância entre a extrusora e o banho de 6 cm. Este melhor resultado e os fenômenos envolvidos podem ser melhor compreendidos a partir de

correlações entre as propriedades de permeação das precursoras e das membranas de carbono correspondentes.

A Figura 57 apresenta os dados de P/l para N_2 e He para as fibras ocas poliméricas e de carbono, respectivamente, em função do teor de PVP residual na precursora, determinado por TGA (ver Tabela 19). Como pode ser observado, com o aumento do teor de PVP na matriz sólida ocorreu a diminuição da permeabilidade ao N_2 nas fibras poliméricas, enquanto houve um aumento da permeabilidade ao He para as fibras de carbono.

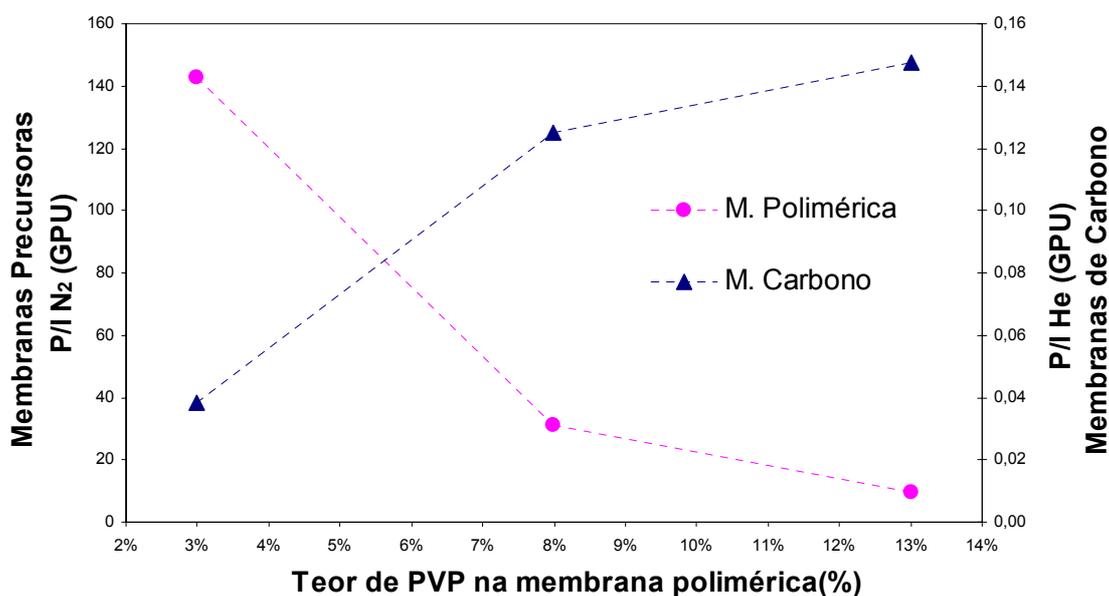


Figura 57. Permeabilidade das fibras precursoras ao N_2 e das fibras de carbono ao He em função do teor de PVP na matriz polimérica.

Como já discutido anteriormente, com o aumento do teor de PVP em solução, as fibras poliméricas sintetizadas apresentam tamanho de poros menores, acompanhadas pela diminuição da permeabilidade. Entretanto, o aumento do teor de PVP na precursora leva a fibras ocas de carbono mais estáveis e com menor incidência de defeitos. A manutenção da geometria inicial da fibra sugere que as deformações observadas nas outras condições podem estar obstruindo o diâmetro interno da fibra oca de carbono, reduzindo o valor da permeabilidade.

A Figura 58 apresenta a relação entre a permeabilidade ao N_2 das fibras ocas precursoras com a permeabilidade ao He das fibras ocas de carbono correspondentes. Como pode ser observado, existe uma clara tendência de aumento da permeabilidade ao

He das fibras de carbono com a redução da permeabilidade ao N_2 das fibras poliméricas. Pode-se inferir, portanto, que as fibras poliméricas com morfologia que apresenta macroporos levam a membranas de carbono com menor permeabilidade.

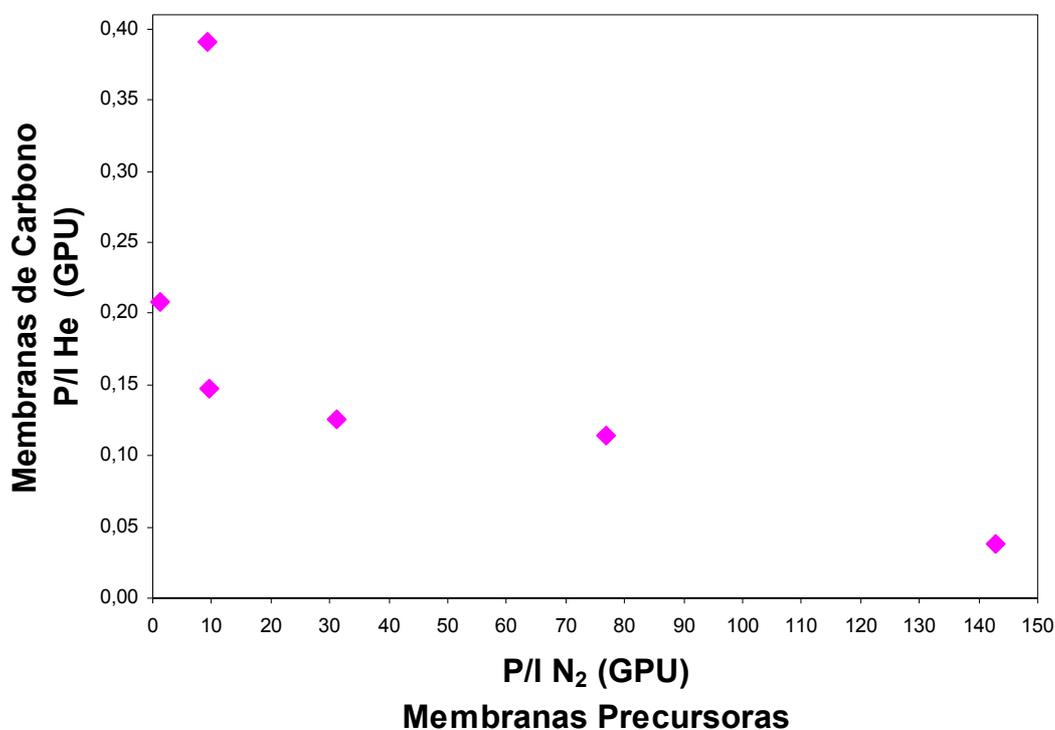


Figura 58. Relação entre a permeabilidade ao N_2 das fibras precursoras e a permeabilidade ao He das fibras ocas de carbono correspondentes.

A hipótese para explicar este resultado é que os macrovazios presentes na precursora estariam colapsando durante o processo de pirólise e ocasionando a densificação da membrana de carbono. Por outro lado, as membranas precursoras com morfologia que não apresenta macroporos tendem a preservar a porosidade, mesmo com a sinterização dos poros visíveis no microscópico, originando uma estrutura microporosa, com poros do tamanho das moléculas de gases como He e H_2 , o que propicia uma alta estabilidade mecânica, assim como melhores valores de permeação e seletividade.

Para as fibras ocas de carbono, a Figura 59 apresenta a relação entre a permeabilidade ao He e a seletividade para He/ CO_2 . Pode-se observar nesta figura que a permeabilidade ao He aumenta com a seletividade. O melhor resultado obtido foi para a

amostra FC₁₀₋₆, com um dos módulos de fibras ocas apresentando seletividade de 60 e permeabilidade de 0,7 GPU.

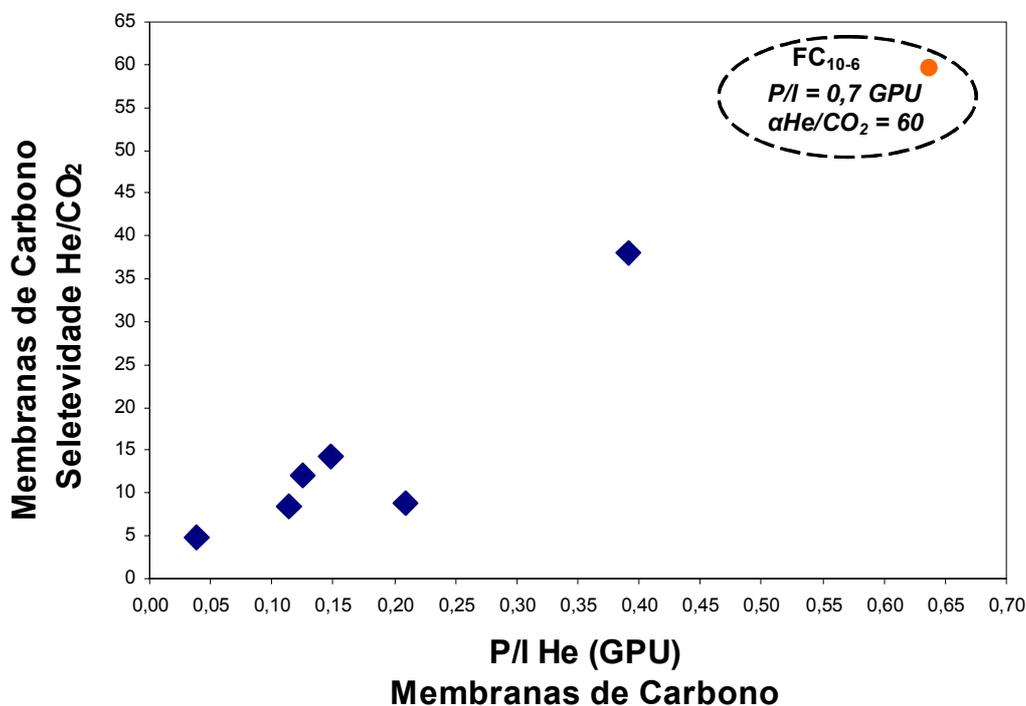


Figura 59. Relação entre a permeabilidade das fibras ocas de carbono ao He e a seletividade correspondente para He/CO₂.

Os dados demonstram, portanto, que é possível um controle da distribuição de tamanho de poros da membrana de carbono a partir de suas precursoras. Apesar de os valores das permeabilidades serem relativamente baixos, os valores obtidos para a seletividades podem ser considerados elevados e compatíveis com a maioria dos trabalhos presentes na literatura que utilizam membranas de carbono sobre suportes inorgânicos. Entretanto, como pode ser constatado na Tabela 2, poucos trabalhos na literatura apresentam o preparo de membranas de carbono na geometria de fibra oca com seletividade a gases como H₂, He e CO₂.

Pela análise da Tabela 2 observa-se que o presente trabalho apresenta uma seletividade para He/CO₂ superior aos demais resultados relatados. Devido a limitações do sistema de permeação, não foi possível a medição da permeabilidade ao H₂. Entretanto, como o diâmetro cinético da molécula de H₂ (2,89 Å) é próximo ao do gás Hélio, há a expectativa de que a seletividade para H₂/N₂ seja semelhante as encontradas na literatura [26, 28, 39], cujos dados são apresentados na Tabela 2.

É importante ressaltar que, em comparação com o trabalho anterior do grupo de pesquisa [17], houve um significativo aumento da seletividade para He/N₂ (de 17 para > 60). Este aumento da seletividade também foi acompanhado por um considerável aumento da permeabilidade ao He, de 0,06 para a 0,7 GPU.

Tabela 23. Seletividade a gases para membranas de carbono na forma de fibras ocas.

Autor	Seletividade
Presente trabalho de tese	He/CO ₂ = 60 He/N ₂ > 60
BARBOSA-COUTINHO <i>et al.</i> [17]	He/N ₂ = 17
FAVVAS <i>et al.</i> [35]	H ₂ /CO ₂ = 37
YOSHINO <i>et al.</i> [30]	He/CO ₂ = 7
BARSEMA <i>et al.</i> [34]	He/CO ₂ = 5 He/N ₂ = 4
OKAMOTO <i>et al.</i> [28]	He/N ₂ = 280
DAVID e ISMAIL [39]	H ₂ /N ₂ = 107
GEISZLER e KOROS [26]	H ₂ /N ₂ = 65-100

O resultado obtido se apresenta bastante promissor para o preparo das fibras ocas de carbono a partir de fibras poliméricas de PEI/PVP, sendo, ainda, necessário o aprimoramento da permeabilidade para utilização efetiva em reatores de desidrogenação. O Capítulo 4 apresenta um estudo neste sentido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TIN, P. S., CHUNG, T.-S., KAWI, S., GUIVER, M. D., “Novel approaches to fabricate carbon molecular sieve membranes based on chemical modified and solvent treated poliimidas”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 73, pp. 151-160, 2004.
- [2] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., “Carbon molecular sieve membranes derived from metal-substitued sulfonated poliimida and their gas separation properties”, *Journal of Membrane Science* v. 226, pp. 145-158, 2003.
- [3] SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F., “Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review”, *Carbon* v. 42, pp. 241-259, 2004.
- [4] KOROS, W.J., FLEMING, G.K., "Membrane-based gas separation", *Journal of Membrane Science* v.83, pp. 1-80, 1993.
- [5] SHEINTUCH, M., EFREMENKO, I., “Analysis of a carbon membrane reactor: from atomistic simulations of single-file diffusion to reactor design”, *Chemical Engineering Science* v.59, pp. 4739-4746, 2004.
- [6] ISMAIL, A. F., DAVID, L. I. B., “A review on the latest developmente of carbon membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 193, pp. 1-18, 2001.
- [7] LAGORSSE, S., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A., “Carbon molecular sieve membranes Sorption, kinetic and structural characterization”, *Journal of Membrane Science* v. 241, pp. 275-287, 2004.
- [8] RAO, M.B.; SIRCAR, S., “Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow”, *Journal of Membrane Science* v. 85, pp. 253-264, 1993.

- [9] FUERTES, A. B., “Adsorption-selective carbon membrane for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 177, pp. 9–16, 2000.
- [10] FUERTES, A. B., “Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes”, *Carbon* v. 39, pp. 697–706, 2001.
- [11] CENTENO, T.A., FUERTES, A. B., “Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes”, *Separation and Purification Technology* v. 25, pp. 379–384, 2001.
- [12] FUERTES, A. B., MENENDEZ, I., “Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes”, *Separation and Purification Technology* v. 28, pp. 29–41, 2002.
- [13] SEDIGH, M. G., ONSTOT, W. J., XU, L., “Experiments and simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes”, *Journal of Physical Chemistry A* v. 102, pp. 8580-8589, 1998.
- [14] SEDIGH, M. G., XU, L., TSOTSIS, T. T., SAHIMI, M., “Transport and morphological characteristics polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 38, pp. 3367-3380, 1999.
- [15] VAN’T HOF, J., *Wet spinning of asymmetric hollow fiber membranes for gas separation*, Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1988.
- [16] Di LUCCIO, M., NOBREGA, R., BORGES, C. P., “Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system”, *Polymer* v.41, p.4309-4315, 2000.
- [17] BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas catalíticas para a geração de hidrogênio*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

- [18] REUVERS, A. J., *Membrane formation. Diffusion induced demixing processes in ternary systems*, Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1987.
- [19] DUARTE, L. T., *Desenvolvimento de membranas híbridas (metal/polímero) ultrafinas e anisotrópicas para o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos saturados e insaturados*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [20] DUARTE, L. T., HABERT, A. C., BORGES, C. P., "Preparation and morphological characterization of polyurethane/polyethersulfone composite membranes", *Desalination* v. 145, pp. 53-59, 2002.
- [21] PEREIRA, C. C., *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [22] PEREIRA, C. C., SOUZA, J. N. M., NOBREGA, R., BORGES, C. P., "Hollow fiber formation using lewis acid:base complex in the polymer solution", *Journal of Applied Polymer Science* v. 81, pp. 908-917, 2001.
- [23] BORGES, C. P., *Fibras ocas compostas para a remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.
- [24] MACHADO, P. S. T., HABERT, A. C., BORGES, C. P. "Membrane formation mechanism based precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes", *Journal of Membrane Science* v.155, p.171-184, 1999.
- [25] LI, S.-G., *Preparation of hollow fiber membranes for gas separation*, Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1993.

- [26] GEISZLER, V. C., KOROS, W. J., “Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 34, pp. 164-167, 1995.
- [27] VU, D. Q., KOROS, W. J., MILLER, S. J., “High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 41, pp. 367-380, 2002.
- [28] OKAMOTO, K., KAWAMURA, S., YOSHINO, M., KITA, H. “Olefin/paraffin separation through carbonized membranes derived from an asymmetric polyimide hollow fiber membranes”, *Industry Engineering Chemical Research* v. 38, pp. 4424-4432, 1996.
- [29] TANIHARA, N., SHIMAZAKI, H., HIRAYAMA, Y., et al., “Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes from asymmetric polyimide hollow fiber”, *Journal of Membrane Science* v. 160, pp. 179-186, 1999.
- [30] YOSHINO, M., NAKAMURA, S., KITA, H., et al., “Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA–DDBT copolyimide”, *Journal of Membrane Science* v.215, pp.169–183, 2003.
- [31] SUDA, H. , HARAYA, K., “Gas permeation through micropores of molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide”, *Journal of Physical Chemistry B* v. 101, pp. 3988-3994, 1997.
- [32] STEEL, K. M., KOROS, W. J., “An investigation of the effects of pyrolysis parameters gas separation properties of carbon materials”, *Carbon* v. 43, pp. 1843-1856, 2005.

- [33] KIM, Y. K., LEE, J. M., PARK, H. B., LEE, Y. M., “The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups”, *Journal of Membrane Science* v. 235, pp. 139-146, 2004.
- [34] BARSEMA, J. N., VAN DER VEGT, N. F. A., KOPPS, G. H., WESSLING M., “Carbon molecular sieve membranes prepared from porous fiber precursor”, *Journal of Membrane Science* v. 205, pp. 239-246, 2002.
- [35] FAVVAS, E.P., KAPANTAIDAKIS, G.C., NOLAN, J.W., *et al.*, “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, 2007.
- [36] MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [37] FUERTES, A. B., CENTENO, T. A., “Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 26, pp. 23-26, 1998.
- [38] KUSUKI, Y., SHIMAZAKI, H., TANIHARA, N., *et al.*, “Gas permeation properties and characterization of asymmetric carbon membranes prepared by pyrolyzing asymmetric polyimide hollow fiber”, *Journal of Membrane Science* v. 134, pp. 245-253, 1997.
- [39] DAVID, L. I. B., ISMAIL, A. F., “Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation” *Journal of Membrane Science* v. 213, pp. 285-291, 2003.

CAPÍTULO 4

Utilização de nanopartículas de sílica para geração de porosidade em fibras ocas de carbono

O estudo apresentado nos capítulos anteriores demonstrou a possibilidade da obtenção de fibra oca de carbono com alta estabilidade mecânica e térmica e seletiva a pequenas moléculas de gases. Porém, tais membranas apresentaram baixa permeabilidade a gases. Assim, para melhorar as propriedades de transporte das fibras, este capítulo estuda uma nova metodologia, utilizando nanopartículas de sílica como agente formador de microporos. O método consiste no preparo de uma fibra precursora contendo as partículas de sílica dispersas na matriz polimérica, que, após a etapa de pirólise origina uma fibra de carbono com as partículas de sílica dispersas na matriz carbonácea. Após submeter a fibra de carbono a lixiviação química utilizando uma solução de ácido fluorídrico, ocorre a remoção do aditivo inorgânico e formação de uma fibra de carbono com maior porosidade.

INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos nos capítulos anteriores desta tese demonstraram que é possível a obtenção de fibras ocas de carbono, a partir de fibras precursoras de PEI/PVP, com alta estabilidade térmica e mecânica e seletividade a pequenas moléculas de gases. Entretanto, ainda é necessário o aprimoramento de sua permeabilidade para que possam ter aplicação efetiva em reatores de desidrogenação.

Na literatura são relatados alguns pós-tratamentos utilizados para membrana de carbono, visando o aumento da permeabilidade ou da seletividade. Normalmente, os pós-tratamentos são empregados com objetivo de alterar a estrutura microporosa da membrana de carbono. São mencionados tratamentos térmicos posteriores a etapa de pirólise, como a redução do tamanho dos poros pela sinterização em temperaturas

elevadas ou o aumento do tamanho de poros por reações de oxidação [1]. Técnicas de deposição química a vapor de carbono (CVD) também podem ser adotadas para a obtenção de uma membrana com melhor seletividade [2].

A oxidação é um pós-tratamento normalmente utilizado para o incremento do tamanho médio de poros da membrana de carbono que consiste em submeter à membrana a atmosfera oxidante e a altas temperaturas após a etapa de pirólise. Podem ser empregadas diferentes atmosferas oxidantes, desde oxigênio puro ou uma mistura deste com outros gases, ar, vapor, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e de cloro, e até soluções, como de ácido sulfúrico ou de um peróxido [3].

KUSAKABE *et al.* [4] mostraram que a etapa de oxidação aumentou significativamente o volume de microporo, sem alteração na distribuição de tamanho do poro da membrana, o que melhorou a permeabilidade a pequenas moléculas de gases sem grandes perdas na seletividade.

FUERTES *et al.* [5] observaram que o aumento da temperatura de oxidação é acompanhado por um aumento da permeabilidade e uma redução da seletividade. Além disso, constataram que o pós-tratamento pode alterar o mecanismo de transporte, normalmente de separação em escala molecular para difusão superficial. LEE *et al.* [6] observaram o mesmo efeito, quando utilizaram maiores temperaturas de oxidação.

Um novo método adotado para o aumento da permeabilidade de fibras ocas de carbono é baseado nas diferenças entre as estabilidades térmicas de diferentes polímeros. A fibra polimérica precursora é preparada a partir da mistura destes polímeros. Durante a etapa de pirólise, um dos polímeros tende a carbonizar-se, enquanto que o outro decompõe-se, com uma alta liberação de voláteis. Os poros então serão formados na matriz de carbono, a partir da decomposição do polímero termolábil, como verificado nos trabalhos de OZAKI *et al.* [7], OYA e KASAHARA [8], WANG *et al.* [9]. Como polímeros termolábeis é muito comum a utilização do PVP e do poli(etileno glicol). Um desenho ilustrativo da técnica está apresentado na Figura 60.

KIM *et al.* [10] prepararam membranas de carbono a partir da mistura de poliimidaz aromáticas e PVP e investigaram o efeito do PVP na formação dos poros. Os autores argumentaram que a fase entrelaçada de PVP na matriz contínua da poliimida daria forma a poros maiores na matriz porosa de carbono pela sua decomposição durante a pirólise.

Os autores confirmaram, através de análises texturais, que o PVP seria um agente significativo na formação de poros nas membranas de carbono, aumentando o caminho difusional para o transporte de moléculas de gás. Após a pirólise, as permeabilidades das membranas derivadas de poliimida/PVP eram maiores, mas com a perda da seletividade.

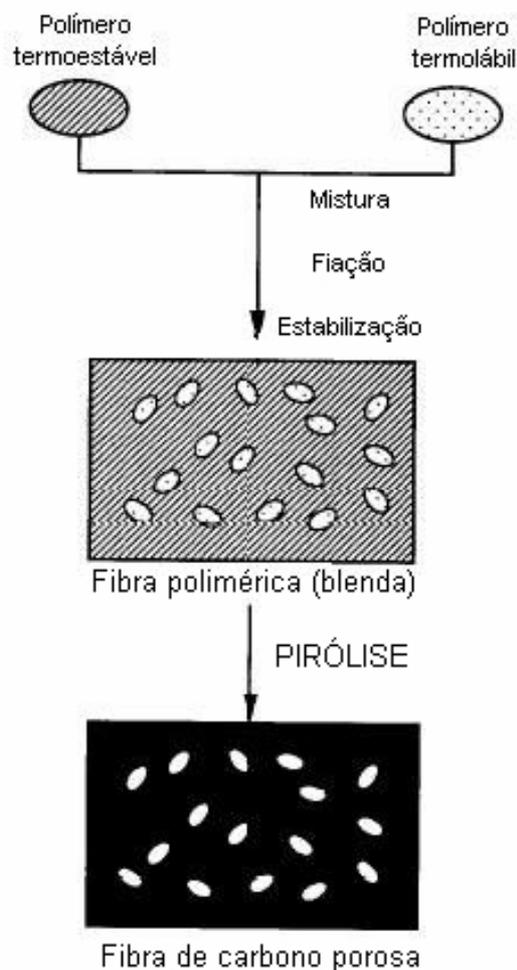


Figura 60. Desenho ilustrativo do método de preparo de fibras ocas de carbono a partir da pirólise de membranas constituída de uma mistura de polímeros precursores.

Em um trabalho subsequente KIM *et al.* [11] investigaram o efeito da massa molar do PVP. Observaram que o volume de poro das membranas aumenta com a massa molar do PVP no precursor, o que foi atribuído aos diferentes tamanhos dos domínios da fase de PVP na matriz da poliimida. LEE *et al.* [12] obtiveram resultados semelhantes.

XIAO *et al.* [13-14] modificaram a estrutura química de diferentes poliimididas e observaram que os polímeros que possuíam grupos termolábeis em sua cadeia polimérica produziram membranas de carbono com poros maiores e assim melhores características de permeabilidade.

Uma técnica bastante recente para obtenção de materiais micro e mesoporosos de carbono é o uso de cargas inorgânicas, como sílica ou zeólitas, na etapa de preparação do precursor polimérico. O material inorgânico usualmente mantém sua integridade química durante a pirólise, permitindo a preparação de materiais de carbono com partículas do aditivo inorgânico dispersas em sua matriz.

Após a pirólise, o material carbonoso com as partículas do aditivo inorgânico é submetida a um tratamento químico, normalmente um ataque ácido – lixiviação química, em que a carga inorgânica é dissolvida de forma controlada, originando uma estrutura porosa no material. Geralmente, há cinco passos na produção de carbono poroso utilizando aditivo inorgânico:

- * escolha do precursor polimérico e escolha e/ou síntese da carga inorgânica (os materiais mais adotados são sílica, zeólitas e vidro);
- * preparo da solução polimérica e dispersão da carga inorgânica;
- * preparo do filme polimérico;
- * pirólise do precursor polimérico;
- * lixiviação química para remoção do aditivo inorgânico com ácidos como HF ou HCl, e também NaOH.

Na literatura encontram-se alguns estudos sobre o desenvolvimento de materiais carbonáceos porosos utilizando um material inorgânico para indução de porosidade, entre eles: XIA *et al.* [15], SAKINTUNA e YÜRIIM [16, 17], ANIA e BANDOSZ [18], CHAE *et al.* [19], KAWASHIMA *et al.* [20], WANG *et al.* [21], KRUK *et al.* [22]. As Figuras 61 e 62 ilustram dois métodos retirados das referências citadas [15-16].



Figura 61. Mecanismo proposto por XIA *et al.* para a formação de esferas de carbono mesoporosas a partir de esferas de sílica [15].

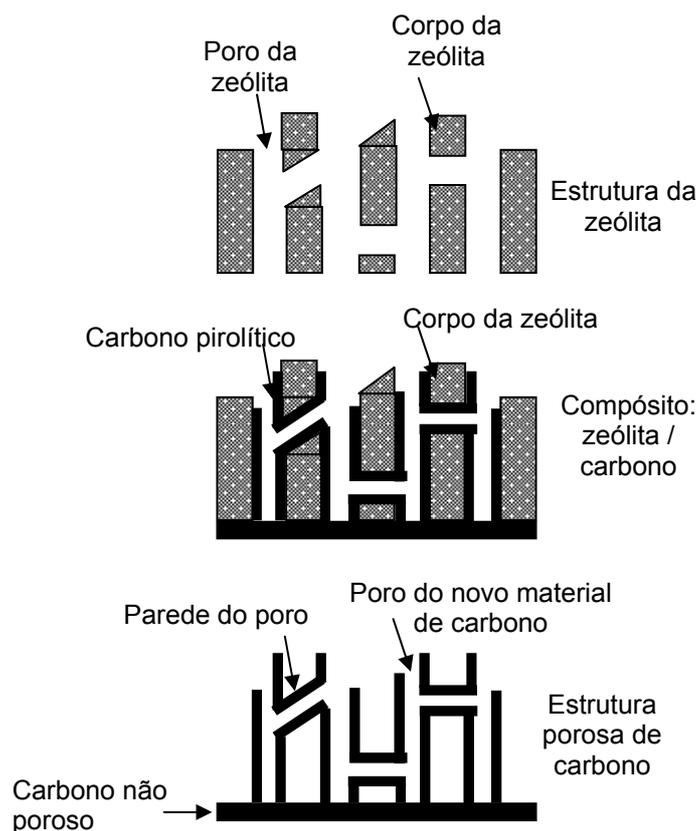


Figura 62. Desenho esquemático da infiltração de carbono pirolítico na estrutura de uma zeólita, seguida de sua remoção para a formação de uma nova estrutura porosa de carbono [16].

Esta nova técnica de obtenção de um material de carbono poroso é muito utilizada na obtenção de suportes para catalisadores e principalmente para a fabricação de adsorventes, não sendo observado nenhum relato da literatura aplicando-a para o aprimoramento da estrutura microporosa de uma membrana de carbono. Entretanto, esta técnica apresenta-se como uma alternativa para o controle da porosidade de uma membrana de carbono, podendo originar membranas com poros uniformes no tamanho desejado.

Neste contexto, o capítulo estuda uma nova metodologia de preparação de uma fibra oca de carbono microporosa utilizando um aditivo inorgânica para induzir a formação de poros, com a finalidade de conferir um aumento substancial na permeabilidade, com manutenção da seletividade, da fibra oca de carbono obtida no estudo anterior (Capítulo 3). Como agente formador de poros empregou-se nanopartículas de sílica e o ácido fluorídrico na lixiviação química.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiais

No preparo das membranas poliméricas contendo partículas de sílica dispersas na fase sólida utilizou-se poli(éter imida) – PEI - como polímero base e poli(vinil pirrolidona) – PVP-K90 - como aditivo, selecionados previamente. Como solvente utilizou-se N-metil-2-pirrolidona – NMP.

O aditivo inorgânico empregado foi o Aerosil 200 (Degussa-Hüls), que consiste de partículas nanométricas de sílica – SiO₂ –, com tamanho médio de 12 nm, de acordo com o fabricante, caracterizada pela alta estabilidade térmica e inércia química.

Preparo da solução polimérica

“Método A”

Para o preparo da solução polimérica com o aditivo inorgânico, inicialmente foi preparada uma solução de PEI e PVP-K90 conforme apresentado no Capítulo 3. Após a completa dissolução dos polímeros, adicionou-se a sílica. A solução foi mantida sob agitação mecânica e aquecimento até completa dispersão das partículas.

A composição da suspensão final (K90-10-Ae) utilizada no preparo de fibras ocas foi de: 1% (m/m) Aerosil 200; 10% (m/m) PVP-K90; 17% (m/m) PEI – selecionada a partir dos estudos anteriores apresentados nos Capítulos 2 e 3 e de um teste preliminar, no qual foi preparada uma membrana plana com Aerosil 200.

“Método B”

No preparo da suspensão utilizando o “Método A”, observou-se aglomeração intensa das partículas nanométricas de sílica, levando a necessidade de estabelecer uma nova metodologia.

No novo método, a adição das partículas inorgânicas na solução polimérica foi realizada em duas etapas. Inicialmente, o Aerosil 200 foi previamente disperso em uma solução de 6 % (m/m) PVP/NMP utilizando um agitador mecânico de alta rotação, Ultra turrax T25 (Ika Labortechnik), para a quebra dos aglomerados. A suspensão foi agitada com uma rotação de 16.000 rpm por 15 a 20 min, condição suficiente para o completo

desaparecimento dos aglomerados visíveis. Em seguida, a suspensão foi adicionada à solução de PEI/PVP/NMP, mantendo-se agitação mecânica para homogeneizar a suspensão.

Além do maior cisalhamento e da menor viscosidade da solução inicial, espera-se que o PVP possa adsorver na superfície das partículas de sílica e agir como um agente de dispersão.

Síntese das membranas de fibra oca

As membranas na forma de fibras ocas foram preparadas a partir da suspensão contendo sílica por inversão de fase, utilizando-se o método de precipitação por imersão. As fibras foram obtidas por extrusão da suspensão e posterior imersão em um banho de água, como descrito no Capítulo 3. A suspensão também foi utilizada para preparar uma membrana plana (MP-S_{I-K90-10}) como descrito no Capítulo 2.

A Tabela 24 apresenta as condições com que as fibras foram produzidas e a nomenclatura empregada. As condições de fiação foram baseadas no estudo apresentado no Capítulo 3.

Tabela 24. Condições utilizadas no preparo das fibras ocas a partir da suspensão contendo partículas de sílica e a nomenclatura correspondente.

Membrana	Distância extrusora-banho (cm)	Método de preparo da solução
FP-S _{10-1,5}	1,5 cm	<i>Método B</i>
FP-S ₁₀₋₆	6 cm	<i>Método A</i>

Pirólise

As fibras obtidas a partir da suspensão com sílica foram utilizadas no preparo de fibras de carbono pela pirólise das membranas precursoras. As metodologias estão apresentadas nos Capítulos 2 e 3, assim como o procedimento utilizado na etapa de tratamento térmico. A Tabela 25 resume nomenclatura empregada para as membranas precursoras e para as de carbono correspondentes.

Tabela 25. Nomenclatura empregada para as membranas precursoras preparadas a partir da suspensão com sílica e das membranas carbono resultantes.

<i>Precursora</i>	<i>Carbono/sílica</i>
MP-S _{I-K90-10}	MC-S _{I-K90-10}
FP-S _{10-1,5}	FC-S _{10-1,5}
FP-S ₁₀₋₆	FC-S ₁₀₋₆

Pós-tratamento – remoção da sílica por lixívia química

Após a etapa de pirólise as fibras de carbono contendo partículas de sílica impregnadas na matriz sólida foram submetidas a um tratamento químico. Nesse tratamento as partículas de sílica eram removidas por lixiviação química, de forma a originar uma estrutura porosa no material carbonáceo. Para isto, empregou-se o ácido fluorídrico (HF) que dissolve a sílica, mas é inerte em relação a matriz de carbono. Desta forma, a sílica age como um molde para a formação controlada de micro e/ou mesoporos na membrana de carbono final.

Para o tratamento químico, as fibras eram imersas em uma solução de 40% de HF (Merck) por um período de aproximadamente de 24 h. Após este período, as fibras ocas de carbono, cuja nomenclatura correspondente é apresentada na Tabela 26, eram lavadas em água destilada para a retirada do excesso de ácido. A lavagem era realizada sucessivamente até que a solução de descarte atingisse o pH próximo ao da água destilada, pH \approx 5,5.

Tabela 26. Nomenclatura empregada para as fibras ocas de carbono após a lixiviação química.

<i>Membrana carbono/sílica</i>	<i>Membrana de carbono após lixiviação</i>
MC-S _{I-K90-10}	MC-HF _{I-K90-10}
FC-S _{10-1,5}	FC-HF _{10-1,5}
FC-S ₁₀₋₆	FC-HF ₁₀₋₆

Caracterização

Análise termogravimétrica

Para caracterização do Aerosil 200 e da membrana MP-S_{I-K90-10} acompanhou-se a perda de massa em condições semelhantes à da pirólise, como descrito no Capítulo 2.

Para a determinação do teor de Aerosil 200 nas membranas de carbono foi acompanhada a perda de massa em atmosfera oxidante, mantendo-se constante o fluxo de O₂/N₂ (58 mL/min) e aquecendo a amostra com taxa de 5 °C/min até 900 °C.

Permeabilidade a gases puros

As permeabilidades das fibras ocas de carbono a gases puros (He, CO₂) foram determinadas a partir de medidas de vazão de gás permeado, conforme descrito no Capítulo 3.

Morfologia: MEV

A investigação da morfologia das membranas foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura, MEV, empregando o microscópio eletrônico JEOL JSM – 5300. Conforme descrito no Capítulo 3.

Análise textural

As propriedades texturais da fibra de carbono FC-HF_{10-1,5} foram determinadas a partir da isoterma de adsorção física de nitrogênio a -196 °C. A medida foi efetuada em um equipamento ASAP – modelo 2020 – da Micrometris.

A superfície específica foi calculada utilizando o método clássico desenvolvido por BRUNAUER, EMMET e TELLER [23]. A área de microporos foi determinada pelo método *t-plot* proposto por LIPPENS e DE BOER [24]. Para a caracterização de mesoporos e distribuição de tamanhos foi utilizado o método de BARRET, JAYNER E HALENDA (BJH) [25].

Antes de realizar a análise textural, a amostra foi mantida em estufa por pelo menos 12 h e, posteriormente, pré-tratada a 300 °C sob vácuo de 5.10⁻³ torr. A massa da amostra foi obtida após este pré-tratamento.

Para a análise textural das amostras carbonáceas, em trabalho anterior [26], foi elaborado um procedimento diferenciado do padrão, pois se observou que, com as condições usuais, após incrementos na pressão relativa (P/P_0) o equilíbrio termodinâmico não era atingido e, dessa forma, o volume adsorvido não poderia ser medido.

Assim, optou-se por variar o volume de N_2 a cada ponto, com incremento de 2 cm^3 de gás, para posterior medida de P/P_0 , quando fosse atingido o equilíbrio termodinâmico de adsorção. Para viabilizar o método, foi também necessário aumentar a tolerância do equipamento durante a medição e realizar a medida de volume morto do reator somente após o término da obtenção da isoterma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica

TGA – pirólise

A Figura 63 apresenta o termograma das membranas $MP_{I-K90-10}$ e $MP-S_{I-K90-10}$, do Aerosil 200 e dos polímeros, em condições próximas as utilizadas na pirólise. Como se pode constatar, a variação de massa do aditivo inorgânico foi muito pequena ao longo do tratamento térmico, confirmando sua elevada estabilidade térmica.

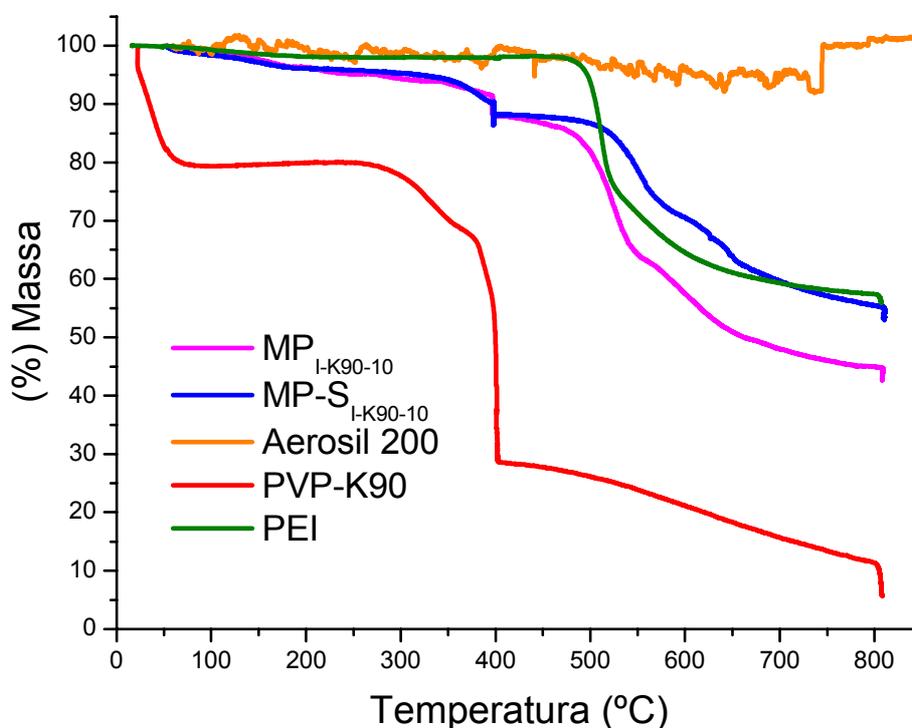


Figura 63. Perda de massa da PEI, do PVP-K90, do Aerosil 200 e das membranas $MP_{I-K90-10}$ e $MP-S_{I-K90-10}$ em condições similares as utilizadas na etapa de pirólise. (1ª etapa: 14%O₂/N₂, 3 °C/min; patamar de 1 h a 400 °C em atmosfera de N₂; 2ª etapa: 3°C/min em atmosfera de N₂; patamar de 1 h a 800 °C em atmosfera de N₂).

A membrana contendo sílica, $MP-S_{I-K90-10}$, apresentou um comportamento bastante semelhante ao da membrana sem sílica, $MP_{I-K90-10}$, sendo observado duas fases de degradação, cujas temperaturas características de decomposição estão na faixa dos polímeros utilizados. Na primeira etapa da pirólise, tanto a perda de massa (12%) como a temperatura de decomposição (300 °C) foram idênticas para as duas amostras, que é

correspondente a decomposição do PVP. Entretanto, na segunda etapa, a comparação entre as amostras $MP_{I-K90-10}$ e $MP-S_{I-K90-10}$ mostra um deslocamento do início da próxima etapa de degradação de 460°C para, aproximadamente, 500°C . Este efeito se deve, provavelmente, a grupos OH superficiais presentes na sílica, que poderiam estar ocasionando a reticulação da cadeia polimérica da membrana, aumentando a estabilidade desta (BARBOSA-COUTINHO [27]).

A conservação da massa para a $MP-S_{I-K90-10}$ ao final do experimento foi de 52%, cerca de 10% a mais do que da $MP_{I-K90-10}$, que também é atribuído à presença da sílica, cuja massa é conservada ao longo do experimento.

Determinação do teor de Aerosil 200

Os teores de sílica nas membranas de carbono, antes e após o tratamento químico com HF, foram quantificados por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante ($14\%\text{O}_2/\text{N}_2$), visto que o carbono é consumido acima de 800°C e a massa final consistirá apenas de SiO_2 . Os teores encontrados são apresentados na Tabela 27. Como se pode observar, após a lixiviação química, praticamente, toda a sílica foi removida, comprovando a efetiva ação do ácido fluorídrico.

Tabela 27. Teores de Aerosil 200 na suspensão polimérica e nas membranas de carbono.

O teor nas membranas de carbono foi quantificado por TGA em atmosfera oxidante.

Membrana	Teor do Aerosil 200 (%m/m)	
	Solução polimérica	Membrana (TGA)
MC-S _{I-K90-10}	4,5	30,4
FC-S _{10-1,5}	1	8,7
MC-HF _{I-K90-10}	4,5	0
FC-HF _{10-1,5}	1	0

Morfologia: MEV

Preparo da suspensão pelo “Método A”

Inicialmente, utilizando o “Método A”, preparou-se uma fibra oca a partir da suspensão com sílica ($FP-S_{10-6}$) nas mesmas condições utilizadas para o preparo da fibra polimérica FP_{10-6} (ver Capítulo 3). Essa escolha foi baseada no fato que a FP_{10-6} foi a

precursora polimérica que originou a fibra oca de carbono com melhores propriedades até então.

O efeito das partículas de sílica na morfologia da fibra FP-S₁₀₋₆ foi caracterizado por microscopia eletrônica e as fotomicrografias de sua seção transversal estão apresentadas na Figura 64. Algumas fotomicrografias apresentaram distorções devido à problemas com a lente do MEV, contudo a discussão dos resultados não foi comprometida.

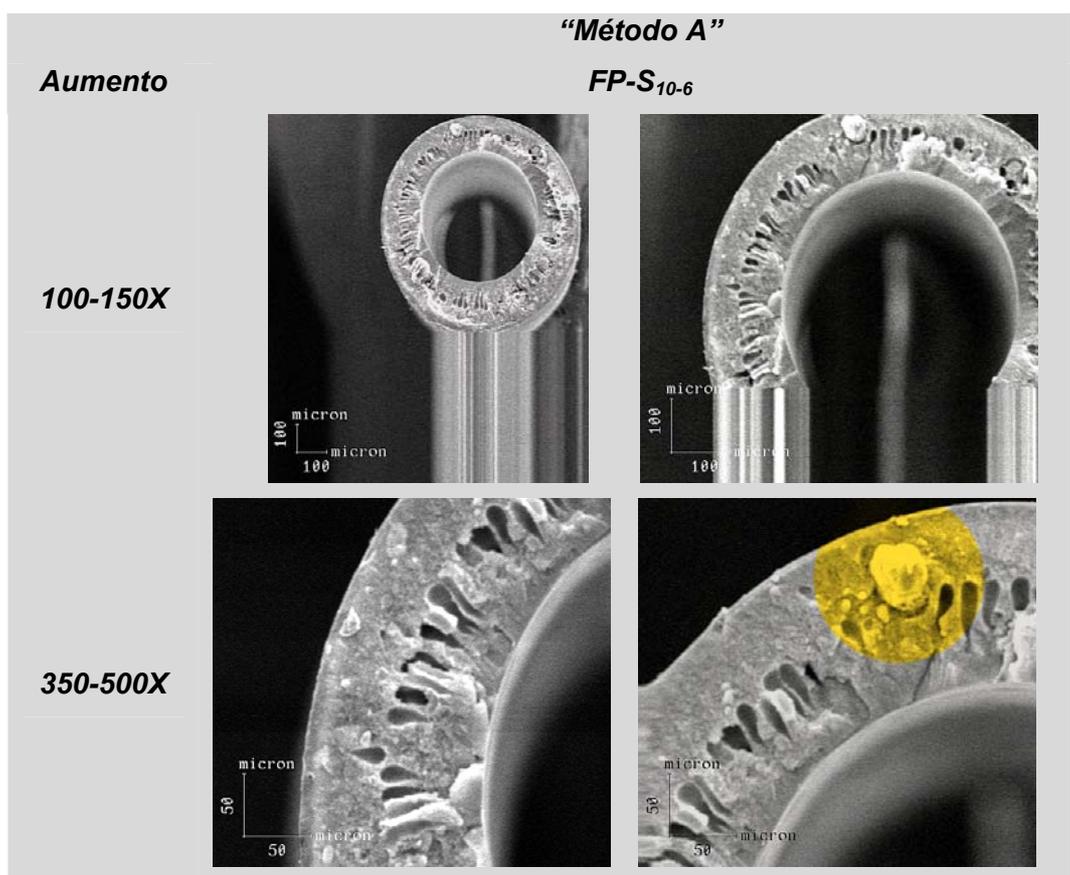


Figura 64. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca FP-S₁₀₋₆ preparada a partir da suspensão de sílica dispersa na solução polimérica pelo “Método A”.

Ao comparar as fotomicrografias das fibras FP-S₁₀₋₆ (Figura 64) e FP₁₀₋₆ (Figura 49 – Capítulo 3) preparadas com e sem o aditivo inorgânico, respectivamente, pode-se constatar que a presença da carga inorgânica alterou a morfologia da membrana precursora, sendo verificado a formação de macroporos no interior da sessão transversal. Foi observado também a presença de grandes aglomerados de sílica – assinalado em uma das fotos da Figura 64.

A formação de macrovazios na fibra FP-S₁₀₋₆, não observado na fibra FP₁₀₋₆, foi atribuída à presença dos aglomerados de sílica, que estariam dificultando a transferência de massa entre o solvente e o não solvente após a imersão da suspensão no banho de água, agindo como uma barreira física. Com isso a solução manteve-se estável nas subcamadas tempo suficiente para permitir o crescimento da fase incipiente durante a separação líquido-líquido.

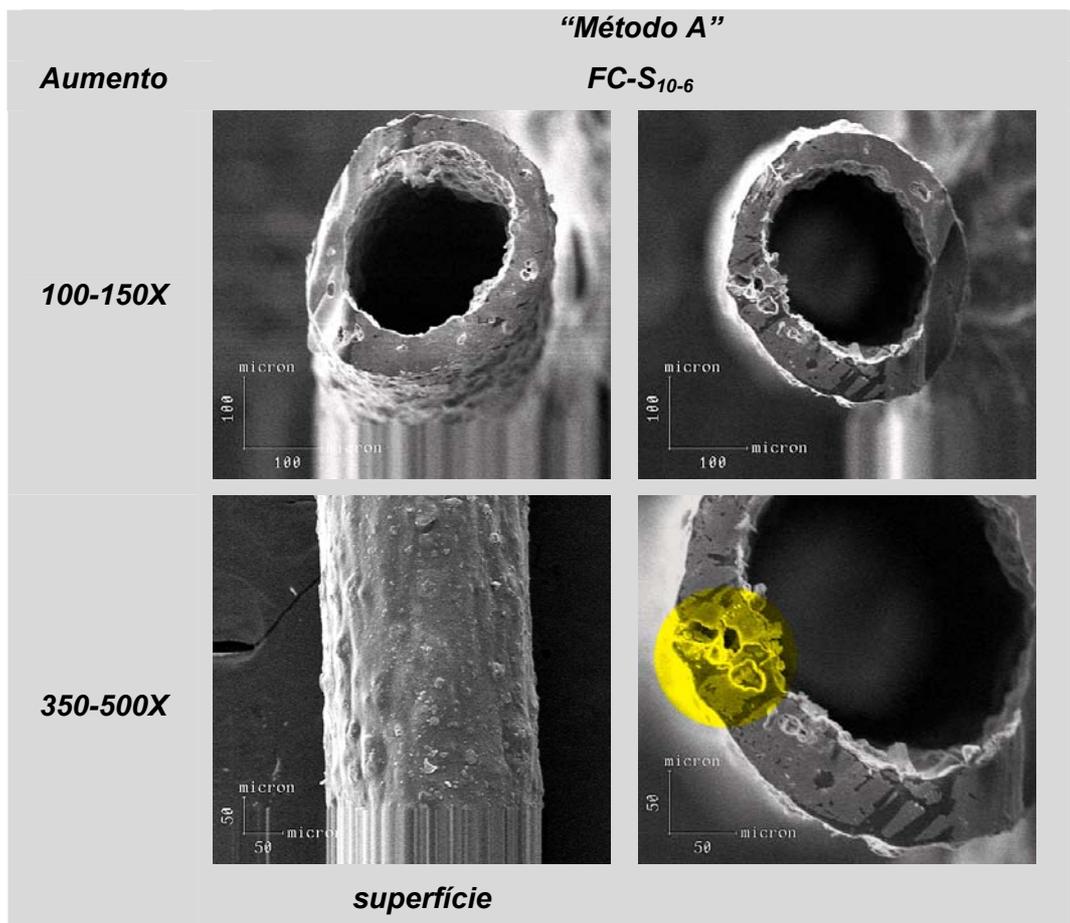


Figura 65. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono, FC-S₁₀₋₆, resultante da pirólise da fibra preparada a partir da suspensão com sílica. O preparo da suspensão ocorreu pelo “Método A”.

Como já discutido no Capítulo 3, a presença de macroporos na fibra precursora não é desejada, pois estes originaram fibras de carbono deformadas e com muitos defeitos, devido ao colapso destes durante as reações de pirólise. Este efeito foi observado novamente, como pode ser constatado nas fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono – FC-S₁₀₋₆, resultante da pirólise da fibra preparada a

partir da suspensão com sílica, apresentadas na Figura 65. Além disso, foi observado também, a formação de “vazios” e/ou “buracos” (assinalado na Figura 65), que tornam a fibra frágil. Considera-se que a presença dos aglomerados de Aerosil esta relacionada com a formação destes “vazios”. As superfícies, interna e externa, da FC-S₁₀₋₆ apresentaram-se bastante rugosas, o que pode ser atribuído ao acúmulo dos aglomerados de sílica durante a pirólise.

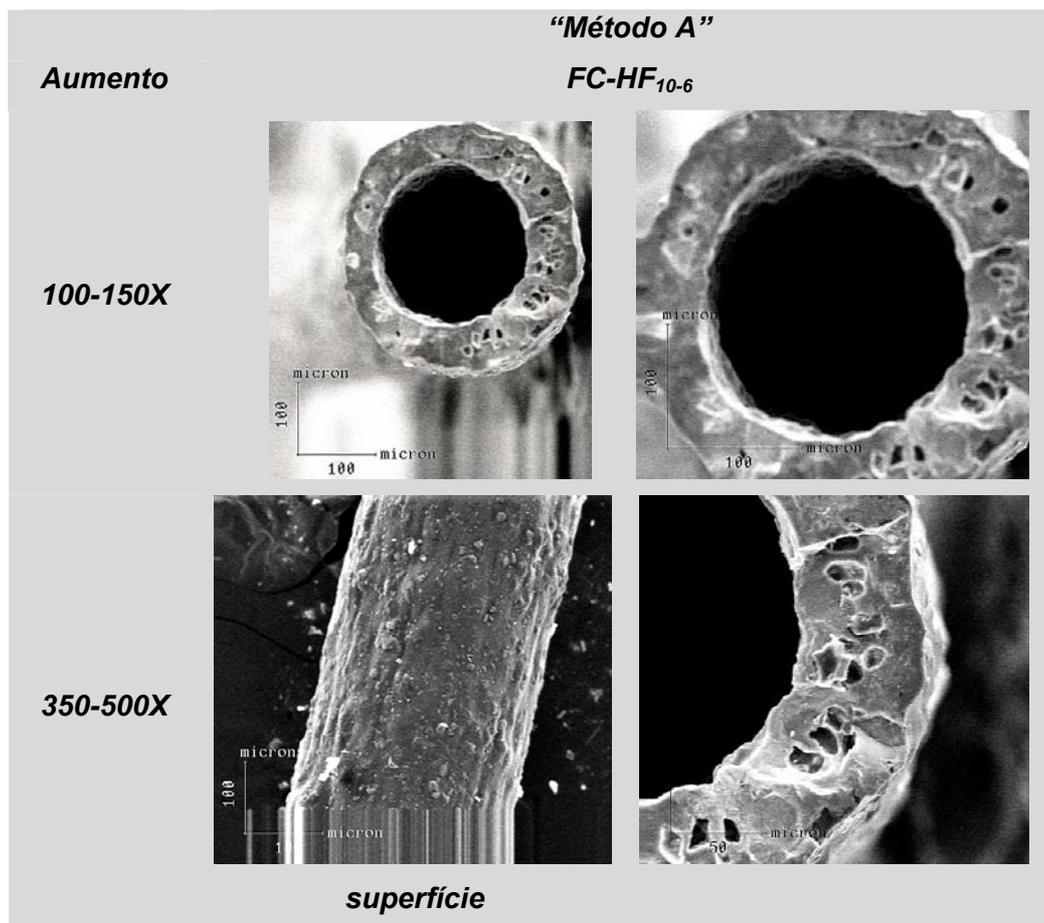


Figura 66. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono, FC-HF₁₀₋₆, obtida após exposição à solução de HF. A suspensão de sílica na solução polimérica foi preparada pelo “Método A”.

Devido à presença de defeitos, a fibra FC-S₁₀₋₆ não se mostra adequada para a permeação de gases. A utilização desta fibra na etapa de remoção da sílica por lixiviação química, como pode ser observado na fotomicrografias da Figura 66 que apresenta a seção transversal da fibra oca de carbono FC-HF₁₀₋₆, acarreta em inúmeros “buracos” atribuídos a dissolução dos aglomerados de sílica. Contudo, pode-se observar

na fotomicrografias que o ácido fluorídrico não afeta a matriz de carbono, que manteve-se intacta.

A alta aglomeração da sílica pode ser atribuída à dificuldade de dispersar partículas, tanto pelo tamanho na escala nanométrica, como pela alta viscosidade da solução polimérica. Assim, para a viabilização da utilização do Aerosil 200 como modelador de microporos, foi desenvolvida uma nova metodologia de preparo da solução polimérica com carga inorgânica. Os resultados do “*Método B*” são apresentados a seguir.

Preparo da suspensão pelo “Método B”

A Figura 67 apresenta as fotomicrografias da seção transversal da fibra FP-S_{10-1,5}, cuja solução foi preparada pelo novo método. Como pode ser observado nas fotomicrografias, mesmo em maiores magnitudes (5.000 X), não se observa a formação de aglomerados de sílica, confirmando a eficácia do novo método para mistura do Aerosil na solução polimérica.

Na fibra FP-S_{10-1,5} também não foi observada a formação de macrovazios, apresentando uma morfologia bastante semelhante a da fibra FP₁₀₋₆, obtida sem a presença de partículas de sílica (Figura 49 – Capítulo 3), que mostra poros interconectados e de tamanho similar ao longo de toda seção transversal. Este resultado confirma a hipótese que a presença dos aglomerados de sílica propicia a formação dos vazios observados na fibra FP-S₁₀₋₆ (Figura 64).

Entretanto, constatou-se que a espessura da parede da fibra FP-S_{10-1,5} é muito fina e que o diâmetro não está centralizado, o que prejudica a estabilidade mecânica. Estes efeitos foram atribuídos à baixa vazão mássica da suspensão durante a fiação, relacionada ao aumento na viscosidade da suspensão após a adição da carga inorgânica. Cabe ressaltar que esta fibra foi preparada nas mesmas condições de fiação que a fibra sem o aditivo inorgânico (Capítulo 3) e que o aumento da vazão da suspensão não foi possível devido às limitações construtivas do equipamento. Para aumentar a espessura da parede da fibra outros parâmetros de fiação foram alterados, como a distância entre a extrusora e o banho e a vazão do líquido interno. Porém, mesmo com o ajuste dos parâmetros para os menores valores possíveis, não foi possível a obtenção de uma fibra precursora com parede mais espessa.

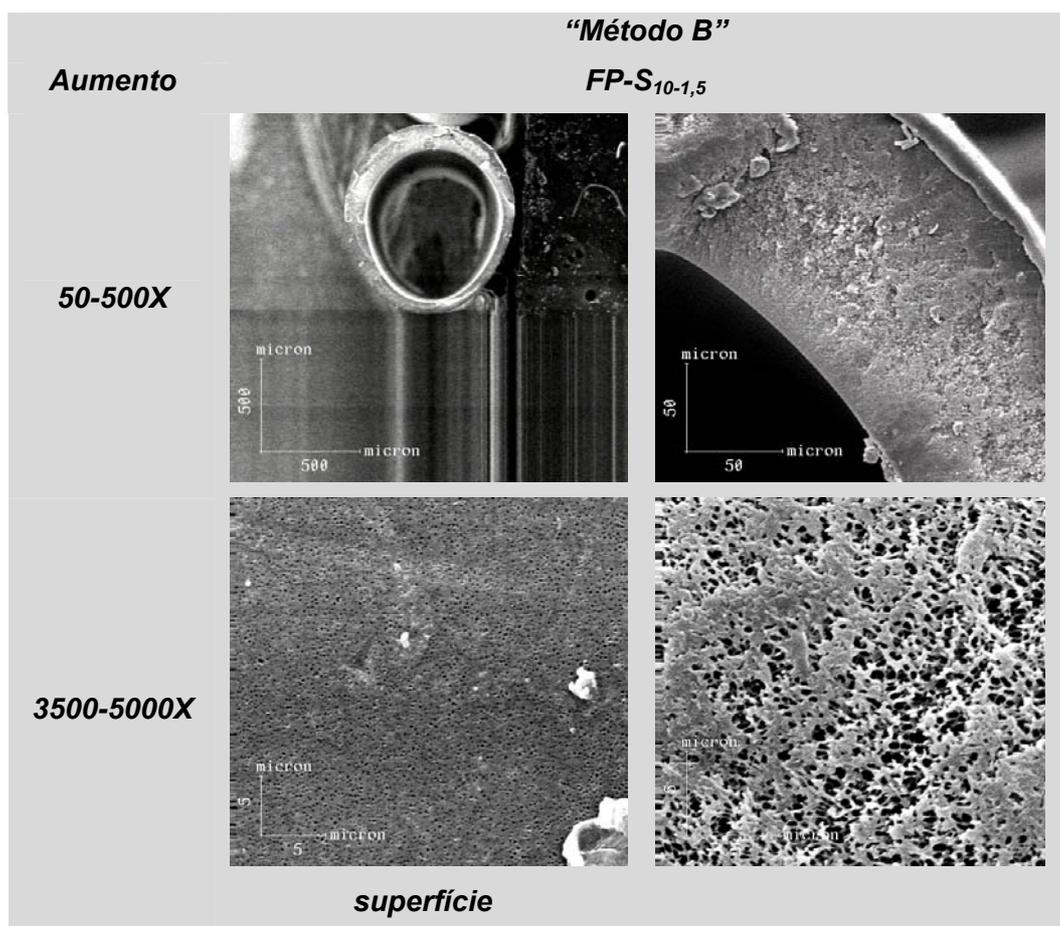


Figura 67. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca FP-S_{10-1,5} preparada a partir da suspensão de sílica dispersa na solução polimérica pelo “Método B”.

A fibra FP-S_{10-1,5}, mesmo sem apresentar a morfologia ideal, foi utilizada como precursora para a obtenção de fibras de carbono pelo processo de pirólise, resultando na fibra FC-S_{10-1,5}, cuja seção transversal é apresentada nas fotomicrografias da Figura 68.

A fibra de carbono contendo partículas de sílica dispersas na sua matriz, apresentou morfologia sem defeitos, buracos ou vazios, como pode ser verificado na Figura 68. Este resultado confirma novamente que os aglomerados de partículas de sílica são os responsáveis pelos defeitos observados anteriormente.

Assim como a fibra precursora, a fibra FC-S_{10-1,5} apresentou uma morfologia semelhante à da membrana de carbono preparada sem a carga inorgânica (Figura 51 – Capítulo 3). Após o tratamento térmico se observa uma grande redução de volume e massa, densificação da matriz sólida, superfície lisa e sem defeitos. Porém, como a espessura da parede é fina, observa-se pouca estabilidade mecânica.

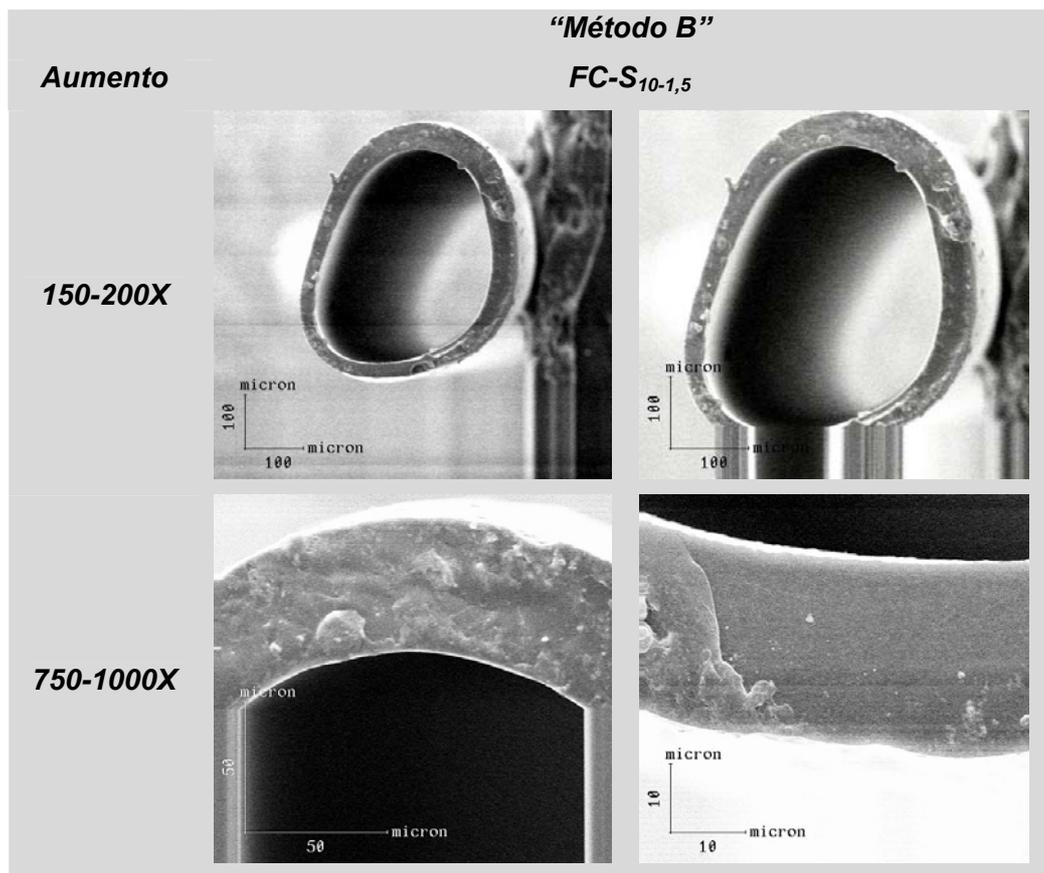


Figura 68. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono FC-S_{10-1,5} obtida por pirólise da fibra FP-S_{10-1,5}, cuja suspensão das partículas de sílica foi preparada pelo “Método B”.

A FC-S_{10-1,5} foi utilizada para a etapa de pós-tratamento por lixiviação química com HF e as fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono resultante, FC-HF_{10-1,5}, estão apresentadas na Figura 69. Com pode se observar, a membrana de carbono manteve-se intacta após exposição à solução de HF, e a nova fibra apresentou uma morfologia porosa, com tamanho de poros uniforme ao longo de toda a seção transversal.

Este resultado confirma a ação do HF que remove as partículas de sílica e conserva a matriz carbonácea, assim como valida a utilização de nanopartículas de sílica como modeladora de poros. Para melhor visualização dos poros formados, a Figura 70 apresenta detalhes da seção transversal da fibra em magnitudes mais elevadas (50.000-100.000X). Contudo a fibra FC-HF_{10-1,5} apresentou-se extremamente frágil e quebradiça, o que dificultou o seu manuseio.

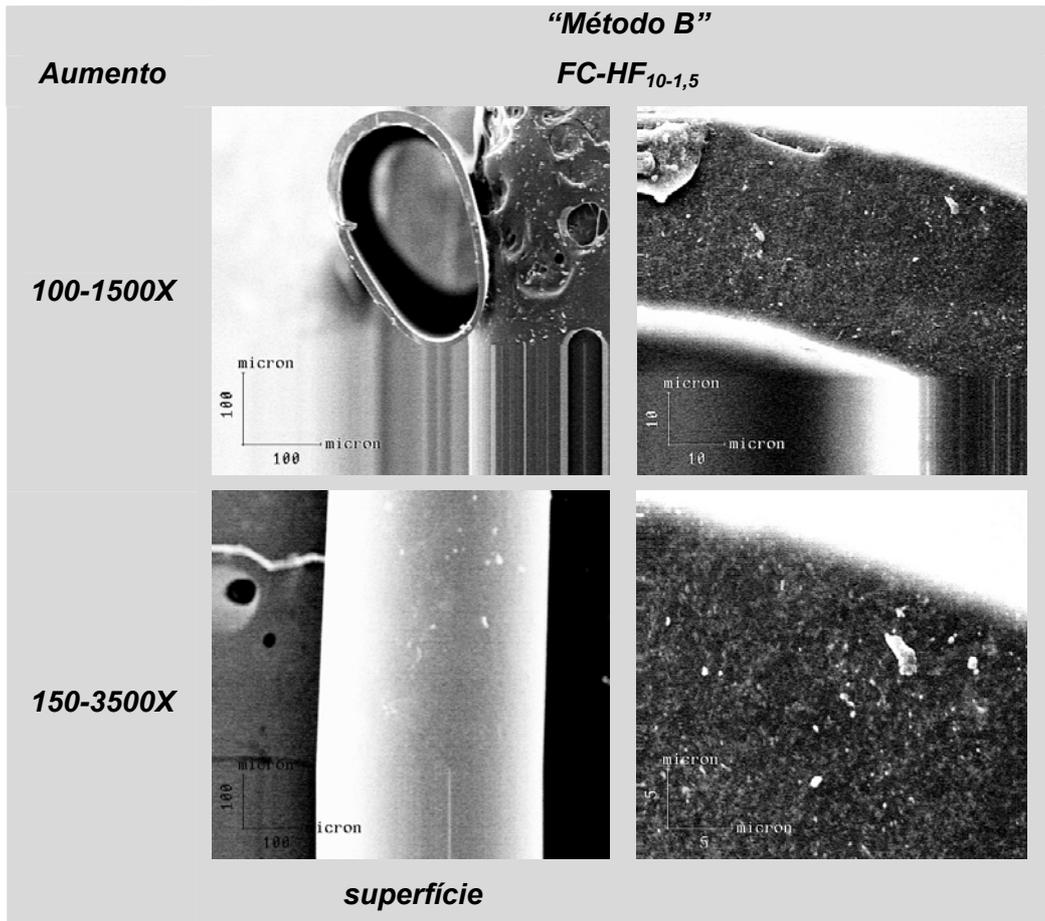


Figura 69. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono, FC-HF_{10-1,5}, obtida após exposição da fibra FC-S_{10-1,5} à solução de HF.

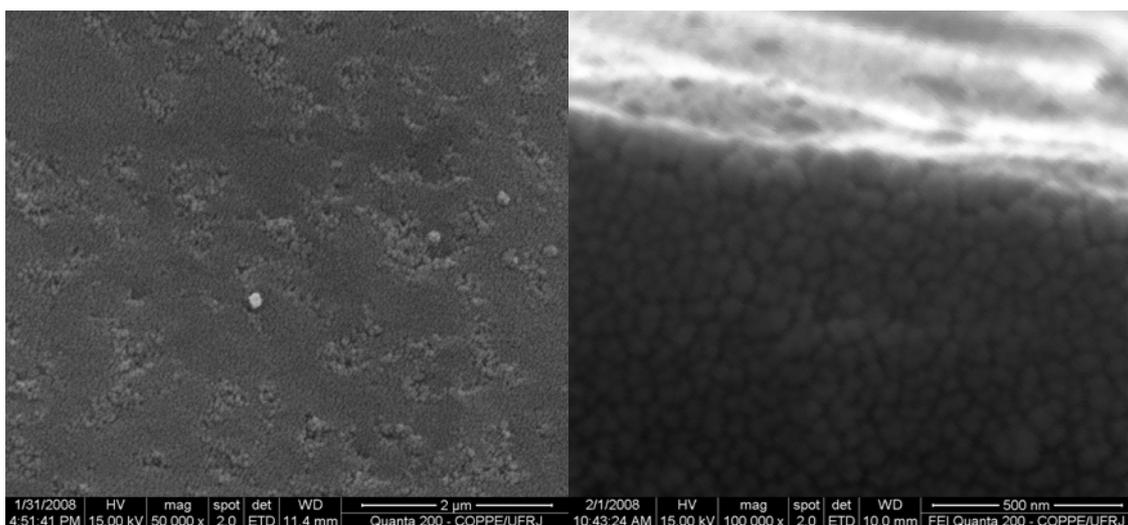


Figura 70. Fotomicrografias da seção transversal da fibra oca de carbono FC-HF_{10-1,5}.

Análise Textural

As propriedades texturais da fibra de carbono obtida após a lixiviação química foram caracterizadas a partir da isoterma de adsorção de N_2 , que está apresentada na Figura 71. A Tabela 28 apresenta os métodos utilizados e as propriedades determinadas.

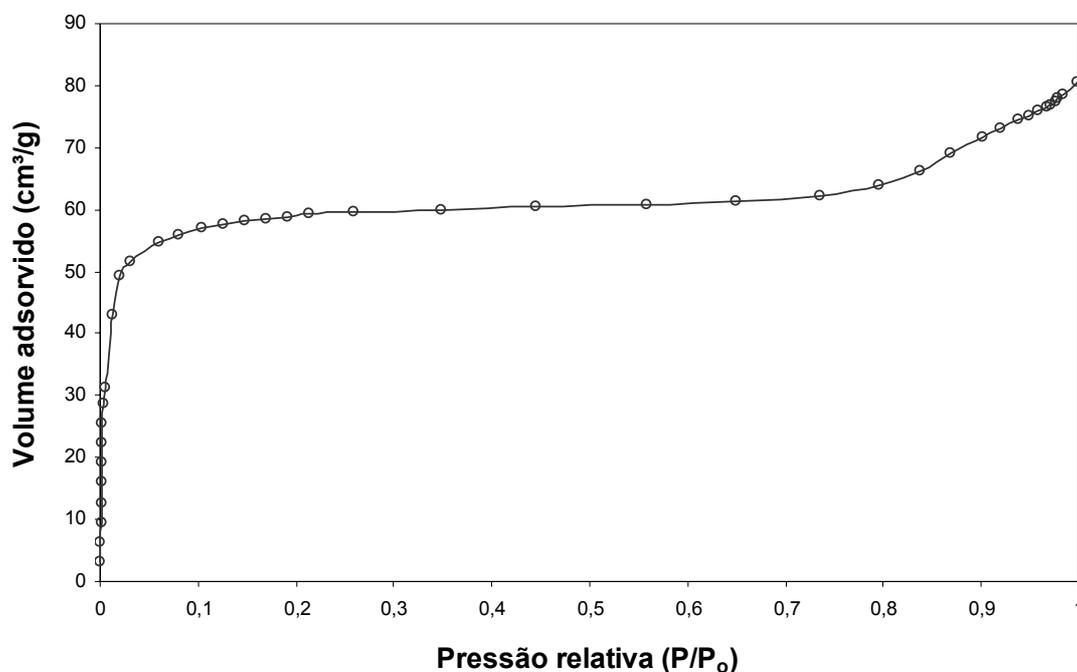


Figura 71. Isotherma de adsorção de N_2 a -196 °C na fibra oca de carbono FC-HF_{10-1,5}.

A isoterma da Figura 71 apresenta um comportamento bastante semelhante a de uma isoterma do tipo I, com a presença de um patamar para pressões relativas até aproximadamente 0,8. Este comportamento é característico de um material microporoso. Porém para pressões relativas acima de 0,8 foi observado um aumento dos valores de volume adsorvido de N_2 , o que caracteriza também a existência de mesoporos na estrutura carbonácea da membrana.

Este resultado é confirmando pela distribuição de tamanho de poro obtida pelo método BJH, apresentada na Figura 72. A fibra de carbono possui poros na faixa de 18 a 63 Å e tamanho médio de poro de 23,7 Å, sendo que a maior parte dos poros tem tamanhos entre 18-34 Å. O material apresentou uma área específica BET de cerca de 203,5 m²/g, com uma área de microporo de 195,7 m²/g. Assim, pode-se considerar que a membrana obtida após a exposição ao HF apresenta cerca de 60% de sua área formada de microporos. A presença de mesoporos pode comprometer a seletividade na separação

de pequenas moléculas de gás, sendo necessária a caracterização das propriedades de transporte.

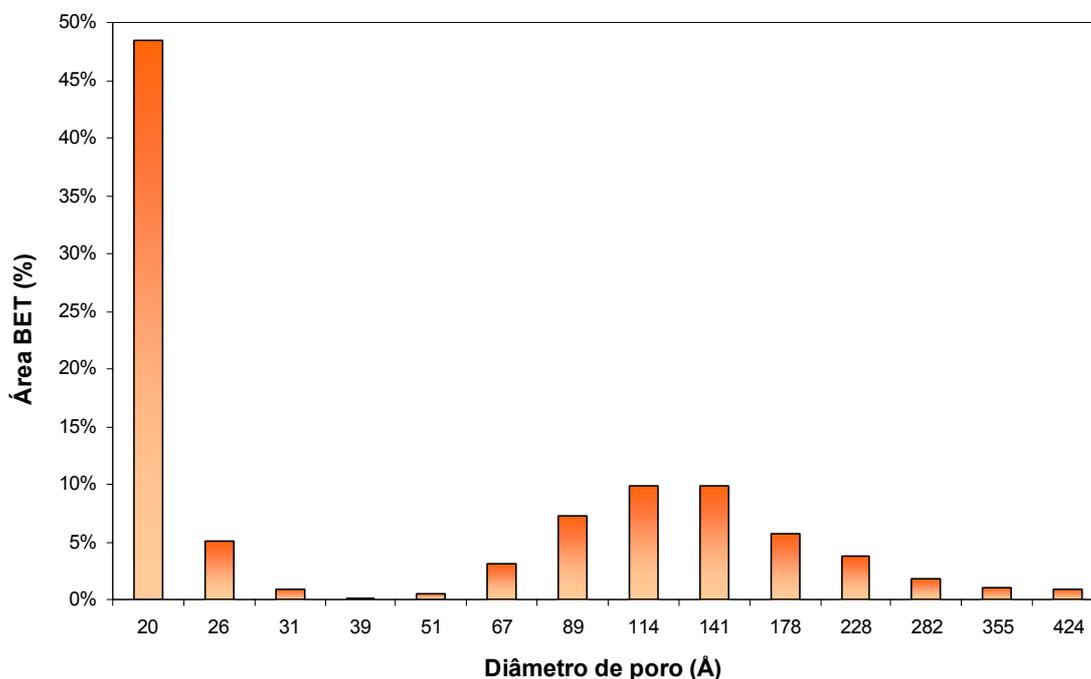


Figura 72. Distribuição de tamanho de poro da fibra oca de carbono FC-HF_{10-1,5} (BJH).

Tabela 28. Propriedades texturais da fibra oca de carbono FC-HF_{10-1,5}.

Área superficial BET (m²/g)	Área de microporo t-plot (m²/g)	Diâmetro médio de poros BET (Å)
203,5	195,7	23,7

Permeabilidade a gases puros

A Tabela 29 apresenta a permeabilidade (P/l) a gases puros, He e CO₂, e a seletividade $\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2}$ da fibra oca de carbono FC-S_{10-1,5}, preparada a partir da suspensão de partículas de sílica. O resultado obtido é bastante atrativo, pois em comparação com a fibra FC₁₀₋₆ (o melhor resultado obtido sem carga inorgânica) foi verificado um ganho significativo da permeabilidade, sem perda da seletividade.

O aumento da permeabilidade pode ser atribuído ao fato de que as nanopartículas de sílica presentes na matriz carbonácea possam estar criando caminhos para a passagem do gás. Este resultado indica uma nova e interessante possibilidade de

trabalho, ainda não pesquisada, que seria a otimização da morfologia de membranas preparadas a partir de suspensões de sílica, para a separação de gás e na aplicação de reatores para desidrogenação.

Tabela 29. Permeabilidade aos gases puros He e CO₂ e seletividade ideal para as fibras de carbono com e sem partículas de sílica dispersas na matriz sólida.

<i>P/I (GPU*)</i>	<i>FC₁₀₋₆</i>	<i>FC-S_{10-1,5}</i>
<i>He</i>	0,6	1,5
<i>CO₂</i>	0,011	0,025
<i>α (He/CO₂)</i>	60	60

*Unidade de Permeação de Gás: 1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

Para a fibra FC-HF_{10-1,5}, não foi possível a sua caracterização de sua permeabilidade devido a dificuldades encontradas em seu manuseio, ocorrendo a quebra das fibras durante o procedimento de colagem do módulo de membranas.

Para a continuidade do trabalho e solução para o problema acima apresentado, sugere-se o projeto de uma extrusora com um maior diâmetro, possibilitando fibras precursoras com paredes mais grossas, característica vital para o aumento da estabilidade mecânica das fibras de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F., “Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review”, *Carbon* v. 42, pp. 241-259, 2004.
- [2] LAGORSSE, S., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A., “Carbon molecular sieve membranes Sorption, kinetic and structural characterization”, *Journal of Membrane Science* v. 241, pp. 275-287, 2004.
- [3] ISMAIL, A. F., DAVID, L. I. B., “A review on the latest developments of carbon membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science* v. 193, pp. 1-18, 2001.
- [4] KUSAKABE, K., YAMAMOTO, M., MOROOKA, S., “Gas permeation and micropore structure of carbon molecular sieving membranes modified by oxidation”, *Journal of Membrane Science* v. 149, pp. 59-67, 1998.
- [5] FUERTES, A. B., “Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes”, *Carbon* v. 39, pp. 697–706, 2001.
- [6] LEE, H.-J., KIM, D.-P., SUDA, H., HARAYA, K., “Gas permeation properties for the post-oxidized polyphenylene oxide (PPO) derived carbon membranes: Effect of the oxidation temperature”, *Journal of Membrane Science* v. 282, pp. 82–88, 2006.
- [7] OZAKI, J., ENDO, N., OHIZUMI, W., et al., “Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend”, *Carbon* v. 35, pp. 1031-1033, 1997.
- [8] OYA, A., KASAHARA, N., “Preparation of thin carbon fibers from phenol-formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix”, *Carbon* v. 38, pp. 1141-1144, 2000.

- [9] WANG, Y. X., TAN, S. H., JIANG, D. L., ZHANG, X. Y., "Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution", *Carbon* v. 41, pp. 2065-2072, 2003.
- [10] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., "Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties", *Journal of Membrane Science* v. 243, pp. 9-17, 2004.
- [11] KIM, Y. K., PARK, H. B., LEE, Y. M., "Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone", *Journal of Membrane Science* v. 251, pp. 159-167, 2005.
- [12] LEE, H.-J., SUDA, H., HARAYA, K., MOON, S.-H., "Gas permeation properties of carbon molecular sieving membranes derived from the polymer blend of polyphenylene oxide (PPO)/polyvinylpyrrolidone (PVP)", *Journal of Membrane Science* v. 296, pp. 139-146, 2007.
- [13] XIAO, Y., CHUNG, T.-S., CHUNG, M. L., et al., "Structure and properties relationships for aromatic polyimides and their derived carbon membranes: experimental and simulation approaches", *Journal of Physical Chemistry B* v. 109, pp. 18741-18748, 2005.
- [14] XIAO, Y., DAI, Y., CHUNG, T.-S., GUIVER, M. D., et al., "Effects of brominating trimellitic polyimide on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes", *Macromolecules* v. 38, pp. 10042-10049, 2005.
- [15] XIA, Y., YANG, Z., MOKAYA, R., "Mesostructured hollow spheres of graphitic n-doped carbon nanocast from spherical mesoporous silica", *Journal of Physical Chemistry B* v. 108, pp. 19293-19298, 2004.
- [16] SAKINTUNA, B., YÜRIIM, Y., "Templated porous carbon: a review article", *Industry Engineering Chemical Research* v. 44, pp. 2893-2902, 2005.

- [17] SAKINTUNA, B., YÜRIIM, Y., “Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 93, pp. 304-312, 2006.
- [18] ANIA, C., BANDOSZ, T. J., “Highly mesoporous carbons using a dynamic template method”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 89, pp. 315-324, 2006.
- [19] CHAE, W.-S., AN, M.-J., LEE, S.-W., et al., “Templated carbon nanofiber with mesoporosity and semiconductivity”, *Journal of Physical Chemistry B* v. 110, pp. 6447-6450, 2006.
- [20] KAWASHIMA, D., AIHARA, T., KOBAYASHI, Y., et al., “Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite”, *Chemistry of Materials* v. 12, pp. 3397-3401, 2000.
- [21] WANG, Z.-M., HOSHINO, K., YAMAGISHI, M., et al., “Formation of graphite-derived layered mesoporous carbon materials”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 93, pp. 254-262, 2006.
- [22] KRUK, M., DUFOUR, B., CELER, E. B., et al., “Synthesis of mesoporous carbon using ordered and disordered mesoporous silica and templates and polyacrylonitrile as carbon precursor”, *Journal of Physical Chemistry B* v. 109, pp. 9216-9225, 2005.
- [23] BRUNAUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of American Chemical Society* v. 60, pp. 309-319, 1938.
- [25] BARRET, E. P., JAYNER, L. S., HALENDA, P. P., “The determination of pore volume and area distribution in porous substances – computations from nitrogen isotherms”, *Journal of American Chemical Society* v. 73, pp. 373, 1951.

- [26] MOREIRA, G. F., *Catalisadores de Platina Suportados em Membrana de Carbono para a Geração de Hidrogênio*, Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [27] BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas Catalíticas para a Geração de Hidrogênio*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

CONCLUSÕES

Este trabalho representa a continuidade de uma linha de pesquisa que trata do desenvolvimento de membranas, para aplicação em reatores com membrana em sistemas reacionais, para desidrogenação e/ou geração de hidrogênio e que, naturalmente, integra conhecimentos de diversas áreas de interesse para sua realização. Devido à inovação do tema, ela envolve muitos desafios científicos e tecnológicos, com inúmeras motivações. Dentro deste quadro e ao longo do tempo, alguns estudos mais amplos inerentes ao tema já foram iniciados, como o preparo de membranas de carbono tipo fibras ocas, o estudo da interação do sistema Pt/Membrana de Carbono, o sistema reacional e configuração do reator com membrana.

A partir dos trabalhos, muitas linhas de estudo foram sugeridas e algumas necessidades primordiais foram levantadas para atingir o objetivo desejado. A primeira delas foi o aprimoramento das propriedades de separação da fibra oca de carbono obtida, principalmente a permeabilidade, para que a aplicação desta no sistema reacional se torne viável, com a retirada do produto desejado do meio. Dentro deste contexto, a presente tese buscou compreender e dominar o processo de formação da membrana de carbono, para a otimização de suas propriedades.

De forma geral, concluímos que a membrana de carbono tipo fibra oca obtida a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP se mostra promissora para a aplicação em reatores de desidrogenação, com alta estabilidade térmica e mecânica, sendo que foi possível neste estudo o aprimoramento de suas propriedades de transporte.

Além disso, ampliou-se o conhecimento científico do processo de formação da membrana de carbono, com esclarecimento do efeito do aditivo e das reações de pirólise da PEI. Também se elucidou a relação entre as propriedades das precursoras e as das fibras ocas de carbono geradas, e buscou-se explicar os possíveis fenômenos que ocorrem durante a sua transformação, para além de meras correlações empíricas. Isso nos permite estabelecer um melhor controle das condições do processamento da mesma

em cada etapa envolvida em sua fabricação, desde a escolha dos polímeros precursores, a síntese da membrana polimérica e o processo de pirólise propriamente dito, até pré e pós-tratamentos.

As principais conclusões e observações obtidas em cada etapa do trabalho estão apresentadas a seguir.

Pirólise da PEI e o efeito do aditivo PVP

Trabalhos anteriores constataram que a presença do aditivo PVP em membranas precursoras de PEI foi determinante para a formação de uma membrana de carbono estável tipo fibra oca. Assim, esta parte do trabalho apresentou o estudo sobre as reações de pirólise da membrana de PEI/PVP, pelo qual foi esclarecido o efeito do aditivo.

As principais observações e conclusões obtidas foram:

- ☑ a PEI é um polímero termoestável adequado para a síntese de membranas poliméricas precursoras de membranas de carbono, não sendo susceptível à oxidação;

- ☑ o PVP é um polímero termolábil com alta susceptibilidade à oxidação;

- ☑ a estabilidade mecânica e térmica da membrana de carbono obtida está relacionada com a massa molecular do aditivo PVP, indicando que uma maior cadeia polimérica promoveria as reações de pirólise, ao longo de toda a extensão da cadeia polimérica, em contrapartida às reações de degradação, logo:
 - o PVP-K15, de menor massa molecular, não é um polímero adequado, pois estaria promovendo as reações de pirólise pontuais e, assim, favorecendo a degradação, originando membranas de carbono com muitos defeitos;
 - membranas precursoras de PEI com teores de PVP-K90, alta massa molecular, originaram membranas de carbono com alta estabilidade mecânica e térmica, ausente de defeitos;

- ☑ as análises por espectrometria de massa permitiram esclarecer as reações de pirólise das membranas poliméricas de PEI, que continham teores do aditivo

PVP-K90 entrelaçado em sua cadeia polimérica. Dessa forma foi possível confirmar e esclarecer o efeito sinérgico que existe entre os polímeros, responsável pela formação de uma membrana de carbono estável, inicialmente observado pelo aumento da conservação da massa destas. Com os resultados constatou-se que:

- o PVP-K90 residual presente nas membranas promove a inserção de grupos oxigenados na cadeia polimérica, na etapa de estabilização da pirólise, confirmado pela liberação de H₂O na etapa de carbonização;
- os grupos oxigenados seriam responsáveis pela estabilização da membrana, impedindo a sua degradação e favorecendo a sua reticulação em altas temperaturas;
- o consumo de O₂ na pirólise (reações de estabilização) não varia com o teor inicial de PVP-K90 da precursora, sugerindo que somente o aditivo segregado na superfície estaria participando efetivamente das reações da pirólise;
- considerando o efeito sinérgico entre os poliméricos, é possível concluir que na pirólise o aditivo PVP-K90 age como promotor das reações de estabilização e a PEI favorece as reações de reticulação e ciclização, por ser termoestável.

Fibras ocas de carbono a partir da pirólise de fibras de PEI/PVP

O estudo da fabricação de fibras ocas de carbono a partir de diferentes fibras ocas poliméricas de PEI/PVP-K90 permitiu correlacionar as propriedades das precursoras e das membranas de carbono oriundas destas, originando fibras altamente seletivas a pequenas moléculas de gases, com o mecanismo de separação em escala molecular.

Seguem as principais observações e conclusões:

- ☑ mesmo precursores com baixos teores de PVP resultam em fibras ocas de carbono, reafirmando a hipótese de que o aditivo que está segregado na superfície seria o promotor das reações de pirólise;

☑ fibras ocas precursoras que apresentam macrovazios em sua morfologia resultaram em fibras ocas de carbono defeituosas, frágeis e com baixos dados de permeação de gás, o que levanta a hipótese de que os macroporos estariam colapsando, e/ou rompendo, durante o processo de pirólise;

☑ a eliminação de macroporos na fibra polimérica por meio do aumento do teor de PVP originou membranas de carbono sem defeitos e excelentes propriedades mecânicas. Isso sugere que estas precursoras tendem a preservar a porosidade e originar fibras ocas de carbono microporosas, tendo em vista os melhores dados de permeação e seletividade; e a constatação de que a separação ocorre em escala molecular;

- isso nos permite concluir que o PVP além de ser importante na promoção das reações de pirólise, age também como um aditivo importante no controle da morfologia apropriada da fibra oca precursora e, por decorrência, da morfologia da membrana de carbono;

☑ o aumento da permeabilidade, conjuntamente com o da seletividade nas fibras ocas de carbono, demonstrou que é possível um controle da distribuição de tamanho de poros destas a partir de suas precursoras;

☑ o estudo permitiu a obtenção de fibras ocas de carbono com alta seletividade; porém, elas apresentaram baixa permeabilidade a gases, sendo ainda necessário o aprimoramento de suas propriedades para uma possível aplicação, mesmo tendo sido observado um considerável aumento da permeação em relação ao trabalho anterior.

Utilização de nanopartículas de sílica para geração de porosidade

Na busca pelo aperfeiçoamento da permeabilidade das membranas tipo fibras ocas de carbono, foi sugerida uma nova metodologia de preparo, na qual se utilizou uma sílica nanométrica, para originar uma estrutura com microporos maiores em sua estrutura.

O estudo se mostrou inicial e muitas dificuldades foram encontradas em sua execução. Assim, é preciso buscar alternativas para a aplicação bem sucedida da nova

técnica, o que irá permitir uma melhor análise de sua viabilização. As principais observações obtidas foram:

☑ foi possível a obtenção de uma fibra de carbono com morfologia porosa homogênea, formada em sua maioria de microporosos, após o ataque químico com HF, confirmando que o ácido removeu toda a sílica e conservou a matriz carbonácea;

☑ a nova fibra de carbono apresentou-se extremamente frágil e quebradiça, o que tornou o seu manuseio bastante complexo, impedindo a fabricação de módulos de membranas e, portanto, a caracterização de sua permeabilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como se trata de uma linha de pesquisa inovadora, relativamente recente, que envolve diversas áreas de conhecimento – processos de separação por membrana, catálise e físico-química de interface – existe uma ampla gama de possibilidades para trabalhos futuros e os realizados até o presente momento sugerem, além de muitas dificuldades e desafios, boas perspectivas.

As sugestões para trabalhos posteriores podem ser direcionadas tanto a uma abordagem mais geral, quanto à continuidade da pesquisa específica aqui apresentada.

Em relação a esta última, o aperfeiçoamento das propriedades de transporte e ampliação da caracterização da membrana de carbono se mostram como duas das prioridades da linha de pesquisa, e para isso sugere-se:

- * estudo da viabilidade e implementação de um novo sistema de permeação de gases, no qual seja possível a caracterização das propriedades de transporte da membrana de carbono em altas temperaturas, e utilizando-se diferentes misturas gasosas – condições essas que seriam semelhantes às de um meio reacional;
- ainda dentro da sugestão inicial, a implementação de um sistema de permeação contínuo e sensível a baixas concentrações de gases, como a utilização de um espectrômetro de massas na saída do permeado;
- * dentro da continuidade do estudo da utilização da sílica como modelo de microporos na membrana de carbono para incremento de sua permeabilidade propõe-se:
- aplicação da nova capa de extrusora confeccionada para a produção de membranas precursoras com paredes mais grossas, e também para as de carbono oriundas destas, visando o aumento da estabilidade mecânica das fibras de carbono;

- busca de alternativas para otimização da dispersão da sílica nanométrica na solução polimérica, tendo como objetivo a geração de uma membrana de carbono com uma estreita distribuição de poros, dentro da faixa de microporos de 2-20 Å, após a lixiviação química com HF;
- * investigação de novos procedimentos para aperfeiçoamento da permeabilidade da fibra oca de carbono, como:
 - aplicação de um pós-tratamento termoquímico em atmosfera oxidante, normalmente utilizado para o incremento do tamanho médio de poros em uma membrana de carbono;
 - averiguação da utilização de polímeros termolábeis como agentes formadores de poros na membrana, com a sua decomposição durante a pirólise;
 - variação de alguns parâmetros do protocolo de pirólise estabelecido, como a temperatura final de pirólise, tempo na patamar final e fluxos dos gases – uma revisão da literatura mostra que menores valores de temperatura final e tempo no patamar e um maior fluxo de gás geram membranas com melhores dados de permeação;
- * sondagem da viabilização do uso da membrana compósita carbono/sílica para a separação de gás e em reatores para desidrogenação;
- avaliação do emprego de novos materiais termorresistentes e novos precursores comerciais para a fabricação de membranas a serem aplicadas em reatores, apresentados na revisão da literatura deste trabalho;
- * complementação do estudo das reações de pirólise da PEI e do efeito do PVP, aplicando outras técnicas espectroscópicas como infra-vermelho e XPS; e buscar estabelecer os mecanismos das reações que ocorrem no tratamento térmico; e buscar realizar este estudo para membranas de fibras ocas;