



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

# PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CARBONO SUPORTADAS UTILIZANDO COMO POLÍMERO PRECURSOR A POLI(ÉTER IMIDA)

J. B. S. HAMM, L. K. QUINES, L. D. POLLO, I. C. TESSARO e N. R. MARCILIO

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

**RESUMO** – *O presente trabalho tem como objetivo a preparação e a caracterização de membranas de carbono suportadas através do precursor polimérico poli(éter imida) (PEI). A morfologia dos suportes cerâmicos com diferentes concentrações de alumina, TCB60 (60% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e TCB99 (90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e da membrana de carbono suportada, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A membrana polimérica (MP\_10) foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA). O polímero em pó (PEI pó), a membrana polimérica (MP\_10) e a membrana de carbono em filme (MC\_10) foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Através da análise morfológica dos suportes verificou-se maior presença de macroporos no tubo TCB99, e também boa aderência entre o suporte e a camada seletiva de carbono. Pela análise termogravimétrica foi possível observar que a degradação térmica máxima da PEI ocorre em temperatura de aproximadamente 530 °C. Através da análise de FT-IR foi possível verificar uma mudança na estrutura da MC quando comparada com a MP.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os gases purificados, em geral, são mais valiosos do que as misturas de dois ou mais gases, uma vez que os componentes puros oferecem a opção de formulação de uma mistura ideal para aplicações específicas, além das aplicações em processos onde se deseja purificar uma corrente contaminada (Baker *et al.*, 1991). Assim, diversos processos para a separação de gases vêm ganhando destaque, dentre eles, o que utiliza membranas poliméricas (MP). A tecnologia de membranas para a separação de gases se apresenta como uma alternativa promissora, se comparada a métodos tradicionais, tais como adsorção e separação criogênica, pois apresenta menor geração de resíduos/efluentes, facilidade de operação, versatilidade e baixo custo de energia (Basu *et al.*, 2011). No entanto, essa tecnologia apresenta algumas limitações como a utilização em altas temperaturas e pressões e a baixa seletividade.

Em vista disso, muitos estudos sobre o processo de permeação de gases com membranas poliméricas estão sendo realizados, com foco na modificação e no desenvolvimento de novos materiais, a fim de obter membranas com melhor seletividade e estabilidades térmica e química e,

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

desta forma, melhorar o desempenho destes processos (Tanco *et al.*, 2015). Neste contexto, as membranas de carbono (MC) surgem como uma alternativa promissora para a separação de gases, por apresentarem, principalmente, elevada seletividade. Geralmente, 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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , olefinas/parafinas,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , entre outros (Ismail e David, 2001).

As MC podem ser produzidas em conjunto com um suporte, cerâmico ou metálico, proporcionando à membrana maior resistência mecânica e estabilidade térmica, características estas, adequadas para processos de separação de gases em condições mais severas de temperatura e pressão (Parsley *et al.*, 2014). Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a preparação de membranas de carbono suportadas em tubos cerâmicos, através do processo de pirólise controlada da matriz de poli(éter imida) (PEI) e a caracterização da matriz polimérica de poli(éter imida) quanto à estrutura química e à decomposição térmica. Além disso, também foram avaliadas as morfologias do suporte de alumina e da membrana de carbono.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado como precursor polimérico a poli(éter imida) (Sabic – Árabia Saudita), solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,92% de pureza - Neon) e tubos cerâmicos com 60% e 99% de alumina, TCB60 e TCB99 (Tecnicer Cerâmica – Brasil), respectivamente.

### 2.2. Preparação da membrana de carbono suportada

Preparo da membrana polimérica: a solução polimérica foi preparada através da solubilização do precursor polimérico poli(éter imida) no solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP), na concentração de 10 % em massa, sob agitação de 4 rpm a 60 °C, durante 24 h. A membrana polimérica foi obtida através da técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*), utilizando como suporte tubos cerâmicos de alumina (TCB60). Inicialmente, o tubo cerâmico foi acoplado a uma haste rotatória, que está inserida no interior de uma estufa. Em seguida, realizou-se o recobrimento do tubo cerâmico TCB60, em rotação a 20 rpm, com a solução polimérica a estufa foi mantida a 60 °C. Após o tempo de recobrimento (5 min), a membrana polimérica suportada foi submetida à secagem que ocorreu em duas etapas, com o intuito de evitar uma rápida liberação de solvente e, desta forma, prevenir a formação de bolhas e defeitos na membrana. Inicialmente a membrana foi mantida em rotação (20 rpm), na temperatura de 60 °C por 2 h; após a rotação foi cessada e a membrana polimérica suportada permaneceu na estufa a 90 °C durante 12 h (Teixeira *et al.*, 2011).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Pirólise: a membrana de carbono foi obtida a partir da pirólise da membrana polimérica suportada, a qual foi realizada no interior de uma mufla tubular horizontal uma taxa de aquecimento de 3 °C/min desde a temperatura inicial de 20 °C até 600 °C sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 2000 mL min<sup>-1</sup>) (MA *et al.*, 2013).

## 2.2. Caracterização das membranas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): para analisar a morfologia da secção transversal, das superfícies externa e interna, dos tubos cerâmicos e a superfície e secção transversal da membrana de carbono com 10 % em massa de poli(éter imida) (MC<sub>10</sub>), foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, Leo Evo 50 HV com resolução de ponto de 3,0 nm.

Análise Termogravimétrica (TGA): a decomposição térmica do polímero precursor (filme MC<sub>10</sub>) foi determinada usando um analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 da marca TA Instruments (New Castle, DE).

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR): as análises de espectroscopia de infravermelho das amostras de polímero em pó (PEI pó), da membrana polimérica (MP<sub>10</sub>) e de carbono em filme (MC<sub>10</sub>) foram realizadas com o objetivo de verificar a estrutura química do polímero antes e após a etapa de pirólise. As amostras do polímero PEI em pó e da membrana polimérica em filme foram analisadas pelo modo de reflexão total atenuada (ATR) e a amostra da MC foi analisada pelo modo de transmissão O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Bruker Alpha (Brasil).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão mostradas as fotografias das membranas de PEI (branca) e de carbono (escura) suportadas em tubos de alumina TCB60. Foi possível observar que a camada do polímero ficou bem uniforme e aderida em todo o comprimento do tubo. A membrana de carbono suportada desenvolvida neste trabalho será utilizada para futuros estudos de permeação de gases.



Figura 1 - Imagem das membranas suportadas polimérica (clara) e de carbono (escura) suportadas

### 3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 2 estão apresentadas as micrografias dos tubos cerâmicos TCB60 e TCB99. Analisando as micrografias apresentadas na Figura 2 (a) e (d) foi possível verificar que as superfícies externas dos tubos possuem macroporos na ordem de 5 a 7  $\mu\text{m}$ . Porém, observa-se que o TCB99 apresenta uma estrutura mais porosa que o TCB60, este resultado pode ser atribuído ao maior percentual de alumina presente no TCB99, pois durante a formação do tubo, este é submetido a um tratamento térmico que pode ocasionar o crescimento ou a densificação dos grãos de alumina, o que altera a sua microestrutura, tornando o tubo mais poroso. Simultaneamente, ocorre a melhora de resistência mecânica do suporte (Tseng *et al.*, 2011). A superfície interna do tubo TCB60 apresentou uma estrutura mais densificada que a do TCB99. Em relação à seção transversal, ambos os suportes apresentaram estruturas semelhantes. Com base nesses resultados, os dois tubos cerâmicos apresentam potencial para serem utilizados como suporte das membranas de carbono, avaliando-se a aderência da camada seletiva e possível impregnação do polímero no suporte e a resistência ao transporte de gases.

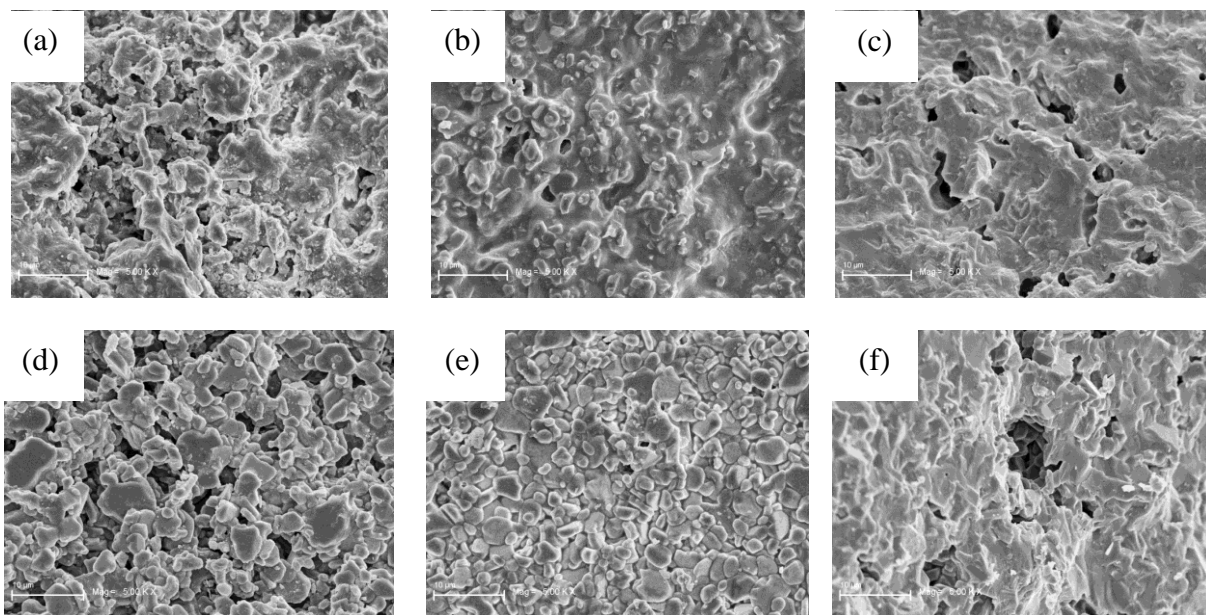


Figura 2 - Micrografias dos tubos de alumina TCB60, superfície externa (a), superfície interna (b) e seção transversal (c), e TCB99, superfície externa (d), superfície interna (e) e seção transversal (f), com ampliação de 5000 x.

A Figura 3 apresenta as micrografias da superfície da membrana de carbono suportada em um tubo TCB60 e sua seção transversal. Observa-se na Figura 3(a), uma uniformidade na superfície da membrana e a ausência de poros ou defeitos, sugerindo que o tubo cerâmico foi completamente coberto pela camada de carbono, quando comparado com a micrografia apresentada na Figura 2 (a), que apresenta a superfície do tubo com microporos. Na imagem da seção transversal, Figura 3(b), é possível visualizar a camada seletiva de carbono bem densificada

e aderida ao suporte. A espessura da camada de carbono foi estimada em, aproximadamente, 8  $\mu\text{m}$ .

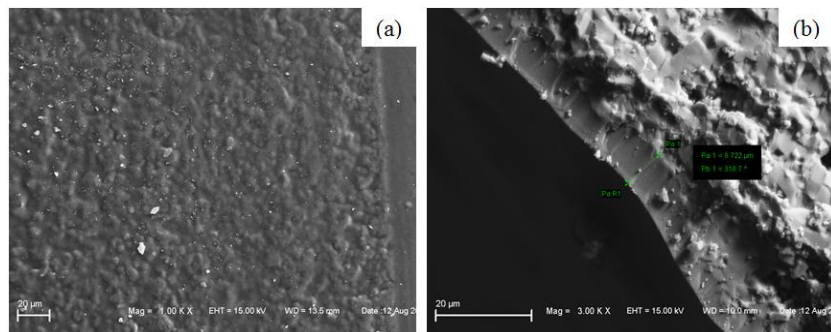


Figura 3 - Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana de carbono suportada no tubo TCB60.

### 3.2. Análise termogravimétrica

Uma vez que as MC são tipicamente derivadas das membranas poliméricas através do processo de pirólise, é importante conhecer o comportamento da perda de massa com a elevação da temperatura destas membranas. A Figura 4 ilustra as curvas de TGA e sua derivada para a membrana MC<sub>10</sub> obtida para o intervalo de temperatura de 25 °C até 800 °C.

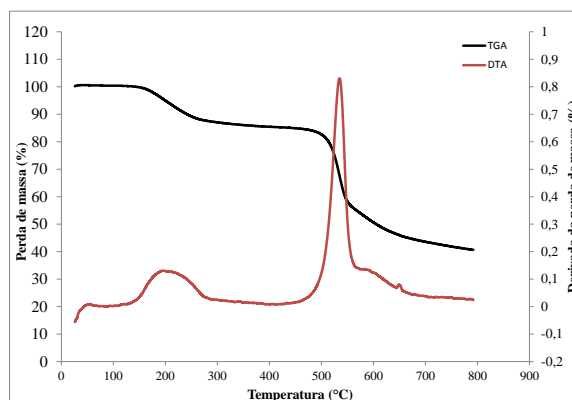


Figura 4 - Análise termogravimétrica da membrana polimérica em filme MP<sub>10</sub> (m/m).

Conforme pode ser observado na Figura 4, a temperatura de início de degradação ocorreu em cerca de 220 °C, com perda de massa de aproximadamente 10 %. Este resultado pode ser atribuído à degradação térmica de grupos ramificados menores das cadeias moleculares da PEI, tais como ligações oxigênio-ftalimida e fenil-ftalimida (Itta e Tseng, 2011; Tseng *et al.*, 2011). Por conseguinte, a decomposição térmica mais acentuada foi observada no intervalo de temperatura entre 510 e 620 °C (Região 1). Essa decomposição está associada, provavelmente, à liberação das moléculas de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, o que pode ter causado uma ruptura do anel

benzênico do polímero precursor, conforme observado por Carroccio *et al.* (1999). Em aproximadamente 620 °C, temperatura final de degradação, ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 48 %. Por fim, a decomposição mais acentuada ocorreu em cerca de 530 °C, o que pode ser comprovado através da DTA. Estes resultados corroboram com os encontrados na literatura para a PEI (Itta e Tseng, 2011b; Tseng *et al.*, 2011). Baseado nestes resultados, a temperatura de 600 °C foi definida como a temperatura máxima para o processo de pirólise das membranas à base de PEI.

### 3.3. Determinação das ligações químicas através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi empregada para verificar a composição e criação de grupamentos no precursor polimérico (PEI) em pó, na membrana em filme polimérica (MP\_10) e de carbono (MC\_10). Os espectros obtidos para as diferentes amostras estão apresentados na Figura 5.

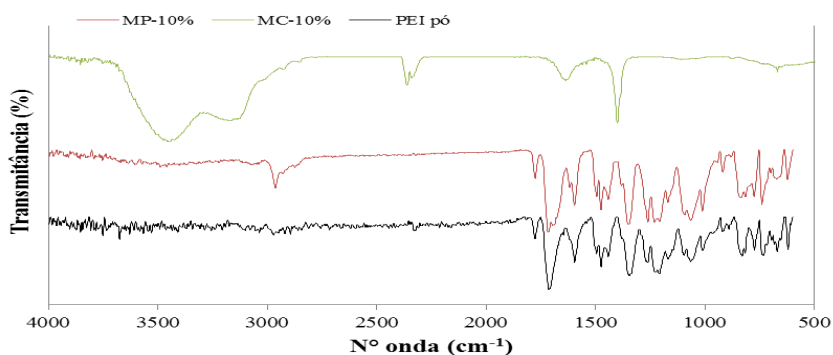


Figura 5 - Espectros de FTIR para o precursor polimérico em pó (PEI pó), membranas em filme, polimérica (MP\_10) e de carbono (MC\_10).

Conforme a Figura 5 é possível observar na amostra do precursor polimérico (PEI pó) e na amostra da membrana polimérica em filme (MP\_10) picos em 739 e 1009  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de alongamentos e flexões de ligações C-N. Em 1353  $\text{cm}^{-1}$  nota-se a presença de um pico decorrente do estiramento C-N do grupo imida. O pico em aproximadamente 1493  $\text{cm}^{-1}$  indica o alongamento do grupo aromático funcional C=C. O pico em 1775  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de C=O, alongamento típico do grupo carbonil imida assimétrico. Em 1716  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o estiramento do C=O simétrico, do grupo imida. Por fim, o pico em 2963  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao alongamento de C-H assimétrico e foi observado somente na membrana polimérica. Este resultado se deve, possivelmente, a presença do solvente utilizado. Desta maneira, pode-se inferir que não houve modificação significativa nos picos da membrana polimérica com a adição do solvente, ao se comparar com a matriz polimérica utilizada. Este resultado está de acordo com os encontrados por Kim *et al.* (2013) e Kumar *et al.* (2009).

Analisando os picos de FTIR para a membrana de carbono em filme (MC\_10), Figura 5,



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

observa-se um pico em  $1404\text{ cm}^{-1}$  que pode estar associado ao estiramento da ligação C-N do grupo imida, porém com um deslocamento para uma frequência maior, devido, possivelmente, a alguma mudança no ambiente químico próximo a ele. Em  $1656\text{ cm}^{-1}$  observa-se um pico que pode estar relacionado ao grupamento C=O do grupo amida, que poderá ter se formado pelo processo de pirólise. Esta hipótese pode estar relacionada ao aparecimento das bandas em  $3200$  e  $3480\text{ cm}^{-1}$  características aos grupamentos N-H associado e livre de amida. Em  $2368\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença de  $\text{CO}_2$ , possivelmente presente na atmosfera. Os resultados encontrados corroboram com os encontrados por Denari e Cavalheiro (2012) e Fim (2012).

Comparando-se os espectros da membrana polimérica e de carbono, o processo de pirólise modifica significativamente o material precursor. No entanto, observam-se alguns grupamentos residuais, indicando que a pirólise não foi completa, como era de se esperar, uma vez que a temperatura máxima utilizada não foi muito alta, de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Mariwalat; Foley, 1994).

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível produzir uma membrana de carbono utilizando como precursor o polímero PEI no suporte o tubo cerâmico TCB60. Através dos resultados de MEV dos tubos cerâmicos, pode-se inferir que ambos os tubos podem ser utilizados como suporte. Também foi possível concluir através da análise morfológica que a camada de carbono, apresentou boa uniformidade e aderência à superfície do tubo cerâmico TCB60, sem evidências de poros e defeitos. A espessura da camada seletiva de carbono apresentou um valor adequado para a utilização em separação de gases. A análise termogravimétrica mostrou que a maior perda de massa da membrana de PEI ocorreu em um intervalo de temperatura de  $510$  e  $620\text{ }^\circ\text{C}$ , auxiliando na programação da rampa de temperatura utilizada na etapa de pirólise. Por fim, pela identificação dos picos obtidos por espectroscopia de infravermelho pode-se confirmar que após a pirólise ocorre uma mudança significativa na estrutura da MC em comparação com a MP.

#### 6. REFERÊNCIAS

- BAKER, R.W.; EYKAMP, E. L. C. W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L.; STRATHMANN, H. Membrane separation systems: recent developments and future, 1<sup>a</sup> ed., Menlo Park, United States, 1991.
- BASU, S.; CANO-ODENA, A.; VANKELECOM, I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  binar gas mixture separations. *Sep. Purf. Tech.*, v. 81, p. 31–40, 2011.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. p. 40, 2012.
- FIM, F. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ, 2012.

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

- ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.*, v. 193, p. 1–18, 2001.
- ITTA, A. K.; TSENG, H. Hydrogen separation performance of CMS membranes derived from the imide-functional group of two similar types of precursors. *Int. J. Hidr. Ener.*, v. 36, p. 8645-8657, 2011.
- KIM, K.; INGOLE, P. G.; KIM, J.; LEE, H. Separation performance of PEBAX/PEI hollow fiber composite membrane for SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gas. *Chem. Eng. J.*, v. 233, p. 242–250, 2013.
- KREVELEN, D. W. *Properties of polymers*. Elsevier Science Pub, New York, 1990.
- KUMAR, S.; LI, B.; CACERES, S.; MAGUIRE, R. G.; ZHONG, W.-H. Dramatic property enhancement in polyetherimide using low-cost commercially functionalized multi-walled carbon nanotubes via a facile solution processing method. *Nan.*, v. 20, n. 46, p. 465708, 2009.
- 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.
- MARIWALAT, R. K.; FOLEY, H. C. Evolution of Ultramicroporous Adsorptive Structure in Poly (furfuryl alcohol) -Derived Carbogenic Molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, p. 607–615, 1994.
- PARSLEY, D.; CIORA, JR. R. J.; FLOWERS, D. L.; LAUKAITAUS, J.; CHEN, A.; LIU, P. K. 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.
- SANDEEP, K.; BIN, L.; SANTIAGO, C.; RUSS, G. M.; WEI-HONG, Z. Dramatic property enhancement in polyetherimide using low-cost commercially functionalized multi-walled carbon nanotubes via a facile solution processing method. *Nan.*, v. 20, p. 1-9, 2009.
- TANCO, M. A. L.; TANAKA, D. A. P.; RODRIGUES, S. C.; TEXEIRA, M.; MENDES, A. Composite-alumina carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part I: Preparation, characterization and gas permeation studies. *Int. J. Hydr. Ener.*, v. 40, p. 5653 e 5663, 2015.
- TEIXEIRA, M.; CAMPO, M. C.; TANAKA, D. A.; TANCO, M. A.; MAGEN, C.; MENDES, A. Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation. *Car.*, v. 49, p. 4348–4358, 2011.
- TSENG, H.; SHIU, P.; LIN, Y. Effect of mesoporous silica modification on the structure of hybrid carbon membrane for hydrogen separation. *Int. J. Hydr. Ener.*, v. 36, p. 15352-15363, 2011.
- ZHANG, L.; HE, G.; ZHAO, W.; TAN, M.; LI, X. Effect of formamide additive on the structure and gas permeation performance of polyetherimide membrane. *Sep. Pur. Tech.*, vol. 73, p. 188–193, 2010.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

