

Análise do comportamento de membranas cerâmicas de α -alumina/Pd para separação de gases a temperatura ambiente e baixas pressões

(*Membrane behavior analysis of α -alumina/Pd for gas separation at ambient temperature and low pressures*)

R. Bertotto¹, J. Duarte¹, V. dos Santos^{1*}, M. Zeni¹, C. P. Bergmann²

¹Universidade de Caxias do Sul, R. Francisco Getúlio Vargas 1130, Caxias do Sul, RS, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, Brasil

Resumo

Membranas de compósitos Pd/ α -Al₂O₃ com uma e duas camadas de Pd foram preparadas pelo processo *electroless plating* sobre tubos cerâmicos porosos. A análise de espectroscopia por dispersão de energia confirmou a composição química do suporte cerâmico (Al e O) e da membrana com Pd (Al, O e Pd), bem como a espessura da camada de Pd de 0,8 μ m (uma camada) e 1,3 μ m (duas camadas). As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a superfície da membrana foi mais uniforme com uma camada do que duas camadas de Pd. O difratograma de raios X registrou picos referentes à fase α -alumina. A porosimetria por intrusão de mercúrio apresentou diâmetro de poro em torno de 5 nm e volume máximo de Hg intrudado de 0,0081 cm³.g⁻¹. Os testes de permeabilidade aos gases mostraram que as membranas possuem seletividade α de 3,79 para o par H₂/CO₂ com um camada de Pd e de α =3,43 para o par H₂/CH₄ com duas camadas de Pd.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, Pd/ α -Al₂O₃, *electroless plating*, separação de gás.

Abstract

Composite membranes Pd/ α -Al₂O₃ with one and two Pd layers were prepared by *electroless plating* process on porous ceramic tubes. The analysis by energy dispersive spectroscopy confirmed the chemical composition of the ceramic support (Al and O) and of the membrane with Pd (Al, O and Pd), as well the thickness of Pd layer of 0.8 μ m (one layer) and 1.3 μ m (two layers). Scanning electron microscopy images showed that the surface membrane was more uniform with one layer than two Pd layers. The X-ray diffraction pattern recorded peaks assigned to α -alumina phase. Mercury intrusion porosimetry showed a pore diameter around 5 nm and maximum intruded Hg volume of 0.0081 cm³.g⁻¹. Gas permeability tests showed that the membranes had selectivity α of 3.79 for H₂/CO₂ pair with one Pd layer and α =3.43 for H₂/CH₄ pair with two Pd layers.

Keywords: Pd/ α -Al₂O₃, ceramic membranes, *electroless plating*, gas separation.

INTRODUÇÃO

A emissão de poluentes na atmosfera é um problema global grave sendo que grande parte destas emissões ocorrem devido à queima de combustíveis fósseis. Para amenizar este problema, pesquisadores estão à procura de compostos que possibilitem uma combustão limpa e sem poluentes [1]. Dentre as possibilidades destaca-se o hidrogênio (H₂), que é 50% mais eficiente em relação aos demais combustíveis, como a gasolina e o etanol, e produz como subproduto apenas a água [2]. A maior parte da produção de hidrogênio em escala industrial é feita pelo processo de reforma a vapor de metano (CH₄). Esse processo é muito endotérmico e, por isso, necessita de grandes quantidades de energia para produzir altas conversões, ocasionando maior custo no produto final [2]. Os processos de separação por membranas (PSM) são vistos como uma tecnologia promissora para diminuir estes custos devido ao fácil escalonamento de

módulos e a baixa energia necessária para operação do sistema. Nestes processos, a seletividade e a permeabilidade da membrana são características fundamentais para aumentar a eficiência da separação [3]. O uso do paládio (Pd) e suas ligas em membranas têm sido amplamente investigadas para a separação de hidrogênio devido à permiseletividade e estabilidade térmica e química. O Pd se sobressai como o metal com maior afinidade ao hidrogênio devido à alta reatividade em relação aos demais metais [4]. O Pd possui a habilidade de dissociar o hidrogênio na forma molecular através de sua estrutura cristalina. Em sua forma metálica, absorve hidrogênio gasoso em quantidade de até 600 vezes o seu volume mantendo as propriedades físicas e a integridade estrutural tornando-o eficiente na separação de hidrogênio de mistura de gases [5].

O processo de transporte do hidrogênio segue o mecanismo solução-difusão [2], o qual ocorre pela dissociação do gás no material da membrana formando uma solução homogênea sem depender da estrutura do mesmo e se difundindo através da membrana [6]. A permeação do hidrogênio através do

*vsantos2@ucs.br

Pd é um processo complexo e ocorre do lado de maior para a de menor pressão parcial, consistindo da adsorção e dissociação das moléculas de hidrogênio, seguida da difusão do átomo de hidrogênio através da rede cristalina do metal e recombinação dos átomos de hidrogênio no lado de menor pressão e dessorção do hidrogênio [7]. Dependendo da combinação das propriedades da membrana de Pd e condições operacionais, diferentes etapas limitantes do processo podem prevalecer. Os processos mais comuns são a difusão no interior do metal e a reação de superfície. Em condições operacionais de elevadas temperaturas prevalece a difusão no interior do metal, mas em temperaturas menores a reação que ocorre na superfície é a etapa determinante [8].

A força motriz para a separação de gases é o gradiente de potencial químico. Neste caso, a separação dos gases ocorre pela solubilidade e difusividade dos materiais pela membrana [9]. Fick, em 1855, propôs uma equação de difusão em estado estacionário considerando a força motriz como o gradiente de concentração, conforme:

$$J_H = -D \cdot \frac{dC_H}{dz} \quad (A)$$

sendo J_H o fluxo de hidrogênio através da membrana, D o coeficiente de difusão, C_H é a concentração de hidrogênio e Z é a espessura da camada de Pd da membrana onde a difusão é considerada. O sinal negativo da Eq. A indica que o fluxo se encontra na direção contrária ao gradiente de concentração [10]. O mecanismo de difusão-solução define a permeabilidade (P) como o produto da difusividade (D) e da solubilidade (S), de acordo com:

$$P = D \cdot S \quad (B)$$

Os processos experimentais conhecidos até hoje determinam a permeabilidade, a solubilidade e a difusividade assumindo que o transporte de hidrogênio é governado pela difusão do H através do metal e que são fenômenos termicamente ativos. A permeabilidade pode ser calculada por:

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (C)$$

sendo P o coeficiente de permeabilidade (barrer), V o volume (mL), e a espessura da camada de Pd (cm), t o tempo (s), A a área da membrana (cm²) e ΔP a diferença de pressão (cmHg). A seletividade da membrana geralmente é expressa por um dos seguintes parâmetros: retenção (R) ou fator de separação (α). A retenção é calculada conforme Eq. D e o fator de separação calculado conforme Eq. E [11]:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (D)$$

sendo C_p a concentração de soluto no permeado e C_f concentração na alimentação. Quando $R=1$ há total retenção do soluto, sendo uma membrana ideal, logo

quando $R=0$ soluto e solvente permeiam livremente através da membrana [11];

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (E)$$

sendo y_A e y_B as concentrações molares de A e B no permeado, e x_A e x_B são as concentrações molares de A e B na alimentação.

O desenvolvimento de membranas permissivas com Pd e suas ligas está focado em obter resistência mecânica adequada e redução da espessura da camada seletiva. O desenvolvimento de uma membrana com Pd depende de uma fina e permissiva camada de Pd, a qual é determinada pela seleção de um substrato poroso com alta área superficial e baixa resistência à permeação [12]. Em concordância com a literatura, a temperatura e a pressão utilizadas nos processos PSM apresentam significativa influência nos resultados obtidos. Tanaka *et al.* [13] testaram o fluxo permeado em membranas de paládio com suporte de α -alumina a 300 °C e pressão de entrada entre 100 a 300 kPa e obtiveram resultados de 0,6 mol.m⁻².s⁻¹. Yun *et al.* [14] obtiveram fluxo permeado de 0,05 a 0,45 mol.m⁻².s⁻¹ para condições de 0,3 a 1,2 bar a 460 °C. A permeabilidade de hidrogênio no paládio aumenta com a temperatura, visto que a energia de ativação endotérmica para a difusão domina a adsorção do hidrogênio no paládio [15]. No entanto, de acordo com [16], o aumento da temperatura resulta na diminuição do fluxo de hidrogênio com o passar do tempo.

A possibilidade de separação do hidrogênio devido à sua permeação através da membrana muda as limitações termodinâmicas existentes, pois desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, permitindo que a mesma se realize em temperaturas mais moderadas e com conversões maiores [17]. Ainda, a separação do H₂ diminui os efeitos do aumento de pressão do sistema causado pelo acréscimo do número de mols durante a reação. Logo, membranas revestidas por paládio estão em uso na produção de hidrogênio e têm significativa importância na economia da indústria química usando PSM na produção de hidrogênio ultrapuro [18]. A partir deste contexto, torna-se atraente o desenvolvimento de membranas contendo Pd, analisando suas propriedades em processos de separação de gases. Neste trabalho são analisados os parâmetros de permeabilidade, seletividade, morfologia e composição química do suporte cerâmico e das membranas de compósitos Pd/ α -Al₂O₃.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: os suportes de α -alumina utilizados com dimensões de 104 mm de comprimento, 10 e 7 mm de diâmetro externo e interno, respectivamente, e tamanho de poros de cerca de 0,0055 μ m foram sinterizados a 1600 °C e fornecidos pela Tecnicer Celebra (Brasil). Para a limpeza dos suportes foram utilizadas soluções de NaOH 0,1% (m/v) e álcool isopropílico 99,5% (Vetec). A solução sol-gel foi preparada com nitrato de alumínio nono-hidratado [Al(NO₃)₃·9H₂O] 98%, ácido nítrico (HNO₃) 65% (Merck)

e álcool polivinílico (PVA) 89,5% (Vetec). A solução de sensibilização foi preparada utilizando cloreto de estanho II (98%, Cinética), com ácido clorídrico (HCl) 37-38%. Para a solução de ativação, utilizou-se cloreto de paládio II (PdCl₂) 60% com ácido clorídrico (HCl) 37-38%. A solução para o *electroless plating* foi preparada com Titriplex II (EDTA, Merck, grau analítico), hidróxido de amônio (NH₄OH) 24-26%, hipofosfito de sódio hidratado (NaH₂PO₂·H₂O) 98% e cloreto de paládio II (PdCl₂) 60%. Os gases utilizados para os ensaios de permeação foram dióxido de carbono, metano e hidrogênio (CO₂, CH₄ e H₂) fornecidos pela Air Products com 99,9% de pureza.

Preparação das membranas: para remoção de possíveis impurezas e contaminantes dos suportes cerâmicos foi realizada limpeza conforme descrito em [19, 20]. As extremidades do suporte foram fechadas com tampões de silicone e a solução de PVA 4% depositada externamente ao suporte, pois foi na superfície externa do tubo cerâmico que foram depositadas as camadas de paládio. Em seguida, os suportes foram secos a 120 °C por 2 h. Estes foram submetidos a uma sequência de etapas de imersão em soluções de sensibilização, ativação e deposição metálica. As etapas de sensibilização e ativação foram repetidas de forma intercaladas por dez vezes, sempre com as extremidades dos suportes fechadas. Os suportes foram imersos em solução de sensibilização por 2 min e lavados com água deionizada por 30 s. Após as etapas de sensibilização e ativação, os suportes foram imersos na solução *electroless plating*. O processo de revestimento foi realizado a 50 °C durante 90 min e pH 11. Os suportes cerâmicos com paládio foram mantidos em mufla a 600 °C por 3 h. O processo *electroless plating* foi repetido duas vezes, correspondente a uma (MPd1) e duas camadas de paládio (MPd2).

Caracterização do suporte cerâmico e das membranas: o suporte cerâmico (MPd0) e as membranas (MPd1 e MPd2) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização química foi realizada por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com microscópio Shimadzu, SSX-550 Super-Scan. Amostra em pó do tubo cerâmico foi analisada no difratômetro de raios X da Shimadzu, XRD-6000, com radiação CuKα, λ=1,5406 Å. O tamanho médio e a distribuição de poros foram determinados pela análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, realizada em porosímetro Quantachrome, PM-60-17. Os ensaios de permeação com os gases dióxido de carbono, metano e hidrogênio (CO₂, CH₄ e H₂) foram realizados individualmente, em uma faixa de 1 a 4 bar de pressão. A taxa de saída do gás concentrado foi fixada em 1 L.min⁻¹. O volume de gás permeado foi medido com gasômetro (LAO, G0,6) a ~23 °C, com variação da pressão de alimentação de 1 a 4 bar através da membrana (Fig. 1). Para as amostras com deposição de Pd foi utilizado o software ImageJ, com o qual foi possível medir aproximadamente a espessura da camada de Pd. A permeabilidade de hidrogênio foi calculada a partir da Eq. C e para o cálculo de seletividade das membranas foi

utilizada a Eq. F:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (F)$$

sendo P_A a permeabilidade do gás de interesse (H₂) e P_B a permeabilidade dos demais gases (CO₂ e CH₄).

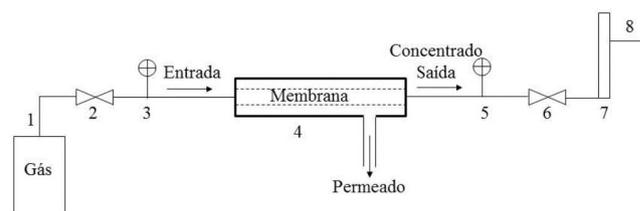


Figura 1: Fluxograma do sistema de permeação de gases: 1- cilindro de gás; 2 e 6- válvula reguladora; 3 e 5- manômetro; 4- célula de aço inox com membrana tubular; 7- rotâmetro; e 8- saída do concentrado.

[Figure 1: Schematic diagram of gas permeation system: 1- gas cylinder; 2 and 6- regulating valve; 3 and 5- pressure gauge; 4- stainless steel cell with tubular membrane; 7- rotameter; and 8- concentrate output.]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do suporte cerâmico (MPd0) realizada por EDS mostrou que a composição química do suporte cerâmico de α -alumina (Al₂O₃) contém ainda ferro (Fe₂O₃) e silício (SiO₂, Fig. 2a). Os demais elementos como carbono, cálcio, magnésio e sódio podem ocorrer como contaminantes [21]. A presença de ouro é devido à deposição desse metal sobre a amostra para realização da análise. A Fig. 2b mostra em cor amarela os sinais emitidos pelo alumínio do Al₂O₃. A Fig. 2c ilustra o difratograma de raios X do suporte cerâmico (MPd0) sinterizado a 1600 °C, no qual se observa a presença de um sistema cristalino hexagonal α -alumina com picos característicos de 2 θ em 25, 35, 37, 43, 53, 57, 66, 68 e 77°, de acordo com o International Centre of Diffraction Data (2003) por meio do arquivo cristalográfico ICSD n° 10425.

A distribuição de tamanho de poro para o suporte cerâmico em estudo pode ser visualizada na Fig. 3a, a qual apresenta a plotagem da derivada da curva cumulativa, -dV/d(logd), versus diâmetro de poros. O gráfico mostra que o diâmetro de poro com maior frequência é 0,0055 μ m. A curva de distribuição do volume de Hg intrudado em função do diâmetro de poros está apresentada na Fig. 3b, onde o volume máximo de Hg intrudado (0,0081 cm³.g⁻¹) correspondeu aos poros com menores diâmetros. Durante a sinterização (1600 °C) ocorreu a redução da porosidade e a densificação, com o crescimento dos grãos [22], justificando o diâmetro de poro encontrado (~5 nm) no suporte cerâmico e volume máximo de mercúrio (Hg) intrudado de 0,0081 cm³.g⁻¹.

As análises realizadas por MEV mostram os grãos na superfície do suporte cerâmico sem nenhum recobrimento na Fig. 4a, enquanto que na Fig. 4b a superfície está recoberta pela solução sol-gel, a qual conferiu uma camada

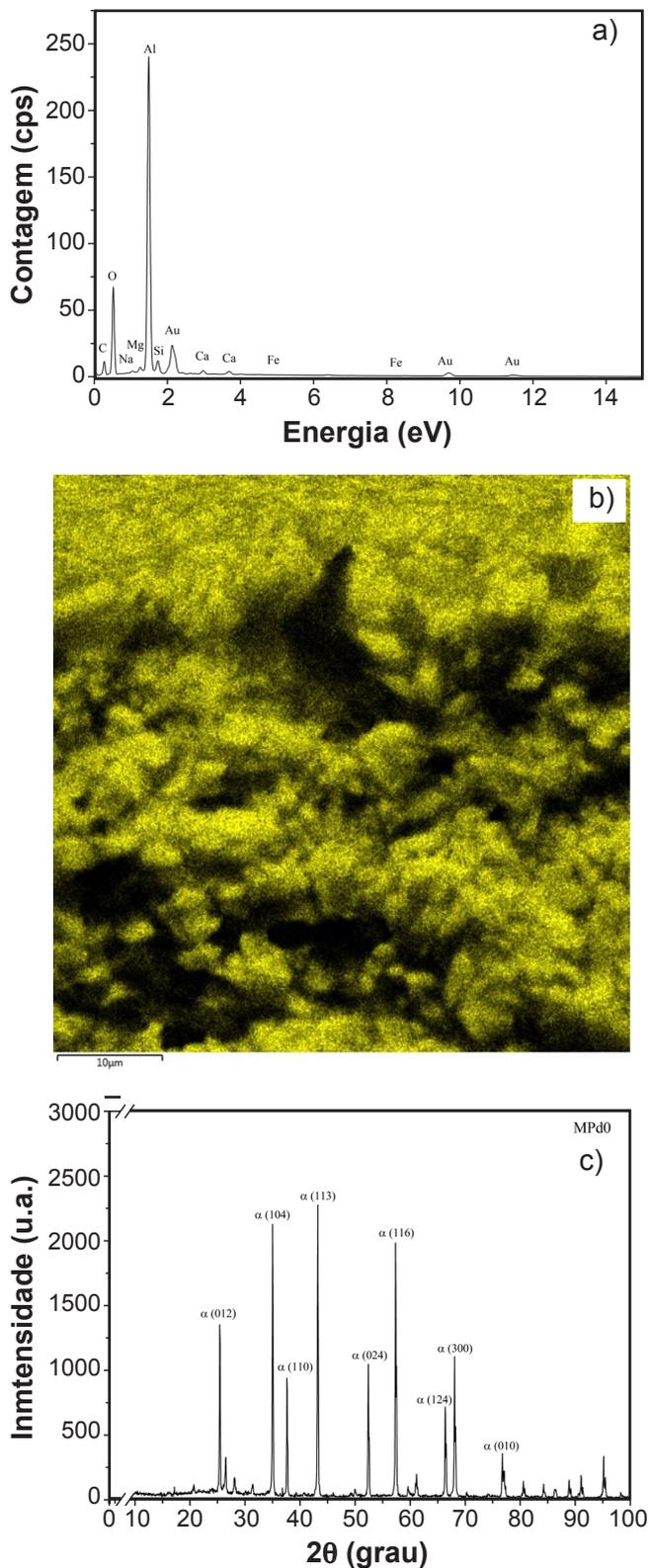


Figura 2: Análise da composição química do suporte cerâmico (MPd0) sem a deposição de paládio realizada por EDS (a), mapeamento do alumínio (Al) por EDS (b) e difratograma de raios X mostrando presença de fase α -alumina (c).

[Figure 2: Chemical composition analysis of ceramic support without palladium deposition (MPd0) by EDS (a), mapping of aluminum (Al) by EDS (b), and X-ray diffraction pattern showing α -alumina phase (c).]

bem distribuída sobre o suporte cerâmico, que segundo [23] afeta diretamente a uniformidade da camada de paládio a ser depositada. Quanto mais uniforme e menos imperfeições existirem na camada superior do suporte, mais regular

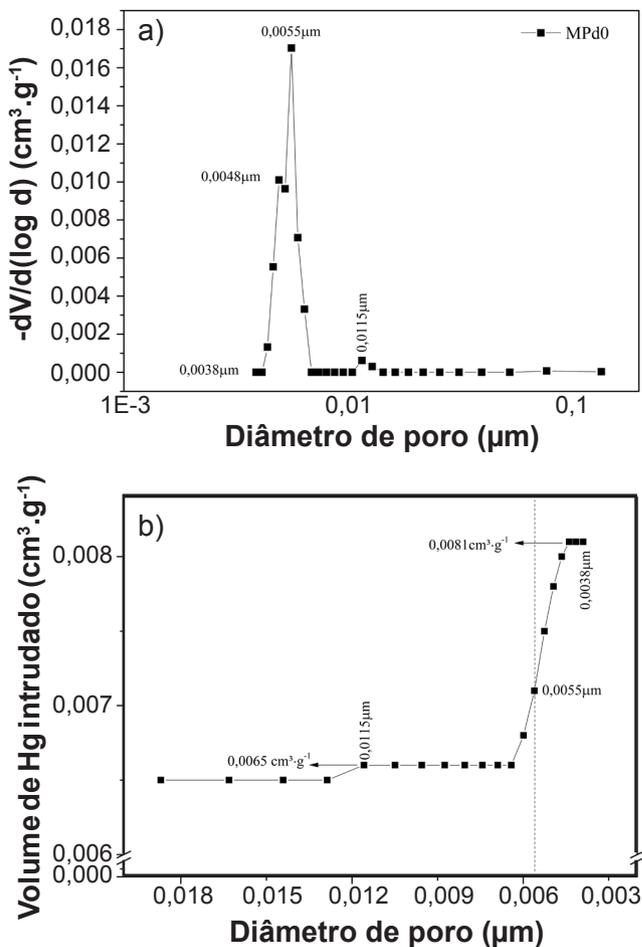


Figura 3: Curva de distribuição do diâmetro de poros obtido por porosimetria por intrusão de mercúrio (a) e curva de distribuição do volume de Hg intrudado versus diâmetro de poros (b) para o suporte cerâmico (MPd0) de α -alumina.

[Figure 3: Pore size distribution curve obtained by mercury intrusion porosimetry (a) and distribution curve of the Hg volume intruded versus pore diameter (b) for the α -alumina ceramic support (MPd0).]

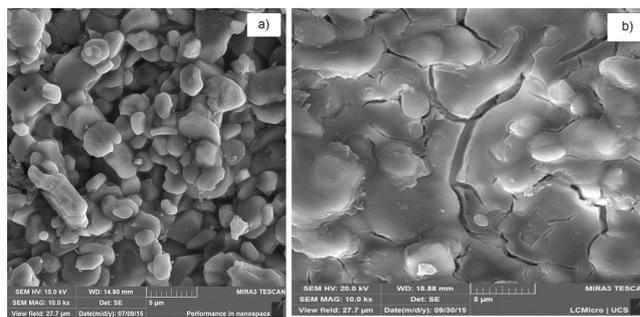


Figura 4: Micrografias (MEV) da superfície do suporte cerâmico puro (a) e do suporte cerâmico submetido ao método sol-gel (b).

[Figure 4: Micrographs (SEM) of pure ceramic support surface (a) and the ceramic support submitted to the sol-gel method (b).]

é a deposição de paládio, aperfeiçoando a eficiência da membrana. Na Fig. 4b são observadas pequenas trincas e caminhos na camada sol-gel que podem facilitar o transporte dos gases através do suporte devido ao seu diâmetro cinético.

A análise da composição química da membrana com uma camada de Pd (MPd1) pode ser observada na Fig. 5a, a qual mostra que o recobrimento do suporte cerâmico com Pd por *electroless plating* reduziu a intensidade do sinal dos elementos do suporte cerâmico, principalmente alumínio e oxigênio, porém não interferiu na intensidade do sinal do carbono. Possivelmente isso tenha ocorrido devido à presença de C na solução de PVA. A Fig. 5b mostra a presença de carbono (vermelho) na membrana com uma deposição de Pd. A espessura da camada de paládio foi determinada pela análise de EDS da membrana com uma camada (MPd1) ou duas camadas de paládio (MPd2). Pela imagem da Fig. 6a obteve-se uma camada de Pd de aproximadamente 0,8 μm (azul). Para a membrana com 2 camadas de Pd, Fig. 6b, a espessura foi de aproximadamente 1,3 μm (azul). A espessura da camada de Pd variou ao longo da seção devido

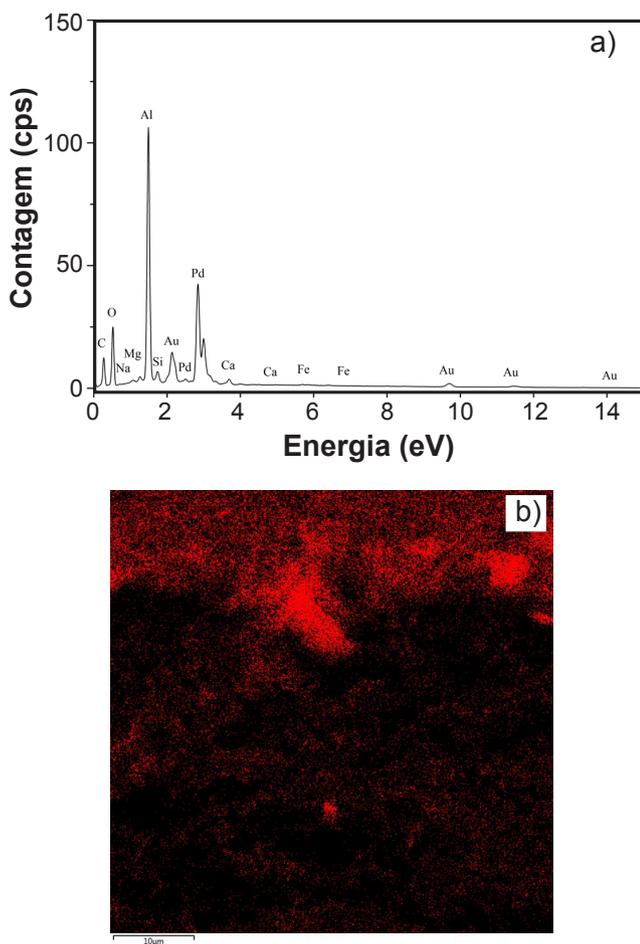


Figura 5: Análise da composição química da membrana com uma camada de paládio (MPd1) (a) e mapeamento por EDS da membrana alumina/Pd com uma camada mostrando a presença de C (vermelho) (b).

[Figure 5: Membrane chemical composition analysis with one palladium layer (MPd1) (a) and EDS mapping of alumina/Pd membrane with one layer showing the presence of C (red) (b).]

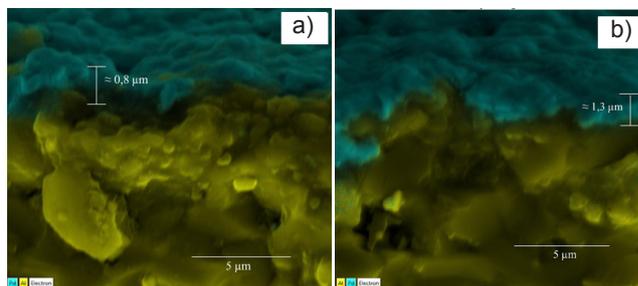


Figura 6: Micrografias (MEV) da seção transversal de membrana com: (a) uma camada de Pd (MPd1); e (b) duas camadas de Pd (MPd2).

[Figure 6: Micrographs (SEM) of the cross section of the membrane with: (a) one Pd layer (MPd1); and (b) two Pd layers (MPd2).]

à diferença entre o tamanho do grão da alumina e do Pd tornando a superfície do tubo cerâmico irregular (em grande aumento) e conseqüentemente da camada de Pd.

A Fig. 7a mostra a superfície da membrana MPd1, na qual se observa uma deposição uniforme ao longo da membrana com a presença de algumas microtrincas na sua estrutura. Na Fig. 7b é apresentada a superfície da membrana MPd2. Esta membrana não apresentou uniformidade em sua superfície, sendo suscetível a trincas (falhas) que podem comprometer a eficiência da membrana, como pode ser observado na Fig. 7d com maior magnificação. A imagem por MEV do suporte cerâmico com uma camada de Pd, Fig. 7c, mostrou a presença de alguns vazios. Após ocorrer a deposição da segunda camada de Pd, Fig. 7d, aumentou a quantidade e o tamanho dos vazios, reduzindo a uniformidade da estrutura. Segundo [24], a cada deposição de Pd, aumenta-se o número de vazios, que são recobertos por uma nova camada, e assim sucessivamente.

As membranas foram caracterizadas quanto à

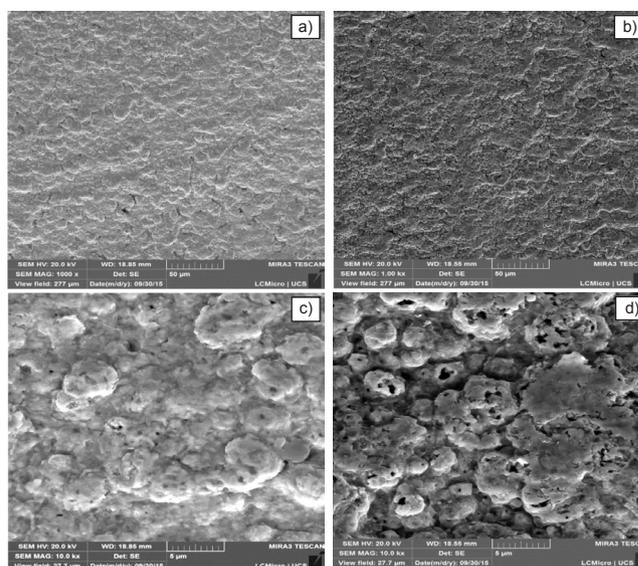


Figura 7: Micrografias (MEV) da superfície da membrana cerâmica com: (a,c) uma camada de Pd (MPd1); e (b,d) duas camadas de Pd (MPd2).

[Figure 7: Micrographs (SEM) of the ceramic membrane surface with: (a,c) one Pd layer (MPd1); and (b) two Pd layers (MPd2).]

permeabilidade dos gases considerando o fluxo permeado. O suporte cerâmico sem deposição de Pd (MPd0) bem como as membranas preparadas para os ensaios foram submetidos à permeação do gás de interesse (H_2) durante 15 min para garantir o equilíbrio entre o gás e a estrutura da membrana. A Fig. 8 apresenta os resultados de permeabilidade por meio da variação da pressão de alimentação para os gases

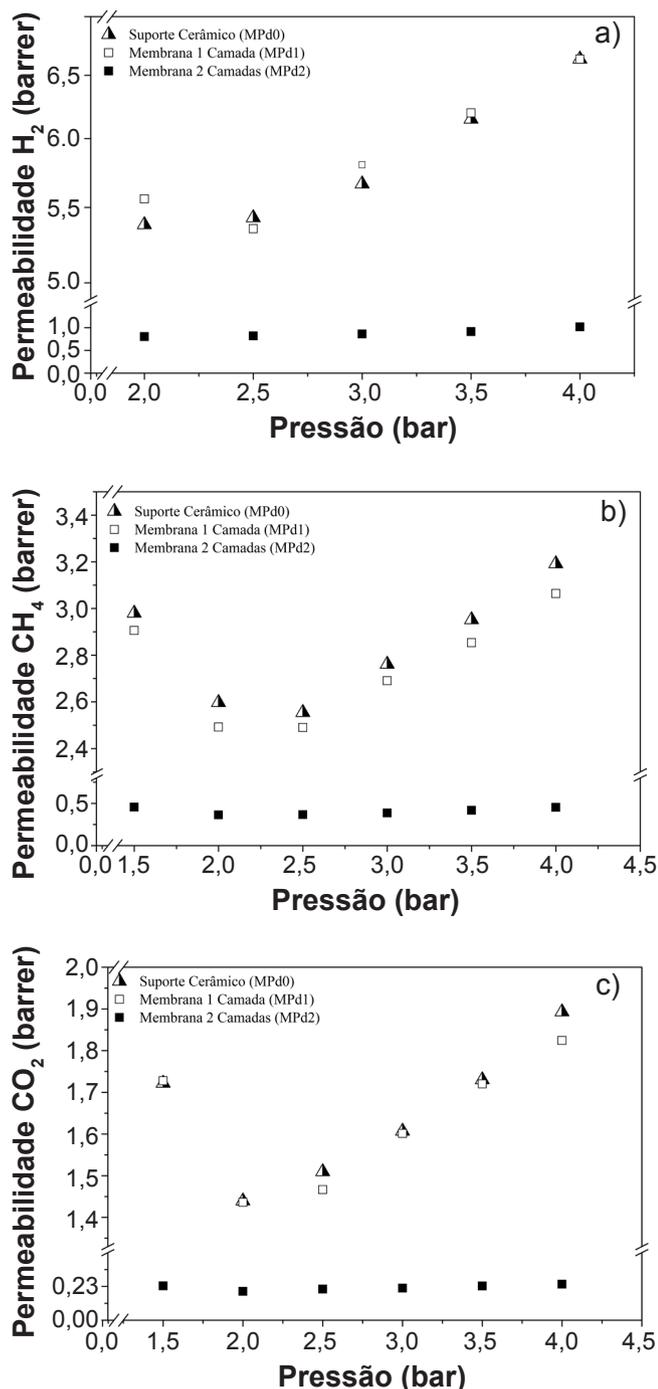


Figura 8: Permeabilidade dos gases H_2 (a), CH_4 (b) e CO_2 (c) em função da pressão de alimentação, nas membranas cerâmicas com e sem Pd.

[Figure 8: Permeability of gas H_2 (a) CH_4 (b) and CO_2 (c) as a function of the feed pressure in ceramic membranes with and without Pd.]

H_2 , CH_4 e CO_2 . A permeabilidade dos gases foi calculada a partir da Eq. C. Os ensaios de permeação mostraram a seletividade que a camada de paládio confere à membrana para o gás hidrogênio, visto que para todas as condições ensaiadas houve maior permeação ao gás hidrogênio em relação aos demais gases estudados. Pode ser observado que com o aumento da pressão de entrada do gás no sistema de permeação aumentou a permeabilidade do gás ensaiado, porém a permeabilidade diminuiu com o aumento no número de camadas depositadas de Pd. A permeabilidade da membrana MPd2 reduziu aproximadamente 15% para os três gases testados e apresentou comportamento linear como aumento da pressão. Os valores de permeabilidade podem estar relacionados à diferença do diâmetro cinético entre as moléculas dos gases testados. Moléculas menores difundem mais facilmente na estrutura cristalina do Pd e também na estrutura porosa do suporte, o que é justificado pelo diâmetro cinético das moléculas de 0,29 nm para H_2 , 0,33 nm para CO_2 e 0,38 nm para CH_4 [25]. O aumento do fluxo permeado de H_2 em relação aos demais gases analisados está também relacionado à afinidade que o Pd possui com o H_2 . Segundo [5], o hidrogênio é dissociado pelo Pd e, quando em sua forma metálica, absorve H_2 gasoso em quantidade de até 600 vezes o seu volume mantendo suas propriedades físicas e sua integridade estrutural.

De acordo com [26], o desempenho da membrana é proporcional à espessura da camada de Pd: quanto mais fina a espessura da camada, maior é o fluxo de gás obtido. Autores [26] relataram que grãos menores formam filmes mais densos e melhoram a seletividade, ao contrário de grãos maiores que diminuem a eficiência do transporte seletivo, que é o caso da membrana MPd1 (Fig. 8a), que apresentou permeabilidade praticamente idêntica ao suporte cerâmico sem deposição de Pd (MPd0). Athayde *et al.* [27] utilizaram filmes de Pd/Ag suportados em poli(dimethylsiloxane) (PDMS) e obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho. Os fluxos permeados do suporte e da membrana com uma camada ficaram muito próximos e com duas camadas diminuiu tanto para o gás H_2 quanto para o CO_2 . Este trabalho se diferencia do trabalho [27] por utilizar como suporte um tubo de α -alumina, que em função de sua temperatura de sinterização (1600 °C) pode funcionar como barreira seletiva e com apenas duas camadas de Pd apresentou resultados interessantes a baixas pressões e temperatura, além de ser mais resistente a deformações que o suporte polimérico apresentado. Os valores obtidos para os coeficientes angulares da reta a partir dos resultados de permeabilidade (Fig. 8) estão apresentados na Tabela I.

A seletividade aparente, ou intrínseca, foi calculada a partir dos testes realizados, porém a real seletividade apenas pode ser comprovada por meio de testes com mistura de gases de composições conhecidas. A Tabela II apresenta os valores de seletividade aparente (α) obtidos para cada amostra, de acordo com o gás de interesse (hidrogênio) e comparado com os demais gases. Os ensaios mostraram que a permeabilidade do suporte cerâmico

Tabela I - Coeficiente angular da reta de permeabilidade para os gases H₂, CH₄ e CO₂.

[Table I - Slope coefficient for H₂, CH₄ and CO₂ gas permeability.]

Amostra	H ₂ (barrer)	CH ₄ (barrer)	CO ₂ (barrer)
MPd0	0,320	0,133	0,104
MPd1	0,318	0,118	0,084
MPd2	0,033	0,009	0,010

sem deposição de Pd (MPd0) foi semelhante à membrana com uma camada de Pd (MPd1) e superior à membrana com duas camadas de Pd (MPd2). Isso comprovou que a sinterização da α -alumina realizada a 1600 °C é uma ótima condição para os tubos serem utilizados como suporte que, de acordo com [23], quanto menor o tamanho de poro do suporte, menor é o custo na formação da camada seletiva, pois reduz em muito o número de camadas de Pd e mais eficiente é o processo. Bottino *et al.* [28] observaram que a permeação de gás diminui com o aumento da espessura da camada de paládio, e que a espessura necessária para atingir valores significativos de permeação seria com camadas mais finas, justificando a redução na permeação da membrana MPd2 encontrada nesse trabalho. As membranas preparadas (Tabela II) apresentaram resultados de seletividade (α) em relação ao H₂ ≥ 1 . Para o par H₂/CH₄ a seletividade aumentou com o aumento do número de camadas de Pd. Para a membrana MPd1 ($\alpha=2,68$) foi ~12% maior em relação ao MPd0 ($\alpha=2,40$) e para MPd2 ($\alpha=3,43$) foi ~28% maior em relação a MPd1 ($\alpha=2,68$) para o gás H₂. Para o par H₂/CO₂ a seletividade foi ~23% maior para a membrana MPd1 ($\alpha=3,79$) em relação a MPd0 ($\alpha=3,07$) e ~25% em relação a MPd2 ($\alpha=3,02$) para o gás H₂. Esse resultado pode ser justificado pela estrutura das camadas de Pd (Figs. 7c e 7d) e pelo diâmetro cinético das moléculas (0,33 nm para CO₂ e 0,38 nm para CH₄). Athayde *et al.* [27] trabalharam com membranas de Pd/Ag/PDMS e encontraram seletividade $\alpha=1$ para H₂/CO₂ para o suporte e $\alpha=10$ para H₂/CO₂ para a membrana com duas camadas, mostrando que o tipo de suporte influencia na seletividade da membrana.

Tabela II - Resultados de seletividade (α) em relação ao gás H₂.
[Table II - Selectivity (α) results in relation to H₂ gas.]

Amostra	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂
MPd0	2,40	3,07
MPd1	2,68	3,79
MPd2	3,43	3,02

CONCLUSÕES

De acordo com as análises realizadas, as membranas preparadas com tubos de α -alumina revestidos com camadas

de Pd por *electroless plating* apresentaram permeabilidade a H₂ > CH₄ > CO₂ e grau de seletividade α de 3,07 para H₂/CO₂ para o suporte e $\alpha=3,79$ para a membrana com uma camada de Pd. Para H₂/CH₄, obteve-se $\alpha=2,40$ para o suporte e $\alpha=3,43$ para a membrana com duas camadas. Estes resultados podem ser considerados satisfatórios, visto que os ensaios foram realizados a ~23 °C com pressões de 1 a 4 bar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade de Caxias do Sul/PGEPROTEC e ao CNPq pelo apoio e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] D. VanHolt, E. Forster, M.E. Ivanova, W.A. Meulenbergh, M. Müller, S. Baumann, R. Vaßen, J. Eur. Ceram. Soc. **34** (2014) 2381.
- [2] M. Vadrucchi, F. Borgognoni, A. Moriani, A. Santucci, S. Tosti, Int. J. Hydrogen Energy **38** (2013) 4144.
- [3] P. Pandey, R.S. Chauhan, Prog. Polym. Sci. **26** (2001) 853.
- [4] J.P. Collins, J.D. Way, Ind. Eng. Chem. Res. **32** (1993) 3006.
- [5] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Sustain. Energy Rev. **47** (2015) 540.
- [6] T.L. Ward, T. Dao, J. Memb. Sci. **153** (1999) 211.
- [7] I.J. Iwuchukwu, A. Sheth, Chem. Eng. Process. Process. Intensif. **47** (2008) 1298.
- [8] F.C. Gielens, H.D. Tong, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, J. Memb. Sci. **289** (2007) 15.
- [9] C.J. Bernardes, “Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional”, Diss. Mestr., Un. Fed. Uberlândia (2009).
- [10] N. Vicinanza, I.-H. Svenum, L.N. Naess, T.A. Peters, R. Bredesen, A. Borg, H.J. Venvik, J. Memb. Sci. **476** (2015) 602.
- [11] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed., Kluwer Acad. Publ., London (2003).
- [12] A.G. Gil, M.H.M. Reis, D. Chadwick, Z. Wu, K. Li, Int. J. Hydrogen Energy **40** (2015) 3249.
- [13] D.A.P. Tanaka, M.A.L. Tanco, S. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T. Namba, T.M. Suzuki, J. Memb. Sci. **247** (2005) 21.
- [14] S. Yun, J.H. Ko, S.T. Oyama, J. Memb. Sci. **369** (2011) 482.
- [15] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, J. Memb. Sci. **212** (2003) 87.
- [16] V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, Catal. Today **67** (2001) 33.
- [17] A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, Catal. Today **67** (2001) 65.
- [18] J. Boon, J.A.Z. Pieterse, F.P.F. van Berkel, Y.C. van Delft, M. van Sint Annaland, J. Memb. Sci. **496** (2015) 344.
- [19] R. Sari, Z. Yaakob, M. Ismail, W.R.W. Daud, J. Appl. Sci. **10** (2010) 1151.

- [20] R. Sari, Z. Yaakob, M. Ismail, W.R.W. Daud, L. Hakim, *Ceram. Int.* **39** (2013) 3211.
- [21] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill (2003).
- [22] D.W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1992).
- [23] T. Bisoto, “Preparação e caracterização de membranas cerâmicas compostas tubulares para aplicação na separação de gases”, Diss. Mestr., Un. Caxias Sul (2014).
- [24] J.P. Wu, I.W.M. Brown, M.E. Bowden, T. Kemmitt, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1912.
- [25] J.S. Nascimento, “Separação de hidrogênio de misturas gasosas através de membranas de carbono do tipo fibra oca”, Diss. Mestr., Un. Fed. Rio Janeiro (2010).
- [26] E. David, J. Kopac, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 4498.
- [27] A.L. Athayde, R.W. Baker, P. Nguyen, *J. Membr. Sci.* **94** (1994) 299.
- [28] A. Bottino, M. Broglia, G. Capannelli, A. Comite, P. Pinacci, M. Scignari, F. Azzurri, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 4717.
(*Rec.* 14/11/2016, *Rev.* 25/05/2017, 08/12/2017, *Ac.* 21/03/2018)

