



## Desenvolvimento e caracterização de membranas de carbono suportadas para separação de gases

**Janice Souza Hamm<sup>1</sup>, Alan Ambrosi<sup>1</sup>, Kirstin Milbradt Engel<sup>1</sup>, Liliane Damaris Pollo<sup>1</sup>, Nilson Romeu Marcilio<sup>1</sup>, Isabel Cristina Tessaro<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento do Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(jbs.nice@gmail.com)

### Resumo

Tendo em vista os avanços da nanotecnologia e sua importância nos diversos setores de energia e meio ambiente, a investigação de nanomateriais para a formação de membranas de carbono que possam ser utilizadas na separação de gases é um grande desafio, especialmente devido às dificuldades de produção e a baixa reprodutibilidade deste tipo de material. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de membranas de carbono a base de poli(éter imida) suportadas em tubo cerâmico para separação de gases. As membranas de carbono foram preparadas a partir do recobrimento dos tubos com filmes poliméricos nas concentrações de 10 e 15% (m/m) e da pirólise dos filmes até a temperatura de 600 °C. As membranas obtidas foram caracterizadas de acordo com a morfologia e composição. O desempenho das mesmas foi avaliado por testes de permeação com os gases CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e He. Os resultados mostraram a formação de uma camada seletiva de carbono com boa uniformidade e aderência ao suporte cerâmico. Também foi possível observar que houve pouca ou nenhuma intrusão de carbono no suporte cerâmico, comprovando a eficiência da etapa de recobrimento. Por fim, os testes de permeação indicaram que o mecanismo principal de separação dos gases é a difusão superficial e a seletividade ideal indicou potencial destas membranas para o ajuste de concentração da corrente de gases tais como, o gás de síntese.

Palavras-chave: Membranas de Carbono, Separação de Gás, Nanomateriais.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

## Development and characterization of carbon membranes supported for separation of gases

### Abstract

*In view of the advances in nanotechnology and its importance in the various energy and environment sectors, the investigation of nanomaterials for the formation of carbon membranes that may be used in gas separation is a major challenge due to the production difficulties and the low reproducibility of this type of material. In this context, the present work has as objective the preparation of carbon membranes based on poly(ether imide) supported in ceramic tubes for the separation of gases. The carbon membranes were prepared by coating the ceramic supports with polymer films with concentrations of 10 and 15% (m/m) and submitting the films to pyrolysis up to 600 °C. The membranes were characterized regarding the morphology and composition. In addition, to evaluate their performance, permeation tests with CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and He gases were performed. The results showed the formation of a selective carbon layer with good uniformity and adherence to the ceramic support, for both concentrations. It was also possible to observe that there was little or no carbon intrusion in the ceramic support, proving the efficiency of the coating step. Finally, permeation tests indicated that the main mechanism*



## º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

*of gas separation is surface diffusion and the ideal selectivity indicated the potential of these membranes for the adjustment of the gas stream such as the synthesis gas.*

*Keywords: Carbon membranes, Gas separation, Nanomaterials.*

*Theme Area: Environmental Technologies*



## 1 Introdução

A preocupação com as alterações climáticas incentiva a busca por novas tecnologias que possibilitem a diminuição dos impactos ambientais gerados pelas ações antropogênicas. No caso das emissões gasosas, uma das preocupações é o aumento da concentração de alguns componentes indesejáveis na atmosfera, principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e materiais particulados, em decorrência da combustão de recursos fósseis. Aliado a isto, pode-se aferir os altos custos relacionados aos processos de separação desses gases, motivando a procura por processos inovadores, tais como, os processos de separação por membranas (PSM).

A separação de gases por barreiras finas, denominadas membranas, é um campo dinâmico e de rápido crescimento. Os PSM oferecem uma série de vantagens relacionadas ao consumo de energia e aos investimentos de capital, quando comparados aos processos convencionais de separação, por exemplo, destilação e absorção. Requerem equipamentos simples, compactos e de fácil operação. A utilização de membranas tem papel importante no cenário industrial em termos econômicos, já que os gases ocupam uma posição central em vários segmentos industriais.

Atualmente, as membranas poliméricas são as mais desenvolvidas e utilizadas para a separação de gases. Porém, esta classe de membranas tem seu uso restringido devido ao seu baixo desempenho em relação à seletividade/permeabilidade e por não serem adequadas para operações em elevadas temperatura e pressão, sendo limitadas pelas características do polímero que as compõem (BANERJEE et al., 2004; PRABHAKAR et al., 2005; SENTHILKUMAR; REDDY, 2004). Assim, pesquisadores vêm estudando a modificação e o desenvolvimento de novos materiais que permitam aumentar o desempenho das membranas em termos de eficiência de separação, fluxo permeado e estabilidade térmica. Neste contexto, as membranas de carbono (MC) surgem como uma alternativa promissora, por apresentarem elevadas seletividade e permeabilidade se comparadas às membranas poliméricas e a possibilidade de utilização em situações adversas (altas pressões e temperaturas), condições reais de diversos processos de produção e separação de gás (KRUSE et al., 2016; RAO; SIRCAR, 1996; ZHANG et al., 2007).

As membranas de carbono são materiais contemporâneos de alto desempenho para separação de gases e podem ser produzidas através da pirólise de vários materiais poliméricos, em atmosfera inerte (ISMAIL; DAVID, 2001a; SU; LUA, 2007). As MC podem ser produzidas sobre um suporte cerâmico ou metálico, o que proporciona à membrana maior resistência mecânica e estabilidade térmica (PARSLEY et al., 2014).

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo desenvolver membranas de carbono suportadas em um tubo cerâmico, utilizando poli (éter imida) (PEI) como precursor. A morfologia e a composição das membranas de carbono suportadas (MCS) foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) e Análise Elementar CNS. Além disso, o desempenho das membranas foi avaliado através de teste de permeação de gases puros: He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

## 2 Metodologia

Neste trabalho foram utilizados: poli (éter imida) (Sabic – Arábia Saudita), solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,92% de pureza – Neon) e tubo cerâmico com 99% de alumina (TCB99, Tecnicer Cerâmica – Brasil).

O preparo da membrana de carbono suportada (MCS) inicia com a obtenção da solução polimérica, pela solubilização da poli (éter imida) no solvente NMP, nas concentrações de 10 e 15% em massa, sob agitação de 40 rpm a 60 °C, durante 24 h. Posteriormente, através da técnica de recobrimento por imersão (*dip coating*) foi obtido o filme polimérico, utilizando os tubos cerâmicos de alumina como suporte (TEIXEIRA et al., 2011). A última etapa corresponde à



## º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

obtenção da membrana de carbono a partir da pirólise do filme polimérico suportado. A pirólise foi conduzida à taxa de aquecimento de 3 °C/min, desde a temperatura ambiente até a temperatura final de 600 °C, sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> a taxa de 2 L/min (MA et al., 2013).

Para a realização de análises morfológicas e química também foram produzidos filmes poliméricos através do espalhamento de um volume conhecido (5 mL) da solução polimérica em placas de Petry, mantendo-se as mesmas condições de pirólise para a formação da MCS.

As membranas de carbono suportadas foram caracterizadas morfologicamente através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado à um Detector de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). Por fim, a composição elementar de C, N e S da MC em filme foi medida diretamente em um analisador elementar CNS (Leco – Brasil).

Testes de permeação foram realizados para os gases puros He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e em um sistema de permeação de bancada à temperatura ambiente (25 °C). Esses gases foram selecionados devido à semelhança entre seus diâmetros cinéticos com gases de interesse como, por exemplo, o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>).

A membrana tubular de carbono com área de 51 cm<sup>2</sup> foi selada utilizando um O-ring e colocada em um módulo de permeação (tipo *dead end*) feito sob medida. Os testes de permeação foram realizados com uma pressão de entrada variando de 1 a 4 bar, enquanto a saída do lado do permeado foi exposta às condições atmosféricas. O fluxo volumétrico de permeação de gás foi determinado pelo método diferencial, utilizando um medidor de vazão de bolhas de sabão.

### 3 Resultados

O recobrimento do suporte cerâmico com a solução polimérica de PEI que foi posteriormente submetido à pirólise, se mostrou, aparentemente, bastante homogêneo para todas as amostras fabricadas, como observado nas imagens apresentadas na Figura 1. A técnica de imersão resultou em superfícies uniformes e sem a presença de fissuras, tanto para o filme polimérico como para a membrana de carbono.

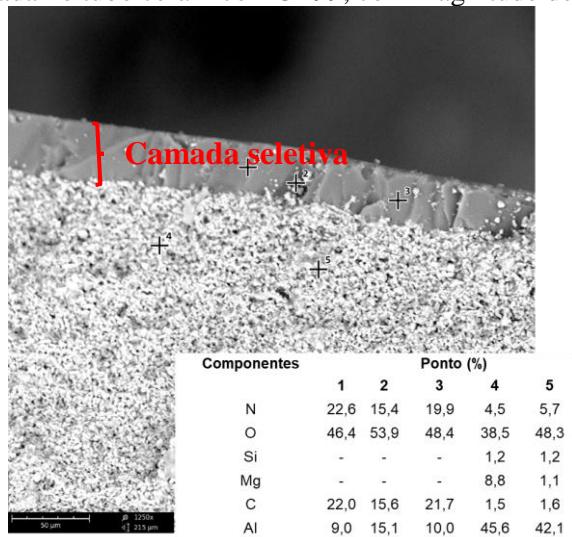
Figura 1 – Fotografias do tubo cerâmico de alumina TCB99 recoberto com o filme polimérico (a) e membrana de carbono formada após o processo de pirólise (b).



A membrana de carbono formada sobre o suporte apresentou boa aderência no suporte, como confirmam as imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas de carbono suportadas, tanto com 10 como para 15 % de polímero (m/m).



Figura 2 – Micrografia e mapeamento da seção transversal da membrana de carbono de 15% (m/m) suportada no tubo cerâmico TCB99, com magnitude de 1250x.



Na imagem apresentada na Figura 2 é possível observar certa regularidade na espessura da camada seletiva e pouca ou nenhuma intrusão da solução polimérica no suporte cerâmico, uma vez que não foi detectada a presença de carbono nos pontos selecionados (4 e 5), mostrados na análise de EDX. É importante salientar que a maioria das membranas de carbono apresentadas em trabalhos científicos publicados possui área 4,5 vezes menor que as membranas produzidas neste trabalho, provavelmente devido à dificuldade em produzir e reproduzir esse tipo de membrana (GARCIA-VALLS et al., 2012; JIAO et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2014).

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise elementar de carbono, nitrogênio e enxofre para os filmes de carbono produzidos.

Tabela 1 – Análise elementar de C, N e S dos filmes de carbono.

Elemento	MC 10%	MC 15%
C	81,91	83,80
N	4,20	4,87
S	0,35	0,21
Outros	13,54	11,12

A análise elementar das amostras dos filmes de carbono, a partir do filme polimérico contendo 10 e 15% (m/m) de polímero, apresentou um percentual de 81,91 e 83,80 para o elemento C, respectivamente. Estes resultados confirmam a obtenção de uma estrutura carbonácea na camada seletiva das membranas fabricadas. Foram observados valores de N de 4,20% e 4,87%, possivelmente relacionados com resquícios das ligações presentes no polímero PEI, uma vez que o percentual elementar teórico do monômero apresenta 75,0% C, 4,1% H, 4,7% N. Também foram encontrados percentuais de enxofre de 0,35 e 0,21, possivelmente devido ao contato da amostra com o ar atmosférico ou à contaminação durante o processo de pirólise.

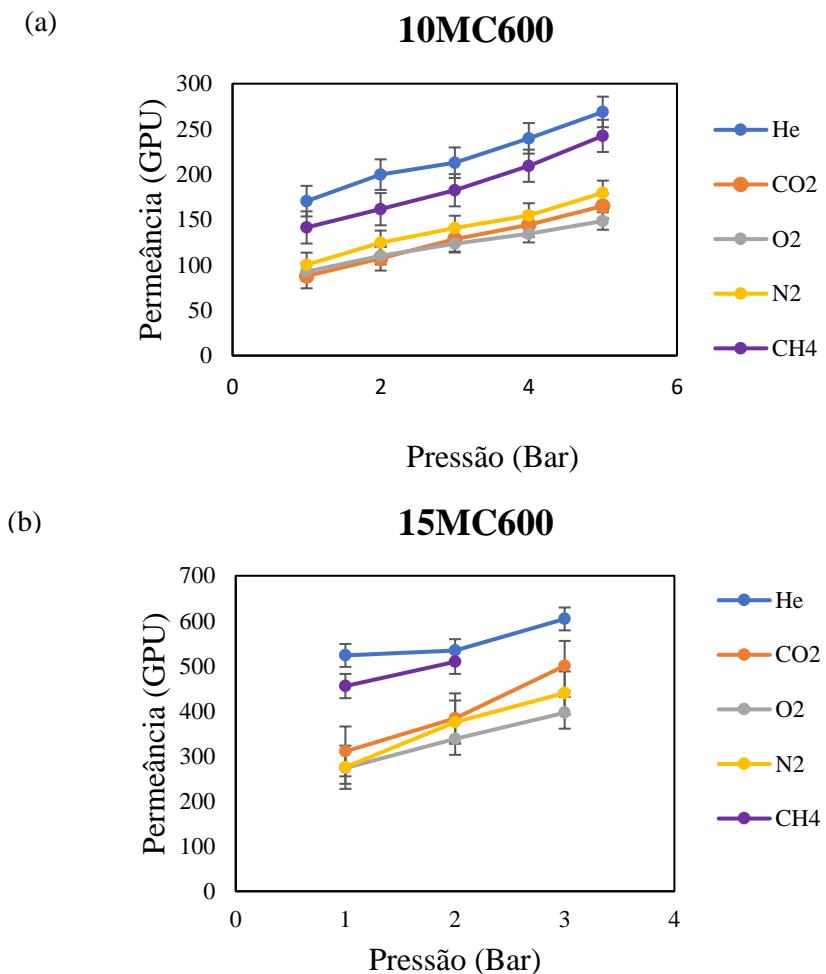
A quantidade de carbono para ambos os filmes de carbono (10 e 15% (m/m)) foi muito próxima. Assim, pode-se inferir que mesmo utilizando uma concentração menor de polímero, não ocorre uma perda significativa de massa, a qual iria influenciar diretamente na estrutura da membrana de carbono. Este resultado indica a flexibilidade de utilização de diferentes concentrações de polímero para a formação da MC, os quais podem afetar diretamente a



permeabilidade.

O desempenho da separação de gases pelas MCS foi avaliado através de testes de permeação com os gases puros: He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os resultados de permeância das membranas de carbono, contendo 10 e 15% (m/m) de polímero, são apresentados na Figura 3 (a) e (b), respectivamente.

Figura 3 – Valores de permeância em função da pressão para a MCS 10% (m/m) (a) e para a MCS 15% (m/m) (b), onde as barras de desvio correspondem ao erro padrão da passagem de duas vezes o gás pela mesma membrana.



A partir da análise dos resultados de permeância observa-se que, dentro da faixa avaliada, a permeância dos gases aumenta com o aumento da pressão de alimentação aplicada para as MCS, nas duas concentrações de polímero testadas. Este comportamento é característico de membranas porosas, onde o aumento da força motriz resulta em aumento da permeância dos componentes. Os mecanismos de transporte dos permeantes através de membranas de carbono mais aceitos são de peneira molecular e adsorção seletiva, além da difusão de Knudsen. Estes mecanismos, dependendo da estrutura química da membrana formada e das propriedades dos gases avaliados, podem coexistir. Considerando os diâmetros cinéticos dos gases testados, (He=2,6 Å; CO<sub>2</sub>=3,30 Å; O<sub>2</sub>=3,46 Å, N<sub>2</sub>=3,64 Å, CH<sub>4</sub>=3,80 Å, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=4,30 Å e C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=4,50 Å) observa-se que tanto o mecanismo de adsorção seletiva (onde o gás adsorve na superfície interna dos poros e difunde através da membrana) quanto o de Knudsen, onde o caminho livre médio de moléculas de gás é maior do que o tamanho dos poros, estão presentes. Para o gás He, em ambas membranas está evidenciado o transporte por adsorção seletiva, devido



possivelmente à sua característica inerte. Para o gás CO<sub>2</sub>, em comparação com o gás N<sub>2</sub>, observa-se comportamento distinto nas membranas com concentração diferente de polímero. Para a membrana com 10% (m/m) de polímero, possivelmente, o transporte do gás CO<sub>2</sub> ocorreu por difusão de Knudsen, pois o fator de separação se apresentou baixo, na ordem de 0,88. Já para a membrana com 15% (m/m) de polímero, acredita-se que o mecanismo de separação foi de difusão superficial, visto que, o CO<sub>2</sub> é mais condensável que o N<sub>2</sub>, diminuindo o seu transporte através da membrana. O transporte de O<sub>2</sub>, em comparação com o N<sub>2</sub>, para as membranas 10MC600 e 15MC600, acredita-se ser por Knudsen, onde o fator de separação foi na ordem de 0,93 e 0,99, respectivamente. Já para o N<sub>2</sub> por sua vez, mais inerte, considera-se que a permeação tenha sido por difusão superficial, visto que seus fatores de separação se encontraram diferentes dos valores previstos para Knudsen e bem abaixo dos considerados para peneira molecular. Por fim, o gás CH<sub>4</sub> em comparação com o CO<sub>2</sub>, apresentou comportamento distinto nas MC com diferente concentrações de polímero. Na membrana 10MC600 acredita-se que o mecanismo predominante foi o de Knudsen, visto que o fator de separação, 1,62, encontra-se muito próximo ao relatado na literatura para este tipo de par de gases. Já para a 15MC600 possivelmente foi devido à difusão superficial, visto que o fator de separação foi de aproximadamente 0,94, muito baixo, se comparado com a 10MC600.

Para a MCS 10%, observa-se que os dados distribuíram-se em duas faixas, de média permeância (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) e de maior permeância (He e CH<sub>4</sub>). Na faixa de média permeância estão os gases CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, com tamanhos próximos e iguais a 3,30, 3,46 e 3,64 Å, respectivamente. Na faixa de alta permeância estão os gases He e CH<sub>4</sub>, que apresentam tamanhos cinéticos bastante diferentes (2,60 e 3,80 Å, respectivamente). O resultado indica a presença de algum fenômeno relacionado ao transporte de metano através da membrana, uma vez que seria esperado que este gás permeasse com taxa semelhante aos gases da sua faixa de tamanho. É possível que o metano esteja sendo transportado por ambos os mecanismos, difusão de Knudsen e adsorção seletiva.

Para a MC 15%, os resultados de permeancia foram pelo menos três vezes maiores, para todos os gases, que os observados para a MC 10%, fato este inesperado, pois a maior espessura da primeira indicaria aumento de resistência à passagem de gás e, consequentemente, menor fluxo permeado (ISMAIL; DAVID, 2001b). Entretanto, acredita-se que este resultado possa ser atribuido, possivelmente, a fatores relacionados ao processo de fabricação da MC, à formação do filme polimérico e à sua porosidade, conforme relatado por ITTA; TSENG; WEY, 2011 e WOLLBRINK et al., 2016.

#### 4 Conclusão

No presente trabalho, foi possível produzir membranas de carbono suportadas utilizando como precursor o polímero PEI, em concentrações de 10% e 15%. Através do resultado de MEV da seção transversal das MC, foi possível concluir que a camada seletiva de carbono apresentou boa uniformidade e aderência à superfície do tubo cerâmico TCB99, sem evidências de poros e defeitos. Os resultados da análise de EDS mostraram que houve pouca ou nenhuma intrusão de C no suporte, evidenciando a eficiência da etapa de recobrimento. Através da análise elementar CNS obteve-se altos valores percentuais para o elemento C, indicando a obtenção de membranas de estrutura carbonácea. Por fim, os resultados de permeância mostraram que o mecanismo de permeação é uma combinação de adsorção seletiva e difusão de Knudsen.

#### Referências

- BANERJEE, Susanta et al. Gas permeabilities of novel poly(arylene ether)s with terphenyl unit in the main chain. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1–2, p. 63–71, 2004.



## º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

GARCIA-VALLS, Ricard et al. Carbon molecular sieve membranes supported on non-modified ceramic tubes for hydrogen separation in membrane reactors, v. 7, p. 1–9, 2012.

ISMAIL, A.; DAVID, L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 1, p. 1–18, 2001. a.

ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. A review on the latest development of carbonmembranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, p. 1–18, 2001. b.

ITTA, Arun Kumar; TSENG, Hui-Hsin; WEY, Ming-Yen. Fabrication and characterization of PPO/PVP blend carbon molecular sieve membranes for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 387–395, 2011.

JIAO, Wenmei et al. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. **Journal of Membrane Science**, v. 533, n. March, p. 1–10, 2017.

KRUSE, N. et al. Carbon membrane gas separation of binary CO<sub>2</sub> mixtures at high pressure. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 132–137, 2016.

PARSLEY, Doug et al. Field evaluation of carbon molecular sieve membranes for the separation and purification of hydrogen from coal- and biomass-derived syngas. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 81–92, 2014.

PRABHAKAR, Rajeev S. et al. Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethyl vinyl ether). **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 7043–7055, 2005.

RAO, M. B.; SIRCAR, S. Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 110, n. 1, p. 109–118, 1996.

SENTHILKUMAR, U.; REDDY, B. S. R. Structure-gas separation property relationships of non-ionic and cationic amino-hydroxy functionalized poly (dimethylsiloxane) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 232, n. 1–2, p. 73–83, 2004.

SU, Jincai; LUA, Aik Chong 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, n. 1–2, p. 263–270, 2007.

TEIXEIRA, Miguel et al. Boehmite-phenolic resin carbon molecular sieve membranes — Permeation and adsorption studies. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], n. September 2013, p. 1–13, 2014.

WOLLBRINK, A. et al. Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity. **Carbon**, v. 106, p. 93–105, 2016.

ZHANG, Xiaoyong et al. Effect of Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol). **Journal of Membrane Science**, v. 289, n. 1–2, p. 86–91, 2007.