



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

SIMULAÇÃO MOLECULAR DA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS DE CARBONO PELO PROCESSO DE PIRÓLISE DE POLI(ÉTER IMIDA)

J. B. S. HAMM¹, M. R. de LA ROCHA¹, A. R. MUNIZ¹, L. D. POLLO¹, I. C. TESSARO¹ e N. R. MARCILIO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jbs.nice@gmail.com

RESUMO – Membranas de carbono (MC) podem ser preparadas a partir da pirólise de polímeros precursores. Elas são ideais para separação de gases em condições de altas pressões e temperaturas, por apresentarem elevadas seletividades e resistência mecânica. Uma das principais limitações para o desenvolvimento desta tecnologia é a falta de informações sobre o mecanismo de formação da membrana durante a etapa de pirólise, que seriam de grande importância para um melhor entendimento do processo. Neste trabalho serão apresentados resultados da preparação e caracterização de MC a partir da pirólise da poli(éter imida), e simulações de dinâmica molecular para investigar o mecanismo de transformação do material polimérico em carbonáceo. Através das simulações de dinâmica molecular e das técnicas de caracterização, verificou-se que a pirólise do polímero induz a quebra das cadeias e ao contínuo rearranjo entre os radicais formados, resultando em uma estrutura formada predominantemente por carbono amorfo com poros nanométricos, contendo pequenos domínios de carbono grafítico.

1. INTRODUÇÃO

Membranas poliméricas têm sido investigadas para separações de gases por várias décadas devido ao baixo custo, facilidade de processamento e geometria compacta, quando comparadas com tecnologias convencionais. No entanto, o baixo desempenho de separação e estabilidade sob condições severas de operação são os principais obstáculos para sua utilização em aplicações industriais (Khalilinejad *et al.*, 2015, Khan *et al.* 2015). Dessa forma, uma variedade de membranas inorgânicas, tais como as membranas de carbono (MC), vem sendo desenvolvidas como uma alternativa às membranas poliméricas. Elas apresentam como vantagens uma elevada seletividade/permeabilidade e a possibilidade de utilização em temperaturas e pressões superiores, quando comparadas às membranas poliméricas.

As MC são obtidas por decomposição térmica (pirólise) de membranas poliméricas, e sua estrutura final permite que a separação de gases ocorra pelo mecanismo de peneira molecular, separando gases com diâmetros cinéticos muito próximos, como, por exemplo, misturas de

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

CO₂/CH₄, olefinas/parafinas, O₂/N₂, H₂/CO, entre outros (Ismail & David, 2001; Su & Lua, 2007). Estas membranas ainda podem ser produzidas em conjunto com um suporte cerâmico ou metálico. O suporte proporciona à membrana maior resistência mecânica, tornando-a adequada para os processos de separação de gases em condições mais severas de temperatura e pressão (Parsley *et al.*, 2014).

Dentre os fatores que podem limitar a sua aplicação encontram-se a resistência mecânica e o melhor entendimento dos fenômenos que regem o processo de separação de gases, em relação à estrutura da membrana, fortemente dependente das condições de pirólise e do tipo de polímero utilizado. Ferramentas de simulação molecular são de grande utilidade na investigação do mecanismo de transformação em nível atômico e do mecanismo de separação de gases, permitindo analisar de forma mais detalhada a estrutura final do material formado e, desta forma, identificar as etapas principais do processo. .

Neste trabalho, são apresentados resultados de um estudo experimental e computacional visando um melhor entendimento do processo de fabricação de membranas de carbono obtidas pela pirólise da poli(éter imida – PEI). Membranas de carbono suportadas em um tubo cerâmico à base de alumina foram preparadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de Raman e análise elementar. Simulações de dinâmica molecular (MD) reativa foram realizadas, de forma a entender melhor o mecanismo de formação e as características do material resultante.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

2.1 Preparação das membranas de carbono (MC)

O precursor polimérico foi preparado através da solubilização de poli(éter imida) (Sabic – Árabia Saudita) em N-metil-2-pirrolidona (NMP- 99,92 % de pureza - Neon/Brasil), na concentração de 10 % em massa. As membranas poliméricas suportadas no tubo cerâmico TCB60 (60 % de alumina, Tecnicer Cerâmica/Brasil), foram obtidas através da técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*). Nesta etapa, os tubos cerâmicos foram acoplados a uma haste rotatória (20 rpm) localizada no interior de uma estufa pré-aquecida (60 °C). O tubo cerâmico em rotação foi colocado em contato com a solução polimérica, que se encontrava em um reservatório adaptado para o recobrimento, por 5 min. A seguir foi realizada a secagem na estufa a 60 °C durante 120 min, com o tubo recoberto mantido em rotação para obter uma camada seletiva da membrana composta o mais homogênea possível. Este procedimento foi adotado para evitar uma rápida liberação de solvente e, desta forma, prevenir a formação de bolhas e defeitos. Por fim, a rotação foi cessada e o processo de secagem continuou a 90 °C durante 12 h. As membranas de carbono em filme foram fabricadas utilizando as mesmas condições de tempo e temperatura, sendo que a única diferença foi o espalhamento de um volume conhecido (5 mL) da solução polimérica em placas de Petry (“*casting*”). Finalmente, a pirólise das membranas poliméricas foi realizada no interior de um forno tubular horizontal, seguindo

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

uma taxa de aquecimento de 3 °C/min desde temperatura inicial de 20 °C até 600 °C sob uma atmosfera de N₂ (fluxo de 2000 ml min⁻¹) (Ma *et al.*, 2013).

2.2 Simulações de dinâmica molecular

Para melhor entendimento do fenômeno de transformação do precursor polimérico poli(éter imida) em membranas de carbono, foram utilizadas simulações de dinâmica molecular reativa. O potencial interatômico utilizado foi o ReaxFF, com a parametrização apresentada no trabalho de Budzien *et al.*, 2009 e LIU *et al.*, 2011, que foi desenvolvida para o estudo da degradação de compostos orgânicos nitrogenados. Esta escolha foi realizada devido à natureza do polímero estudado, que contém N e O em sua composição. O passo de integração utilizado foi de 0,2 fs, apropriado para este tipo de sistema e faixa de temperaturas estudadas. As simulações foram conduzidas sob volume constante e sob temperatura constante ou variável, sendo esta mantida pelo termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984). Todas as simulações foram conduzidas no software LAMMPS (lammps.sandia.gov/), um pacote de código aberto com ferramentas do estado da arte para condução e análise de simulações de dinâmica molecular clássica. A criação das estruturas e visualização das trajetórias foi feita com o software Jmol (www.jmol.org/).

2.3 Caracterização estrutural

A membrana de carbono em filme contendo 10 % de polímero em massa (MC₁₀) foi caracterizada através de análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foi utilizado um microscópio JEM-2010 com difração de elétrons, operado a 200 kV. A mostra foi preparada através da dispersão em acetona e suspensa em banho de ultrassom por 10 min. Uma gota da suspensão foi dispersa sobre o *grid* de cobre, seguido pela evaporação do solvente. A espectroscopia de Raman foi realizada em uma amostra em filme de MC₁₀. Os espectros foram obtidos através de um equipamento do tipo micro-Raman, acoplado a um microscópio (Olympus). A excitação foi realizada através de um laser HeNe (632,8 nm) com cerca de 10 mW de potência, focalizado com objetiva de 50x em um ponto com 2-3 μm de diâmetro, por 20 segundos. Por fim, as composições elementares de C, H, N e S da membrana MC₁₀ foram medidas diretamente em um analisador elementar CHNS (Leco - Brasil).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentada a fotografia da membrana de carbono suportada no tubo de alumina TCB60. Pode-se observar que a camada do polímero ficou bem uniforme e aderida em todo o comprimento do tubo.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





Figura 1 – Fotografia da membrana de carbono suportada no tubo TCB60, preparada a partir de uma solução contendo 10 % (m/m) de polímero. Dimensões: 12 cm de comprimento, 0,8 cm de diâmetro interno e 1 cm de diâmetro externo.

Para a condução das simulações de dinâmica molecular, o primeiro passo é criar a estrutura atômica do material. Obteve-se uma molécula de um monômero de PEI, conforme ilustrado na Figura 2(a). Este monômero foi replicado 8 vezes para criar uma cadeia polimérica mais longa, Figura 2 (b). De posse da estrutura atômica de menor energia obtida, conduziram-se simulações com uma única cadeia, sujeita a uma taxa de aquecimento, para observar se o potencial ReaxFF descreve a quebra da mesma sob altas temperaturas como esperado no processo de pirólise. Verificou-se que a mesma se manteve intacta até uma temperatura de, aproximadamente, 1726 °C para a escala de tempo analisada (picosegundos). Logo após, a estrutura começou a ser degradada. Diversos fragmentos foram observados após esta degradação térmica, consistindo em radicais livres e espécies estáveis como CO, CO₂ e H₂O. Ainda verificou-se que, com o passar do tempo, alguns radicais maiores tendem a se decompor em fragmentos de menor tamanho, porém mantendo uma estrutura de média massa molar.

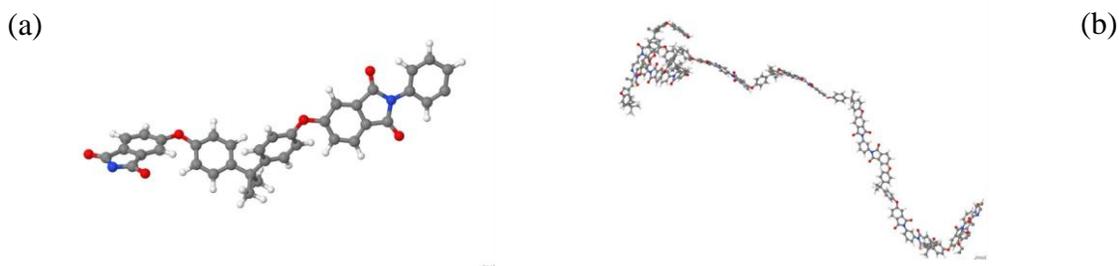


Figura 2 - Estrutura atômica do (a) monômero e (b) polímero PEI. As esferas cinzas, brancas, vermelhas e azuis correspondem aos átomos de C, H, O e N, respectivamente.

Para modelagem de uma amostra microscópica do polímero e posterior análise do processo de pirólise, foram colocadas em uma caixa de simulação 9 cadeias de PEI com 8 unidades repetitivas cada, conforme ilustrado na Figura 3 (a). A estrutura foi aquecida e mantida em temperatura de 300 K por um longo tempo, de modo a permitir que as cadeias se arranjassem formando estruturas de menor energia, mais próximas do comportamento real. Um exemplo de estrutura relaxada é mostrado na Figura 3 (b).

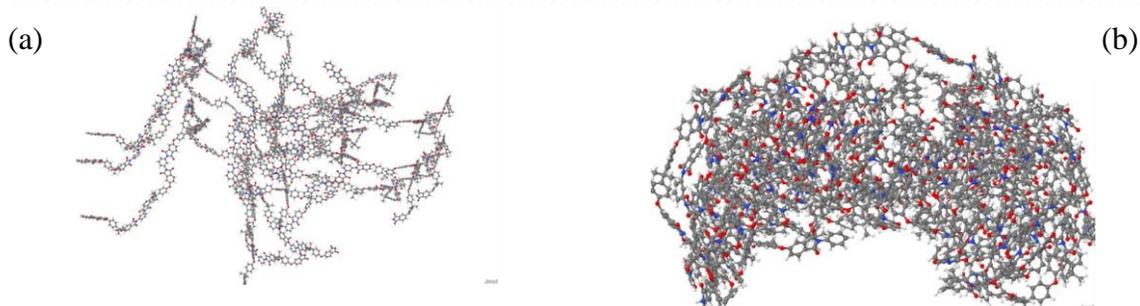


Figura 3 - Estrutura (a) inicial e (b) após o processo de relaxação à temperatura ambiente (26 °C).

De posse das estruturas representativas do polímero PEI, conduziram-se as simulações do processo de pirólise, através da imposição de sucessivas taxas de aquecimento intercaladas com períodos de estabilização em determinadas temperaturas intermediárias. Um total de oito simulações foram conduzidas, e os resultados apresentados a seguir são representativos dos fenômenos observados de forma mais frequente nestes cálculos. Observou-se que a amostra de polímero se mantém praticamente intacta até temperaturas de aproximadamente 1726 °C, para esta escala de tempo (picosegundos). Com o aumento de temperatura, as cadeias começam a se quebrar como observado no estudo preliminar com a cadeia simples, de forma sequencial, formando diversos fragmentos reativos e algumas espécies estáveis, como moléculas de H₂, CO, CO₂ e H₂O, a partir da remoção dos elementos C, H e O das cadeias de polímero. Com o passar do tempo, estes fragmentos continuam se degradando ou reagindo entre si. Como resultado da reação entre os fragmentos, verifica-se a formação de estruturas de carbono de maior massa molar, formando redes contínuas interligadas entre si. A Figura 4 mostra exemplos de estruturas formadas em diferentes instantes da simulação.

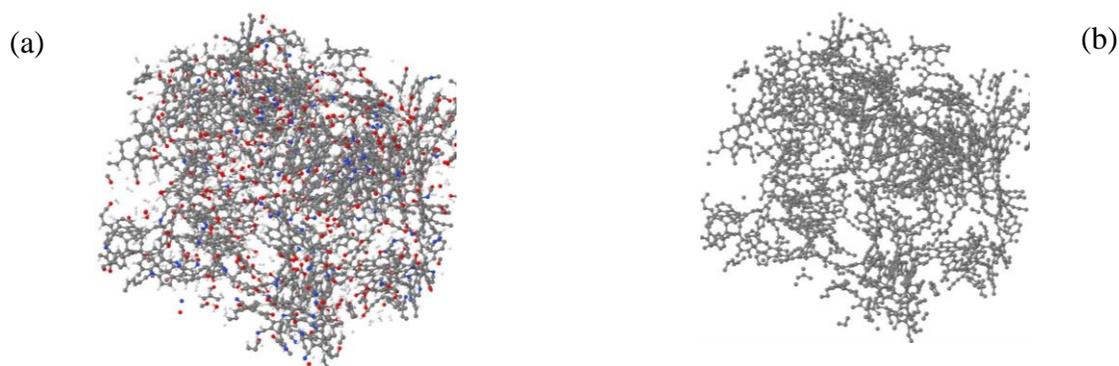


Figura 4 - Exemplo de estrutura formada a partir do polímero PEI. Em (a) a amostra é mostrada de forma completa, e em (b) os átomos de H, O e N foram removidos de forma a melhorar a visualização da estrutura formada.

Na Figura 4 é possível verificar que as estruturas resultantes do processo de pirólise são formadas predominantemente por carbono amorfo, com alguns heteroátomos (N e O) ligados a estruturas, provenientes do polímero original. Este resultado está em concordância com a análise

elementar de CHNS para a membrana sintetizada, que exibe a presença predominante de carbono (81,91 %), contendo também N em menor porcentagem (4,2 %). A porcentagem de oxigênio não pode ser detectada precisamente com a técnica empregada, mas certamente está presente na estrutura do material.

Visando obter um maior entendimento da natureza da estrutura de carbono formada e permitir uma melhor validação dos resultados encontrados nas simulações de dinâmica molecular, a membrana sintetizada MC_10 foi submetida à análise por espectroscopia Raman, conforme mostrado na Figura 5. Nesta figura, visualiza-se uma banda em aproximadamente 1355 cm^{-1} referente à banda D, bastante alargado típico de carbono amorfo. A banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} se refere à banda G, associado à presença de átomos de carbono hibridizados sp^2 . Ambos as bandas são características de carbono amorfo. Na zona de segunda ordem não foi encontrada nenhuma banda. No entanto, a ausência de bandas (2 D) nessa zona não pode ser considerada como um indicativo de que não há grafite ou um pequeno empilhamento de lâminas organizadas na MC. A membrana contém grafite, porém em quantidades inferiores em relação à quantidade de carbono amorfo.

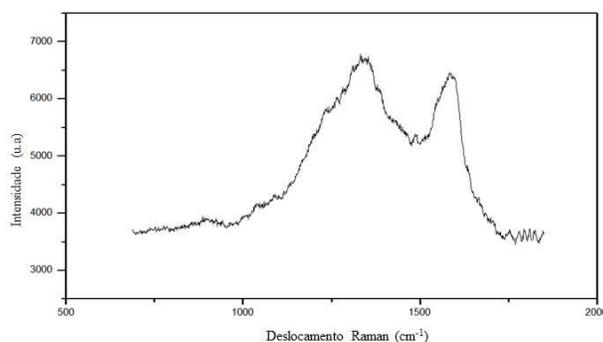


Figura 5 - Espectro de Raman da membrana de carbono.

A existência de carbono amorfo coexistindo com carbono cristalino (grafite, em menor quantidade) pôde ser comprovada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X da membrana (Figuras 6 (a)), assim como visualizada nos resultados das simulações MD (exemplificado na Figura 6 (b)). A micrografia de MET mostra a presença de pequenas lâminas de grafeno embutidas numa matriz amorfa. Já na Figura 6 (b) é apresentado um *zoom* de uma das imagens obtidas através das simulações de dinâmica molecular (mostrada na Figura 4), correspondente à estrutura local do material resultante da pirólise do PEI. Foi verificada em uma análise mais detalhada das estruturas geradas nas simulações, a presença de diversos nanodomínios cristalinos com estrutura grafítica (átomos de C hibridizados sp^2 , em estrutura hexagonal), empilhadas e geralmente conectadas por cadeias de átomos de carbono (contendo também átomos de H, O e N). Estas estruturas ordenadas locais podem servir como sementes para a formação de domínios cristalinos embutidos na fase amorfa em maiores escalas de tempo, conforme visualizados nos experimentos de pirólise da PEI.

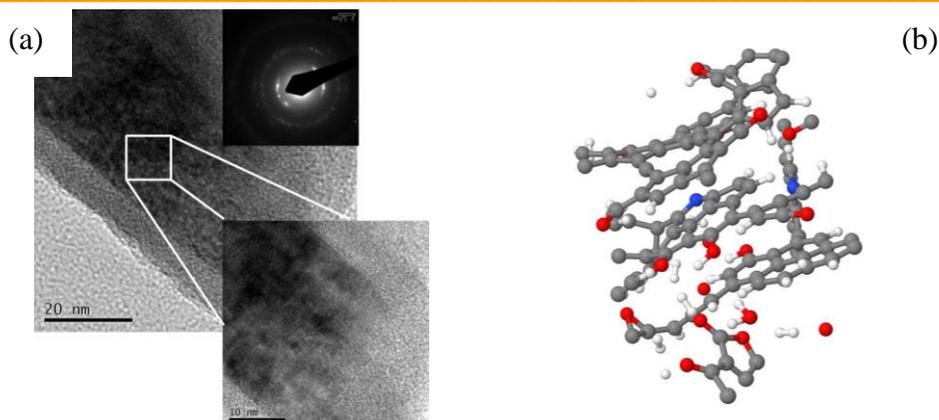


Figura 6 - Imagens de MET (a) da membrana de carbono em filme MC_10 e (b) exemplos de estruturas locais visualizadas nas simulações MD da pirólise do PEI.

De modo geral, estas estruturas apresentaram-se amorfas, contendo átomos de carbono hibridizados em ambos sp^3 , sp^2 e sp , ainda sujeitos a mais transformações para tempos de simulação mais longos. Foi interessante observar que em diversas partes da estrutura houve o desenvolvimento de estruturas totalmente gráficas, constituídas pela subsequente formação de anéis de 6 carbonos, pela adição contínua de fragmentos (contendo anéis aromáticos provenientes do polímero) e rearranjos moleculares. Ainda, pode-se notar a formação de estruturas contendo diferentes pequenos planos de estrutura gráfica conectados entre si, verificando-se também, a formação de anéis de 5 e 7 átomos. Estas estruturas, geralmente, dão origem a anéis de 6 carbonos (que são mais estáveis) após rearranjos, ou permanecem na estrutura como defeitos estruturais nos nanodomínios de grafite.

4. Conclusões

Uma membrana de carbono foi preparada através da pirólise de poli(éter imida), suportada em um tubo cerâmico. Concluiu-se através dos resultados encontrados por simulações de dinâmica molecular, validados pela caracterização da membrana por diferentes técnicas, que o material resultante apresenta uma estrutura basicamente de carbono amorfo, contendo pequenos domínios de carbono gráfico, e heteroátomos (O, N, H), provenientes do polímero original, em menor quantidade em sua estrutura. As simulações de dinâmica molecular permitiram uma análise mais detalhada da estrutura atômica do material resultante. Este estudo mostra que a sinergia entre experimentos e simulações computacionais permite um maior entendimento do processo de pirólise e uma caracterização detalhada do material obtido. Em estudos futuros, novas simulações MD serão conduzidas de forma a entender passo a passo o mecanismo de formação das membranas, e experimentos serão realizados para avaliar o desempenho destas no processo de separação de gases (seletividade e permeabilidade). Estas informações serão de crucial importância para o desenvolvimento de processos eficientes para a obtenção de membranas de carbono aplicadas à separação de gases, permitindo um melhor controle das propriedades das membranas em função das

condições do processo de fabricação.

6. REFERÊNCIAS

- BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, v. 81, n. 8, p. 3684 – 3690, 1984.
- BUDZIEN, J.; THOMPSON, A. P.; ZYBIN, S. V. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, n. 40, p. 13142 – 13151, 2009.
- GOLZAR, K., AMJAD-IRANAGH, S., AMANI, M., MODARRESS, H. Molecular simulation study of penetrant gas transport properties into the pure and nanosized silica particles filled polysulfone membranes. *J. Membr. Sci.*, v. 451, p.117 – 34, 2014.
- INAGAKI, M., HISHIYAMA, Y. Structural and textural changes from polyimide Kapton to graphite: Part II. Magnetoresistance and x-ray diffraction. *J. Mat. Res.*, v. 7,;p. 1174 -1177, 1992.
- ISMAIL, A.; DAVID, L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.*, v. 193, n. 1, p. 1–18, 2001.
- KHALILINEJAD, I.; SANAEPUR, H.; KARGARI, A. Preparation of poly(ether-6-block amide)/PVC thin film composite membrane for CO₂ separation: effect of top layer thickness and operating paramete. *J. Memb. Sci. Res.*, v. 01, p. 124 - 129, 2015.
- KHAN, M. M.; FILIZ, V.; EMMER, T.; ABETZ, V.; KOSCHINE, T.; RÄTZKE, K.; FAUPEL, F.; EGGER, W.; RAVELLI, L. Free volume and gas permeation in anthracene maleimide-based polymers of intrinsic microporosity. *Memb*, v. 05, p. 214 - 227, 2015.
- LIU, L.; LIU, Y.; ZYBIN, S. V; SUN, H.; GODDARD, W. A. ReaxFF-Ig: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. *J. Phys. Chem.*, v. 115, n. 40, p. 11016 –11022, 2011.
- MA, X.; SWAIDAN, R.; TENG, B.; TAN, H.; SALINAS, O.; LITWILLER, E.; HAN, Y.; PINNAU, I. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. *Car*, v. 62, p. 88–96, 2013.
- PARSLEY, D.; CIORA, R. J.; FLOWERS, D. L.; LAUKAITAUS, J.; CHEN, A.; LIU, P. K. T.; YU, J.; SAHIMI, M.; BONSU, A.; TSOTSIS, T. T. Field evaluation of carbon molecular sieve membranes for the separation and purification of hydrogen from coal- and biomass-derived syngas. *J. Memb. Sci.*, v. 450, p. 81–92, 2014.
- SU, J.; LUA, A. C. Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton® polyimide. *J. Memb. Sci*, v. 305, n. 1-2, p. 263–270, 2007.