

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS**  
**CERÂMICAS COMPOSTAS TUBULARES PARA APLICAÇÃO NA**  
**SEPARAÇÃO DE GASES**

**Tatiana Bisoto**

Caxias do Sul, 2014

**TATIANA BISOTO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS  
CERÂMICAS COMPOSTAS TUBULARES PARA APLICAÇÃO NA  
SEPARAÇÃO DE GASES**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mára Zeni Andrade e a co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso.

Caxias do Sul, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

B622p Bisoto, Tatiana, 1984-  
Preparação e caracterização de membranas cerâmicas compostas tubulares para aplicação na separação de gases / Tatiana Bisoto. – 2014.  
79 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2014.  
Orientadora: Profa. Dra. Mára Zeni Andrade ; Coorientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso.

1. Biocombustíveis. 2. Energia - Fontes alternativas. 3. Efeito estufa (Atmosfera). 4. Gás como combustível. 5. Membranas (Tecnologia). I. Título.

CDU 2.ed.: 620.91

Índice para o catálogo sistemático:

1. Biocombustíveis	620.91
2. Energia - Fontes alternativas	620.92
3. Efeito estufa (Atmosfera)	551.588.74
4. Gás como combustível	621.6.028
5. Membranas (Tecnologia)	621.928

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

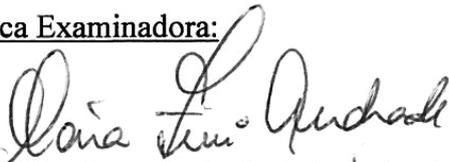
**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS  
COMPOSTAS TUBULARES PARA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE  
GASES.”**

**Tatiana Bisoto**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 25 de Setembro de 2014.

**Banca Examinadora:**



Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dra. Camila Baldasso (coorientadora)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Dra. Liliâne Damaris Pollo  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Dra. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

*“Que a felicidade não dependa do tempo, nem da paisagem, nem da sorte, nem do dinheiro. Que ela possa vir com toda simplicidade, de dentro para fora, de cada um para todos”.*

*Carlos Drummond de Andrade*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao carinho e compreensão de todos os meus familiares e amigos pelos momentos de ausência, em especial aos meus pais, Tarcila e Henrique, grandes incentivadores e apoiadores para conclusão de mais uma etapa em minha vida e são sem dúvida exemplo de perseverança e dedicação.

Ao meu irmão Tiago, com os quais sempre pude contar com o apoio e atenção em todos os momentos, incentivo, pelas palavras positivas e conversas animadas.

À minha orientadora a professora Mára Zeni Andrade e à minha co-orientadora a professora Camila Baldasso, pela orientação, oportunidade, amizade, disponibilidade prestada para a realização deste trabalho e por todo o aprendizado construído.

A professora Venina pela ajuda, colaboração e disponibilidade prestada, esclarecendo minhas dúvidas e sendo minha companhia nas idas à UFRGS.

Ao professor Marcelo Godinho e a empresa CEEE pela confiança e bolsa concedida.

Aos professores membros da banca.

Às bolsistas Sabrina e Aline pela dedicação, amizade e empenho em todas as tentativas incansáveis nos testes de permeação de gases.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) Francine, Diana, Fernanda, Celso, Dionísio, Patrícia e Marcelo pela amizade e momentos de descontração.

À técnica do LPQM e amiga Joicei Duarte pela ajuda e incentivo.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS pela ajuda na realização da parte experimental, em especial ao professor Carlos Pérez Bergmann.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias e a Universidade de Caxias do Sul, pelo conhecimento compartilhado e contribuição na realização desse trabalho.

Ao professor Aldo Bottino da Università degli Studi di Genova (UniGE) – Itália, pelas análises realizadas de micrografia por FESEM.

A todas as pessoas que sempre acreditaram na minha capacidade e me apoiaram sempre.

À Deus por me dar a fé e forças diante dos obstáculos para concluir mais esta etapa em minha vida.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO GERAL.....	3
2.1	Objetivos Específicos .....	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1	Biogás .....	4
3.2	Separação e recuperação de gases.....	5
3.3	Processos de separação com membranas (PSM) .....	7
3.3.1	Fluxo Permeado .....	9
3.3.2	Aplicação dos PSM .....	9
3.3.3	Parâmetros de Controle .....	11
3.3.4	Seletividade .....	11
3.4	Membranas para Permeação de Gases.....	12
3.4.1	Mecanismos de transporte .....	13
3.4.2	Membranas Poliméricas .....	15
3.4.3	Membranas Cerâmicas .....	16
3.4.4	Membranas Metálicas.....	17
3.4.5	Membranas Compostas .....	19
3.5	Métodos de preparação de membranas inorgânicas com camada seletiva .....	24
3.5.1	Método Sol-gel .....	24
3.5.2	Método <i>Electroless Plating</i> .....	27
3.6	Métodos de caracterização de membranas.....	32
3.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura de emissão de campo (FESEM) .....	33
3.6.2	Porosimetria de Mercúrio .....	34
3.6.3	Teoria de <i>Brunauer, Emmet e Teller</i> (BET) e Método de <i>Barret-Joyner-Halenda</i> (BJH).....	35
3.6.4	Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) .....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	Materiais .....	36
4.2	Métodos .....	37

4.2.1	Preparação do Suporte Cerâmico .....	39
4.2.2	Limpeza do Suporte Cerâmico .....	39
4.2.3	Revestimento da alumina pelo processo Sol-gel .....	39
4.2.4	Deposição de paládio por <i>Electroless Plating</i> .....	39
4.3	Caracterização das Membranas.....	40
4.3.1	Espessura da camada de paládio.....	40
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FESEM) .....	41
4.3.3	Porosimetria de Mercúrio .....	41
4.3.4	Determinação da área superficial e do tamanho de poro.....	41
4.3.5	Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado .....	42
4.3.6	Testes de permeação de gases .....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1	Sinterização – efeito sobre a porosidade e tamanho de poro .....	44
5.2	Método Sol-gel – Avaliação da deposição de paládio no suporte cerâmico ...	48
5.2.1	Aspectos Morfológicos.....	48
5.2.2	Permeabilidade dos Gases .....	55
5.2.3	Determinação de paládio .....	56
5.3	Métodos Sol-gel e <i>Electroless Plating</i> – avaliação da deposição de Pd.....	57
5.4	Morfologia das membranas com o recobrimento de Pd .....	60
5.5	Permeabilidade (P) e Seletividade ( $\alpha$ ) a gases puros .....	66
6	CONCLUSÃO.....	70
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS .....	72
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de escoamento transversal em membranas ( <i>dead end</i> ) e Modelo de escoamento tangencial em membranas ( <i>cross flow</i> ) (adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006). .....	7
Figura 2. Classificação das membranas de separação quanto à morfologia, sendo (a) membranas simétricas e (b) membranas assimétricas (adaptado de NUNES, 2001).....	8
Figura 3. Difusão de Fick .....	13
Figura 4. Difusão de <i>Knudsen</i> .....	15
Figura 5. Esquema que ilustra o processo de sinterização de sistemas cerâmicos (MULDER, 2003).....	16
Figura 6. Etapas do processo de secagem: (a) água interpartículas, (b) aumento do tempo de secagem e (c) decréscimo de água interpartículas. ....	17
Figura 7. Permeabilidade de hidrogênio com o uso de metais em função do inverso da temperatura (SILVA, 2008).....	19
Figura 8. Desenho esquemático de uma membrana polimérica (MULDER, 2003).....	20
Figura 9. Estrutura cristalina da $\alpha$ -alumina (adaptado de HEIMANN, 2010).....	21
Figura 10. Fases de transição da alumina (HEIMANN, 2010). ....	21
Figura 11. Representação do mecanismo de sorção/dessorção de H <sub>2</sub> em membranas cerâmicas com Pd (adaptado de DAVID & KOPAC, 2011).....	23
Figura 12. Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel. ....	25
Figura 13. Mecanismo de sensibilização/ativação sobre superfície de alumina. ....	29
Figura 14. Micrografia de David & Kopac (2011), (a) suporte cerâmico e (b) com três camadas de Pd. ....	30
Figura 15. (a) Imagens do suporte cerâmico e (b) membrana com camada de Pd, (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2010). ....	31

Figura 16. Suporte cerâmico de $\alpha$ -alumina (a) vista lateral e (b) vista frontal.....	36
Figura 17. Fluxograma com as etapas do processo de deposição de Pd sobre o suporte cerâmico.....	38
Figura 18. Representação da camada externa de paládio, no suporte cerâmico de $\alpha$ -alumina. ....	38
Figura 19. Sistema de permeação de gases (cross-flow) com: (1) cilindro de gás; (2) e (6) válvula reguladora; (3) e (5) manômetros; (4) cela de aço inox contendo membrana tubular; (7) rotâmetro e (8) saída do não permeado. ....	43
Figura 20. Distribuição do raio de poro do suporte cerâmico sem tratamento térmico e com 18 e 30 h de tratamento térmico. ....	46
Figura 21. Distribuição de diâmetro médio de poros do suporte cerâmico por porosimetria de mercúrio.....	47
Figura 22. Micrografia do suporte cerâmico sem recobrimento de paládio na seção longitudinal (a) FESEM (1000x) e (b) MEV (2000x) e na seção transversal (c) FESEM (1000x). ....	49
Figura 23. Micrografia do suporte cerâmico sem a camada sol-gel e com uma camada de Pd na seção longitudinal (a) MEV (2000x), na seção transversal (b) MEV (2000x) e (c) MEV (5000x). ....	51
Figura 24. Micrografia do suporte cerâmico com sol-gel e uma camada de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e (b) MEV (2000x).....	52
Figura 25. Micrografia do suporte cerâmico com sol-gel e uma camada de Pd na seção transversal (c) FESEM (1000x) e (d) MEV (2000x).....	53
Figura 26. Imagem do Mapeamento por EDS realizado do (a) suporte com paládio e sem o método sol-gel, (b) suporte cerâmico, (c) da camada de paládio formada e em (d) do suporte com paládio e com o método sol-gel, (e) suporte cerâmico e (f) da camada de paládio formada. ....	54

Figura 27. Permeação dos gases N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> em suporte cerâmico com camada de Pd, sem e com a camada sol-gel.....	56
Figura 28. Soluções que fazem parte do processo <i>electroless plating</i> : (a) sensibilização, (b) ativação e (c) deposição metálica. ....	58
Figura 29. Solução de deposição metálica sobre o suporte cerâmico, após 90 min.....	58
Figura 30. Suporte cerâmico (a), após imersão em solução de sensibilização e ativação (b) e com camada de Pd depositada (c). ....	59
Figura 31. Micrografia do suporte cerâmico com duas camadas de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e (b) MEV (2000x).....	61
Figura 32. Micrografia do suporte cerâmico com duas camadas de Pd na seção transversal (c) FESEM (1000x) e (d) FESEM (10000x).....	62
Figura 33. Micrografia do suporte cerâmico com três camadas de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e na seção transversal (b) FESEM (1000x) e (c) FESEM (10000x).....	63
Figura 34. Análise por EDS: (a) do suporte cerâmico de $\alpha$ -alumina, (b) da membrana tubular com uma camada externa de paládio.....	64
Figura 35. EDS paralelo ao FESEM do suporte cerâmico da membrana com camada de paládio. ....	65
Figura 36. Análise do fluxo permeado de CH <sub>4</sub> , no suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema..	67
Figura 37. Análise do fluxo permeado do gás N <sub>2</sub> , para o suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema. ....	68
Figura 38. Análise do fluxo permeado do gás CO <sub>2</sub> , para o suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema. ....	68

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais aplicações dos processos de separação de gases por membranas .....	.12
---	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos de separação com membranas comerciais (HABERT <i>et al.</i> , 2006). .....	10
Tabela 2. Reagentes utilizados para obtenção das membranas cerâmicas tubulares recobertas com paládio. ....	37
Tabela 3. Parâmetros avaliados por isotermas de adsorção pelo BET/BJH. ....	44
Tabela 4. Parâmetros avaliados por isotermas de dessorção pelo BET/BJH. ....	45
Tabela 5. Espessura da camada de Pd de acordo com o número de camadas realizadas. .....	50
Tabela 6. Espessura do suporte cerâmico de acordo com o número de camadas de Pd realizadas. ....	59
Tabela 7. Valores de permeabilidade de gases para o suporte cerâmico e para as membranas, pressão de 200 kPa. ....	66
Tabela 8. Valores de seletividade de gases para o suporte cerâmico e para as membranas, pressão de 200 kPa. ....	66

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta P$	Pressão transmembrana
A	Área da membrana
Å	Ångström (1 Å = $10^{-10}$ m ou 0,1 nanômetros)
$C_i$	Concentração no polímero
$C_o$	Concentração da espécie na alimentação
$C_p$	Concentração do permeado
$D_i$	Coefficiente de difusividade da espécie i
$D_k$	Coefficiente de difusão
Dt	Tempo para permeação
dV	Volume de permeado recolhido
$J_i$	Fluxo da espécie
$J_p$	Fluxo de permeado
L	Espessura da membrana
R	Coefficiente de rejeição
R	Raio médio de poro
R	Constante universal dos gases ( $\text{KJ/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
T	Temperatura
T	Tortuosidade
T	Tempo
V	Volume do permeado
X	Espessura da membrana
A	Fator de seletividade
B	Fator de enriquecimento
$\mu\text{m}$	Nicrometros = $10^{-6}$ m

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
BET	Método de determinação de área superficial ( <i>Brunauer, Emmet e Teller</i> )
BJH	Método de determinação de distribuição de tamanho de poros ( <i>Barret- Jouyner-Halenda</i> )
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
EDS	Espectrômetro de raios-x opor dispersão de energia
FESEM	Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo ( <i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i> )
GEE	Gases de Efeito Estufa
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
ICP-MS	Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
m/m	Massa/Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MPd 1	Membrana com uma camada de paládio
MPd 2	Membrana com duas camadas de paládio
MPd 3	Membrana com três camadas de paládio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PA-66	Poli(amida) 6,6

Pd	Paládio
PES	Polietersulfona
PG	Permeação de Gases
PSM	Processos de Separação com Membranas
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
TAC	Triacetato de celulose
UF	Ultrafiltração

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo preparar membranas compostas de  $\alpha$ -alumina recobertas com paládio usando a técnica de deposição química *electroless plating* associada ao método sol-gel. Foram realizados tratamentos térmicos a 1450°C nos suportes cerâmicos em 6, 12, 18, 24 e 30 h visando verificar a influência do tempo na porosidade do mesmo. Foram preparadas membranas compostas, alumina-Pd com uma, duas e três camadas de paládio na superfície externa do suporte cerâmico, em que o suporte e as membranas foram caracterizados por: análise morfológica realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM), porosidade avaliada pelo Método de *Brunauer, Emmet e Teller* (BET), Método de *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) e porosimetria de mercúrio, quantificação de paládio em solução por Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a permeabilidade e seletividade dos gases mensurada a partir de um equipamento em escala de bancada. O aumento do tempo durante a sinterização não promoveu mudanças significativas na porosidade do suporte, mostrando que o tempo de 6 h de tratamento térmico é suficiente para atingir a menor distribuição de tamanho de poro do material. A formação da camada de paládio foi realizada sem e com a associação do método sol-gel, apresentando uma camada mais homogênea com o uso do método, no entanto a análise de ICP-MS indicou maior quantidade de metal paládio na deposição *electroless plating*. A análise morfológica indicou espaços vazios menores de acordo com o número de camadas formadas. O suporte cerâmico sem e com camada de paládio apresenta variação na permeabilidade aos gases N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas pressões de 100 a 400 kPa e quanto mais espessa a camada de paládio formada, menor é a permeabilidade dos gases.

**Palavras-chave:** membranas cerâmicas; paládio; *electroless plating*; gases.

## ABSTRACT

Within this context, this work aims to prepare membranes composed of  $\alpha$ -alumina coated with palladium using the electroless plating technique associated with the sol-gel method. To achieve the objectives of the paper, analyzes of porosity of the ceramic support with and without heat treatment of 1450°C for 6; 12; 18; 24 and 30 h, the formation of one, two and three layers of palladium on the external surface of the ceramic support, the effect of the sol-gel method, the chemical and physical properties, permeability and selectivity of the gases were performed. Morphological analysis were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), the membrane porosity was evaluated by the Brunauer, Emmet and Teller (BET) theory, Barret-Joyner-Halenda (BJH) method and by mercury porosimetry, the palladium quantification in solution was given by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) analysis and gas permeability and selectivity were measured by a bench scale equipment. The time increase during the sinterization did not promote representing changes in the support porosity, which shows that the 6 h time of heat treatment is sufficient to achieve the lowest porosity of the material. The palladium layer formation was realized without and with the combination of the sol-gel method, presenting a more homogeneous layer with the use of the method. However, the ICP-MS analysis indicated a greater amount of palladium deposition without sol-gel method. The morphological analysis showed smaller empty spaces according to the number of layers formed. The ceramic support without and with palladium layer showed variation in permeability to N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gases at pressures of 100 to 400 kPa and the higher the palladium layer formed, the smaller the gas permeability.

**Keywords:** Ceramic membranes; palladium; electroless plating; gases.

# 1 INTRODUÇÃO

As alterações climáticas e a dependência energética são fatores que afetam praticamente todo o mundo. Os elevados níveis de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> presentes na atmosfera que resultam da queima dos combustíveis fósseis têm gerado grande preocupação com o impacto ambiental. A busca por substituir os combustíveis fósseis por fontes renováveis para produção de energia é constante. Uma alternativa investigada nos dias de hoje para a captura de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros gases, geralmente originados do biogás é o uso de membranas inorgânicas.

A implementação do biogás como fonte de energia renovável promove a diminuição da dependência energética, devido a geração de tratamento de resíduos, e redução da emissão de GEE, visto que o metano tem um efeito como GEE em cerca de 25 vezes superior ao CO<sub>2</sub>. Podendo ainda ser otimizado este aproveitamento, aplicando tecnologias de separação de gases, permitindo assim separar o metano do dióxido de carbono e outras impurezas (DOVI *et al.*, 2009; CGEE, 2010).

A utilização de fontes renováveis de energia permite reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa. Além disso, o desenvolvimento de membranas para separação de gases torna-se cada vez mais importante na redução do impacto ambiental e nos custos em processos industriais, visto que as fontes de petróleo em nível mundial estão destinadas a reduzir drasticamente durante este século (HO & SIRKAR, 1992; PRABHU & OYAMA, 2000).

Os processos de separação por membranas (PSM) tem-se mostrado uma alternativa promissora para o tratamento de gases a serem utilizados como combustíveis, pois envolvem facilidade de instalação, operação, escalonamento, e baixo consumo de energia. As membranas restringem ou excluem a passagem de um determinado componente da mistura devido às diferentes taxas de permeação (MULDER, 2003). As membranas de separação apresentam características que necessitam de estudos e evolução, como a seletividade e o fluxo permeado dos gases.

A separação de gases por permeação seletiva através de membranas cerâmicas é um dos processos que estão em crescimento em tecnologia de membranas. A eficiência desta tecnologia depende da seleção dos materiais constituintes da membrana, das suas propriedades físico-químicas e do mecanismo pelo qual ocorre a permeação.

Membranas cerâmicas apresentam como característica principal elevada porosidade, no entanto, quando usadas na separação de gases apresentam valores

discordantes na seletividade de uma mistura gasosa. Pré-tratamentos são indicados para torná-las menos porosas e com isso se tornarem eficazes nos processos de separação de gases. A camada porosa constituída de  $\alpha$ -alumina dará sustentação à camada seletiva, contudo, quanto mais densa a camada porosa menor é o custo na formação da camada seletiva e mais eficiente será o processo.

Diante deste contexto, o desenvolvimento de membranas que possibilitem a separação de gases, com baixo custo de fabricação, características físicas e químicas variadas e com a facilidade de formação de filmes, se apresentam como uma alternativa promissora para o tratamento de gases a serem utilizados como combustíveis. A presente dissertação tem como foco desenvolver e avaliar o desempenho de membranas cerâmicas com camada metálica de paládio e verificar o fluxo de permeado dos gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ .

## 2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar suportes cerâmicos tubulares de  $\alpha$ -alumina com camada de paládio, visando à utilização em processos de separação de gases.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da sinterização na porosidade do suporte cerâmico, em diferentes tempos com temperatura constante;
- Comparar a deposição da camada de paládio a partir do método *electroless plating* e do método *electroless plating* associado ao processo sol-gel;
- Avaliar a morfologia do suporte cerâmico sem e com recobrimento de paládio por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM);
- Avaliar a área superficial das membranas cerâmicas preparadas usando o modelo de *Braunauer, Emmet e Teller* (BET) a partir de isotermas de adsorção;
- Avaliar o tamanho dos poros de acordo com o método de *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) e por meio de porosimetria de mercúrio;
- Quantificar o paládio em solução na etapa *electroless plating*, seguindo o método de Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS);
- Avaliar a permeabilidade, o fluxo e a seletividade dos gases ( $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ ), nos suportes cerâmicos com diferentes camadas de paládio.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo é apresentada uma contextualização do tema do trabalho, seguido de uma revisão da literatura sobre o desenvolvimento e caracterização dos suportes cerâmicos recobertos com paládio para aplicação em processos de separação dos gases que compõem o biogás; fundamentos teóricos sobre os processos de separação com membranas (PSM) e os fatores que afetam a eficiência destes processos. Além disso, foi realizada uma revisão dos trabalhos publicados nos últimos anos que utilizam membranas recobertas com paládio na separação de gases.

#### 3.1 Biogás

As alterações nas concentrações de gases de efeito estufa (GEE), tais como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) continuam aumentando e essa tendência pode ser em grande parte atribuída às atividades humanas, principalmente ao uso dos combustíveis fósseis (IPCC, 2014).

A decomposição anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos depositados em aterros sanitários e em processos industriais de estações de tratamento, entre outras, tem como resultado o biogás. A composição do Biogás compreende uma mistura de 2 – 8% de diversos gases, como: hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), e em maior proporção, estão o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CO}_2$  com concentrações entre 50 e 75%, 25 e 50%, respectivamente. O  $\text{CH}_4$  é um gás poluente e um dos principais gases de efeito estufa, apresenta elevada capacidade de retenção de calor atmosférico, possui um potencial de aquecimento global 21 vezes maior que o do  $\text{CO}_2$  e tem o poder calorífico de aproximadamente  $5800 \text{ kcal}\cdot\text{m}^{-3}$ , podendo ser convertido em energia (combustível) de eletricidade ou geração de calor (CETESB, 2006; IPCC, 2014).

O aproveitamento energético renovável do biogás pode ser considerado como uma alternativa em relação ao uso dos combustíveis fósseis, contribuindo com a redução da emissão de GEE e, além disso, apresenta a vantagem de ser obtido por meio da degradação da matéria orgânica que é praticamente inesgotável.

Sabe-se que o efeito estufa é ocasionado pelo aumento das concentrações de gases na atmosfera e em decorrência, permitem que a radiação solar atinja a superfície

do planeta, absorvendo parte do calor que devia ser dissipado, provocando aumento da temperatura média da Terra (CETESB, 2006; ICLEI, 2009).

Quanto ao fator ambiental é importante ressaltar que desde 1750, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> aumentou em 40% enquanto a de CH<sub>4</sub> aumentou 150%, conforme o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2014), devido aos processos de produção e transporte de carvão, gás natural e petróleo e as atividades da agricultura. O cenário atual prediz um aumento de emissões de GEE de até 90% entre 2000 e 2030 (CGEE, 2010; AKOREDE *et al.*, 2012).

Desde 2009, o Brasil vem adotando estratégias de mitigação para a redução entre 36,1% a 38,9% das emissões atmosféricas projetadas para 2020. Nas atividades realizadas até 2013, dois terços do percentual projetado foi reduzido (GREENPEACE, 2013).

O uso de biocombustíveis e a captura de gás carbônico da atmosfera é uma alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e, com isso, tentar limitar o aumento da temperatura média da Terra a 2°C até 2100 (IPCC, 2014).

### **3.2 Separação e recuperação de gases**

O desenvolvimento da economia está ligado ao desenvolvimento sustentável, melhoria na eficiência energética, tecnologias de energia e preocupação com as emissões de gases relacionados ao aquecimento global. A separação de gases em escala industrial é em sua grande maioria realizada por processos tradicionais: adsorção, absorção, destilação criogênica e separação com membranas (SCOTT, 1995; RAVANCHI *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010).

O processo de adsorção está relacionado com as interações entre os componentes da mistura gasosa e o adsorvente, favorecida pelas forças eletrostáticas, sendo não adsorvidos os compostos altamente voláteis e de baixa polaridade, como o hidrogênio e o hélio. Este método utiliza materiais sólidos como adsorventes, por exemplo, carvão ativado e zeólita, e, através do contato com a superfície, os gases realizam a separação submetida a altas pressões (SCOTT, 1995; NASCIMENTO, 2010).

Na absorção ocorre o contato do gás com o solvente, podendo ser química ou física, sendo capazes de reagirem com o gás e assim, separá-los. Para a remoção de impurezas e particulados, a corrente de gás recebe um pré-tratamento. Passa por uma

torre de absorção e entra em contato com o solvente. A quantidade de solvente necessária para processar uma elevada vazão de gás nesse processo é grande, se tornando uma desvantagem o uso desse método (SCOTT, 1995; NASCIMENTO, 2010).

A destilação criogênica é um processo de separação que envolve baixas temperaturas e para a separação do ar é necessário sua liquefação por resfriamento e posterior destilação. Por ser um processo de separação a baixíssima temperatura, há um considerável consumo de energia (SCOTT, 1995; RAVANCHI *et al.*, 2009).

Os processos de separação por membranas (PSM) são largamente utilizados em diferentes aplicações industriais principalmente, como tecnologias alternativas aos processos de separação convencionais. Dentre os PSM, os processos de separação de gases vêm crescendo e ganhando destaque nos últimos anos. Este crescimento do uso de PSM se deve a algumas vantagens apresentadas, tais como: a economia de energia, visto que a maioria destes ocorre sem mudança de fase; a seletividade das membranas; a separação de compostos termolábeis (operam à temperatura ambiente) e a simplicidade de operação e escalonamento, pois são sistemas modulares.

Uma série de polímeros pode ser utilizada para a preparação de membranas de microfiltração, através de inversão de fase. Como exemplos temos polipropileno, poli(tetrafluoretileno), policarbonato, poli(etileno tereftalato). Segundo Nunes (2001), o hidrogênio é um dos gases mais facilmente separados por membranas poliméricas densas. Ele tem alta seletividade em relação aos outros gases que compõem uma mistura. Em membranas metálicas o hidrogênio permeia através da membrana, na forma de hidrogênio atômico, contudo, evidências indicam que a difusão do hidrogênio através da membrana não é a etapa determinante e isso depende da temperatura de operação.

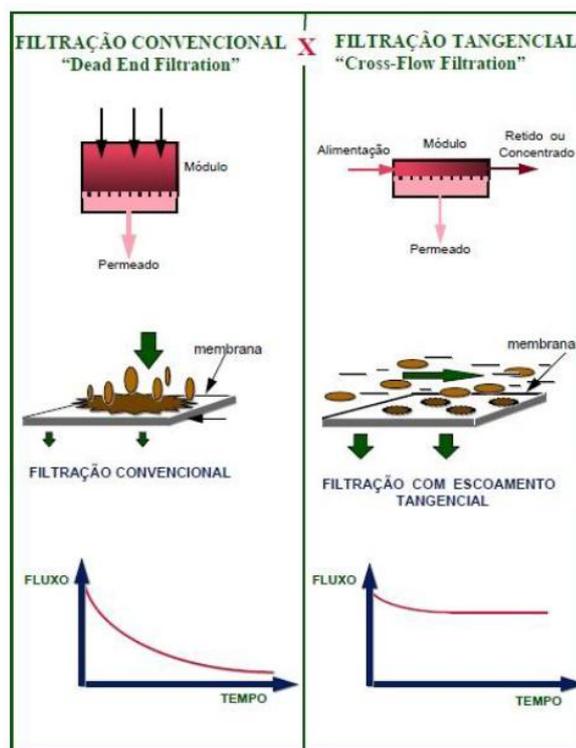
A recuperação de hidrogênio foi à aplicação mais importante das membranas de separação de gases, seguida pela separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e a produção de  $\text{N}_2$  a partir do ar. Isto se deve ao fato das membranas oferecerem um menor custo de energia, viabilidade econômica, simplicidade de operação, portabilidade e confiabilidade mecânica (HARING, 2007; ZHANG *et al.*, 2013).

Devido à importância destes temas, e os objetivos deste trabalho, os PSM e processos de separação de gases, são abordados nos próximos itens com maior detalhamento.

### 3.3 Processos de separação com membranas (PSM)

Segundo Noble & Stern (1995), membranas são barreiras seletivas que restringe total ou parcial o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases, aplicadas na separação de solutos de diferentes tamanhos moleculares. O transporte dos componentes da mistura de uma fase para outra ocorre devido a existência de uma força motriz, que pode ser um gradiente de potencial químico (função de concentração, temperatura e/ou pressão) ou elétrico (MULDER, 2003).

O escoamento de um fluido nos sistemas de PSM é utilizado, de modo geral, em duas configurações: o modo transversal (*dead end*) e o modo tangencial (*cross flow*). No escoamento transversal a corrente de alimentação escoava perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo o acúmulo de partículas na superfície. No escoamento tangencial a solução a ser filtrada é escoada paralelamente à parede da membrana. Após entrada no módulo de membrana, a solução do processo divide-se em duas correntes de escoamento: o permeado (o que passa através da membrana) e, o concentrado (o que fica retido pela membrana), conforme mostrado na Figura 1 (NOBLE & STERN, 1995; MULDER, 2003).

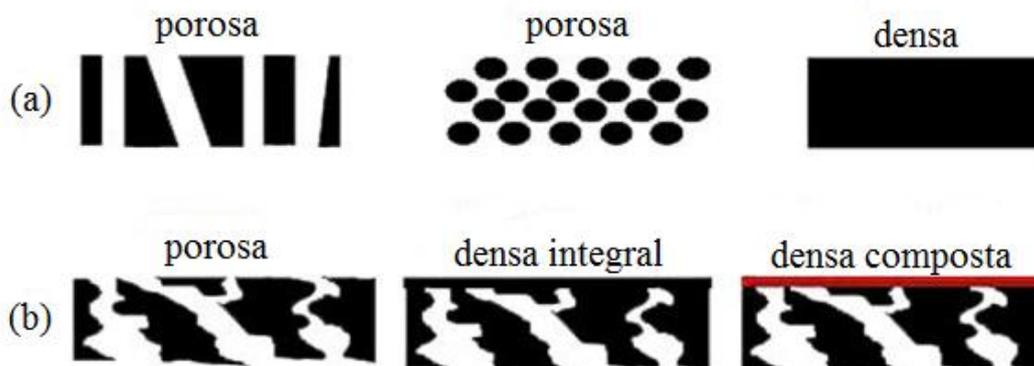


**Figura 1.** Modelo de escoamento transversal em membranas (*dead end*) e Modelo de escoamento tangencial em membranas (*cross flow*) (adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

As membranas podem ser classificadas a partir da morfologia e/ou do tipo de material com que são confeccionadas.

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas grandes categorias: densas e porosas. Essa divisão está de acordo com as aplicações a que se destinam. A definição da utilização de uma membrana densa ou porosa vai depender de suas características superficiais, que estarão em contato com a solução a ser preparada. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006; RAVANCHI *et al.*, 2009).

Na Figura 2, as regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras representam espaços livres, ou os poros presentes na membrana (NUNES, 2001).



**Figura 2.** Classificação das membranas de separação quanto à morfologia, sendo (a) membranas simétricas e (b) membranas assimétricas (adaptado de NUNES, 2001).

As membranas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura bem como a microporosidade ou assimetria. Os microporos da membrana podem ser classificados como isotrópicos (os poros possuem tamanhos uniformes em toda extensão da membrana) ou anisotrópicos (onde o tamanho dos poros sofre alteração na direção da espessura). Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (CHERYAN, 1998).

As membranas também podem ser classificadas a partir do material com que são confeccionadas. As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas

classes distintas de material: os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos (SCOTT, 1995).

Os polímeros fazem parte de uma classe de materiais extremamente versáteis (plásticos, fibras etc.), obtidos por síntese (polimerização de monômeros) ou por extração de produtos naturais. Os polímeros orgânicos são mais empregados em membranas (SCOTT, 1995).

Há uma grande variedade de polímeros disponíveis, os quais podem ser utilizados puros ou com aditivos, para a síntese de membranas de natureza polimérica, que apresenta diferentes características morfológicas e funcionais (NUNES, 2001). Por outro lado, membranas de origem inorgânica vêm ganhando destaque, pois apresentam estabilidade química e térmica e possuem resistência mecânica mais elevada que as membranas poliméricas (BAKER, 2004; DAVID & KOPAC, 2011).

### 3.3.1 Fluxo Permeado

O fluxo permeado representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana e é determinado pela força motriz aplicada e pela resistência apresentada pela membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são proporcionais. O fluxo através da membrana pode simplesmente ser definido como o volume de permeado que flui através da membrana por unidade de área e tempo, como mostrado na Equação 1.

$$J_p = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

sendo,  $J_p$  o fluxo do permeado ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $A$  a área da membrana ( $\text{m}^2$ );  $dV/dt$  o volume de permeado recolhido ( $\text{m}^3$ ) em função do tempo para permeação (s).

O fluxo permeado depende das propriedades da membrana, do produto a ser separado e das condições de operação tais como a pressão transmembrana, velocidade de escoamento tangencial e fator de concentração.

### 3.3.2 Aplicação dos PSM

Os processos de separação com membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, alimentícia e farmacêutica, na área médica, passando pela biotecnologia e tratamentos de água (BAKER, 2004). Na

Tabela 1, são apresentados alguns processos de separação com membranas e suas respectivas características.

**Tabela 1.** Processos de separação com membranas comerciais (HABERT *et al.*, 2006).

<b>Processo</b>	<b>Força Motriz</b>	<b>Material que Permeia</b>	<b>Aplicações</b>
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5 – 2 bar)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 $\mu\text{m}$ )	Esterilização bacteriana; clarificação vinho e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1 – 7 bar)	Colóides, Macromoléculas, Massa molar > 5.000 Da	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5 – 25 bar)	Moléculas de massa molar. Média $500 < MM < 2.000$ Da	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	$\Delta P$ (15 – 80 bar)	Todo material solúvel ou em suspensão	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Recuperação de hidrogênio; separação $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ; Fracionamento do ar.

A microfiltração e a ultrafiltração são processos em que componentes de elevada massa molar, tais como proteínas e sólidos suspensos, são rejeitados, enquanto que componentes de baixa massa molar passam livremente através da membrana, onde a força motriz é a pressão. A pressão transmembrana durante a ultrafiltração é geralmente mais elevada do que para a microfiltração conforme está apresentado na Tabela 1 (NOBLE & STERN, 1995; RUSHTON & WARD, 1996; WAGNER, 2001).

No processo de NF, em geral, compostos com massa molar de 200 a 500 Da são completamente rejeitados. Isto corresponde a poros de 10 Å (1 nm) e a pressão de operação nos sistemas de nanofiltração varia de 5 a 25 bar (NOBLE & STERN, 1995).

Na osmose inversa, uma membrana semipermeável é alimentada com um fluxo pressurizado contendo soluto. A pressão exercida é maior do que a pressão osmótica da alimentação, fazendo com que o solvente flua através da membrana. A membrana ideal de osmose inversa deve apresentar resistência química e ao ataque microbiano, e as características mecânicas e de separação não devem sofrer alterações após um longo período de operação (HO & SIRKAR, 1992; RUSHTON & WARD, 1996).

As tecnologias de membranas são usadas para a separação de diferentes misturas de gases de acordo com alguns parâmetros. Os próximos itens tratam da aplicação destes processos, da morfologia, do mecanismo de transporte, do material da membrana e da afinidade química com o permeado.

### 3.3.3 Parâmetros de Controle

A seguir são apresentados os principais parâmetros de controle utilizados em PSM. As equações apresentadas foram retiradas de (MULDER, 2003).

### 3.3.4 Seletividade

A seletividade de uma membrana para uma mistura é geralmente expressa por dois parâmetros: coeficiente de rejeição ( $R$ ) ou fator de seletividade ( $\alpha$ ). Para soluções aquosas diluídas, constituídas por um solvente (na maioria das vezes água) e um soluto, é mais conveniente expressar a seletividade em termos da rejeição do soluto. O soluto é parcialmente ou completamente retido em termos de retenção para o soluto. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, o Coeficiente de Rejeição ( $R$ ) é determinado pela Equação 2:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (2)$$

sendo,  $C_o$  a concentração da espécie na alimentação e  $C_p$  sua concentração no permeado (MULDER, 2003; BAKER, 2004).

Assim, quando  $R=0$  a concentração da espécie em questão é igual a sua concentração na alimentação, não havendo nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Se  $R=1$ , a espécie em questão não se encontra no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.

A seletividade da membrana para as misturas de gases e misturas de líquidos orgânicos é normalmente expressa em termos do fator de seletividade ( $\alpha$ ) (MULDER, 2003). No caso de processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva da membrana é medida a partir do fator de seletividade ( $\alpha$ ) definido pela Equação 3 ou por meio do fator de enriquecimento ( $\beta$ ), Equação 4 (LI *et al.*, 2000; MULDER, 2003; BAKER, 2004).

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (3)$$

$$\beta_A = Y_A/X_A \quad (4)$$

O fator de seletividade, no caso de misturas binárias, é definido por meio do quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. Enquanto, o fator de enriquecimento é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (HABERT *et al.*, 2006).

### 3.4 Membranas para Permeação de Gases

A separação de gases com membranas está relacionada ao transporte de um gás presente na corrente de alimentação através de uma membrana semipermeável. Membranas, em princípio, porosas ou não porosas podem ser usadas para separar vapor e misturas gasosas dependendo do tamanho e da forma molecular dos seus constituintes (NOBLE & STERN, 1995). No Quadro 1, estão contidas as principais aplicações dos processos de separação de gases por membranas.

**Quadro 1.** Principais aplicações dos processos de separação de gases por membranas.

Processo	Aplicação
Separação de hidrogênio	Recuperação de hidrogênio do gás de purga
	Ajuste da concentração do gás de síntese
	Recuperação de hidrogênio em refinarias
Separação do ar	Produção de ar enriquecido em oxigênio
	Obtenção de gás inerte
Separação de gás ácido	Remoção de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S do gás natural
Remoção de vapores orgânicos	Recuperação de hidrocarbonetos e solventes do gás de purga nas plantas petroquímicas
Desidratação de gases	Desidratação do gás natural
	Desidratação do ar

Fonte: (DUARTE, 2003)

Mundschau *et al.*, (2006), relataram que o transporte de oxigênio em membranas cerâmicas densas ocorre através da difusão de ânions O<sup>2-</sup>, nos espaços vazios da membrana. O transporte de oxigênio permite um meio eficiente na produção de gás de síntese, por meio de reações catalíticas. A adsorção e dissociação da molécula de oxigênio estão relacionadas à transferência de elétrons.

Em processos termoquímicos para produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, o emprego de reator com membrana se mostra muito promissor devido ao deslocamento de equilíbrio pela retirada seletiva de hidrogênio (LU *et al.*, 2007).

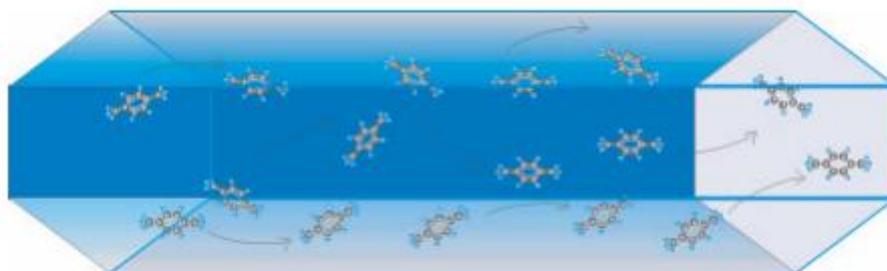
### 3.4.1 Mecanismos de transporte

A força motriz do processo de separação de gases pode ser expressa em função do gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (HABERT *et al.*, 2006). Uma equação descrevendo a difusão em estado estacionário foi proposta por Fick em 1855 considerando a força motriz como o gradiente de concentração, conforme Equação 5.

$$J_i = D \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (5)$$

sendo,  $J_i$  o fluxo da espécie,  $i$  através da membrana,  $D_i$  o coeficiente de difusão da espécie permeante na matriz polimérica,  $C_i$  a concentração no polímero e  $x$  a espessura da membrana onde a difusão é considerada.

A sorção está associada a aspectos termodinâmicos (incorporação da molécula na matriz da membrana), enquanto a difusão está associada a fatores cinéticos (mobilidade da molécula/íon na membrana), conforme Figura 3 (LAVICK, 2003; HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 3.** Difusão de Fick

Nas membranas porosas, geralmente apenas moléculas que diferem significativamente nas suas massas molares, tamanhos e/ou formas podem ser separadas de forma eficiente. Convencionalmente, quatro tipos diferentes de mecanismos de

transporte podem ocorrer: difusão de *Knudsen*, difusão de superfície e clivagem molecular (NOBLE & STERN, 1995).

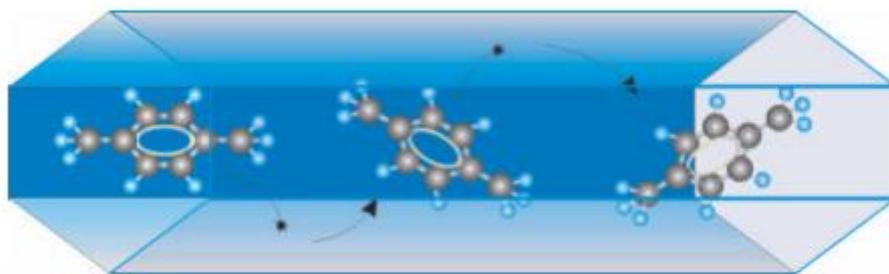
Difusão de superfície é o mecanismo em que as moléculas adsorvidas sobre a parede porosa difundem na superfície devido a um gradiente de concentração na fase adsorvida. Na separação por condensação com fluxo de líquido em poros extremamente finos apresenta eficiência em trabalhos de misturas de vapor onde um dos componentes condensa nos poros devido à condensação capilar. Neste caso, cada poro pode ser bloqueado com o condensado para impedir a permeação de componentes não condensáveis. O último mecanismo, clivagem molecular, descreve a condição ideal para a separação de compostos de vapor de diferentes tamanhos moleculares pelas membranas porosas. A força motriz para o transporte através do poro é geralmente a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado (NOBLE & STERN, 1995).

O transporte de permeantes através das membranas porosas é relevante principalmente para as reações catalíticas, pois, os poros e a estrutura das membranas são características que influenciam no desempenho da mesma. A separação neste tipo de material ocorre através do mecanismo de difusão de *Knudsen* em que o processo de separação é limitado entre vários componentes gasosos, conforme Equação 6 (NOBLE & STERN, 1995; MULDER, 2003; BERNARDES, 2009).

$$J = \frac{\pi \cdot n \cdot r_2 \cdot D_k \cdot \Delta p}{R \cdot T \cdot t \cdot l} \quad (6)$$

sendo, J o fluxo de permeado, n o número de mol, r o raio médio do poro,  $D_k$  o coeficiente de difusão,  $\Delta p$  a variação de pressão, R a constante dos gases ideais, T a temperatura, t é tortuosidade e l a espessura (MULDER, 2003).

A difusão de *Knudsen* é aplicada em condições que favorecem uma maior frequência de colisão molécula-parede do que com outras moléculas, como para estruturas com poros relativamente pequenos e para fluidos em baixa pressão, ilustrado na Figura 4 (LAVICK, 2003).



**Figura 4.** Difusão de *Knudsen*

De acordo com Noble & Stern (1995) e Peisino (2009), a pesquisa está relacionada ao transporte de gases em materiais porosos e densos. Na separação de gases em membranas densas, o transporte dos permeantes é uma combinação dos mecanismos de sorção-difusão e difusão de *Knudsen* ou escoamento viscoso. Na difusão de *Knudsen*, uma vez que o livre percurso médio é maior que o diâmetro do poro, as moléculas se chocam mais com as paredes do poro do que entre si.

### 3.4.2 Membranas Poliméricas

As membranas poliméricas densas são utilizadas em vários processos industriais para separação de gases, tais como: nitrogênio e água do ar; dióxido de carbono do metano e hidrogênio do gás de purga da síntese de amônia, separação de misturas contendo gases condensáveis como hidrocarbonetos do metano e hidrogênio, propeno de propano e n-butano do isobutano, além de outras aplicações em refinarias e plantas petroquímicas (BAKER, 2004).

Praticamente toda a aplicação comercial na separação de gases baseia-se em membranas poliméricas densas, cuja separação ocorre por meio de um mecanismo sorção-difusão, proposto por Graham em 1866. Nesse mecanismo a separação dos permeantes decorre de dois fatores: a solubilidade (fator termodinâmico) e a mobilidade dos permeantes na matriz polimérica (fator cinético). Exemplo disso é a utilização de membranas poliméricas para recuperação de hidrogênio em indústrias de amônia (MULDER, 2003).

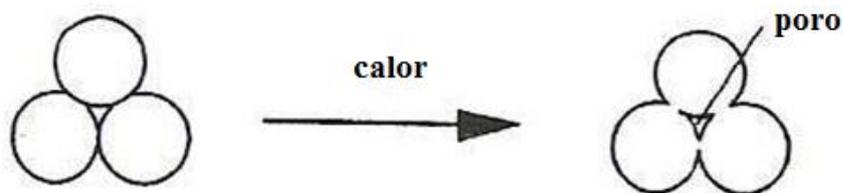
Dentre os polímeros mais utilizados na preparação de membranas estão o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polietersulfona (PES), poli(amida) 6,6 – PA-66 e triacetato de celulose (TAC).

### 3.4.3 Membranas Cerâmicas

Estima-se que dentre os processos de separação por membranas, as membranas cerâmicas têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos.

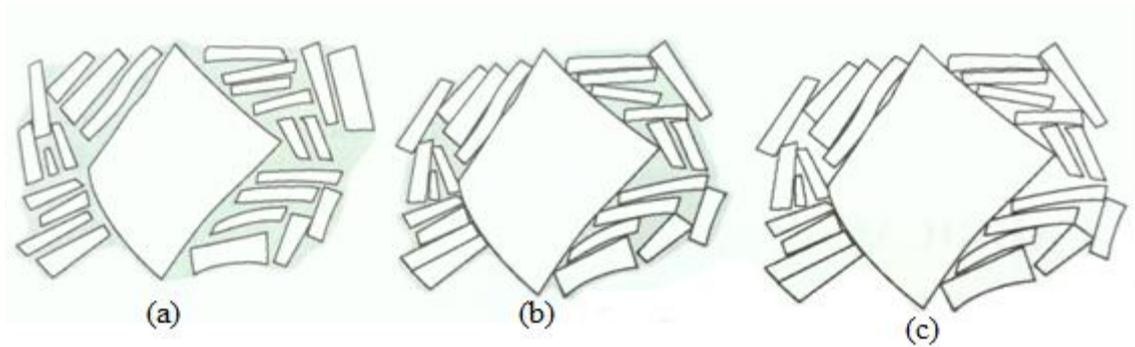
Normalmente, as membranas cerâmicas apresentam estrutura porosa. Esta característica acarreta maior permeabilidade e menor seletividade, o que pode restringir a aplicação deste tipo de membranas em permeação de gases. Contudo, quando apresentam diâmetro de poro menor que 2 nm, geram grandes valores de permeabilidade seletiva. Tamanhos de 3 a 4 nm não são valores suficientemente pequenos para a obtenção da elevada eficiência de separação dos gases. As reações catalíticas beneficiam membranas com tamanho de poro nano, tendo efeitos, de peneira molecular muito seletivo (JULBE *et al.*, 1993). Tamanhos de poros desta magnitude podem ser obtidos a partir da sinterização (queima de materiais cerâmicos).

A queima de materiais cerâmicos a base de argila é realizada a uma temperatura entre 900°C e 1400°C, dependendo da composição e das propriedades desejadas. No forno as matérias-primas reagem e ocorre a sinterização. A sinterização é uma técnica bastante simples para preparação de membranas porosas inorgânicas. Segundo Mulder (1996), o método envolve a compressão de um pó constituído por partículas e sinterização a elevadas temperaturas. Durante este processo aumenta o tamanho das partículas, aglomerando-as com a finalidade de diminuir a superfície específica do sistema promovendo a redução da porosidade (densificação) e melhorando as propriedades da peça, conforme Figura 5. Conforme Callister (2008), por meio de tratamentos térmicos em elevadas temperaturas ou em um procedimento de cozimento a densidade e a resistência das cerâmicas são melhoradas.



**Figura 5.** Esquema que ilustra o processo de sinterização de sistemas cerâmicos (MULDER, 2003).

Porém, a técnica de secagem promove a evaporação de água, e, as taxas de remoção de água por secagem ou cozimento são difíceis de serem controladas podendo causar defeitos como empenamento, distorção e trincas que pode levar ao descarte do material cerâmico (especialmente quando trata-se de membranas). A Figura 6 apresenta as etapas de remoção de água interpartículas representado na forma de contração de volume durante um processo de secagem (CALLISTER, 2008).



**Figura 6.** Etapas do processo de secagem: (a) água interpartículas, (b) aumento do tempo de secagem e (c) decréscimo de água interpartículas.

#### 3.4.4 Membranas Metálicas

Como os metais possuem as características de elevada condutividade e resistência mecânica, entre outras propriedades químicas (particularmente catalíticas), tornam-se candidatos naturais para materiais de membrana, seja esta densa ou porosa (HABERT *et al.*, 2006).

Membranas com camada de metal apresentam maiores valores de seletividade quanto ao fluxo de permeado em relação às membranas poliméricas e algumas características atrativas são oferecidas por esta tecnologia, incluindo elevada eficiência energética, simplicidade na construção de módulos de membrana e compatibilidade ambiental (ATHAYDE *et al.*, 1994; OKAZAKI *et al.*, 2011).

Em alguns casos, moléculas pequenas como hidrogênio e oxigênio são absorvidas por metais, como paládio e prata, e difundem na rede metálica, justificando o emprego destes metais como membranas densas (FERRAZ, 2003; HABERT *et al.*, 2006).

A estabilidade térmica do metal em membranas, como por exemplo, o paládio e suas ligas são partes importantes da aplicação prática na recuperação de hidrogênio em uma mistura gasosa. Alguns estudos vêm sendo realizados para analisar o desempenho

na permeabilidade de hidrogênio e a seletividade de filmes de paládio e suas ligas (UEMIYA *et al.*, 1991; DAVID *et al.*, 2005). Okazaki *et al.*, (2011) afirmam que o fluxo da permeação de hidrogênio através de membranas contendo ligas de paládio e prata apresentaram valores de  $1,85 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $550^\circ\text{C}$ , contendo 20% de prata. No entanto em temperatura de  $600^\circ\text{C}$  ocorreu uma diminuição do fluxo do permeado.

Bottino *et al.*, (2014) observaram em sua pesquisa 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 seriam camadas mais finas. Nos testes de permeação com gases puros ( $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ ) até  $500^\circ\text{C}$  para cerca de 1500 h as membranas compostas e recobertas com paládio provaram a estabilidade da camada.

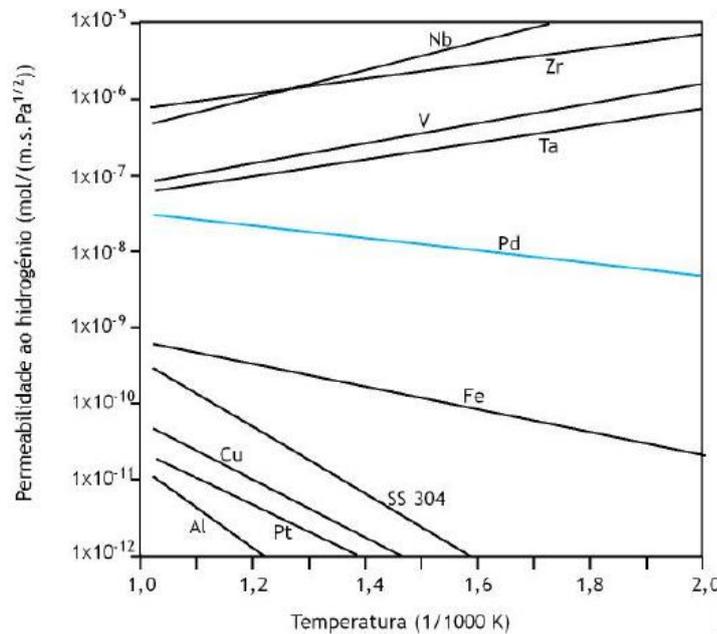
Quando as membranas inorgânicas são usadas a altas temperaturas, podem sofrer mudanças de fase ou mudanças estruturais induzida por repetidos ciclos de sorção e dessorção da substância, como exemplo o hidrogênio, que podem levar à fragilização da camada metálica, como ocorre com membranas densas de paládio. A camada sofre fragilização devido à tensão da diferença de pressão, tensão esta que são causadas pela absorção de átomos de hidrogênio (HARA *et al.*, 2003; OKAZAKI *et al.*, 2011).

A escolha do segundo componente, na formação da liga, tem sido investigada e observou-se que os elementos do grupo dos metais de transição da tabela periódica são os mais adequados. Os elementos mais estudados foram rutênio, ródio, níquel, cobre e prata (COLLINS &WAY, 1993).

As membranas metálicas, tais como as de aço inoxidável ou prata, são disponíveis comercialmente, mas provavelmente devido ao seu alto custo e à sua baixa permeabilidade, possuem aplicação industrial limitada em processos convencionais de separação. As membranas mais utilizadas comercialmente, de paládio e prata são empregadas em reatores para separar seletivamente o hidrogênio de misturas gasosas decorrentes de reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e de desidrogenação, promovendo o deslocamento do equilíbrio para produtos. O  $\text{H}_2$  purificado é utilizado na alimentação de células a combustível para geração de energia (COLLINS &WAY, 1993; HARA *et al.*, 2003; YAN & ROLAND, 2006; OKAZAKI *et al.*, 2011; YUN & OYAMA, 2011).

O paládio é o material mais empregado na fabricação de membranas metálicas devido ao seu elevado nível de sorção a hidrogênio. Outros metais apresentam maior permeabilidade em relação ao paládio, como pode ser observado na Figura 7. No entanto, a substituição do paládio por esses metais é impedida pela formação de óxidos

na superfície dos mesmos, o que dificulta a permeação de hidrogênio pela membrana (ATHAYDE *et al.*, 1994; GOTO *et al.*, 2000; HARA *et al.*, 2003; ADHIKARI, 2006; GALLUCCI *et al.*, 2007; SILVA, 2008).



**Figura 7.** Permeabilidade de hidrogênio com o uso de metais em função do inverso da temperatura (SILVA, 2008).

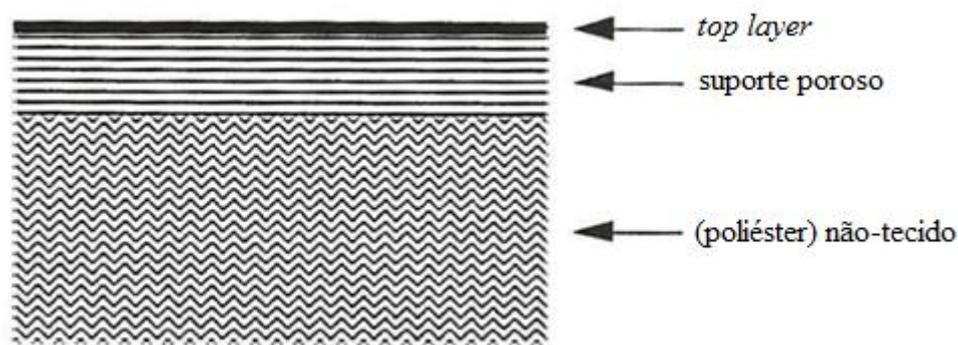
Para consolidação do uso de membranas metálicas, vários desafios ainda existem como a produção de camada metálica livre de trincas, promovendo a formação de uma camada com uma estrutura de grãos finos e com maior resistência mecânica (ATHAYDE *et al.*, 1994; HARA *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2008; SARI *et al.*, 2010).

### 3.4.5 Membranas Compostas

Um marco importante na tecnologia de membrana ocorreu no final de 1970, com o desenvolvimento da segunda geração de membranas conhecidas como membranas compostas (CHERYAN, 1998). Basicamente uma membrana composta pode ser definida como um arranjo de dois materiais diferentes, sendo uma membrana seletiva depositada como uma fina camada sobre um substrato microporoso. Esse filme é geralmente diferente, em sua composição química, do suporte microporoso, conforme Figura 8. A seletividade real é determinada pela camada fina *top layer*, enquanto que a

subcamada porosa atua apenas como suporte (NOBLE & STERN, 1995; MULDER, 2003).

O procedimento de preparar membranas compostas permitiu a exploração comercial de processos de separação por membrana para separação de misturas gasosas, sendo a empresa americana *Monsanto*, no início dos anos 80, a pioneira na aplicação industrial de membranas para separação de gases (HABERT *et al.*, 2006).



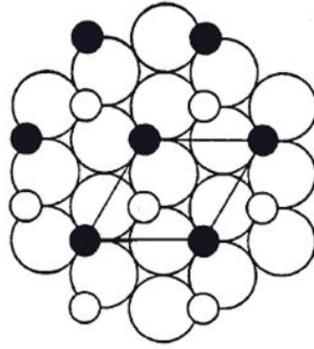
**Figura 8.** Desenho esquemático de uma membrana polimérica (MULDER, 2003).

A vantagem das membranas compostas é que cada camada pode ser otimizada de forma independente para obter um desempenho ótimo em relação à seletividade, à taxa de permeação e à estabilidade térmica e química (HABERT *et al.*, 2006).

Em relação ao suporte, um dos óxidos cerâmicos mais utilizados na indústria e em PSM, com vasta variedade de aplicações é a alumina, pois apresentam diferentes propriedades físicas e químicas. Estudos vêm sendo realizados para melhorar as várias maneiras de controlar a microestrutura dessas cerâmicas (SOMIYA *et al.*, 2003).

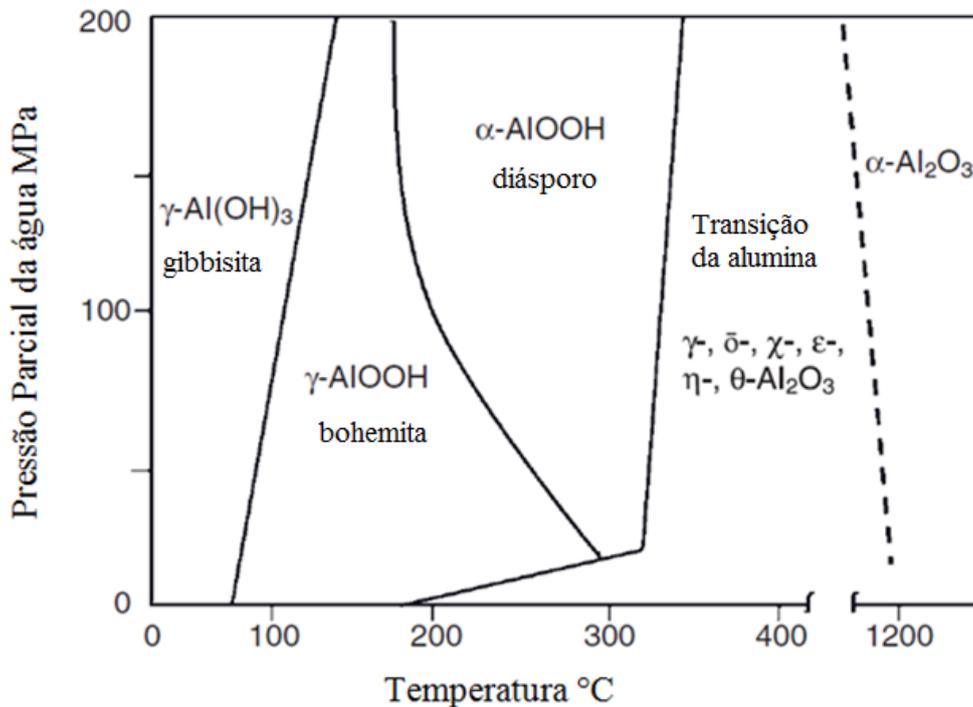
A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material cerâmico que se apresenta em diversas formas alotrópicas (estruturais) como mineral *coríndon* ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que apresenta maior teor de alumínio (Al) (52,9%), *diaspore* ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ) e gibbisita ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) (CONSTANTINO *et al.*, 2002; CARTER & NORTON, 2007; IOAN, 2007; DAVIS, 2010).

A estrutura cristalina da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é hexagonal compacta com uma classe de cristais e uma sub-rede de oxigênio octaedros, conforme ilustrado na Figura 9. Os íons de oxigênio da alumina formam um empacotamento com os íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupando 2/3 dos interstícios octaedros, permitindo que cada oxigênio seja compartilhado fortalecendo a ligação e, portanto dando origem as propriedades da alumina (CARTER & NORTON, 2007; DAVIS, 2010; HEIMANN, 2010).



**Figura 9.** Estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina (adaptado de HEIMANN, 2010).

As fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as propriedades e os parâmetros de processamento para diversas aplicações. No processo da bauxita, pelo processo Bayer, obtém-se a gibbissita,  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , os polimorfos bohemita,  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  e diásporo,  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$ . A sequência de transformações de fases intermediárias da alumina é obtida com a retirada da água estrutural, sendo a fase  $\alpha$  a mais estável da alumina, conforme Figura 10.



**Figura 10.** Fases de transição da alumina (HEIMANN, 2010).

A  $\alpha$ -alumina é a fase que apresenta maior resistência mecânica e estabilidade, é resistente a todos os gases e reagentes comuns. Apresenta elevada dureza e resistência

ao desgaste proporcionando bom desempenho em diversos ambientes agressivos incluindo várias aplicações na indústria de mineração, na indústria química, no processamento e fabricação de metal, entre outros (HEIMANN, 2010).

A alumina é um material de grande importância em reações catalíticas e pode atuar como catalisador ou como suporte catalítico para os metais (DAVIS, 2010). A alumina associada ao paládio tem sido estudada como uma combinação promissora para separação de gases de síntese.

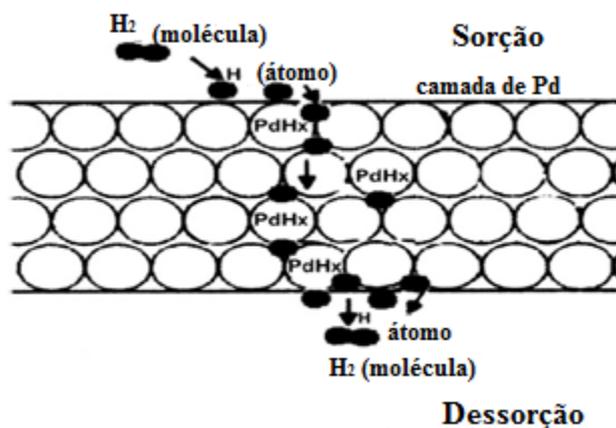
O paládio é um metal de transição da Tabela Periódica, sendo utilizado na indústria elétrica, agregado à prata e cobre na fabricação de contatos elétricos que sejam submetidos a esforços mecânicos e corrosão, como platinados. É catalisador na hidrogenação de alcenos e juntamente com a platina e o ródio são elementos ativos no processo dos conversores catalíticos dos automóveis. Este elemento pode absorver grandes quantidades de hidrogênio molecular ( $H_2$ ), apresentando maior afinidade química, eficiente seletividade e alta permeabilidade a esse gás (ATKINS, 2012).

Membranas preparadas com paládio combinam a atividade catalítica do metal com sua infinita permeabilidade seletiva para hidrogênio. Por isso é comum seu uso para produção de hidrogênio e para deslocamento de equilíbrios de reações. A presença de gases que contêm hidrogênio influencia a permeação do  $H_2$ , contudo moléculas de CO inibem a permeação de  $H_2$  (GALLUCCI *et al.*, 2007).

Na catálise de reações com hidrogênio por superfícies metálicas a molécula de hidrogênio, quando quimiossorbita, se dissocia em unidades monoatômicas. Os dados não permitem decidir se essas unidades são átomos de hidrogênio ou íons hidreto. Se forem íons hidreto, deve formar íons metálicos no catalisador, visto que os elétrons que transformam o hidrogênio molecular em íons hidreto provêm do catalisador metálico. O hidreto metálico pode ser considerado como intermediário da reação (DITTMAYER *et al.*, 1999; OTHMAN & SAHADAN, 2006; CORRAL *et al.*, 2012).

A catálise de reações envolvendo hidrogênio e superfícies metálicas promovem o transporte do gás, devido à interação dos átomos do gás com o metal. O mecanismo de transporte de hidrogênio, através da membrana impregnada, ocorre pela adsorção da molécula de hidrogênio, seguido pela sua dissociação e após, o átomo de hidrogênio reage cataliticamente com paládio formando seu respectivo hidreto ( $Pd-H_x$ ) e atravessa a camada seletiva se reassociando como molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) (VIOLANTE *et al.*, 1995; PAGLIERI & WAY, 2002; GAO *et al.*, 2005; BOON *et al.*, 2012).

Na Figura 11 é apresentado o mecanismo de sorção, dissociação e dessorção do gás hidrogênio, através de um suporte cerâmico recoberto com paládio.



**Figura 11.** Representação do mecanismo de sorção/dessorção de  $H_2$  em membranas cerâmicas com Pd (adaptado de DAVID & KOPAC, 2011).

O hidrogênio permeado através de uma membrana de paládio é mais reativo do que o hidrogênio molecular adsorvido na superfície do paládio e pode também reagir de forma mais seletiva. A tecnologia de membranas de Pd tem o potencial de remover contaminantes do fluxo do processo, tornando-se mais eficiente e de adsorção seletiva na superfície da membrana (PAGLIERI & WAY, 2002).

O alto custo de produção da membrana de paládio é justificado pela necessidade de obter hidrogênio de alta pureza. Membranas com camada de paládio é uma possibilidade na estratégia de intensificação de processos a partir de configurações e métodos inovadores de desenvolvimento baseados na redução dos custos de produção, redução do consumo de energia e rejeitos gerados. Independentemente da estrutura da membrana, a força motriz para a permeação gasosa é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (DAUTZEMBERG, 2001; DUARTE, 2003; KLUITERS, 2004; HABERT *et al.*, 2006; BERNARDO *et al.*, 2009).

A pesquisa em busca da preparação de membranas livres de defeitos com camadas finas de Pd, para obter maior seletividade, melhorar as características do tamanho dos poros e que apresentem resistência mecânica é ainda um desafio. Bottino *et al.*, (2014), usaram um suporte comercial poroso de aço inoxidável e para minimizar as irregularidades da superfície do suporte depositaram uma camada de alumina usando a técnica sol-gel.

### 3.5 Métodos de preparação de membranas inorgânicas com camada seletiva

Para a preparação de uma membrana com camada seletiva é necessária a deposição de camadas intermediárias, que preenchem os espaços vazios do suporte e a formação de uma camada na superfície que tem propriedades de permeação e seletividade (DAVID & KOPAC, 2011).

Várias técnicas de deposição de filmes metálicos podem ser usadas, como por exemplo, a deposição térmica, revestimento catódico, deposição de vapor químico, método sol-gel e o *electroless plating* (BASILE, *et al.*, 2008). As técnicas de deposição térmica, revestimento catódico e deposição de vapor químico fornecem maior controle sobre a composição, espessura e estrutura do filme, porém apresentam elevado custo e baixa eficiência na estabilidade térmica e na pureza do permeado (JAYARAMAN & LIN, 1995; YEUNG *et al.*, 1999; CHENG & YEUNG, 2001; TANAKA *et al.*, 2005; GUO *et al.*, 2014).

Dentre os métodos para preparação de camadas seletivas em membranas, destacam-se as técnicas de sol-gel e *electroless plating*, pois fornecem recobrimentos uniformes na formação de camadas densas.

#### 3.5.1 Método Sol-gel

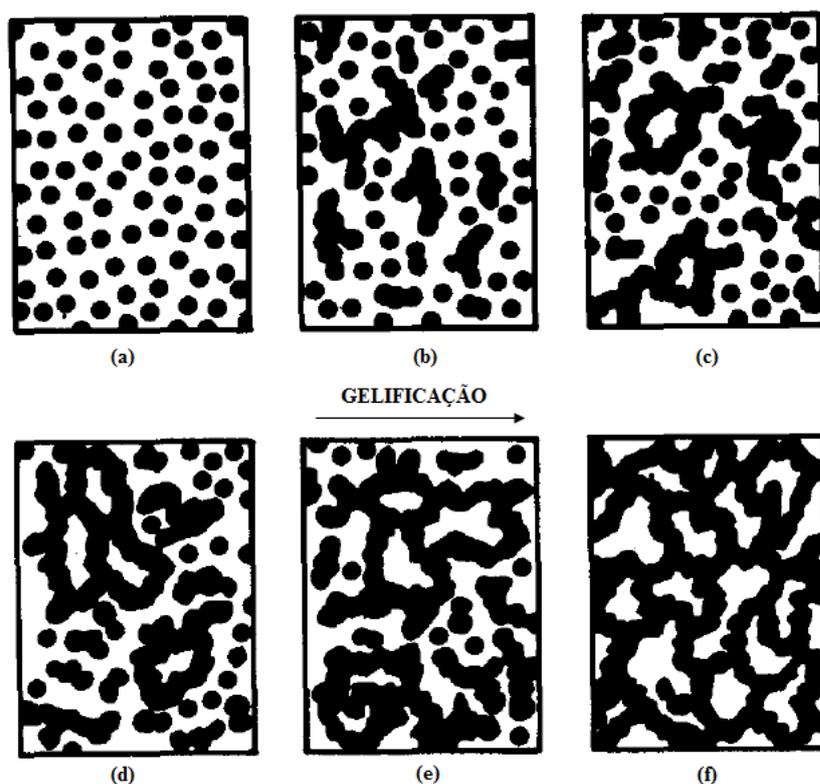
O termo *sol* define uma dispersão de partículas coloidais (entre 1 e 100 nm) estáveis em um fluido, enquanto que o *gel* pode ser a estrutura rígida formada pela interação de ligação entre as partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (precursores de alcóxido). O gel coloidal é o resultado da agregação linear com as devidas alterações das condições físico-químicas da suspensão que consiste na formação de uma rede sólida tridimensional. A transição envolvida pode ser descrita a partir de aspectos fundamentais envolvendo a termodinâmica dos fenômenos críticos e o controle cinético das reações de crescimento e agregação (BRINKER *et al.*, 1991; JULBE *et al.*, 1993; HIRATSUKA *et al.*, 1995; AIROLDI & FARIAS, 2004).

De acordo com Airoidi & Farias (2004), o composto resultante da reação de um haleto metálico com um álcool, juntamente com um receptor ácido formado para deslocar a reação, é chamado de alcóxido. Um alcóxido pode ser formado por qualquer elemento metálico ou semi-metálico, devido ao forte efeito de polarização da ligação do

elemento oxigênio, facilitando a interação com a molécula de água, em uma conhecida reação de hidrólise, sendo mais particularmente conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio.

A utilização dos alcóxidos de alumínio, zircônio e titânio têm-se ampliado nos últimos anos, devido a estudos destes óxidos na busca de teor de cristalinidade que podem apresentar, conforme condições experimentais adequadas e estabelecidas. Em processos de gelificação, moléculas ou partículas formam uma rede tridimensional. A transição sol-gel consiste em crescimento de aglomerados através de reações de condensação até a produção de um gel (BRINKER & SCHERER, 1990; JULBE *et al.*, 1993; AIROLDI & FARIAS, 2004; SARI *et al.*, 2013).

Esquemáticamente são apresentadas na Figura 12 as modificações estruturais que ocorrem na transição sol-gel.



**Figura 12.** Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.

Segundo Hiratzuka *et al.* (1995), os estágios intermediários atingidos pelo sistema constituído por partículas coloidais dispersas, Figura 12 (a) resultado da polimerização do monômero, conforme as condições do meio (pH e temperatura), estas partículas podem se ligar para a formação de pequenas cadeias ramificadas, Figura 12 (b) e (c) denominadas microgel. As regiões estruturais crescem até a rede sólida ocupar

metade do volume total, Figura 12 (d). Assim o sistema atinge o ponto de gel e a viscosidade tende ao infinito e comporta-se como um sólido elástico. Partículas dispersas livres agregam-se a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel, Figura 12 (e). As redes estruturais crescem formando uma rede contínua pelo sistema, Figura 12 (f).

O sol-gel é utilizado para a preparação de uma fina camada em materiais porosos, fornecendo uniformidade às partículas, sendo o mais adaptável método para a formação de filmes e camadas finas. Além disso, prepara sistemas catalíticos servindo para o uso em separação de gás, nanofiltração ou pervaporação, obtendo novos materiais e desempenhando várias funções, em especial a ênfase no uso em medidas analíticas ou como agentes sequestrantes para metais (JULBE *et al.*, 1993; HIRATSUKA *et al.*, 1995; AIROLDI & FARIAS, 2004).

A técnica sol-gel é a mais adequada para o uso em preparação de membranas com diferentes características morfológicas (distribuição e diâmetro dos poros, tamanho e forma das partículas e espessura), podendo ser otimizada para cada aplicação específica. Essa técnica envolve a polimerização inorgânica em solução aquosa ou em meio orgânico (JULBE *et al.*, 1993).

O processo ocorre em solução, em baixa temperatura e forma uma camada homogênea, podendo às vezes promover uma mudança de fase, tornando-a estável e possibilitando deposições de camadas metálicas. Algumas experiências apontam dois parâmetros que podem ser obtidos: a presença de partículas menores que 10 nm e a não agregação de partículas no estado sol (JULBE *et al.*, 1993).

O sol-gel inclui excelente resistência mecânica, baixa taxa de atrito, elevada estabilidade química e distribuição uniforme de tamanho de poro. Preserva a resistência microbiana e durabilidade com excelentes propriedades catalíticas, oferecendo elevada permeabilidade e seletividade a gases, como o hidrogênio. Estas características levam a uma boa atividade e seletividade da alumina como catalisador (OTHMAN & SAHADAN, 2006).

Jayaraman & Lin (1995), em seus estudos revestiram uma superfície de  $\alpha$ -alumina, com uma camada sol-gel, em que a mesma ajudou a tornar a superfície lisa e uniforme, uma vez que o tamanho do poro derivado da camada sol-gel é menor que a base do suporte.

Na maioria dos casos, o diâmetro do poro interno da camada é de 2  $\mu\text{m}$  (macroporos). A eficiência das membranas inorgânicas depende das propriedades

básicas da camada formada, com tamanhos de poro uniforme, valores elevados de permeabilidade e resistência mecânica e química, essas propriedades são relacionadas aos parâmetros do processo sol-gel, como também aos materiais utilizados (JULBE *et al.*, 1993).

Sari *et al.*, (2010, 2013) em seus estudos utilizaram um suporte tubular de  $\alpha$ -alumina em que a superfície foi recoberta com o metal paládio, utilizando da combinação do processo sol-gel (em condição de refluxo) seguida da técnica *electroless plating*, para formar uma camada fina e contínua, sem defeitos, com a superfície do suporte lisa, para a realização de testes de permeação gasosa. O problema no suporte de alumina é a rugosidade da superfície e para reduzir essas imperfeições uma camada intermediária é necessária. Por isso, a utilização de sol-gel no suporte de alumina. A camada de paládio com boa aderência pode ser revestida sobre o sol-gel em suporte cerâmico de alumina utilizando adicionalmente a técnica *electroless plating*.

### **3.5.2 Método *Electroless Plating***

O método *electroless plating* é bastante citado na literatura quando se deseja um recobrimento fino e uniforme de metais. Baseia-se na decomposição controlada de redução química ou auto-catalítica de íons metálicos sobre superfícies formando a camada ativa em substratos. Essa técnica consiste na imersão do suporte cerâmico em um banho químico, contendo os constituintes, temperatura e concentrações adequadas para produzir a microestrutura desejada. A resistência da camada depositada e a sua forte aderência ao suporte, assim como a simplicidade do processo, podem ser consideradas algumas das vantagens dessa técnica (PAGLIERI & WAY, 2002; GAO *et al.*, 2005; SESHIMO *et al.*, 2008; DAVID & KOPAC, 2011; SARI *et al.*, 2013; BOTTINO *et al.*, 2014).

A técnica *electroless plating* consiste de três etapas: sensibilização e ativação, as quais preparam a membrana, ativando-a com íons de paládio a fim de promover na terceira etapa a deposição metálica, para proporcionar melhor aderência e uniformidade da camada ativa.

Antes de qualquer etapa do processo de recobrimento metálico o suporte poroso deve passar pela etapa de limpeza. A limpeza do suporte é realizada para que seja removido qualquer contaminante, para garantir a deposição do metal com aderência, uniformidade e livres de defeitos. Para isso, podem ser utilizados vários solventes

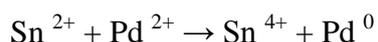
(ácidos ou bases diluídas) e agentes de limpeza suave, sem alterar as características do suporte cerâmico, seguido de lavagem em álcool ou acetona e água deionizada (COLLINS & WAY, 1993; PAGLIERI & WAY, 2002; DAVID & KOPAC, 2011; SARI *et al.*, 2013).

A sensibilização e a ativação são etapas importantes na qualidade da camada formada, pois o paládio não deposita sobre superfícies não ativadas, devido ao mecanismo auto-catalítico do *electroless plating* (DAVID & KOPAC, 2011).

David & Kopac (2011) relataram em seu trabalho que as condições do *electroless plating* como temperatura, pH, tipo de agente redutor e composição do banho, afetam diretamente o tamanho do grão da camada metálica sobre a superfície do suporte. Grãos menores formam filmes mais densos e melhoram a seletividade, ao contrário de grãos maiores que diminuem a eficiência do transporte seletivo. O desempenho da membrana é proporcional a espessura da camada, quanto mais fina a espessura da camada, maior é o fluxo de gás obtido, no entanto, membranas com camadas muito finas apresentam menor resistência mecânica.

A primeira técnica *electroless plating* com paládio foi desenvolvida em 1958, por Rhoda, conforme Okinaka & Wolowodiuk (1990), em que os íons metálicos foram reduzidos a metal usando como agente redutor químico a hidrazina, a qual é um simples doador de elétrons que reage com os íons metálicos. A superfície metálica é o catalisador desta reação a própria superfície metálica, permitindo a oxidação do agente redutor. Os agentes redutores utilizados para recobrimentos de paládio incluem hidrazina, hipofosfito e formaldeído.

O suporte poroso é sensibilizado com solução contendo sulfato de estanho II e ativado com solução de cloreto de paládio II. Os átomos Pd<sup>0</sup> são formados na redução de Pd<sup>2+</sup> para Sn<sup>2+</sup> que ficam na superfície do suporte para a formação de Pd<sup>0</sup>, conforme a reação (PAGLIERI & WAY, 2002; DAVID & KOPAC, 2011).

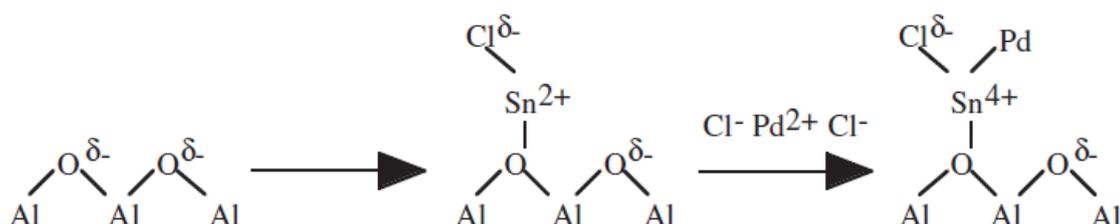


A ativação inicia com a deposição de cristais do metal na superfície do suporte. Os metais utilizados geralmente são: ouro, prata, cobre, platina ou paládio, assim garantindo o recobrimento e a aderência do filme. Os sítios de nucleação do metal iniciam a reação *electroless plating* por catálise e decomposição (oxidação) de um

agente redutor em solução, sendo utilizada a ativação principalmente para catalisar a reação de deposição metálica (YEUNG *et al.*, 1999; PAGLIERI & WAY, 2002; HOU & HUGHES, 2003; SARI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2012).

Existem dois tipos de processos de ativação, utilizando cloreto de estanho II e paládio na forma sequencial ou misturados. No método sequencial, são utilizadas as soluções coloidais separadas com lavagem do substrato entre eles. O método de mistura consiste dos sais de estanho e paládio em uma solução. Sendo assim, o primeiro método é mais indicado, por apresentar maior cobertura, menor deposição de estanho. A solução coloidal de estanho é necessária para ancorar o paládio na superfície, formando a liga Pd-Sn na superfície do substrato (PAGLIERI & WAY, 2002).

O estanho pode ressolubilizar na solução de ativação como também depositar sobre a superfície de paládio. A atividade da camada depende da razão de Sn/Pd depositados, no entanto, o excesso de estanho pode bloquear a oxidação do agente redutor. Quando as partículas de  $\text{Sn}^{2+}$  entram em contato com o substrato, a aderência ocorre provavelmente pelo mecanismo, mostrado na Figura 13 (PAGLIERI & WAY, 2002).



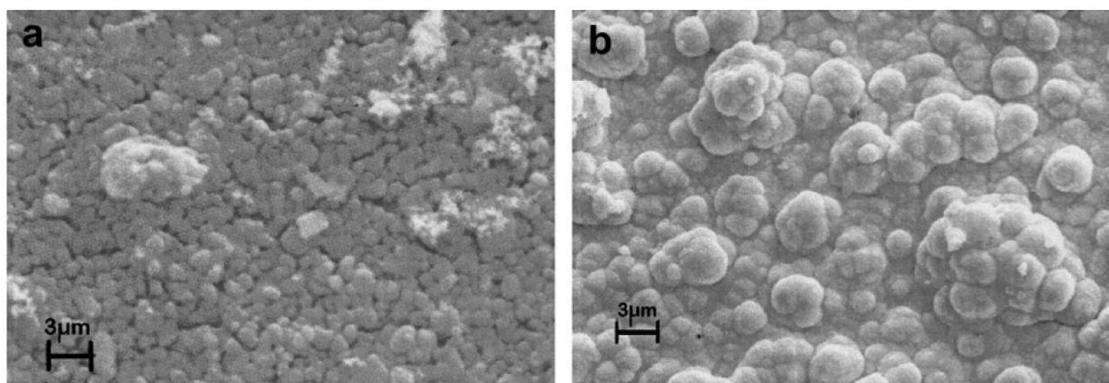
**Figura 13.** Mecanismo de sensibilização/ativação sobre superfície de alumina.

O *electroless plating* com Pd é conhecido como um processo para deposição auto-catalítica que ocorre na interface sólido-líquido entre a superfície (alumina) e a solução de deposição, envolvendo simultaneamente reações de oxidação e redução com a transferência de elétrons na interface (YEUNG *et al.*, 1999; PAGLIERI & WAY, 2002; KITIWAN & ATONG, 2010).

Os componentes do banho incluem uma solução aquosa de íons do metal a ser depositado, agente redutor e agente complexante. A deposição metálica aumenta de forma linear com a temperatura entre 40 a 80°C e acompanha todo o contorno do substrato, apresentando uma espessura uniforme. A determinação da eficiência da

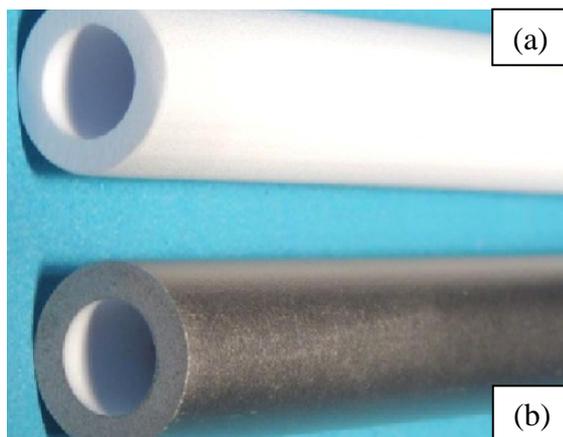
utilização de hipofosfito mostra que cerca de 31% é consumido para a redução de paládio e o restante simplesmente se decompõe, produzindo hidrogênio gasoso na solução. As mudanças no pH podem levar a precipitação do metal. Para solucionar esse problema, o EDTA é adicionado como um complexante, sem EDTA a solução se decompõe em temperatura superior a 70°C. Se o metal é pesado, o EDTA é sempre recomendado para promover alta estabilidade do complexo metálico na solução (OKINAKA & WOLOWODIUK, 1990; KITIWAN & ATONG, 2010; SARI *et al.*, 2010).

David & Kopac (2011), calcularam a quantidade de Pd depositado no suporte, por meio da diferença de massa inicial (conhecida) e final, após a deposição metálica, assim mediram a espessura da camada de Pd formada. Para a formação das camadas de Pd durante o *electroless plating* utilizaram nas reações de oxidação e redução PdCl<sub>2</sub> e EDA. A espessura e a uniformidade da camada dependem do número de deposições, do tempo e da temperatura. Os autores obtiveram resultados com camadas homogêneas e mais densas com no tempo de 60 min e na temperatura de 50°C, conforme mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** Micrografia de David & Kopac (2011), (a) suporte cerâmico e (b) com três camadas de Pd.

Chen *et al.*, (2010) usaram a técnica *electroless plating* para formar membranas com recobrimento de Pd a temperatura ambiente e hidrazina como agente redutor. Obtiveram uma camada uniforme, brilhante e aderida ao suporte como mostra a Figura 15. A pesquisa investiga o uso de carbono nas extremidades do suporte como forma de vedação do mesmo, contudo, o hidrogênio permeado se une com o carbono na superfície metálica, formando assim o coque, diminuindo a eficiência da camada e a permeabilidade do gás.



**Figura 15.** (a) Imagens do suporte cerâmico e (b) membrana com camada de Pd, (adaptado de CHEN *et al.*, 2010).

Wei *et al.*, (2014) utilizaram suporte de aço inoxidável como suporte de apoio para a camada de Pd, por apresentar maior resistência mecânica e características que facilitam a construção do módulo da membrana, no entanto, tem distribuição de tamanhos de poros grandes necessitando de maiores números de deposições para a formação de uma camada densa e uniforme. Os tamanhos de poro foram diminuídos com o número de deposições. O suporte sem recobrimento apresentou tamanho médio de poro de 5,7  $\mu\text{m}$ , enquanto que para um recobrimento obteve-se valores de 1,2  $\mu\text{m}$ , para dois recobrimentos 0,8  $\mu\text{m}$  e para três recobrimentos 0,2  $\mu\text{m}$ , justificando assim o uso de mais recobrimentos na formação da camada ativa.

Guo *et al.*, (2014) depositaram Pd na superfície interna do suporte de alumina por meio da combinação da técnica *electroless plating* com o método de osmose, que serviu para formar uma membrana semipermeável para a preparação da camada de Pd e também atuou como uma camada de proteção para evitar a contaminação da camada de Pd. Esse é um estudo bem recente devido a agregação das partículas de Pd que se forma na deposição interna do suporte, com isso mostraram que a combinação dos métodos *electroless* e osmose melhora a interação da camada de Pd com o suporte, a morfologia e obtendo-se camadas uniforme e de microestrutura mais fina. Membranas com camadas de 2  $\mu\text{m}$  de espessura tiveram fluxo de permeado de 0,22  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A preparação de membranas cerâmicas compostas alumina-Pd por meio das técnicas sol-gel e *electroless plating* formando camadas ativas uniformes com uma variedade complexa da geometria e grandes áreas de superfície foi desenvolvida em dois momentos por Sari *et al.*, (2010, 2013). Em seus estudos, modificaram o tempo e a

temperatura das técnicas, concluindo com 6 deposições de Pd e espessura de 7,146  $\mu\text{m}$ , promovendo maior seletividade no processo e aumento da diferença de pressão.

Na preparação de tais membranas utilizam-se suportes porosos de aço inoxidável, cerâmico e de vidro, fornecendo à membrana resistência mecânica, estabilidade química e uma permeabilidade seletiva na separação de gases da biomassa, contribuindo para a redução da emissão de  $\text{CO}_2$  e problemas associados ao aquecimento global (SARi *et al.*, 2013; BOTTINO *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2014).

### **3.6 Métodos de caracterização de membranas**

A aplicação de membranas em processos de separação requer sua utilização com características específicas. Segundo Habert *et al.*, 2006, o conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação, assim como fornece informações que permitem selecionar a melhor morfologia para uma dada separação.

Independente da técnica empregada no preparo de uma membrana é sempre importante a sua caracterização. Só assim é possível determinar o tipo de aplicação em que pode ser utilizada.

O que se busca com as técnicas de caracterização é correlacionar as propriedades das membranas, como porosidade e distribuição de tamanho de poros no caso de membranas porosas, cristalinidade, volume livre e espessura no caso de membranas densas, com suas características de separação (HABERT *et al.*, 2006).

Diferentes métodos podem ser utilizados para caracterização de membranas, os quais são classificados de acordo com os parâmetros estruturais e de permeação que determinarão o processo de separação no qual a membrana será aplicada. Algumas técnicas são bem conhecidas e estabelecidas para a caracterização de membranas, tais como, a análise morfológica realizada por microscopia, distribuição e tamanho de poros, área superficial, análise de permeabilidade realizada por medida de fluxo permeado e fator de separação de gases.

### **3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura de emissão de campo (FESEM)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o *Field Emission Scanning Electron Microscopic* (FESEM) são ferramentas comumente usadas para avaliar a morfologia da seção transversal e da superfície de membranas, principalmente, quando ocorrem mudanças na estrutura em função de variações nas condições de preparo. Consiste em técnicas de inspeção bastante flexíveis, que utilizam um feixe de elétrons incidindo sobre a amostra. Tal característica permite a visualização da amostra em imagens com aspecto tridimensional, devido à ampla profundidade de foco. Além disso, há possibilidade de alcance de ampliações bem mais elevadas do que as técnicas ópticas (SCOTT, 1995; MASSELIN *et al.*, 2001; GOLDSTEIN *et al.*, 2003; MULDER, 2003).

A MEV é adequada para o estudo da superfície das membranas com um limite de resolução na ordem de 0,01  $\mu\text{m}$ . Para membranas com um intervalo de tamanho de poro maior, o método permite uma visão global da estrutura, da superfície superior e inferior e da seção transversal, permitindo a observação de qualquer assimetria presente (SCOTT, 1995; MULDER, 2003). De acordo com Goldstein *et al.*, 2003, é muito utilizada no caso de porosidade superficial, quando a membrana apresenta poros não muito pequenos, levando em conta que uma boa resolução do aparelho está na faixa de 50-100  $\text{Å}$ .

A FESEM ou *Field Emission Electron Guns* produz imagens de estruturas muito pequenas com tamanho de 1 nm, sendo de 3 a 6 vezes melhor que a MEV convencional. Com emissão de campo a frio geralmente de cristal de tungstênio e raio de aproximadamente 100 nm ou do tipo Schottky, apresenta uma camada de óxido de zircônio, o qual gera fotomicrografias mais claras, com maior aumento e maior resolução (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

Em resumo, pode-se afirmar que estas técnicas são de medida direta que permite a caracterização rápida e simples da estrutura microporosa, tanto superficial quanto em corte transversal, e, em muitos casos com alta precisão. Além disso, pode-se fazer medidas de diâmetro de poros, bem como fazer uma curva de distribuição de tamanho de poros a partir de fotomicrografias, com auxílio de um tratamento de imagens. Cuidados devem ser tomados para que a técnica de preparo não danifique a estrutura da membrana, o que inclui prevenção de danos, por utilização de camadas muito finas (SCOTT, 1995; GOLDSTEIN *et al.*, 2003; MULDER, 2003).

A análise por Espectrômetro de raios X por Dispersão de Energia (EDS) é uma ferramenta da MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores. Ela permite ao pesquisador identificar a composição elementar de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

### **3.6.2 Porosimetria de Mercúrio**

A técnica de intrusão de mercúrio depende da penetração de mercúrio nos poros de uma membrana sob pressão. O volume de mercúrio forçado para superfície da membrana está relacionado com o tamanho de poro e a pressão exercida, sendo o tamanho de poro inversamente proporcional à pressão. Desta forma, a uma pressão particular, o tamanho de poro pode ser medido (PURCHAS, 1996; PORTER, 1990).

No ensaio, a pressão de mercúrio é gradualmente aumentada, a partir de uma pressão já determinada. Os poros maiores vão se encher com mercúrio e com aumento progressivo da pressão, os menores irão se preencher até um valor máximo de intrusão de mercúrio. Altas pressões, no entanto, acarretam resultados duvidosos, devido à deformação ou danos no material da membrana (MULDER, 1996). O intervalo de tamanho de poros do teste abrange de 5 nm a 10 nm. Com este teste obtém-se tanto o tamanho os poros quanto sua distribuição (PURCHAS, 1996; PORTER, 1990).

A caracterização dos poros é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra os poros de uma membrana seca, em função da pressão aplicada. Portanto, a força aplicada entre o mercúrio e o material da membrana, é proporcional ao diâmetro dos poros, ao ângulo de contato e à tensão interfacial do material constituinte da membrana (BOTTINO *et al.*, 2014).

Tendo em vista que o volume pode ser medido com precisão, o método permite uma determinação da distribuição do diâmetro dos poros da membrana como um todo, incluindo superfície e subcamada. Deve ser salientado que o referido método apresenta restrições, no caso da presença de poros muito pequenos, sendo assim necessário o uso de pressões muito elevadas, em torno de 100 kPa, o que pode deformar a estrutura da membrana (BOTTINO *et al.*, 2014).

### **3.6.3 Teoria de *Brunauer, Emmet e Teller* (BET) e Método de *Barret-Joyner-Halenda* (BJH)**

O método utiliza a adsorção superficial de moléculas de nitrogênio no estado gasoso e pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção de gás. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> em regiões de baixa pressão são utilizadas para calcular a área superficial específica de um sólido conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície e a área ocupada pela molécula do gás (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

### **3.6.4 Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

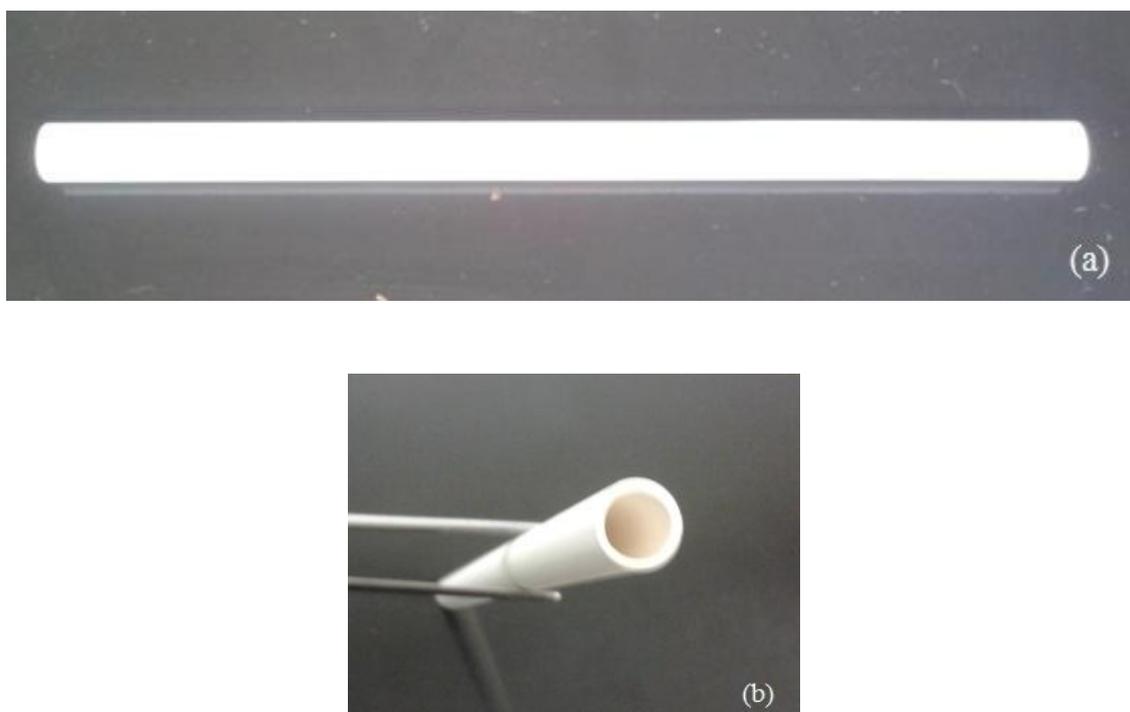
A técnica ICP-MS fornece a possibilidade de análise multielementar, aliada a elevada sensibilidade. Utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de energia até 1,5 kW, e como detector, um espectrômetro de massa. Os elementos da Tabela Periódica podem ser determinados, com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 µg·L<sup>-1</sup>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos de preparação das membranas cerâmicas com camada de paládio usando os processos sol-gel e *electroless plating*, para obtenção de camada seletiva de paládio em suportes cerâmicos de  $\alpha$ -alumina.

### 4.1 Materiais

Os suportes de  $\alpha$ -alumina apresentam diâmetro externo de 12 mm, diâmetro interno de 7 mm, comprimento de 210 mm e tamanho médio dos poros de 0,64  $\mu\text{m}$ . Foram fornecidos pela Tecnicer Celebra (Brasil), o qual tem função de suporte para a camada de paládio, conforme mostrado na Figura 16 (a) e (b).



**Figura 16.** Suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina (a) vista lateral e (b) vista frontal.

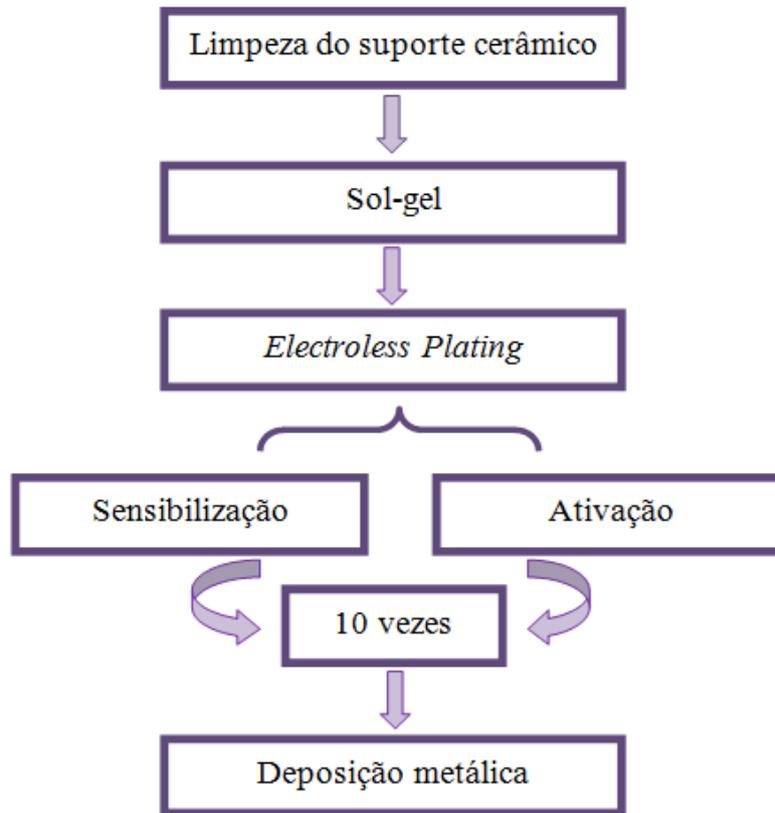
Os gases utilizados ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) com pureza de 99,99%, foram fornecidos pela Air Products. Para elaboração deste trabalho foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Reagentes utilizados para obtenção das membranas cerâmicas tubulares recobertas com paládio.

Reagente	Grau de Pureza	Marca
Processo de limpeza do suporte cerâmico		
Hidróxido de Sódio Micropérolas p.a. (NaOH)	99%	Vetec
Álcool Isopropílico p.a. (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	99,5%	Vetec
Água deionizada		LQUI
Processo Sol-gel		
Nitrato de Alumínio Nonohidratado (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O)	98%	Merck
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> )	65%	Merck
Poli(álcool vinílico) P.S. – PVA (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	89,5% hidrólise	Vetec
Processo <i>Electroless Plating</i>		
Cloreto de Estanho II P.A. SnCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	98%	Cinética
Ácido Clorídrico (HCl)	37-38%	Merck
Cloreto de Paládio II Puríssimo (PdCl <sub>2</sub> )	60%	Vetec
Hidróxido de Amônio P.A. (NH <sub>4</sub> OH)	24-26%	Vetec
Titriplex II P.A. (Ethylenedinitrilotetra-acetic acid)	Grau analítico	Merck
Hipofosfito de sódio Monohidratado (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	98%	Vetec

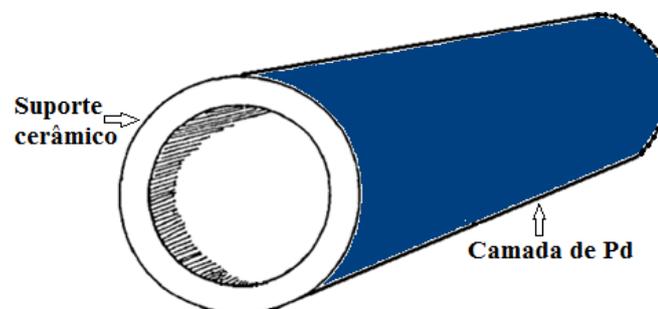
## 4.2 Métodos

Um fluxograma esquemático do processo está apresentado na Figura 17. As etapas apresentadas são adaptações de trabalhos realizados por David & Kopac (2011) e Sari *et al.* (2010, 2013). As membranas foram caracterizadas por análises químicas e físicas de acordo com as condições descritas a seguir a fim de avaliar a aderência e eficiência da camada de paládio.



**Figura 17.** Fluxograma com as etapas do processo de deposição de Pd sobre o suporte cerâmico.

As etapas apresentadas na Figura 17 estão descritas, detalhadamente, nos próximos itens. Para a execução do estudo, foram realizados recobrimentos externos, Figura 18, nos suportes cerâmicos com uma, duas e três camadas.



**Figura 18.** Representação da camada externa de paládio, no suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

### **4.2.1 Preparação do Suporte Cerâmico**

Os suportes cerâmicos foram submetidos a tratamentos térmicos a 1450°C com 6, 12, 18, 24 e 30 horas a uma taxa de aquecimento de 150°C·h<sup>-1</sup> por 10 h, com o objetivo de diminuir a porosidade do suporte, realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos LACER-UFRGS.

### **4.2.2 Limpeza do Suporte Cerâmico**

Para remoção de possíveis impurezas e contaminantes na superfície do suporte cerâmico e nos poros, foi realizada a limpeza em banho ultrassônico com hidróxido de sódio 0,1% durante 1 min.

Após, foi realizada a lavagem do suporte com água deionizada por 2 min e enxaguado com isopropanol durante 10 min. Para finalizar, o suporte foi lavado em 100 mL de água deionizada por mais 10 min. Os tubos foram secos em estufa (Tecnolab) por 8 h a 120°C.

### **4.2.3 Revestimento da alumina pelo processo Sol-gel**

Para a preparação da solução de PVA 4% foram dissolvidos 2 g de PVA em água destilada a 85°C durante 12 h. O uso do PVA tem como objetivo evitar a formação de trincas na camada seletiva.

Para a preparação da solução sol-gel foram utilizados 100 mL de água deionizada a 80°C na qual foi adicionado 18,76 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 3,1 mL de HNO<sub>3</sub> e 2,1 mL da solução de PVA 4%. O pH se manteve entre 0 e 1. Após, essa solução foi submetida a refluxo durante 24 h em temperatura entre 80°C a 90°C.

As extremidades foram fechadas com tampas de silicone, o suporte cerâmico foi imerso na solução sol-gel por 30 min, visando o recobrimento da parede externa do suporte, após foi realizada a secagem a 120°C durante 2 h.

### **4.2.4 Deposição de paládio por *Electroless Plating***

O suporte cerâmico com o tratamento via sol-gel foi submetido a uma sequência de etapas de imersão em soluções de sensibilização, ativação e deposição metálica. A sensibilização e ativação foram realizadas a temperatura de 18 ± 2°C.

As etapas de sensibilização e ativação foram repetidas de forma intercaladas por dez vezes, com as extremidades do suporte fechadas com tampas de silicone. O suporte foi imerso em 30 mL da solução de sensibilização contendo 0,255 g de SnCl<sub>2</sub>, 1,2 mL de HCl e água deionizada, durante 2 min e, em seguida lavou-se com água deionizada por 30 s. Na etapa de ativação o suporte foi imerso em 30 mL de uma solução contendo 1,59·10<sup>-3</sup> g de PdCl<sub>2</sub>, 1,2 mL de HCl e água deionizada, durante 2 min e lavado novamente com água deionizada por 30 s.

Após os ciclos de repetições, o excesso da solução do suporte foi eliminado e os suportes foram posteriormente colocados em um dessecador.

Posteriormente, o suporte foi mergulhado em 60 mL de uma solução para deposição metálica, *electroless plating*, contendo de 0,16218 g de PdCl<sub>2</sub>, 3,6 g de EDTA, 0,2463 g de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> ·H<sub>2</sub>O em NH<sub>4</sub>OH. A adição dos reagentes ocorreu em sequência e de forma separada. O processo de revestimento foi realizado a 50°C, durante 90 min e pH 11. O suporte cerâmico com a camada de paládio foi em seguida colocado em mufla (Quimis Modelo C-318.24) a 600°C por 3 h. Esse processo de recobrimento foi repetido três vezes, o que corresponde a 3 camadas metálicas.

Foram preparadas três amostras, sendo que a primeira amostra recebeu uma camada de paládio, a segunda amostra recebeu duas camadas de paládio e a terceira amostra recebeu três camadas de paládio, e essa denominação será adotada ao decorrer de todo o trabalho.

- a) Amostra 1 – uma camada de paládio: MPd 1
- b) Amostra 2 – duas camadas de paládio: MPd 2
- c) Amostra 3 – três camadas de paládio: MPd 3

## **4.3 Caracterização das Membranas**

### **4.3.1 Espessura da camada de paládio**

Para a determinação da camada de paládio foram realizadas medidas da espessura das camadas de paládio com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo CD-8Cs, antes dos testes de permeabilidade, para verificar se ocorreu variação na espessura da camada formada e a partir dos resultados da diferença de ganho de massa após os recobrimentos realizados em uma balança analítica, marca Ohaus, modelo AS200 (precisão 0,0001 g). Conforme David & Kopac (2011), a qualidade da camada

de paládio depende do tempo e da temperatura de recobrimento. Sendo que quanto maior o tempo e a temperatura, maiores são a espessura da camada de paládio e a sua uniformidade apresentando camadas mais densas e mais homogêneas.

### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FESEM)**

As amostras cerâmicas foram fixadas com fita de carbono em um suporte e submetidas a metalização com uma fina camada de ouro por meio de um (*sputtering*), com tempo de exposição de 2 min. As análises de MEV das membranas foram realizadas em um microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX-550 Super-Scan, no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e em um microscópio Jeol (JSM - 5800), no Centro de Microscopia Eletrônicas – CME da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A análise FESEM das membranas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de campo *ZEISS SUPRA 40 VP* na Università degli Studi di Genova (UniGE) – Itália.

### **4.3.3 Porosimetria de Mercúrio**

A determinação do tamanho dos poros do suporte cerâmico foi realizada de acordo com a norma ASTM D4284-12 (ASTM, 2012), no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), situada em Bom Princípio-RS.

### **4.3.4 Determinação da área superficial e do tamanho de poro**

Foram realizadas a determinação da área superficial e do tamanho de poro em um aparelho Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1000e do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e empregando a construção de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em vácuo, durante 4h.

### **4.3.5 Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado**

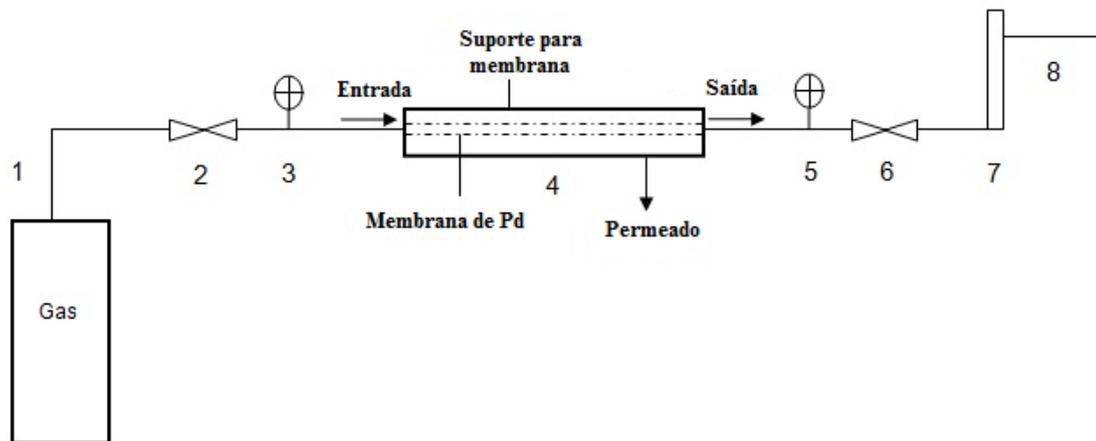
A quantificação de paládio presente em solução foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Perkin Elmer Sciex, Modelo ELAN DRC II, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica, do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Foi usado argônio com 99,996% de pureza (White Martins) para geração do plasma. As vazões dos gases principal, auxiliar e de nebulização foram de 1,5 L·min<sup>-1</sup>, 1,2 L·min<sup>-1</sup> e 1,1 L·min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Uma solução estoque de 20000 mg·L<sup>-1</sup> de Pd foi utilizada para preparar os padrões de calibração, na faixa de 0,1 a 10 µg·L<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas em HNO<sub>3</sub> 5% e analisadas diretamente. Testes de recuperação dos analitos foram realizados para avaliar a exatidão das medidas.

### **4.3.6 Testes de permeação de gases**

Para os ensaios de permeação de gases, foram utilizados os gases N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, individualmente, em um sistema adaptado, conforme mostra o esquema da Figura 19. O sistema é constituído por: mangueira de alimentação de gás (1); válvula reguladora de vazão na entrada (2) e na saída (6); manômetro regulador de pressão na entrada (3) e na saída (5); cela para membrana tubular em aço inox (4); rotâmetro para controle do fluxo de gás retido (7) e saída de gás do não permeado (8).



**Figura 19.** Sistema de permeação de gases (cross-flow) com: (1) cilindro de gás; (2) e (6) válvula reguladora; (3) e (5) manômetros; (4) cela de aço inox contendo membrana tubular; (7) rotâmetro e (8) saída do não permeado.

Os testes foram realizados, com purga durante 5 minutos, os suportes cerâmicos de  $\alpha$ -alumina e com membranas recobertas com uma, duas e três camadas de paládio. O escoamento dos gases foi realizado de maneira tangencial (*cross-flow*) ao suporte cerâmico. As medidas de permeabilidade foram realizadas aplicando-se pressões de gás através da membrana e medindo-se o fluxo do gás permeado. A pressão fixada de 100 a 400 kPa para o suporte cerâmico (sem recobrimento) e para todas as membranas (MPd 1, MPd 2 e MPd 3). As vazões de permeado foram estabelecidas em  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e a vazão de saída foi fixada em  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . O fluxo de permeado ( $J$ ) foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (6)$$

sendo,  $V$  o volume do permeado (L);  $A$  a área da membrana ( $\text{m}^2$ ) e  $t$  o tempo de permeação (h).

Neste estudo foram usados suportes e membranas cuja a área foi de  $0,0021 \text{ m}^2$ . Foram realizadas deposições sucessivas de camadas de paládio sobre o mesmo suporte (camada sobre camada) e não ocorreu variação em termos de área de permeação. O volume do permeado foi mantido em  $6\text{L}/\text{min}$  para todos os testes de permeação. Os testes foram realizados a temperatura ambiente  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados são apresentados, discutidos e analisados a partir da área superficial do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina com as camadas de paládio formadas sem e com o método sol-gel e posteriormente em termos de diminuição dos espaços vazios, a quantificação de paládio na solução de deposição também foi analisada.

### 5.1 Sinterização – efeito sobre a porosidade e tamanho de poro

O suporte cerâmico apresentou tamanho médio de poro de 0,64  $\mu\text{m}$ , verificado por porosimetria de mercúrio, entretanto, para separação de gases, conforme a literatura, é necessário poros com valores menores que 2 nm (JULBE *et al.*, 1993; JAYARAMAN & LIN, 1995; DAVID & KOPAC, 2011).

O valor da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) para a adsorção, conforme a Tabela 3, foram entre 1,49 a 6,62  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e para a dessorção apresentado na Tabela 4, foram de 1,75 a 6,78  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . O aumento da temperatura proporciona redução da  $S_{\text{BET}}$  (CESSA *et al.*; 2009).

O tempo e a temperatura de secagem foram determinantes para o valor de  $S_{\text{BET}}$  da amostra e estão relacionados com a remoção de moléculas de água da superfície, permitindo que mais moléculas de nitrogênio adsorvam-se na superfície sólida em monocamada.

**Tabela 3.** Parâmetros avaliados por isotermas de adsorção pelo BET/BJH.

Amostra (tratamento térmico)	*Área superficial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	**Volume de poro ( $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$ )	**Raio de poro (nm)
Sem queima BJH	3,46	0,005	1,68
6 h BJH	2,42	0,004	1,68
12 h BJH	3,15	0,005	1,53
18 h BJH	1,48	0,003	2,40
24 h BJH	1,82	0,003	2,18
30 h BJH	6,62	0,010	1,67

\*calculado pelo método BET

\*\*calculado pelo método BJH

**Tabela 4.** Parâmetros avaliados por isotermas de dessorção pelo BET/BJH.

Amostra (tratamento térmico)	*Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	**Volume de poro (cc·g <sup>-1</sup> )	**Raio de poro (nm)
Sem queima BJH	3,02	0,004	1,82
6 h BJH	4,44	0,006	1,69
12 h BJH	3,08	0,005	1,58
18 h BJH	2,90	0,004	1,58
24 h BJH	1,75	0,002	1,57
30 h BJH	6,77	0,010	1,57

\*calculado pelo método BET

\*\*calculado pelo método BJH

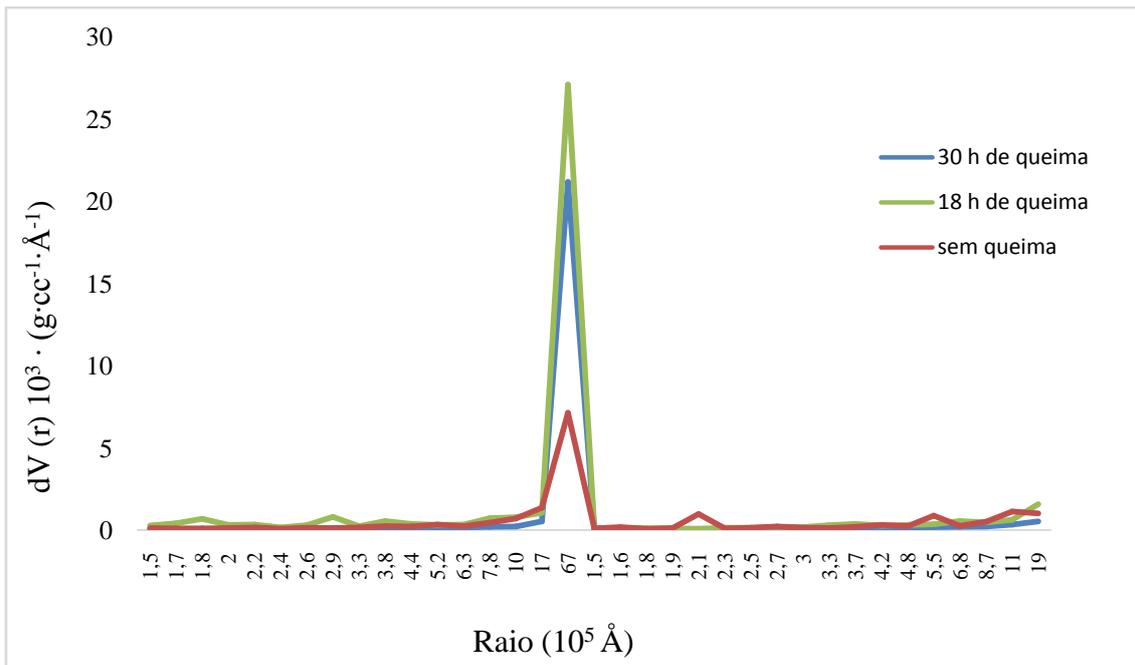
Observando a Tabela 4, verifica-se que o suporte cerâmico comercial sem tratamento térmico, analisado por BJH apresentou o raio com a medida de 1,82 nm. Após primeira sinterização houve diminuição do tamanho do raio do poro de 8%. Os tratamentos térmicos subsequentes, quando comparados com o primeiro, não apresentaram diminuição significativa no raio do poro.

Apesar do uso de diferentes tempos para o tratamento térmico (1450°C) do suporte cerâmico, o que pode ter contribuído para os valores próximos de raio médio de poro. Os valores alternados de área superficial obtidos podem estar relacionados com a variação da área escolhida do suporte para a sinterização, bem como a estrutura do suporte, já que as propriedades dependem da distribuição e tamanho dos poros.

David & Kopac, (2011), para um suporte cerâmico com valores de tamanho de poro de aproximadamente 150 nm, porosidade de 42% e área superficial pelo método BET de 2,05 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> submeteram o suporte a tratamento térmico e obtiveram porosidade e área superficial com valores de 54% e 3,17 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente.

A Figura 20 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção e a distribuição do diâmetro de poros para a alumina tratada a 1450°C nos tempos de 18h e 30h obtido a partir da dessorção de nitrogênio usando-se o cálculo do método BET.

Em decorrência dos resultados não serem reproduzíveis os ensaios devem ser repetidos para confirmar o comportamento apresentado.



**Figura 20.** Distribuição do raio de poro do suporte cerâmico sem tratamento térmico e com 18 e 30 h de tratamento térmico.

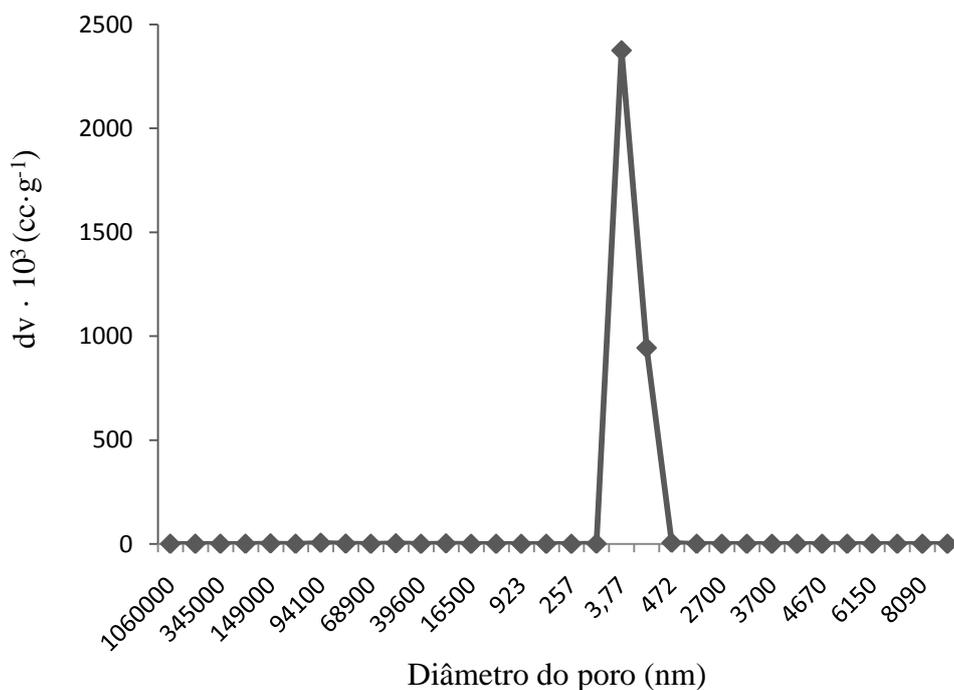
Observando os resultados obtidos identifica-se que as amostras analisadas predominam a classe de poros com raios de aproximadamente 300 Å. A distribuição de volume de poro para esta classe resulta em materiais microporosos.

A curva de adsorção/dessorção da Figura 20 apresenta comportamento característico de isothermas do tipo I, ou pseudo-isothermas de Langmuir, as áreas expostas estão quase que exclusivamente dentro da estrutura do microporo. Quando o adsorbato preenche esse tipo de microporo, quase nenhuma área fica exposta, desta forma, a adsorção ocorre em apenas uma camada, o que dificulta a leitura, ficando no limite de detecção da técnica, uma vez que os poros possuem diâmetro pouco maior que o próprio adsorbato (N<sub>2</sub>). Para isoterma do tipo I, microporosas, a detecção não é tão precisa, o comportamento é igual para todas as amostras.

Esse tipo de material possui poros com dimensões inferiores a 2 nm e de acordo com Lee *et al.*, (1994), indica ser formado pela composição de poros cilíndricos, resultando numa morfologia irregular como forma característica de membranas de alumina.

Villas Bôas *et al.*, (2007) afirmaram que a alumina, pode apresentar contração volumétrica de 60% quando submetida à tratamentos térmicos. Dessa forma permite obter estruturas com porosidade indicada para utilização como meio filtrante. Entretanto, a medida que a alumina é aquecida em temperaturas elevadas, maiores de

1100°C, ocorre uma sequência de transformações de fases que é caracterizada pela redução da porosidade das amostras, chegando na estrutura da forma mais estável que é a  $\alpha$ -alumina. Para se obter informações sobre a estrutura do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina (distribuição média do diâmetro dos poros) foi realizada a análise por porosimetria de mercúrio, e o resultado está apresentado na Figura 21.



**Figura 21.** Distribuição de diâmetro médio de poros do suporte cerâmico por porosimetria de mercúrio.

Na Figura 21 verificou-se que na amostra com tratamento térmico de 6 h a 1450°C, o diâmetro de poro do suporte cerâmico é 3,77 nm. Esse resultado pode ser comparado com o valor obtido na análise de BJH e com isso é possível estimar o raio médio do poro de 1,89 nm. Estas características que contemplam a estrutura permitem o estudo da porosidade e permeabilidade das propriedades físicas do material.

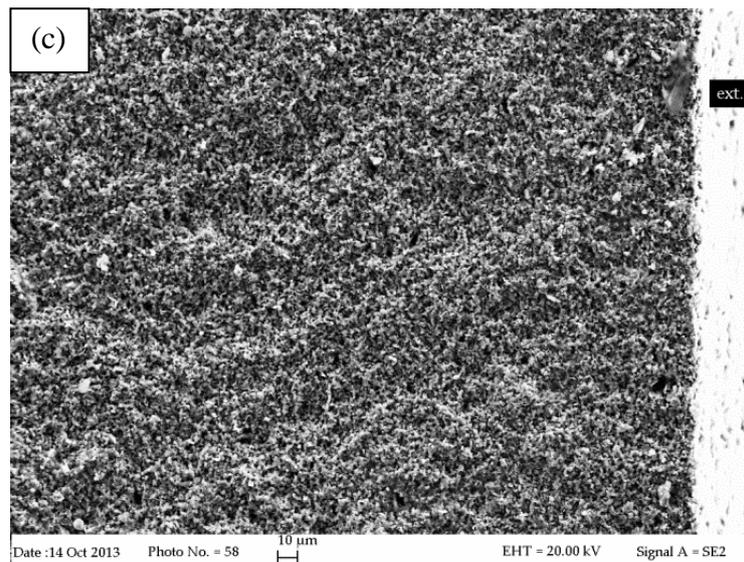
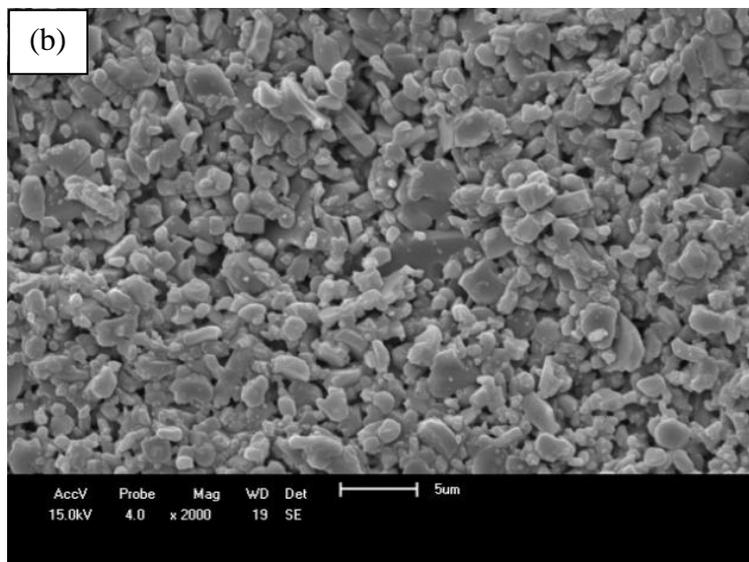
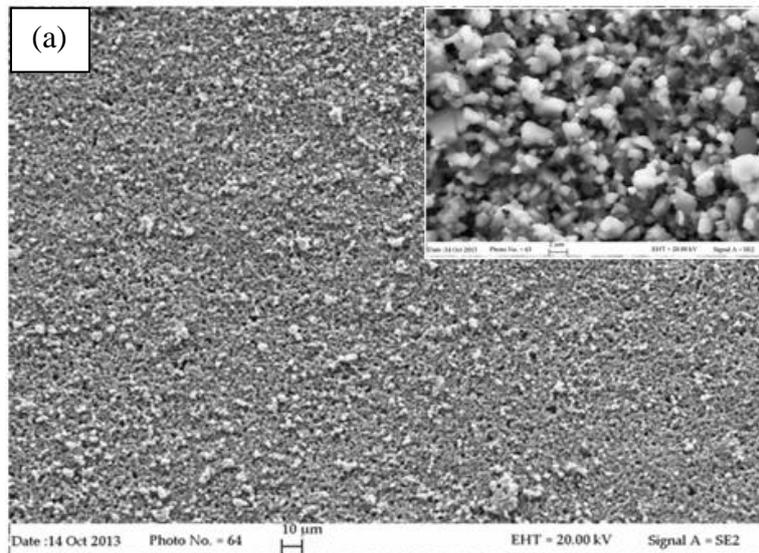
## 5.2 Método Sol-gel – Avaliação da deposição de paládio no suporte cerâmico

Para avaliar o uso do método sol-gel, foi realizada deposição de uma camada de paládio sobre o suporte cerâmico sem a camada sol-gel e em outro com a camada sol-gel. Em seguida a estrutura formada foi avaliada por MEV e FESEM e a comprovação da camada de paládio foi verificada por meio de EDS. Foram realizados testes de permeabilidade a gases para ambas as amostras e para determinação da quantificação de paládio depositado em cada amostra, foi realizado testes pelo método de ICP, e estes resultados estão apresentados nos próximos itens.

### 5.2.1 Aspectos Morfológicos

A Figura 22 mostra o suporte cerâmico sem recobrimento de paládio, observa-se que a superfície é porosa e irregular com estrutura de grãos com espaços vazios e ao longo da sua seção longitudinal (a e b) e transversal (c), com diferentes formas geométricas de alumina, devido ao tamanho dos grãos.

Na micrografia apresentada por FESEM na seção transversal Figura 22 (c) é observado uma camada de espessura fina e densa (*toplayer*) na superfície da camada porosa (substrato), caracterizando-o como um suporte poroso assimétrico.



**Figura 22.** Micrografia do suporte cerâmico sem recobrimento de paládio na seção longitudinal (a) FESEM (1000x) e (b) MEV (2000x) e na seção transversal (c) FESEM (1000x).

Na micrografia apresentada na Figura 23, foi observado a presença de uma camada densa e outra porosa, características importantes em membranas, pois segundo Ravanchi *et al.*, (2009), a camada densa com espessura fina tem a capacidade de facilitar a difusão e dessorção do permeado na membrana. Contudo a resistência mecânica dada para a camada seletiva é fornecida pela estrutura porosa do suporte cerâmico.

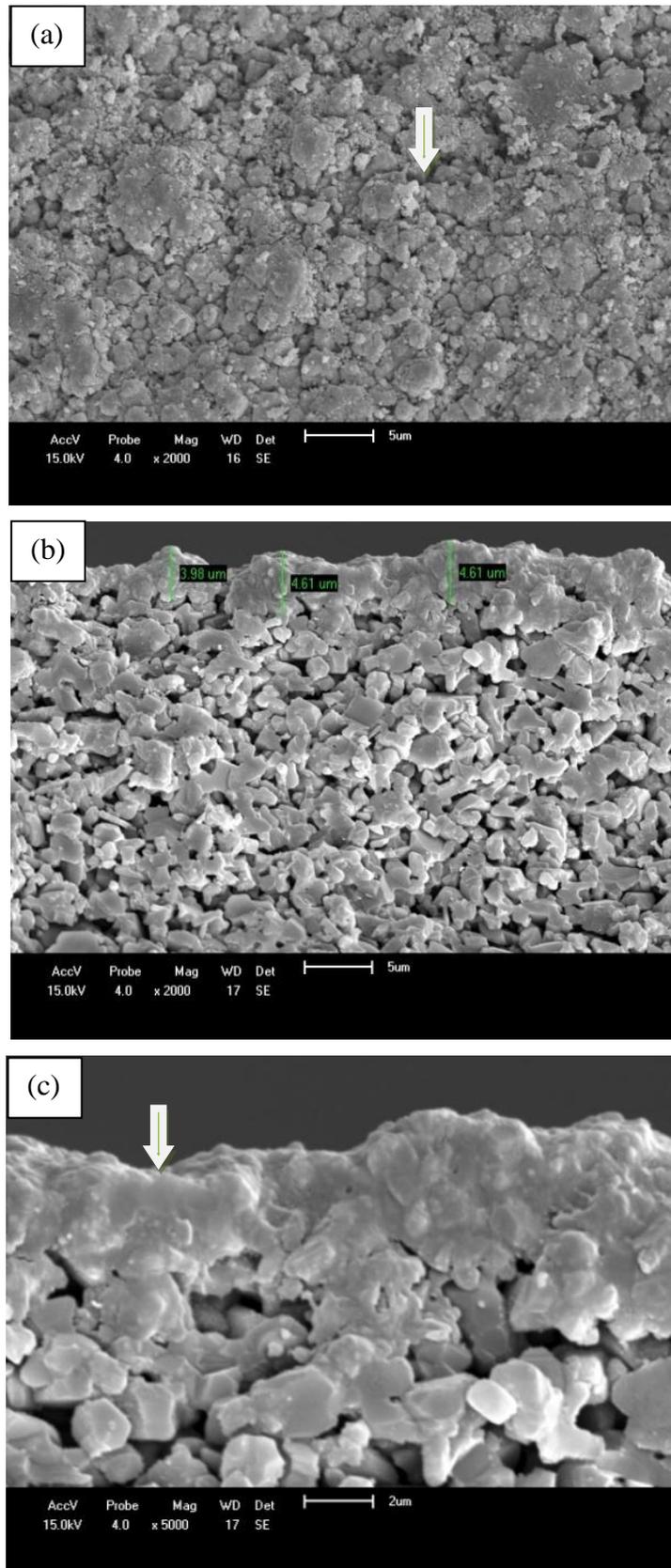
Com o auxílio de um paquímetro digital e na avaliação das micrografias foi possível estimar a espessura da camada de paládio depositada nas duas amostras sem e com a camada sol-gel, conforme a Tabela 5.

**Tabela 5.** Espessura da camada de Pd de acordo com o número de camadas realizadas.

<b>Número de camadas</b>	<b>Massa(g)</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>MEV (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1 (sem sol-gel)	11,57	50	4,4
1 (com sol-gel)	13,25	80	3,64

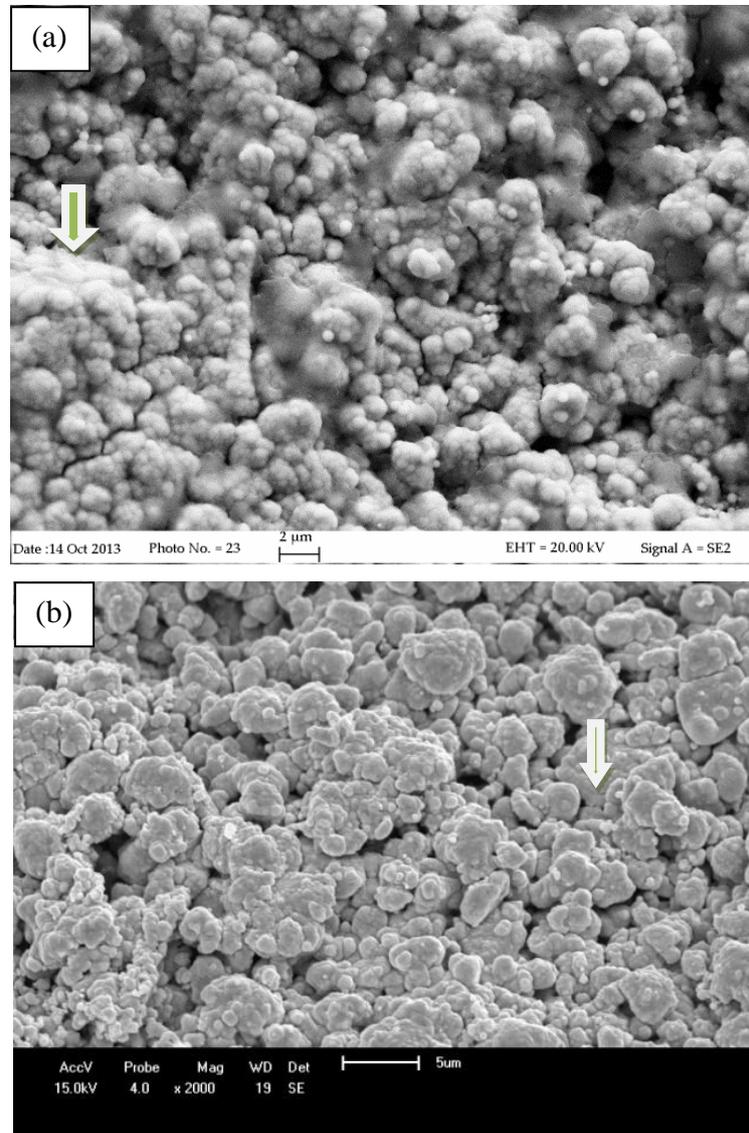
Na Figura 23 (a) é apresentada a seção longitudinal do suporte cerâmico e é observado que a camada formada de paládio está distribuída sobre a superfície da alumina na parte superior do suporte.

Na Figura 23 (b) é apresentada a seção transversal do suporte, e é possível observar a camada seletiva aderida à superfície do suporte poroso, onde verifica-se a espessura da camada de paládio de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , medição realizada com um paquímetro digital e, pelo MEV, observou-se 4,4  $\mu\text{m}$  de espessura, também podendo ser observada a mesma micrografia com resolução de 5000x na Figura 23 (c).

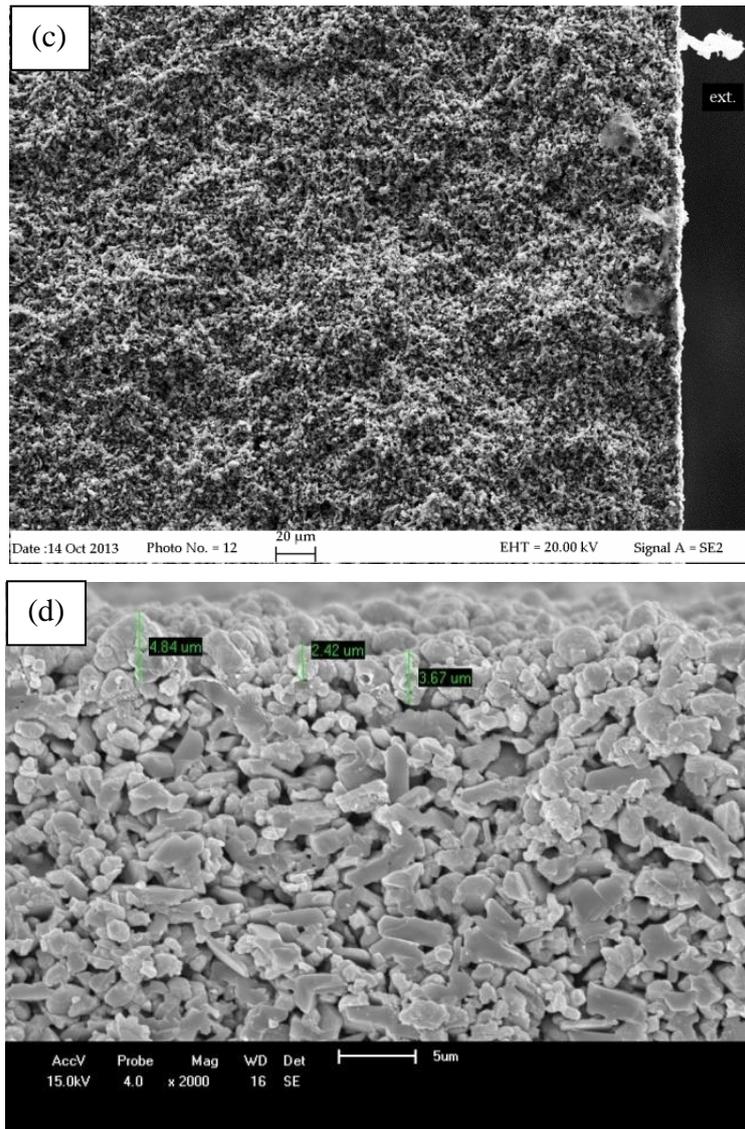


**Figura 23.** Micrografia do suporte cerâmico sem a camada sol-gel e com uma camada de Pd na seção longitudinal (a) MEV (2000x), na seção transversal (b) MEV (2000x) e (c) MEV (5000x).

A Figura 24 e Figura 25 apresentam a morfologia da superfície modificada com sol-gel e uma camada de Pd, denominada como membrana MPd 1.



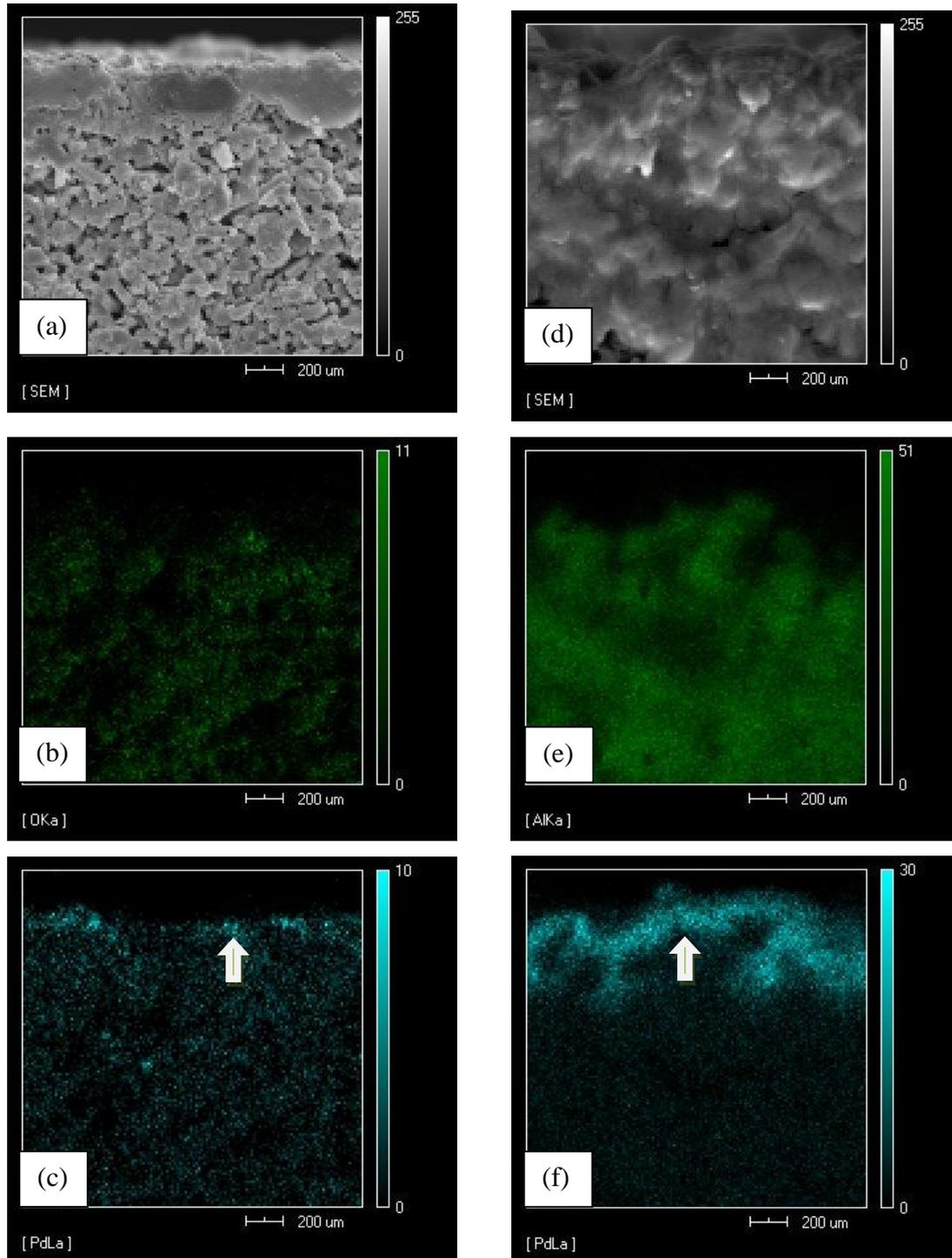
**Figura 24.** Micrografia do suporte cerâmico com sol-gel e uma camada de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e (b) MEV (2000x).



**Figura 25.** Micrografia do suporte cerâmico com sol-gel e uma camada de Pd na seção transversal (c) FESEM (1000x) e (d) MEV (2000x).

A camada sol-gel foi depositada, com a finalidade de melhorar a aderência e aumentar a uniformidade da camada de paládio formada. Após a formação de uma fina camada sol-gel, pode-se observar um melhor preenchimento dos grãos do suporte cerâmico com a deposição de paládio, observando também na Figura 23. Entretanto, os espaços vazios no suporte de  $\alpha$ -alumina são facilmente observados, conforme indicado pela seta da imagem na seção longitudinal da Figura 24 (a e b) e resultam em uma camada com imperfeições e espessura com tamanhos de 80  $\mu\text{m}$ , medição realizada com um paquímetro digital e, pelo MEV, observou-se 3,64  $\mu\text{m}$  de espessura como mostra a Figura 25 (c e d). Observa-se ainda, na Figura 24 (a), uma camada de paládio em aglomerados com formatos esféricos sobre a camada do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

Usando o mapeamento da espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-x (EDS), comparou-se as amostras do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina com um recobrimento de paládio com e sem a camada sol-gel.



**Figura 26.** Imagem do Mapeamento por EDS realizado do (a) suporte com paládio e sem o método sol-gel, (b) suporte cerâmico, (c) da camada de paládio formada e em (d) do suporte com paládio e com o método sol-gel, (e) suporte cerâmico e (f) da camada de paládio formada.

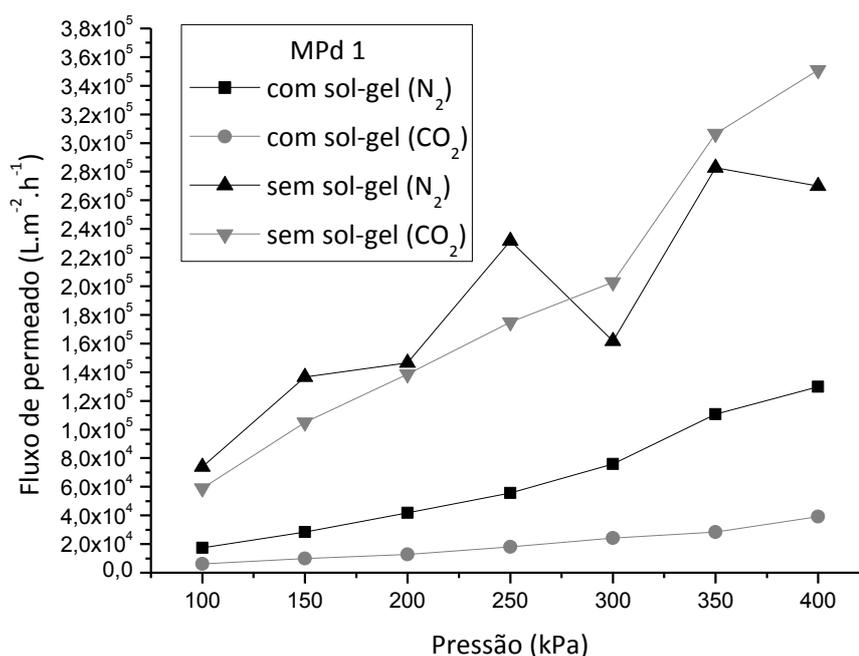
Verificou-se a disposição dos elementos pela amostra, conforme apresentada na Figura 26 (a, b, c) do suporte sem o uso do método sol-gel e na Figura 26 (d, e, f) do suporte com o método sol-gel. Pode ser observado nessas imagens que o paládio está distribuído na superfície do suporte cerâmico analisado, porém aglomera-se em certas regiões. No entanto, para a deposição metálica no suporte com a camada sol-gel é apresentado uma superfície com maior saliência, o que evidencia uma maior distribuição homogênea do metal pela superfície do suporte de  $\alpha$ -alumina.

A análise das amostras indicou a presença de partículas de paládio de forma distribuída apenas na superfície do suporte cerâmico, sem impregnação por entre os poros da alumina.

### **5.2.2 Permeabilidade dos Gases**

Na Figura 27, pode ser observado que com o aumento da pressão, variando de 100 a 400 kPa, ocorre um aumento do fluxo permeado dos gases testados. Na membrana sem a utilização do método sol-gel ocorreu maior permeação dos gases, quando comparado à com a camada sol-gel. Este resultado evidencia que a utilização do método sol-gel, aumenta a retenção desses gases, o que pode representar uma maior eficiência em processos utilizando biogás.

Visto que a concentração de paládio sobre as superfícies pode variar sem e com o uso do método sol-gel, analisou-se a concentração de paládio na solução após a deposição metálica.



**Figura 27.** Permeação dos gases N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em suporte cerâmico com camada de Pd, sem e com a camada sol-gel.

### 5.2.3 Determinação de paládio

A amostra da solução utilizada na deposição metálica sem o uso do método sol-gel apresentou um valor de 5132  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e para a solução amostra utilizada na deposição metálica com o uso do método sol-gel obteve-se o valor de 46800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esses resultados apontam que ambas as soluções possuem partículas de paládio metálico, contudo, a solução na qual o suporte cerâmico não passou pelo método sol-gel apresentou valores maiores de partículas de paládio, evidenciando assim, maior quantidade de paládio depositado sobre o suporte cerâmico. O processo de deposição do metal nobre é indicado pela presença ou ausência destes íons em solução (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

Com base em todos os resultados, o suporte cerâmico com a camada sol-gel mesmo apresentando menores valores de paládio depositado sobre o suporte, apresenta maior eficiência e melhores resultados na permeabilidade a gases. Desta forma no presente estudo foi realizado dois e três recobrimentos de paládio no suporte cerâmico de alumina por meio do método *electroless plating* em combinação com a formação da camada sol-gel e será apresentado nos itens a seguir.

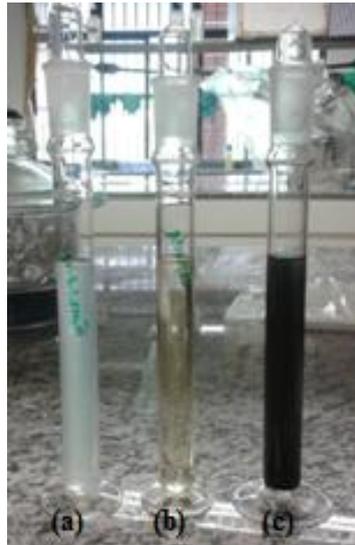
### 5.3 Métodos Sol-gel e *Electroless Plating* – avaliação da deposição de Pd

As duas primeiras etapas da técnica *electroless plating* sensibilização e ativação apresentadas na Figura 28 (a) e (b) foram importantes para a preparação do suporte cerâmico para a terceira etapa de deposição metálica, Figura 28 (c). A solução de deposição promove a interação das partículas de metal com o hipofosfito de sódio, por meio de reações de oxidação e redução, em que o hipofosfito de sódio age como agente redutor, responsável pela redução de  $\text{Pd}^{2+}$  para  $\text{Pd}^0$ , como mostrado na Figura 29 e que promove a uniformidade da camada ativa (catalisadora) por meio da formação de uma película com estrutura de grãos finos o que permitiu a aderência eficaz do metal paládio sobre o suporte poroso de alumina observado na Figura 30.

A ativação da superfície do suporte é necessária, porque em uma superfície não ativada, o mecanismo auto-catalítico do *electroless plating* não ocorre. A superfície do suporte poroso é sensibilizada com solução de cloreto de estanho é ativada com solução de cloreto de paládio e a reação ocorre na superfície do suporte ativado.

A camada de paládio depositada após o *electroless plating* é submetida a tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  por 3h em mufla que auxilia na formação de aglomerados dos núcleos de paládio para formar uma camada densa e facilitar a aderência sobre o suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

Os resultados obtidos por esta técnica mostram boa aderência sobre o suporte cerâmico e a estrutura de grãos depende do revestimento químico e da quantidade de camadas formadas.



**Figura 28.** Soluções que fazem parte do processo *electroless plating*: (a) sensibilização, (b) ativação e (c) deposição metálica.



**Figura 29.** Solução de deposição metálica sobre o suporte cerâmico, após 90 min.



**Figura 30.** Suporte cerâmico (a), após imersão em solução de sensibilização e ativação (b) e com camada de Pd depositada (c).

Para a formação das diferentes espessuras da camada metálica um, dois e três recobrimentos de solução de Pd. As medidas da espessura das camadas formadas com a utilização do método sol-gel das membranas com MPd 1, MPd 2 e MPd 3 e da camada formada sem o uso do método sol-gel são apresentadas na Tabela 6.

A análise das camadas formadas teve por finalidade avaliar a interação das técnicas sol-gel e *electroless plating* e a superfície formada sobre o suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

**Tabela 6.** Espessura do suporte cerâmico de acordo com o número de camadas de Pd realizadas.

Número de camadas de Pd	Massa (g)	Espessura (mm)
1 (com sol-gel)	13,25	0,08
2 (com sol-gel)	15,71	0,17
3 (com sol-gel)	18,90	0,31

Para as membranas recobertas com uma camada de paládio, os resultados da espessura medido com um paquímetro digital foi cerca de 0,08 mm, com duas camadas a espessura apresentou resultado de 0,17 mm e com três camadas esse valor aumentou para 0,31 mm de espessura. Apesar de não ser um método preciso, foi em conjunto com os respectivos valores de massa, a partir das quais foi possível verificar que a medida que foram adicionadas novas camadas de paládio a massa e a espessura das membranas

aumentaram. O tempo de deposição metálica foi de 90 minutos, o mesmo para as três membranas. Foi observado que a camada formada depende do número de recobrimentos e com o aumento do número de camadas formadas ocorre um aumento da espessura, influenciando na porosidade da camada ativa.

Quando ocorre a redução das nanopartículas de paládio de  $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ , o método sol-gel auxilia na formação e na aderência da camada metálica sobre a superfície externa do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

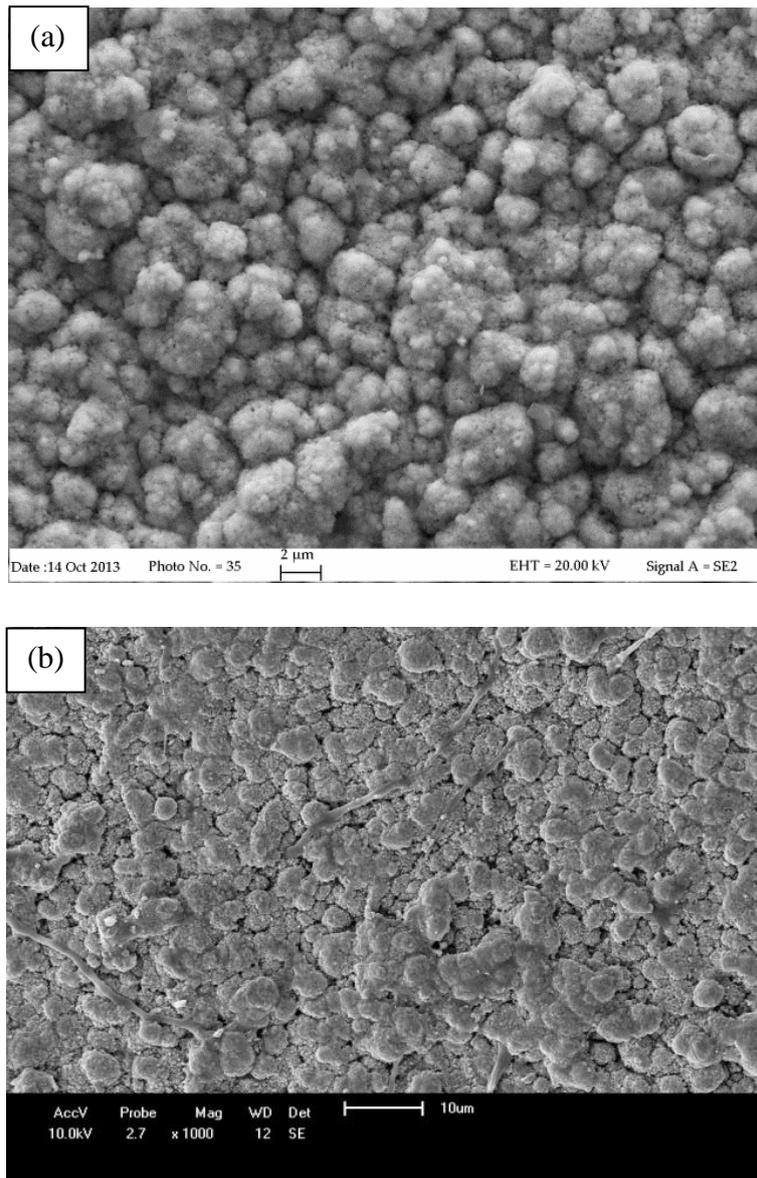
Segundo Paglieri & Way (2002), quando as partículas coloidais de estanho entram em contato com o suporte, o  $\text{Sn}^{2+}$  aderem na superfície do suporte e ocorre a formação de ligações Sn-O-Pd. A preparação da camada metálica entra em contato com o suporte no sentido de tornar a dispersão metálica melhor possível, porém, diversos fatores podem influenciar no resultado final, tais como o agente redutor, a quantidade de solvente e o tempo utilizado para a deposição, entre outros.

Pode ocorrer também diferença nas medidas realizadas, devido à diferença na precisão do equipamento e na variabilidade da área das amostras realizadas.

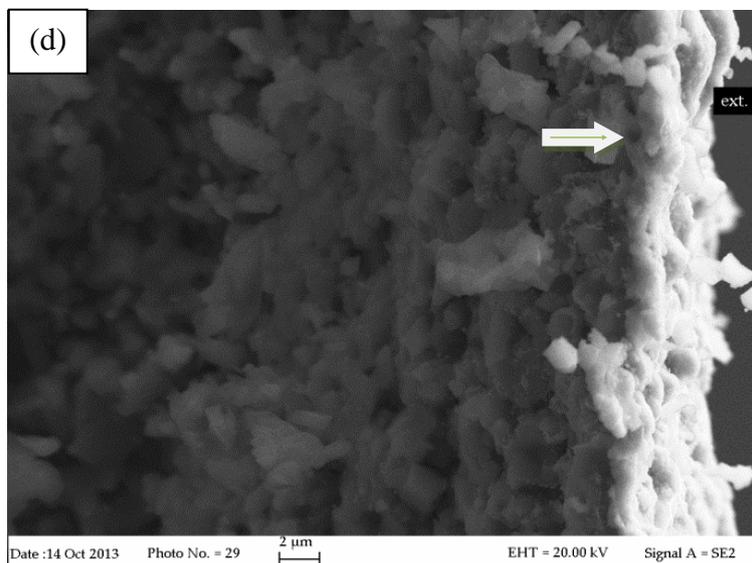
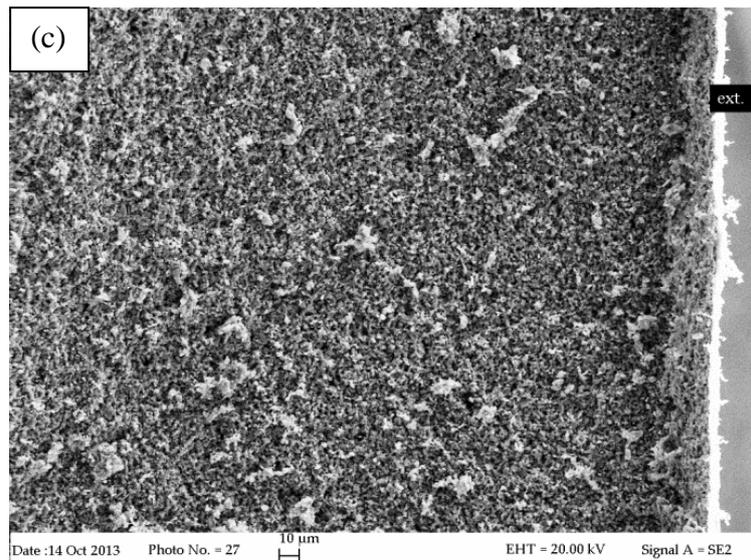
#### **5.4 Morfologia das membranas com o recobrimento de Pd**

Com o objetivo de caracterizar morfologicamente o suporte cerâmico e as membranas preparadas (MPd 1, MPd 2 e MPd 3), estas foram analisadas por microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e por *Field Emission Scanning Electron Microscopic* (FESEM) na seção longitudinal e transversal; e a Figura 31 e Figura 32 apresentam as morfologias destas membranas, respectivamente.

A morfologia da superfície da membrana, após duas camadas de paládio (MPd 2), para a formação da camada ativa é mostrada na Figura 32 e pode ser comparada com a morfologia da membrana MPd 1. A camada ativa obtida com a solução de deposição contendo  $\text{PdCl}_2$ , está distribuída uniformemente sobre o primeiro recobrimento de paládio, como observado na seção longitudinal da Figura 31 (a e b), reproduzindo em sua morfologia uma suave melhora no preenchimento dos grãos, contudo apresentou uma baixa espessura, visualizada na seção transversal pela Figura 32 (c e d), com a espessura da camada de paládio medida em torno de 0,17 mm, medição realizada com um paquímetro digital. As camadas revestidas mostraram boa aderência ao suporte cerâmico.



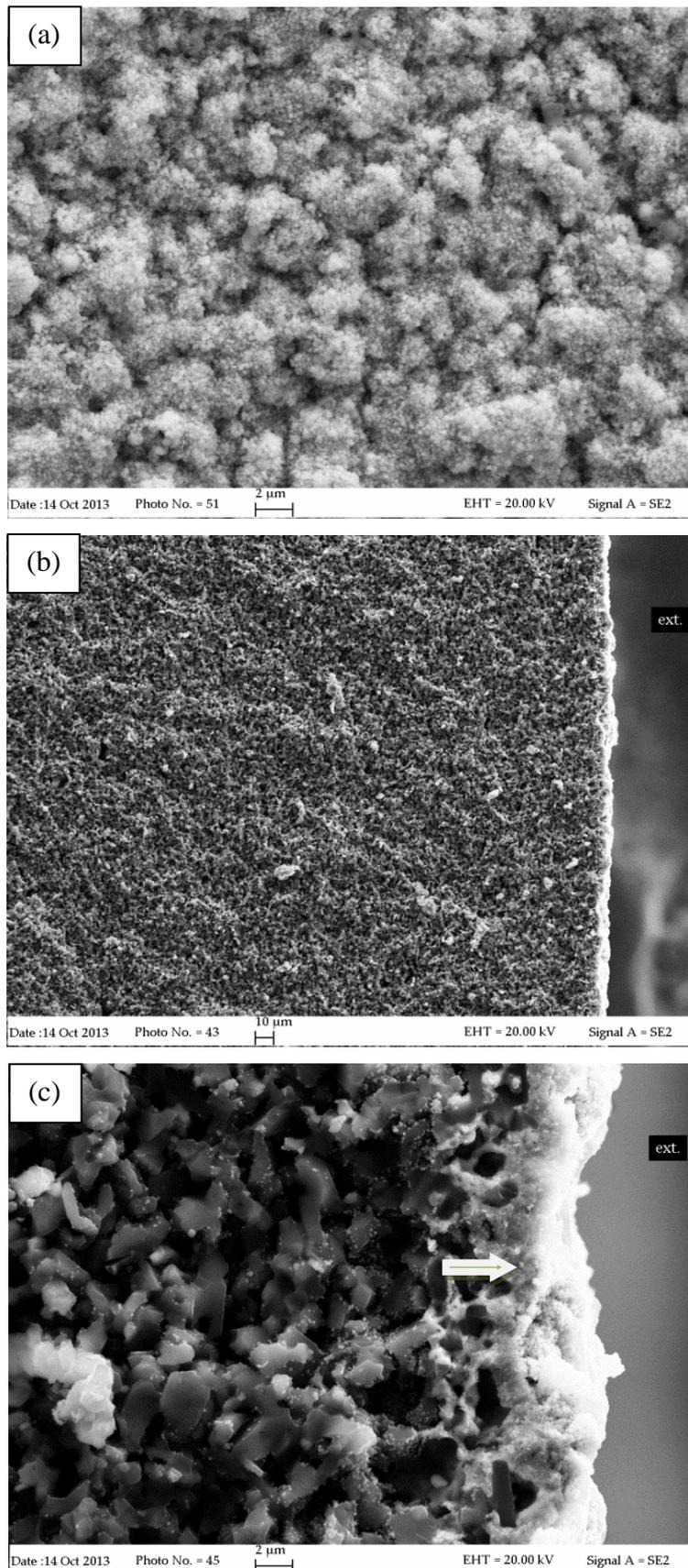
**Figura 31.** Micrografia do suporte cerâmico com duas camadas de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e (b) MEV (2000x).



**Figura 32.** Micrografia do suporte cerâmico com duas camadas de Pd na seção transversal (c) FESEM (1000x) e (d) FESEM (10000x).

A morfologia da membrana pode ser melhorada com o aumento de camadas formadas, no entanto, com o aumento da espessura da camada resulta em menor permeabilidade dos gases testados e elevado custo devido à maior espessura de paládio.

A partir da micrografia apresentada na Figura 33, é analisada a formação de uma terceira camada de paládio depositada sobre a primeira e segunda camada. Verifica-se na seção longitudinal apresentada na Figura 33 (a) a formação de uma superfície heterogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais. A deposição de Pd da imagem mostra a mesma morfologia observada por David & Kopac (2011) para três camadas. Na seção transversal, como mostra a Figura 33 (b e c) é observado a formação de uma camada irregular.



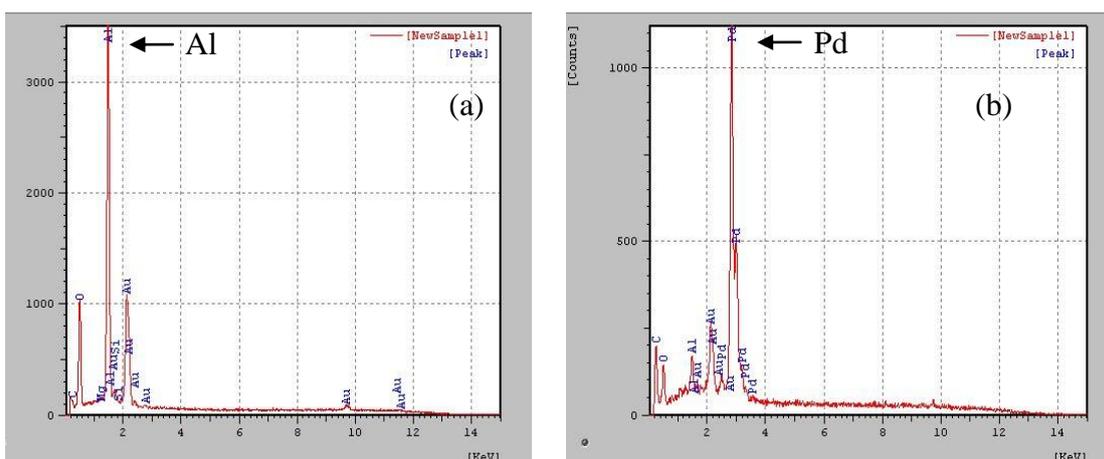
**Figura 33.** Micrografia do suporte cerâmico com três camadas de Pd na seção longitudinal (a) FESEM (10000x) e na seção transversal (b) FESEM (1000x) e (c) FESEM (10000x).

Além da MEV e da FESEM foram realizadas as análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) das membranas MPd 1, MPd 2 e MPd 3, apresentadas na Figura 34.

Observando o gráfico da Figura 34 (a), que corresponde com o suporte cerâmico sem recobrimento de Pd, é observado a presença de alumínio e ouro na amostra, evidenciado pelos picos mais altos: Al (representando alumina), seguido de Au (ouro) presente devido ao processo de preparação da amostra (*sputtering*).

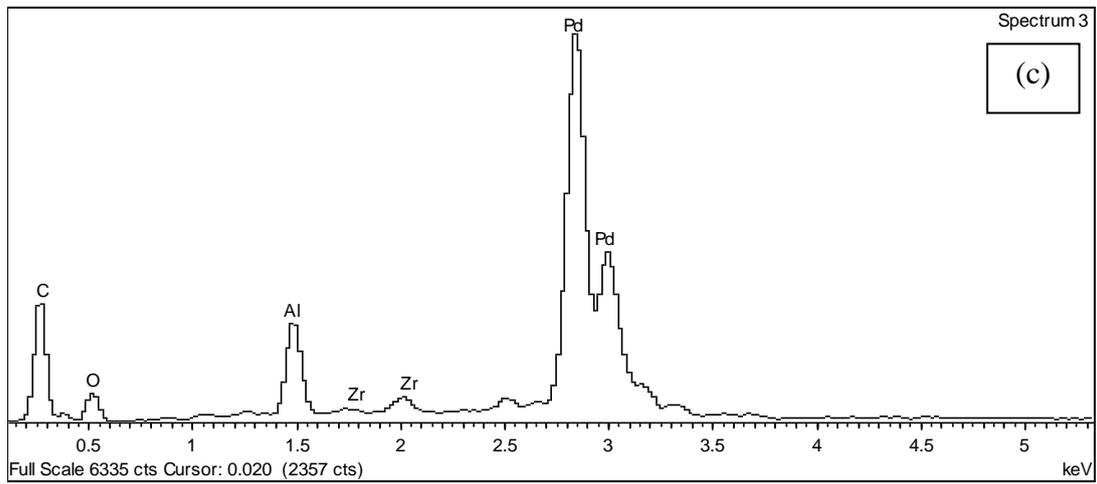
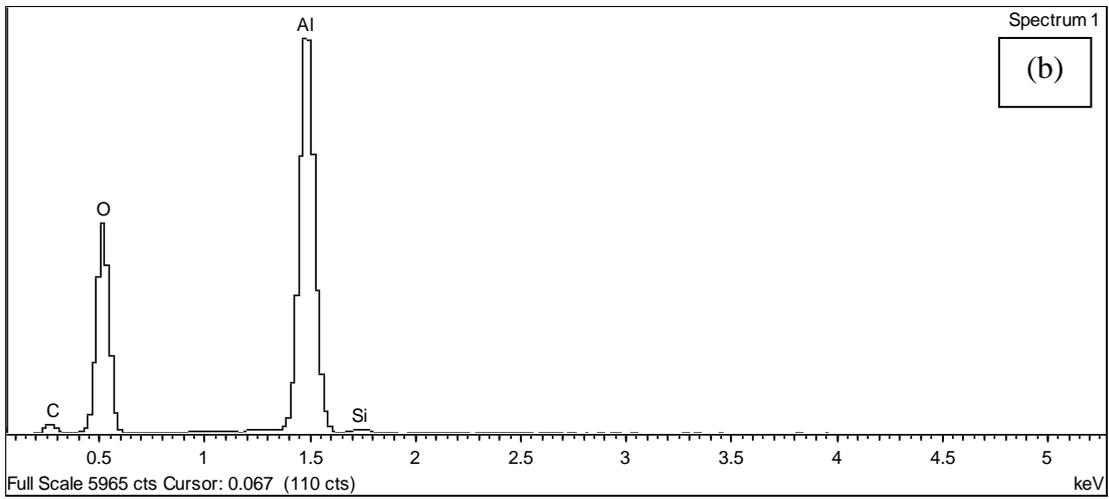
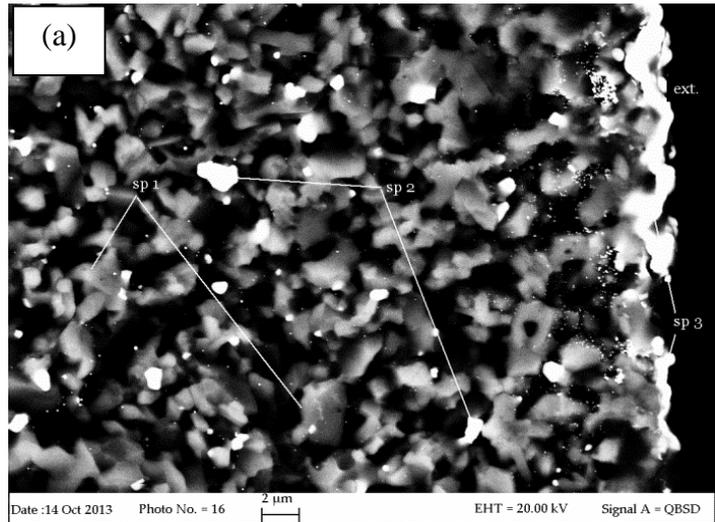
A Figura 34 (b), apresenta o espectro da camada de paládio formada sobre a camada sol-gel. Os resultados se mostram similares com a presença de partículas de alumina, ouro e paládio para as membranas MPd 1, MPd 2 e MPd 3.

O pico apresentado de alumínio se trata do material presente no suporte cerâmico, seguido de ouro e paládio, que confirma a deposição de paládio sobre a superfície do suporte cerâmico.



**Figura 34.** Análise por EDS: (a) do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina, (b) da membrana tubular com uma camada externa de paládio.

Na Figura 35, o EDS realizado em paralelo ao FESEM analisou pontos que foram denominados de espectros, conforme apresentado na Figura 35 (a). A Figura 35 (b) se refere ao ponto central do suporte cerâmico, abaixo da camada de topo 1 e 2, apresentam a presença apenas de alumínio e oxigênio, a Figura 35 (c) mostra que o metal paládio depositado na superfície externa do suporte cerâmico fica localizado somente na superfície do suporte, não tendo impregnação nos poros da alumina (*spectrum 3*).



**Figura 35.** EDS paralelo ao FESEM do suporte cerâmico da membrana com camada de paládio.

## 5.5 Permeabilidade (P) e Seletividade ( $\alpha$ ) a gases puros

Aos gases CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foi realizado com o intuito de avaliar a capacidade de separação das membranas com camada de paládio, analisando o comportamento da permeabilidade e da seletividade em relação ao fluxo do permeado dos gases em função da diferença de pressão aplicada ao sistema.

Os testes de permeabilidade aos gases foram realizados seguindo os mesmos parâmetros descritos no item 4.3.6. Em duplicatas, os testes foram realizados com o suporte cerâmico sem deposição de paládio e com as membranas MPd 1, MPd 2, MPd 3, utilizando a deposição da camada sol-gel. A Tabela 7 apresenta as relações de permeabilidade aos gases, em função da pressão de 200 kPa e na Tabela 8 está apresentado as relações de seletividade ideal aos pares de gases N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, para a pressão de 200 kPa aplicada ao sistema.

**Tabela 7.** Valores de permeabilidade de gases para o suporte cerâmico e para as membranas, pressão de 200 kPa.

Amostra	Permeabilidade		
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Suporte cerâmico	0,0091	0,0060	0,0056
MPd 1	0,0052	0,0029	0,0032
MPd 2	0,0050	0,0029	0,0030
MPd 3	0,0040	0,00050	0,0028

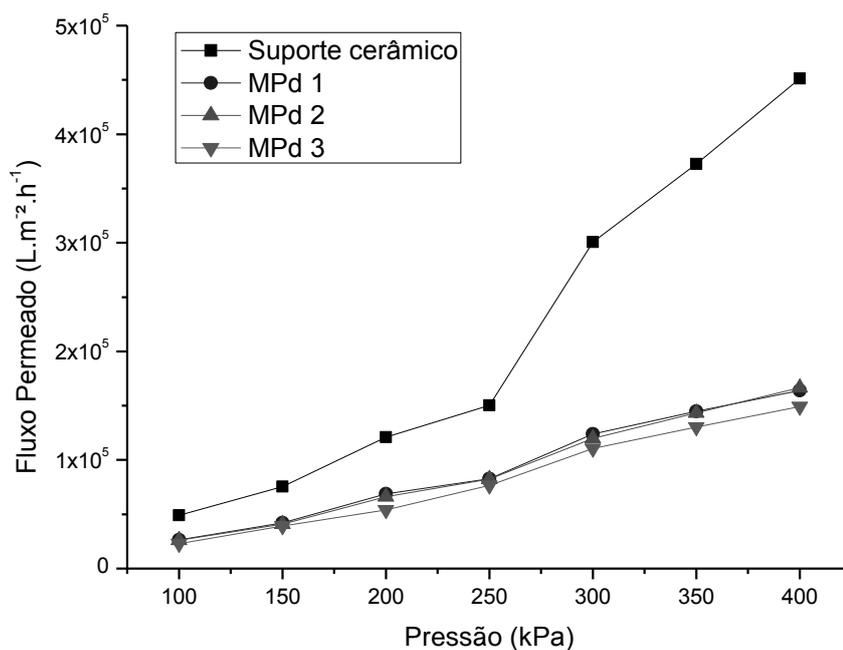
**Tabela 8.** Valores de seletividade de gases para o suporte cerâmico e para as membranas, pressão de 200 kPa.

Amostra	Seletividade	
	$\alpha$ N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$\alpha$ CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Suporte cerâmico	0,62	0,66
MPd 1	0,61	0,56
MPd 2	0,62	0,59
MPd 3	0,70	0,12

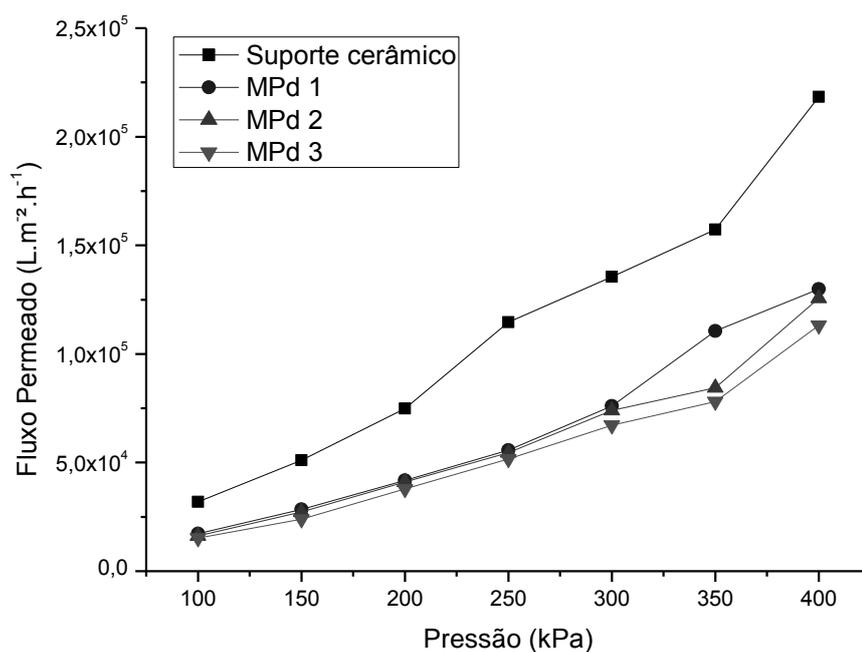
Na análise do suporte cerâmico e das membranas MPd 1, MPd 2 e MPd 3, Tabela 7, pode ser observado que com o aumento de camadas de paládio, variando de 1 a 3 camadas, há uma consequente diminuição da permeabilidade para os gases testados

e na Figura 36 a Figura 38 pode-se verificar a tendência da relação do fluxo de permeado dos gases em função da diferença de pressão aplicada no sistema. A seletividade para os gases  $N_2/CH_4$  e  $CO_2/CH_4$  variam conforme a membrana testada, mas não com a mudança de pressão.

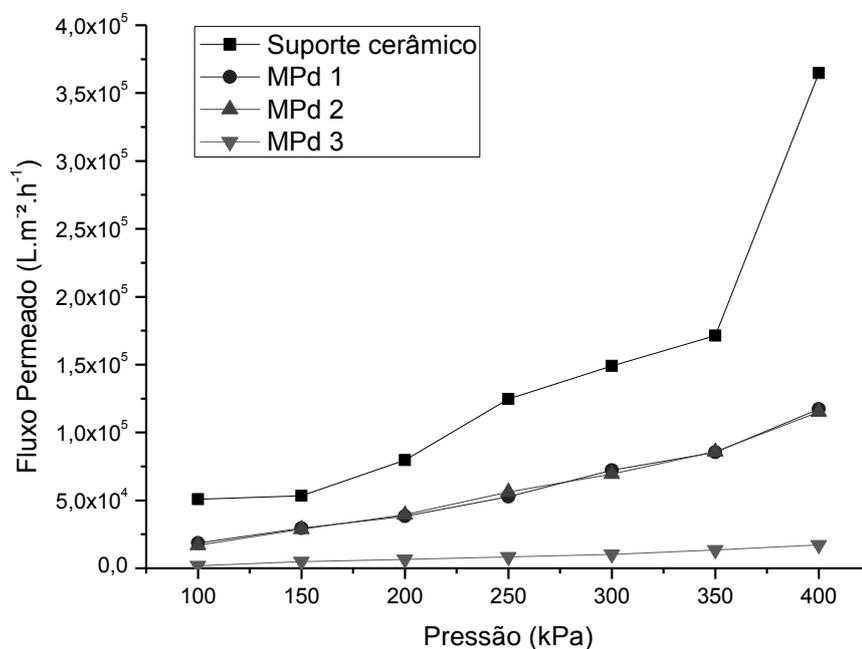
Chen *et al.* (2010) utilizaram um suporte de aço inoxidável poroso com deposição externa de paládio para medir a permeação dinâmica de hidrogênio, por meio de um sistema com unidade de armazenamento de hidrogênio, uma unidade de permeação e uma unidade de monitoramento. Conforme a diferença de pressão o fluxo de permeado se dá por uma diferença de pressão mínima e afirma que quando a diferença de pressão do gás através da membrana é pequena a força motriz é insuficiente para superar a resistência do material, obtendo assim um limite da diferença de pressão.



**Figura 36.** Análise do fluxo permeado de  $CH_4$ , no suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema.



**Figura 37.** Análise do fluxo permeado do gás N<sub>2</sub>, para o suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema.



**Figura 38.** Análise do fluxo permeado do gás CO<sub>2</sub>, para o suporte cerâmico e nas membranas com uma, duas e três camadas de paládio, em função da pressão aplicada ao sistema.

Na análise do tubo sem camada de paládio, pode ser observado que com o aumento da pressão, variando de 100 a 400 kPa, ocorre aumento da permeabilidade para os gases testados. No entanto, quando comparado com a membrana com uma camada de paládio pode-se observar um aumento na retenção desses gases, apresentando menores valores na permeabilidade, o que mostra um aumento da eficiência da membrana alumina-Pd quando comparada ao suporte cerâmico.

O princípio da separação de gases ocorre devido a um gradiente de pressão como força motriz e em função da afinidade do gás com o metal paládio. Dessa forma observa-se que as membranas apresentam a seguinte permeabilidade quanto aos gases testados:  $\text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ . Isso pode ter ocorrido, devido a diferença no tamanho das moléculas, sendo que as moléculas menores difundem-se mais rapidamente e neste caso, o metano tem menor massa molar que o dióxido de carbono, facilitando a permeação desse gás, o mesmo encontrado para Athayde *et al.*, 1994. Este comportamento também pode ser observado no gráfico, pois o  $\text{CH}_4$  é a molécula com menor massa molar entre os gases testados, seguida do  $\text{N}_2$  e do  $\text{CO}_2$ .

## 6 CONCLUSÃO

Os suportes cerâmicos comerciais não apresentam mudanças significativas com o uso de tratamentos térmicos, por terem sido submetidos a sinterização anteriormente o que ocasionou a diminuição e estabilização dos poros.

As duas primeiras etapas do método *electroless plating*, sensibilização e ativação prepararam o suporte cerâmico para a terceira etapa de deposição do paládio. A solução de deposição promoveu a interação das partículas de metal com o hipofosfito de sódio, que agiu como agente redutor, o que permitiu a aderência eficaz do metal paládio sobre o suporte poroso de alumina.

Os resultados de microscopias por MEV e FESEM das membranas mostraram que o método utilizado na realização da deposição metálica é eficiente. O processo sol-gel associado a técnica *electroless plating* aplicado na preparação de camadas de paládio apresentou camadas homogêneas, contudo os valores de quantificação de paládio pela análise de ICP foram diferentes, nas amostras sem e com o uso do método sol-gel, necessitando de estudos futuros.

Na análise por EDS foi observado que todas as membranas apresentam paládio depositado na superfície. No entanto, quando comparado ao suporte cerâmico o aumento do número de camadas de paládio, aumentou o preenchimento dos grãos do suporte poroso, promovendo a redução do fluxo do permeado. A presença de paládio no suporte cerâmico causa aumento da retenção da permeação dos gases, ou seja, aumentando o número de camadas de Pd, aumenta-se o preenchimento dos grãos do suporte, e, assim aumenta a retenção dos gases testados.

Analisando o tamanho da molécula, relacionado a massa molar, verificou-se que o gás com menor massa molar, o CH<sub>4</sub>, foi o que melhor se difundiu na membrana, seguido do N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, sendo que o CO<sub>2</sub> possui maior massa molar entre os gases testados.

Os ensaios de permeabilidade aos gases CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, apresentaram maiores valores para as membranas MPd 1, com uma camada de paládio, e MPd 2, com duas camadas de paládio, seguido para a membrana MPd 3, com três camadas de paládio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a área superficial, distribuição e volume de poro do suporte cerâmico quanto a porosidade para valores de até 1 nm.
- Investigar a afinidade do uso do método sol-gel associado a técnica *electroless plating* para a formação da camada de paládio.
- Avaliar a resistência mecânica do suporte cerâmico com quatro e cinco camadas de paládio.
- Avaliar a membrana quanto a seletividade de uma mistura de gases.
- Utilizar o reagente hidrazina como agente redutor na solução de deposição metálica.
- Realizar testes de permeação com o gás hidrogênio.
- Medir o tamanho dos poros nas membranas.

## 8 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

### ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iber-Americano de Cerâmica Natal, RN, Brasil. 19 a 22 de Maio de 2013.

Título: Desenvolvimento de Membranas alumina-paládio para separação de gases

Autores: Tatiana Bisoto, Sabrina Gaiardo, Camila Baldasso, Marcelo Godinho, Venina dos Santos, Carlos P. Bergmann, Mára Zeni

### ICCMR11

11<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors

Porto – Portugal. 7 a 11 de Julho de 2013.

Título: Development of palladium-alumina Membranes for gas separation

Autores: Tatiana Bisoto, Camila Baldasso, Marcelo Godinho, Venina dos Santos, Carlos P. Bergmann, Mára Zeni

### EWM 2013

Engineering with Membranes Towards a Sustainable Future

Saint Pierre d'Oleron – França. 3 a 7 de Setembro de 2013.

Título: Development of Palladium-Alumina Membranes for Gas Separation

Autores: Tatiana Bisoto, Camila Baldasso, Marcelo Godinho, Venina dos Santos, Carlos P. Bergmann, Mára Zeni

### CITEM 2014

IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology

Santander – Espanha. 25 a 28 de Maio de 2014.

Título: Preparação e caracterização de membrana cerâmica de alumina impregnada com paládio

Autores: Mára Zeni, Tatiana Bisoto, Aline L. Schio, Camila Baldasso, Marcelo Godinho, Venina dos Santos, Carlos P. Bergmann

### RASBQ

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Natal, RN, Brasil. 26 a 29 de Maio de 2014.

Título: Deposição de Paládio através do método *electroless plating* em suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina

Autores: Tatiana Bisoto, Aline L. Schio, Camila Baldasso, Marcelo Godinho, Venina dos Santos, Carlos P. Bergmann, Mára Zeni

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 45, nº 3, p. 875 - 881, 2006.

AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. Alcóxidos como precursors na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, nº 1, p. 84 - 88, 2004.

AKOREDE M.F.; HIZAM H.; AB KADIR M.Z.A.; ARIS I.; BUBA S.D. Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry, *Renew. Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2747 - 2761, 2012.

ATHAYDE A.L.; BAKER R.W.; NGUYEN P. Metal composite membranes for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 94, p. 299 – 311, 1994.

ATKINS, P.W.; JONES, L.L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Trad. Iñez Caracelli, *et.al.* Porto Alegre: Bookman, 2012.

BAKER. R. W. **Membrane Technology and Applications** - 2nd ed. Califórnia: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BASILE A.; GALLUCCI F.; TOSTI S. **Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes**, Elsevier, vol. 3, 2008.

BERNARDES, C.J. Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia, 2009.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane gás separation: A review/state of the art. **Ind. Chemistry Res.**, v. 45, p. 4638 - 4663, 2009.

BOON J.; PIETERSE J. A. Z.; DIJKSTRA J. W.; ANNALAND M.; VAN S. Modelling and systematic experimental investigation of mass transfer in supported palladium-based membrane separators. **International Journal Greenhouse Gas Control**, v. 11, p. 122 - 129, 2012.

BOTTINO, A.; BROGLIA, M.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; PINACCI, P.; SCRIGNARI, M.; AZZURRI, F. Sol-gel synthesis of thin alumina layers on porous stainless steel supports for high temperature palladium membranes. **International Journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 4717 - 4724, 2014.

BRINKER, C.J.; FRYE, G.C.; HURD, A.J.; ASHLEY, C.S. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Thin Solids Films**, v. 201, p. 97 - 108, 1991.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1ª ed. Academic Press: Londres, 1990.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM D. 1940 – **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares – Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. Springer, 2007.

CAVALCANTE, C.Q.; SATO, I.M.; SALVADOR, V.L.R.; SAIKI, M. Determinação de Paládio em amostras Biológicas aplicando Técnicas Analíticas Nucleares. **Química Nova**, v. 31, nº 5, p. 1094 – 1098, 2008.

CESSA, R.M.A.; CELI, L.; VITORINO, A.C.T.; NOVELINO, J.O.; BARBERIS, E. Área Superficial Específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos vermelhos. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1153 – 1162, 2009.

CETESB. **Biogás: projetos e pesquisas no Brasil**. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP). Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo: SMA, 2006.

CGEE. Iniciativas urbanas de eficiências energéticas e redução de emissões. **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, v.15, 2010.

CHEN W.; HU X.; WANG R.; HUANG Y. On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 92 – 97, 2010.

CHEN, W.; HSU, P.; LIN, B. Hydrogen permeation dynamics across a palladium membrane in a varying pressure environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5410 - 5418, 2010.

CHENG, Y.S.; YEUNG, K.L. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 182, p. 195 - 203, 2001.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, USA, 1998.

COLLINS, JOHN P.; WAY, DOUGLAS J. Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane. **Materials and Interfaces**, v. 32, p. 3006 - 3013, 1993.

CONSTANTINO, V.R.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, nº 3, p. 490 - 498, 2002.

CORRAL, L.I.; GERMÁN, E.; JUAN, A.; VOLPE, M.A.; BRIZUELA, G.P. Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: a bonding study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 6653-6665, 2012.

DAUTZEMBERG, F. M.; MUKHERJEE, M. **Process intensification using multifunctional reactors**. Chem. Eng. Sci., n. 56, p. 251, 2001.

DAVID E.; KOPAC J. Development of palladium/ceramic membranes for hydrogen separation. **Hydrogen Energy**, v. 36, p. 4498 - 4506, 2011.

DAVID, A. P. T.; MARGOT, A. L. T.; SHU-ICHI, N.; YOSHITO, W.; FUJIO, M.; TAKEMI, N.; TOSHISHIGE, M. S. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous  $\alpha$ -alumina tube via simultaneous electroless plating. **Journal of Membrane Science**, v. 247, p. 21 - 27, 2005.

DAVIS, K. Material Review: Alumina ( $Al_2O_3$ ). **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**, p. 109 - 114, 2010.

DITTMAYER R.; HOLLEIN V.; QUICKER P.; EMIG G.; HAUSINGER G.; SCHMIDT F. Factors Controlling the Performance of Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in

- Palladium Composite Membrane Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1431 - 1439, 1999.
- DOVI, V.G.; FRIEDLER, F.; HUISINGH, D.; KLEMES, J.J. Cleaner energy for sustainable future. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 889 - 895, 2009.
- DUARTE, L. T. **Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno**. Tese de Doutorado., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- FERRAZ, H. C. **Separação de Oxigênio Utilizando Membranas de Transporte facilitado Contendo Biotransportadores**. 2009, 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- GALLUCCI F.; CHIARAVALLOTI F.; TOSTI S.; DRIOLI E.; BASILE A. The effect of mixture gás on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1837 – 1845, 2007.
- GAO H.; LIN J. Y. S.; LI Y.; ZHANG B. Electroless plating synthesis, characterization and permeation proprieties of Pd-Cu membranes supported on ZrO<sub>2</sub> modified porous stainless steel. **Journal of Membrane Science**, v. 265, p.142 - 152, 2005.
- GAUDERNACK B.; LYNUM S. Hydrogen from natural gas without release of CO<sub>2</sub> of the atmosphere. **Hydrogen Energy**, v. 12, p. 1087 - 1093, 1998.
- GOLDSTEIN, Joseph, (Org.). **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3.ed. New York, Estados Unidos: Springer, 2003.
- GOTO, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; TAGAWA, T.; PRASERTHDAM, P. The effect of direction of hydrogen permeation on the rate through a composite palladium membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 175, p. 19 – 24, 2000.
- GREENPEACE. In: **É preciso fazer mais pelo clima**, 2013. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/brasil/pt/Noticias/E-preciso-fazer-mais-pelo-clima/>> Acesso em: junho de 2014.
- GUO, U.; ZOU, H.; WU, H.; ZHOU, L.; LIU, H.; ZHANG, X. Preparation of palladium membrane by bio-membrane assisted electroless plating for hydrogen separation. . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 7069 - 7076, 2014.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HARA, S.; HATAKEYAMA, N.; ITOH, N.; KIMURA, H.M.; INOUE, A. Hydrogen permeation through amorphous-Zr<sub>36-x</sub>Hf<sub>x</sub>Ni<sub>64</sub>-alloy membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 211, p. 149 - 156, 2003.
- HARING, H. W. **Industrial Gases Processing**, Editora Wiley-VCH, 2007.
- HEIMANN, R.B. **Classic and Advanced Ceramics**. Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2010.
- HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18(2), p. 171 - 180, 1995.
- HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane handbook**. Van Nostrand Reinhold: New York, N.Y, 1992.

HOU, K.; HUGHES, R. Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 214, p. 43 - 55, 2003.

ICLEI. **Manual para aproveitamento do Biogás: volume um, aterros sanitários**. Governos Locais pela Sustentabilidade, Secretariado para a América Latina e Caribe, Escritório de projetos no Brasil. São Paulo, 2009.

IOAN, D.M. **Handbook of Advanced Ceramics Machining**. CRC Press Taylor e Francis Group: Londres, 2007.

IPCC. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change. Group contributions to the fourth assessment report. 2014. **Hydrogen Energy**, v. 37, p. 6653 - 6665, 2012.

JAYARAMAN, V.; LIN, Y.S. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 104, p. 251 - 262, 1995.

JULBE, A.; GUIZARD, C.; LARBOT, A.; COT, L.; FENDLERB-GIROIR, A. The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors. **Journal of Membrane Science**, v. 77, p. 137 - 153, 1993.

KITIWAN M.; ATONG D. Effects of Porous Alumina Support and Plating Time on Electroless Plating of Palladium Membrane. **Journal Materials Science Technology**, v. 26, p. 1148 - 1152, 2010.

KLUITERS, S.C.A. Status review on membrane systems for hydrogen separation. **Energy research Centre of the Netherlands**. v. 102, p. 2 - 29, 2004.

LAVICK, R.R. Simulação de uma coluna de Adsorção em leito fixo para a remoção de poluentes de gás e petróleo. **Monografia Final**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

LEE, S.; YANG, S.; PARK, S.B. Synthesis of palladium impregnated alumina membrane for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 223 - 232, 1994.

LI, A.; LIANG, W.; HUGHES, R. Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation, **Catalysis Today**, v. 56, p. 45 - 51, 2000.

LU, G. Q.; DINIZ DA COSTA, J. C.; DUKE, M. **Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective**, Journal of Colloid and Interface Science, n. 314, p. 589-603, 2007.

MASSELIN, I.; DURAND-BOURLIER; LAINE, J.M.; SIZRET, P.Y.; CHESSERAY, X.; LEMORDANT, D. **Membrane characterization using microscopic image analysis**. Journal of Membrane Science, vol. 186, p. 85-96, 2001.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. Ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publisher. London, 2003.

MUNDSCHAU, M.V.; XIE, X.; EVERSON IV, C.R.; SAMMELLS, A.F. Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration. **Catalysis Today**, v. 118, p. 12 - 23, 2006.

NASCIMENTO, J.S. Separação de Hidrogênio de misturas gasosas através de Membrana de Carbono do tipo Fibra Oca. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE): Rio de Janeiro, 2010.

NOBLE, R. D., STERN, S. A. **Membrane separations technology: principles and applications**. 1.ed. Elsevier Science B.V. Amsterdam, 1995.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane technology in the chemical industry**. Weinheim; Wiley-VCH, p. 299, 2001.

OKAZAKI, J.; IKEDA, T.; TANAKA, D. A. P.; SATO, K.; SUZUKI, T. M.; MIZUKAMI, F. An investigation of thermal stability of thin palladium–silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation, **Journal of Membrane Science**, v. 366, p. 212 – 219, 2011.

OKINAKA, Y.; WOLOWODIUK, C. **Electroless Plating of Platinum Group Metals**. Copyrighted Materials, 1990.

OTHMAN, M.R.; SAHADAN, I.S. On the characteristics and hydrogen adsorption properties of a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 145 - 150, 2006.

PAGLIERI S. N.; WAY J. D. Innovations in Palladium membrane research. **Separation and Purification Methods**, v. 31(1), p. 1 - 169, 2002.

PEISINO, A.L. Membranas Anisotrópicas densas para a remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. Noyes publications: USA, 1990.

PRABHU, A. K.; OYAMA, T. S. Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases. **Journal of Membrane Science**, v. 176, p. 233 – 248, 2000.

PURCHAS, Derek B. **Handbook of filter media**. Oxford: Elsevier, 1996.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation process in petrochemical industry – a review. **Desalination**, v. 235, p. 199 - 244, 2009.

RUSHTON, A. S.; WARD, R. G. H. **Solid-Liquid Filtration and Separation Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 26-28, 1996.

SARI, R.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, M.; DAUD, W. R. W. Preparation of Palladium-Alumina Membrane Tube by Combine Sol-gel Process with Electroless Plating for Hydrogen Permeation. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, p. 1151 – 1156, 2010.

SARI, R.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, M.; DAUD, W.R.W.; HAKIM, L. Palladium-alumina composite membrane for hydrogen separator fabricated by combined sol-gel, and electroless plating technique. **Ceramic International**. v. 39, p. 3211 - 3219, 2013.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, Elsevier Science Publishers Ltd. 1995.

SESHIMO, M.; OZAWA, M.; SONE, M.; SAKURAI, M.; KAMEYAMA, H. Fabrication of a novel Pd/ $\gamma$ -alumina graded membrane by electroless plating on nanoporous  $\gamma$ -alumina. **Journal of Membrane Science**, v. 324, p. 181 – 187, 2008.

- SILVA, D.T. T da. **Tecnologias de termólise da água e purificação do hidrogênio**. 2008, 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) FEUP, da Universidade do Porto, 2008.
- SILVA, F.A.; HORI, C.E.; SILVA, A.M.; MATTOS, L.V.; MUNERA, J.; CORNAGLIA, L.; NORONHA, F.B.; LOMBARDO, E. Hydrogen production through CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis using a Pd-Ag membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 193, p. 64 - 73, 2012.
- SOMIYA, S.; ALDINGER, F.; CLAUSSEM, N.; SPRIGGS, R.M.; UCHINO, K.; KOUMOTO, K.; KANENO, M. **Handbook of Advanced Ceramics**. Copyright: Londres, 2003.
- TANAKA, D. A. P.; TANCO, M. A. L.; NIWA, S.; WAKUI, Y.; MIZUKAMI, F.; NAMBA, T.; SUZUKI, T. M. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous alpha-alumina tube via simultaneous electroless plating, **Journal of Membrane Science**, v. 247, p. 21 - 27, 2005.
- TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais Métodos de Caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n° 6, p. 808 - 818, 2001.
- UEMIYA, S.; MATSUDA, T.; KIKUCHI, E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. **Journal of Membrane Science**, v. 56, p. 315 - 325, 1991.
- VILLAS BÔAS, M.O.C.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. **Cerâmica**, v. 53, p. 361 - 367, 2007.
- VIOLANTE, V.; DRIOLI, E.; BASILE, A. Catalytic Ceramic membrane reactor design for hydrogen separation from inert gas via oxidation. **Journal of Membrane Science**, v. 104, p. 11 - 17, 1995.
- WAGNER, J., **Membrane filtration handbook practical tips and hints**: Osmonics, 2001.
- WEI, L.; HU, X.; YU, J.; HUANG, Y. Aluminizing and oxidation treatments on the porous stainless steel substrate for preparation of H<sub>2</sub>-permeable composite palladium membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. , p. -, 2014.
- YAN, H.; RONALD, D. Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. **Membrane Science**. v. 282, p. 296 - 310, 2006.
- YEUNG, K.L.; CHRISTIANSEN, S.C.; VARMA, A. Palladium composite membranes by electroless plating technique Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 107 - 122, 1999.
- YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. **Journal of Membrane Science**. v. 375, p. 28 - 45, 2011.
- ZHANG, X.; DONG, L.; ZHANG, J.; TIAN, Y.; XU, G. Coal pyrolysis in a fluidized bed reactor simulating the process conditions of coal topping in CFB boiler. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 91, p. 241 - 250, 2011.
- ZHANG, X.; XIONG, G.; YANG, W. A modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhanced stability, **Journal of Membrane Science**, v. 314, p. 226 - 237, 2008.

ZHANG, Y.; SUNARSO, J.; LIU, S.; WANG, W. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 12, p. 84 – 107, 2013.