



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



**MEMBRANAS COMPOSTAS DE ALUMINA E PALÁDIO PARA
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Natália Mazzarioli Terra

Uberlândia – MG

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



**MEMBRANAS COMPOSTAS DE ALUMINA E PALÁDIO PARA
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Natália Mazzarioli Terra

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis (UFU)

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

T323m Terra, Natália Mazzarioli, 1988-
2018 Membranas compostas de alumina e paládio para permeação de hidrogênio [recurso eletrônico] / Natália Mazzarioli Terra. - 2018.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.805>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química.
 2. Hidrogênio como combustível.
 3. Paládio.
 4. Membranas (Tecnologia).
- I. Reis, Miria Hespanhol Miranda (Orient.).
II. Cardoso, Vicelma Luiz (Coorient.).
III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

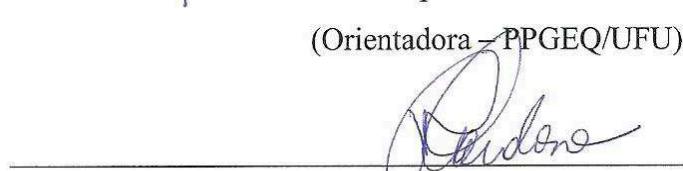
CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

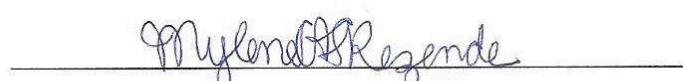
TESE DE DOUTORADO DE NATÁLIA MAZZARIOLI TERRA SUBMETIDA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
QUÍMICA, EM 17/07/2018.

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis
(Orientadora – PPGEQ/UFU)


Prof. Dra. Vicelma Luiz Cardoso
(Coorientadora – PPGEQ/UFU)

por videoconferência
Prof. Dra. Mara Zeni Andrade
(UCS)


Prof. Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende
(UNICAMP)


Prof. Dra. Julianne de Souza Ferreira
(PPGEQ/UFU)


Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(PPGEQ/UFU)

À Deus, por sua infinita bondade e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus sou eternamente grata, primeiramente por seu amor incondicional por mim, por todas as bênçãos recebidas, em especial ao longo deste doutorado, por ser fiel e sempre presente na minha vida.

Agradeço aos meus pais Irai e Stela, pelo amor e compreensão, por serem a minha base de exemplo para a vida e acreditarem em mim e nos meus objetivos. Ao meu irmão Arthur, por me mostrar que devo levar a vida de forma mais leve e descomplicada. À minha amada família, por todo incentivo e suporte nesta caminhada. Ao meu melhor amigo, meu amor Ricardo, por todo carinho, paciência e compreensão comigo, por estar sempre ao meu lado, sendo companheiro até mesmo nos sábados e domingos que estive no laboratório.

À minha orientadora Miria, pelo exemplo de profissional e pesquisadora com quem tive grandes ensinamentos, por acreditar no meu potencial para conduzir esta pesquisa e me fazer superar os obstáculos deste caminho. Obrigada pela confiança, paciência e atenção que foram essenciais para a conclusão desta tese. À professora e coorientadora Vicelma, exímia pesquisadora, com ideias que trouxeram grandes contribuições para esta tese. Obrigada por toda orientação ao longo do meu mestrado e doutorado!

Ao corpo docente da FEQUI por todo conhecimento repassado durante meu período acadêmico e por contribuírem para o meu crescimento profissional. Aos técnicos e funcionários da FEQUI: Ione, Roberta, Francielly, Éllen, Rafael, Ulysses, Humberto, Maria Cecília, Silvana e Silvino pela colaboração.

Aos amigos e colegas de laboratório companheiros desta jornada, que, com alegria, fizeram a rotina no laboratório sempre agradável e leve, minha gratidão e carinho a todos, em especial para a equipe membraneiros: Lidiane, Flávia, Fernanda, Marlon, Franz e Eduardo.

À querida aluna de graduação e iniciação científica Fernanda, que, com muito empenho e dedicação, contribuiu na execução da parte experimental deste trabalho. Fer, toda sua delicadeza e carinho com as fibras e membranas fizeram a diferença, meu muito obrigada!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida. À CAPES pela oportunidade a mim concedida de fazer parte do programa de pós-graduação e pelo apoio financeiro, sem o qual este projeto não poderia ser realizado.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
RESUMO.....	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Separação de hidrogênio	5
2.1.1 <i>Pressure swing adsorption</i> (PSA)	6
2.1.2 Separação criogênica.....	7
2.1.3 Separação por membranas.....	8
2.2 Membranas de paládio	9
2.2.1 Mecanismo de permeação de hidrogênio	11
2.3 Membranas de ligas de Pd	13
2.4 Membranas suportadas	14
2.5 Pd/Al ₂ O ₃ – Membranas compostas de fibra oca de alumina e paládio.....	16
2.6 Métodos de fabricação das membranas de paládio.....	17
2.6.1 Eletrodeposição (ELP)	17
2.7 Fabricação das fibras ocas cerâmicas	19
2.7.1 Preparo da suspensão cerâmica.....	20
2.7.2 Inversão de fase	22
2.7.3 Sinterização	26
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.1 Material	29
3.2 Produção das fibras ocas	29

3.3 Caracterizações das fibras oca.....	34
3.4 Impermeabilização e limpeza das fibras oca produzidas	36
3.5 Revestimento de polímero sobre as fibras oca	37
3.6 Remoção da camada de sacrifício.....	38
3.6.1 Termicamente.....	38
3.6.2 Quimicamente	39
3.7 Recobrimento de grafite sobre a fibra oca	39
3.8 Recobrimento da fibra oca com alumina fina	40
3.9 Preparo da membrana de paládio.....	40
3.9.1 Modificação no preparo da membrana de paládio	42
3.10 Preparo da membrana de paládio-prata.....	43
3.10.1 <i>Annealing</i> da liga Pd/Ag	43
3.11 Membranas produzidas neste trabalho.....	44
3.12 Caracterização das membranas assimétricas	47
3.13 Análises estatísticas	48
3.14 Medidas de fluxo de hidrogênio	48
3.15 Estabilidade ao longo do tempo.....	50
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Fibras oca produzidas com alumina comercial grossa	51
4.2 Fibras oca produzidas com alumina fina	53
4.2.1 Caracterização das fibras oca FO1, FO2 e FO3	58
4.3 Variação do coagulante interno	60
4.3.1 Coagulante interno: DMSO puro	60
4.3.2 Coagulante interno: DMSO e água	62
4.3.3 Coagulante interno: DMSO e álcool	63
4.4 Deposição de paládio sobre as fibras oca para permeação de hidrogênio.....	65
4.5 Camada de sacrifício.....	71
4.6 Deposição de Pd sobre as fibras com camada de sacrifício.....	79

4.6.1 PVA como camada de sacrifício	79
4.6.2 PES como camada de sacrifício	82
4.7 Remoção da camada de sacrifício	85
4.7.1 Remoção térmica da camada de sacrifício (PES).....	86
4.7.2 Remoção química da camada de sacrifício (PES).....	88
4.8 Grafite para a redução da rugosidade da parede externa da fibra oca	90
4.8.1 Membranas compostas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$: caracterização e permeação de H_2	93
4.8.2 Membrana composta de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{grafite}/\text{Pd}$: caracterização e permeação de H_2	96
4.9 Recobrimento da fibra grossa com alumina fina	99
4.9.1 Deposição de Pd sobre a fibra grossa recoberta com Al_2O_3 fina	102
4.10 Deposição de paládio com PdCl_2 como fonte de Pd.....	106
4.10.1 Estabilidade ao longo do tempo	111
4.11 Deposição de paládio-prata (Pd-Ag).....	113
4.12 Comparação com membranas da literatura.....	116
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Recuperação do H ₂ através do PSA (adaptado de Tagliabue e Delnero (2008))...	7
Figura 2.2 – Permeabilidade de hidrogênio através de diversos metais (adaptado de Basile <i>et al.</i> (2008)).	10
Figura 2.3 – Comparação da solubilidade do hidrogênio (em cm ³ de H ₂ para cada 100g de metal) em função da temperatura para diferentes metais na pressão de 1 atm (Lewis, 1967).	11
Figura 2.4 – Representação esquemática da permeação de hidrogênio usando membrana metálica de paládio pelo mecanismo de solução-difusão (adaptado de Yun e Oyama (2011)).	12
Figura 2.5 – Diagrama de fase P-C-T (pressão-composição-temperatura) do sistema paládio-hidrogênio (adaptado de Yun e Oyama (2011)).	12
Figura 2.6 – Comportamento qualitativo da permeabilidade do hidrogênio de ligas de paládio com o aumento da fração de Ag, Au, Cu, Ce e Y ((Atsonios <i>et al.</i> , 2015) adaptado de Basile <i>et al.</i> (2011)).	14
Figura 2.7 – Esquema da estrutura assimétrica da fibra oca de Al ₂ O ₃ (modificada de (Abdullah <i>et al.</i> , 2016)).	16
Figura 2.8 – Diagrama com os estágios de inversão de fase e sinterização para a fabricação da fibra oca cerâmica.....	21
Figura 2.9 – Um modelo de sinterização de duas esferas que representa vários estágios de sinterização para o crescimento de grãos em compactos porosos em pó: (a) partículas de tamanho ligeiramente variável em contato; (b) crescimento da área de contato entre as partículas devido à difusão superficial entre elas; e (c) crescimento de grãos (Li, 2010).	27
Figura 3.1 – Peça extrusora de dois canais para fiação das fibras ocas.....	30
Figura 3.2 – Processo de extrusão para produção das fibras ocas. (a) vista do banho de coagulação, (b) vista das bombas dosadoras do módulo de produção de fibras ocas montado no Laboratório de Pesquisas NUCBIO-UFU.	31
Figura 3.3 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina grossa, água como coagulante interno e os parâmetros de fabricação.	32

Figura 3.4 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina fina, água como coagulante interno e os parâmetros de fabricação.....	33
Figura 3.5 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina fina, diferentes coagulantes internos e os parâmetros de fabricação.....	34
Figura 3.6 – Esquema do processo de medida de fluxo de água.....	35
Figura 3.7 – Esquema da fibra recoberta com a cola cerâmica	36
Figura 3.8 – Etapas para o revestimento polimérico da superfície externa da fibra oca	38
Figura 3.9 – Esquema do processo de sensitização/ativação (modificado de Hatim <i>et al.</i> (2011)).	41
Figura 3.10 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FO8.....	44
Figura 3.11 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FO6.....	45
Figura 3.12 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FGR01.....	47
Figura 3.13 – (a) Esquema do processo de medida de fluxo de hidrogênio pela membrana (adaptado de Hatim <i>et al.</i> (2011)) e (b) Esquema da permeação de hidrogênio através da membrana e por dentro do suporte de fibra oca.	49
Figura 3.14 – Módulo construído no Laboratório de Pesquisas NUCBIO-UFU para permeação de hidrogênio.	50
Figura 4.1 – Micrografia (MEV) do pó de alumina cedido pela Alcoa.....	51
Figura 4.2 – Micrografias (MEV) do precursor da fibra oca FG produzida com alumina grossa: (a) seção transversal e (b) corte da parte longitudinal.	52
Figura 4.3 – Micrografias (MEV) do corte transversal das fibras ocas produzidas com alumina fina com <i>air gap</i> de: (a) 15 cm e (b) 30 cm.....	54
Figura 4.4 – Micrografias (MEV) da fibra FO1: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.....	55
Figura 4.5 – Micrografias (MEV) da fibra FO2: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.....	55

Figura 4.6 – Micrografias (MEV) da fibra FO3: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.....	56
Figura 4.7 – Micrografias (MEV) da fibra FO4: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.....	56
Figura 4.8 – Micrografias (MEV) da fibra FO5: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.....	56
Figura 4.9 – Micrografias (MEV) da fibra FO6: (a) corte transversal, (b) corte lateral, (c) corte axial.	60
Figura 4.10 – Micrografias (MEV) da fibra FO7: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal, (c) superfície interna.	62
Figura 4.11 – Micrografias (MEV) da fibra FO8: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal, (c) superfície interna.	64
Figura 4.12 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio e (c) EDS da membrana M08-1.....	66
Figura 4.13 – AFM da superfície externa da fibra FO8 pura.	66
Figura 4.14 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio da membrana M08-2.....	67
Figura 4.15 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio da membrana M08-3.....	68
Figura 4.16 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M08-3.	69
Figura 4.17 – Superfície externa da fibra FO6 (a) pura, (b) revestida com PVA (5 g L^{-1}) e (c) revestida com PES (5 g L^{-1}).....	72
Figura 4.18 – Revestimento da fibra oca FO6 com diferentes concentrações de PES: (a) superfície externa da fibra depositada com 30 g L^{-1} , (b) espessura da camada de polímero (30 g L^{-1}); (c) superfície externa da fibra depositada com 50 g L^{-1} , (d) espessura da camada de polímero (50 g L^{-1}); (e) superfície externa da fibra depositada com 80 g L^{-1} , (f) espessura da camada de polímero (80 g L^{-1}).	73
Figura 4.19 – Revestimento da fibra oca FO6 com diferentes concentrações de PVA: (a) superfície externa da fibra depositada com 30 g L^{-1} , (b) espessura da camada de polímero (30 g L^{-1}); (c) superfície externa da fibra depositada com 50 g L^{-1} , (d) espessura da camada de	

polímero (50 g L^{-1}); (e) superfície externa da fibra depositada com 80 g L^{-1} , (f) espessura da camada de polímero (80 g L^{-1}).	75
Figura 4.20 – Imagem 3D da rugosidade da fibra FO6 (a) pura e da fibra FO6 com (b) uma camada de PVA com 80 g L^{-1} e (c) PES com 80 g L^{-1} Figura 4.21 – (a e b) Superfície externa da membrana de paládio; (c) Espessura do filme de paládio e (d) EDS da membrana M02PVA.	77 80
Figura 4.22 – Rachaduras na membrana composta com camada de sacrifício de PVA após permeação de H_2	82
Figura 4.23 – (a) Superfície externa e (b) espessura da membrana de paládio M02PES. (c) EDS da membrana M02PES.	83
Figura 4.24 – Membrana M02PES-T com 2 h de deposição após tratamento térmico.....	86
Figura 4.25 – (a) Espessura do paládio e (b) superfície externa da membrana M03PES-T com 3 h de deposição após tratamento térmico. (c) EDS da membrana M03PES-T.	87
Figura 4.26 – (a) Espessura do paládio e (b) superfície externa da membrana M03PES-Q após remoção química com DMSO. (c) EDS da membrana M03PES-Q.....	88
Figura 4.27 – Membrana M03PES-Q após remoção com DMSO por 48h e após permeação de H_2	89
Figura 4.28 – Imagem 3D da rugosidade da parede externa da (a) fibra oca pura e (b) fibra oca recoberta com grafite. Micrografias (MEV) das fibras ocas produzidas (c) pura e (d) recoberta com grafite em pó aplicado manualmente.	91
Figura 4.29 – Permeabilidade de nitrogênio através das fibras ocas produzidas com e sem revestimento de grafite.	92
Figura 4.30 – (a) Micrografias (MEV) da membrana composta M02, com a espessura da camada de Pd e da superfície externa do filme metálico com defeito. (b) EDS da membrana M02.	93
Figura 4.31 – EDS da fibra oca FO6 após a etapa de sensitização/ativação.	94
Figura 4.32 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M02.	95
Figura 4.33 – (a) Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme de Pd da membrana M03. (b) Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M03.....	96
Figura 4.34 – (a) Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme de Pd da membrana MC02. (b) EDS da membrana MC02.	97
Figura 4.35 – Representação esquemática do corte transversal da membrana MC02.	97

Figura 4.36 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta MC02.....	98
Figura 4.37 – Micrografias (MEV) da fibra FG01: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal.....	99
Figura 4.38 – (a) Micrografia (MEV) e (b) imagem 3D da rugosidade da parede externa da fibra oca FG01.	100
Figura 4.39 – Micrografia (MEV) da seção transversal da fibra oca FGR01.	101
Figura 4.40 – (a) Micrografia (MEV) e (b) imagem 3D da rugosidade da parede externa da fibra oca FGR01.....	101
Figura 4.41 – Permeabilidade de nitrogênio através das fibras ocas FGR01 e F08.	102
Figura 4.42 – Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme metálico de Pd das membranas (a) MGR01 e (b) MGR02.	103
Figura 4.43 – Fluxo de hidrogênio através da membrana MGR02.	104
Figura 4.44 – Micrografia (MEV) da espessura e da superfície externa do filme metálico de Pd da membrana MGR03.	105
Figura 4.45 – Fluxo de hidrogênio através da membrana MGR03.	105
Figura 4.46 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio, (c) EDS da membrana MM08-1 e (d) composição de paládio ao longo da espessura da fibra.	107
Figura 4.47 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta MM08-1.	108
Figura 4.48 – Fluxo de hidrogênio em função do tempo de operação através da membrana MM08-1 a 60 kPa e 450 °C.....	112
Figura 4.49 – (a) Superfície externa da membrana de paládio e prata, (b) espessura do filme de paládio e prata e (c) EDS da membrana MM08-Pd/Ag.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades relevantes das membranas seletivas de hidrogênio (Kluiters, 2004).	9
Tabela 3.1 – Composições dos banhos de sensitização, ativação e deposição.....	41
Tabela 3.2 – Composições dos banhos de sensitização, ativação e deposição modificados.	43
Tabela 3.3 – Composições dos banhos de deposição de prata.	43
Tabela 4.1 – Parâmetros de produção das fibras oca.....	55
Tabela 4.2 – Valores de permeabilidade à água das diferentes fibras oca de alumina preparadas.	58
Tabela 4.3 – Valores de resistência mecânica das diferentes fibras oca de alumina preparadas.	59
Tabela 4.4 – Espessura da camada polimérica e permeabilidade à água nas fibras revestidas com diferentes concentrações de soluções poliméricas de PVA e PES.	76
Tabela 4.5 – Valores de Ra e Rq para as fibras pura e revestidas com solução polimérica....	78
Tabela 4.6 – Seletividade ($\alpha=H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta M02PVA.....	81
Tabela 4.7 – Seletividade ($\alpha=H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta M02PES.....	84
Tabela 4.8 – Comparação dos resultados de permeabilidade e seletividade de diferentes membranas compósitas de Pd.....	109
Tabela 4.9 – Valores de permeabilidade de hidrogênio através da membrana MM08-1 para diferentes temperaturas, ajustados para os valores de n iguais a 0,5 e 1	111
Tabela 4.10 – Seletividade ($\alpha=H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta MM08-Pd/Ag.	115
Tabela 4.11 – Comparação de performance de diferentes membranas compostas de Pd/ Al_2O_3 para permeabilidade de hidrogênio.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
<i>Air gap</i>	Distância entre a saída da extrusora e o banho de coagulação
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio ou alumina
<i>Annealing</i>	Recozimento – Tratamento térmico controlado que altera as propriedades físicas e às vezes químicas de um material com objetivo de obter estruturas favoráveis para submeter o metal a outros processos.
Araldite®	Cola do tipo resina epóxi
Arlacel 170	Mistura acidamente estável de estearato de glicerilo e éster PEG não iônico
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
ELP	<i>Electroless plating</i> (eletrodeposição)
FG00	Fibra oca grossa sinterizada a 1350°C
FG01	Fibra oca grossa sinterizada a 1500°C
FGR01	Fibra oca grossa revestida com alumina fina (1 μm) sinterizada a 1350°C
FO1	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 13 e 7 mL min ⁻¹ e <i>air gap</i> de 5 cm, e sinterizada a 1250 °C
FO2	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 13 e 6 mL min ⁻¹ e <i>air gap</i> de 5 cm, e sinterizada a 1250 °C
FO3	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 13 e 5 mL min ⁻¹ e <i>air gap</i> de 5 cm, e sinterizada a 1250 °C
FO4	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 13 e 15 mL min ⁻¹ e <i>air gap</i> de 15 cm, e sinterizada a 1250 °C
FO5	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 10 e 15 mL min ⁻¹ e <i>air gap</i> de 15 cm, e sinterizada a 1250 °C

FO6	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), DMSO puro como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 15 mL min $^{-1}$ e ausência de <i>air gap</i> , e sinterizada a 1350 °C
FO7	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), DMSO e água como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 15 e 10 mL min $^{-1}$ e ausência de <i>air gap</i> , e sinterizada a 1350 °C
FO8	Fibra oca produzida com alumina fina (1 μm), DMSO e álcool como coagulante interno, com vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica iguais a 15 e 10 mL min $^{-1}$ e ausência de <i>air gap</i> , e sinterizada a 1350 °C
H ₂	Hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
Lúmen	Região oca da fibra
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M02	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6 e 2 h de deposição de Pd
M02PES	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6, revestida com uma solução polimérica de PES (80 g L $^{-1}$) e 2 h de deposição de Pd
M02PES-T	Membrana M02PES, porém com remoção térmica da camada de sacrifício
M02PVA	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6, revestida com uma solução polimérica de PVA (80 g L $^{-1}$) e 2 h de deposição de Pd
M03	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6 e 3 h de deposição de Pd
M03PES-Q	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6, revestida com uma solução polimérica de PES (80 g L $^{-1}$) e 3 h de deposição de Pd, porém com remoção química da camada de sacrifício
M03PES-T	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6, revestida com uma solução polimérica de PES (80 g L $^{-1}$) e 3 h de deposição de Pd, porém com remoção térmica da camada de sacrifício
M08-1	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO8 e 1 h de deposição de Pd
M08-2	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO8 e 2 h de deposição de Pd
M08-3	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO8 e 3 h de deposição de Pd

MC02	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO6, revestida com grafite em pó e 2 h de deposição de Pd
MGR01	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FGR01 e 1 h de deposição de Pd
MGR02	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FGR01 e 2 h de deposição de Pd
MGR03	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FGR01 e 3 h de deposição de Pd
MM08-1	Membrana composta à base de Pd produzida com o suporte FO8 e 1 h de deposição de Pd, sendo PdCl_2 a fonte de metal
MM08-Pd/Ag	Membrana composta à base de liga de Pd/Ag, produzida com o suporte FO8 e 1 h de deposição de Pd, sendo PdCl_2 a fonte de metal
N_2	Nitrogênio
N_2H_4	Hidrazina
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiaminotetracético
NH_4OH	Hidróxido de amônio
NMP	N-metil-2-pirrolidona
Pd	Paládio
PdCl_2	Cloreto de paládio
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$	Tetra-amino-paládio (II)
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidrato de cloreto de tetra-amino-paládio (II)
PES	Poli(étersulfona)
PPO	Poli(óxido de feníleno)
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> (Adsorção por variação de pressão)
PTFE	Poli(tetra flúor etíleno)
PVA	Poli(álcool vinílico)
<i>Shell</i>	Parede externa da fibra oca produzida
SnCl_2	Cloreto de estanho
Vc	Vazão do coagulante interno
Vs	Vazão da suspensão cerâmica

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_F	Resistência à flexão (MPa)
F	Medida da força em que a fratura ocorreu (kg m s^{-2})
L	Comprimento da fibra oca utilizado no ensaio de flexão (m)
D	Diâmetro externo da fibra oca (m)
d	Diâmetro interno da fibra oca (m)
λ_{Pd}	Espessura do filme metálico depositado (m)
J_l	Fluxo de permeado ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
m	Massa de permeado (kg)
A	Área superficial da fibra (m^2)
t	Tempo de coleta do permeado (s)
r_o	Raio externo da fibra oca (m)
r_i	Raio interno da fibra oca (m)
m_F	Massa da fibra oca com paládio (g)
m_I	Massa da fibra oca pura (g)
ρ	Densidade do paládio ($11,96 \text{ g cm}^{-3}$)
J	Fluxo de H_2 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
Q	Permeabilidade ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-n}$)
P_R	Pressão parcial no lado do retido (Pa)
P_P	Pressão parcial no lado do permeado (Pa)
n	Expoente da pressão (adimensional)
P	Permeabilidade ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
P_0	Fator pré-exponencial ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Ea	Energia de ativação (J mol^{-1})
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura absoluta (K)

RESUMO

O crescente aumento na demanda de formas de energia renováveis e limpas tem promovido o interesse em pesquisas para a produção e purificação do hidrogênio (H_2). No entanto, com a produção do hidrogênio tem-se geralmente a geração simultânea de coprodutos. Uma alternativa viável e que vem sendo pesquisada para obtenção de H_2 com elevada pureza é através de membranas compostas à base de paládio (Pd), devido à notável solubilidade de H_2 através destas membranas que o transportam de forma dissociativa (permitindo a permeação apenas do H_2) sem a formação de óxidos estáveis na superfície da membrana que reduzem a permeação do hidrogênio, diferentemente do que ocorre em outros metais. Este trabalho teve como proposta produzir suportes de fibras oca de alumina com distribuição de poros assimétrica para deposição de membranas metálicas à base de paládio para a separação de hidrogênio. Fibras oca com diferentes estruturas assimétricas foram produzidas ao variar o coagulante interno (água pura, solvente dimetilsulfóxido (DMSO) puro e DMSO com etanol). As fibras oca produzidas utilizando como coagulante interno DMSO puro e DMSO com álcool foram denominadas FO6 e FO8, respectivamente, e apresentaram uma extensa camada filamentosa interna e uma fina camada esponjosa ideal para a deposição de paládio. Avaliou-se a permeação de hidrogênio através das membranas compostas com diferentes estruturas de suporte e espessuras de Pd. Tanto para o suporte FO8 quanto para o FO6 foram necessários 3 ciclos de 1h de deposição (cada) para a formação de uma membrana 100% seletiva, com espessuras acima de 3,493 e 2,411 μm , e fluxo de H_2 de 0,033 e 0,096 $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 450°C e 100 kPa com os suportes FO8 e FO6, respectivamente. Visando reduzir a rugosidade da parede externa da fibra FO6, utilizaram-se soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(étersulfona) (PES), que reduziram em 27,3 e 12,2%, respectivamente. Porém, a presença do polímero gerou defeitos na membrana de paládio, diminuindo significativamente a seletividade (H_2/N_2) (< 4) ao hidrogênio. Optou-se então pelo recobrimento da superfície externa da fibra oca FO6 com grafite, que reduziu a rugosidade em 36,1%, permitiu a deposição de uma camada de Pd de 1,807 μm , com fluxo de hidrogênio de 0,102 $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 450°C e 100 kPa e com seletividade (H_2/N_2) infinita. Visando reduzir os custos com o suporte, produziu-se uma fibra com alumina de maior granulometria (aproximadamente 4 μm) recoberta com alumina fina (1 μm). Este recobrimento conseguiu reduzir em 62,2% da rugosidade da parede externa da fibra. Com esta fibra, uma membrana 100% seletiva foi obtida com espessura de Pd de 3,261 μm e fluxo de H_2 igual a 0,145 $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 100 kPa e 450 °C. Alterou-se a composição do banho de deposição e PdCl_2 foi usado como fonte de paládio e sobre o suporte FO8 produziu-se a membrana MM08-1, com 1,049 μm de espessura e fluxo de H_2 igual a 0,212 $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 100 kPa e 450 °C. Esta membrana apresentou estabilidade térmica durante 120 h e seletividade infinita. Assim, a utilização de membranas compostas formadas por uma camada de Pd depositada sobre um suporte do tipo fibra oca de alumina com distribuição de poros assimétrica mostra-se como uma alternativa promissora para separação de hidrogênio, sendo possível obter seletividade infinita e fluxos compatíveis com os apresentados na literatura.

Palavras-chave: fibra oca assimétrica; hidrogênio; membrana; paládio.

ABSTRACT

The growing increase in demand for clean and renewable energy sources has fostered the interest in research for hydrogen (H_2) production and purification. However, with the production of hydrogen there is usually the simultaneous generation of co-products. A viable alternative for obtaining high purity H_2 is through palladium (Pd) based composite membranes, due to a remarkable solubility of H_2 through these membranes which carry it dissociatively (allowing the permeation of H_2 only) without formation of stable oxides on the surface of the membrane that reduce the permeation of hydrogen, as occurs in other metals. The main proposal of this study was to produce alumina hollow fiber supports with asymmetric pore distribution for deposition of Pd-based metallic membranes for hydrogen separation. Hollow fibers with different asymmetric structures were produced by varying the internal bore fluid (pure water, pure solvent dimethylsulfoxide (DMSO) and DMSO with ethanol). The hollow fibers produced with pure DMSO and DMSO with alcohol as internal bore fluid were named FO6 and FO8, respectively, and presented an internal micro-porous layer and a thin spongy-like layer ideal for Pd deposition. Hydrogen permeation was evaluated through composite membranes with different support structures and Pd thicknesses. For both FO8 and FO6 support, 3 cycles of 1 h of deposition (each) were required for the formation of a 100% selective membrane with thicknesses above 3.493 and 2.411 μm , and H_2 fluxes of 0.033 and 0.096 $mol\ s^{-1}\ m^{-2}$ at 450 °C and 100 kPa, for the supports FO8 and FO6, respectively. In order to reduce the roughness of the outer surface of the fiber FO6, polymer solutions of polyvinyl alcohol (PVA) and polyethersulfone (PES) were used, which reduced by 27.3 and 12.2%, respectively. However, the presence of the polymer generated defects in the palladium membrane, reducing significantly the selectivity (H_2/N_2) (< 4) to hydrogen. It was then chosen to cover the outer surface of the hollow fiber FO6 with graphite, which reduced the roughness by 36.1%, allowed the deposition of a layer of Pd of 1.807 μm , with a hydrogen flux of 0.102 $mol\ s^{-1}\ m^{-2}$ at 450°C and 100 kPa and with infinite selectivity (H_2/N_2). To reduce the costs with the support, a fiber with thick alumina granulometry (approximately 4 μm) covered with fine alumina (1 μm) was produced. This coating was able to reduce in 62.2% the roughness of the outer surface of the fiber. With this fiber, a membrane with infinite selectivity was obtained with Pd thickness of 3.261 μm and H_2 flux equal to 0.145 $mol\ s^{-1}\ m^{-2}$ at 100 kPa and 450 °C. The deposition bath composition was changed and $PdCl_2$ was used as a palladium source and using the support FO8 the MM08-1 membrane was produced with 1.049 μm thickness and H_2 flux equal to 0.212 $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ at 100 kPa and 450 °C. This membrane exhibited thermal stability for 120 h and infinite selectivity. Thus, the use of composite membranes formed by Pd layers deposited on a support of asymmetric alumina hollow fibers is a promising alternative for hydrogen separation since it is possible to achieve infinite selectivity at suitable hydrogen fluxes, compatible with the presented in the literature.

Keywords: asymmetric hollow fiber; hydrogen; membrane; palladium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A economia mundial atual sustenta-se em um sistema de energia e transporte baseado principalmente em combustíveis fósseis e que não deve ser avaliado como sustentável. Com o contínuo aumento da população mundial (de 7,4 bilhões de pessoas em 2017 para mais de 9 bilhões em 2040), bem como a industrialização progressiva dos países em desenvolvimento particularmente na Ásia, mas também na América do Sul, espera-se que a demanda global de energia continue a crescer nas próximas décadas - em mais de 30% até 2040, de acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE) (2017), sendo que os combustíveis fósseis continuam a dominar o uso global de energia.

Além da constante exploração das reservas de combustíveis fósseis, levando ao seu possível esgotamento, existe também um consenso global de que a crescente emissão de gases de efeito estufa precisa ser gerenciada para evitar interferências antropogênicas perigosas no sistema climático. Assim, tem-se o desafio de encontrar a melhor maneira de controlar as emissões, ao mesmo tempo que deve-se fornecer a energia necessária para sustentar as economias (Ball e Wietschel, 2009). Como resultado, esforços têm sido focados no desenvolvimento de um sistema de energia renovável, sustentável e ambientalmente amigável para reduzir a dependência de combustíveis fósseis (Al-Mufachi *et al.*, 2015).

Com o intuito de reduzir esta dependência, tem-se estudado a produção de hidrogênio que é um gás de alto valor, além de ser considerado como o vetor de energia do futuro (Al-Mufachi *et al.*, 2015), um combustível inesgotável que pode ser produzido a partir de várias fontes de energia, incluindo combustíveis fósseis, energia nuclear e fontes de energia renováveis. O hidrogênio pode ser usado como combustível em quase todas as aplicações em que os combustíveis fósseis são usados atualmente; em particular no transporte, podendo oferecer benefícios imediatos em termos de poluição reduzida e ambiente mais limpo (Barbir, 2009).

Por ser um elemento leve e não ter os pesados átomos de carbono, o hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de massa comparativamente com qualquer combustível, com valor de poder calorífico inferior (CI) igual a 119,93 kJ g⁻¹ (Zhou *et al.*,

2014). Estas características inerentes ao hidrogênio criam um interesse contínuo em desenvolver métodos econômicos e viáveis para a sua produção e separação (Li *et al.*, 1999), visto que uma economia baseada em hidrogênio mostrou potencial para ser parte fundamental da solução e tem indicativos de ser iminente (Al-Mufachi *et al.*, 2015).

Um dos problemas advindos com a produção de H₂ é a formação simultânea de coprodutos ou produtos secundários. Por exemplo, a reforma do metano, que é uma rota importante para a produção de H₂, gera simultaneamente monóxido de carbono como coproducto. Portanto, a separação ou purificação de H₂ é um processo inevitável para muitas aplicações em que o H₂ puro é necessário, como no processamento de semicondutores, aplicações de células de combustível e outros. (Sun *et al.*, 2006).

Entre as numerosas técnicas de separação de hidrogênio o processo de adsorção por variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) é convencionalmente aplicado para a separação de hidrogênio, mas este processo apresenta algumas limitações, como o grande custo da unidade de PSA, a dificuldade em usá-la em escalas portáteis menores e os baixos níveis de recuperação de hidrogênio dos gases de alimentação (Grashoff *et al.*, 1983; Al-Mufachi *et al.*, 2015). Já a separação com uma membrana baseada em Pd tem recebido crescente atenção, pois possui permeabilidade de hidrogênio elevada e 100% de seletividade de hidrogênio devido à solubilidade única do hidrogênio em paládio e ao mecanismo de difusão da solução para permeação de hidrogênio através do paládio. Consequentemente, as membranas à base de paládio têm recebido atenção devido à sua alta capacidade de separação de hidrogênio (Jayaraman e Lin, 1995; Li *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2006).

Inicialmente, as membranas à base de paládio eram normalmente autossuportadas, na forma de tubos ou folhas livres com espessura típica de algumas centenas de micrometros (Gabitto e Tsouris, 2008), apresentando como consequência alto custo e baixo fluxo ao hidrogênio, limitando suas aplicações na purificação de hidrogênio em grande escala. A fim de elevar o fluxo de hidrogênio e reduzir o custo da membrana, a maioria dos esforços está focada na fabricação de membranas compostas à base de Pd, nas quais um filme fino e denso de Pd (1-10 µm de espessura) é depositado sobre um substrato poroso com resistência mecânica suficiente. Na maioria dos casos, os substratos porosos utilizados para suportar os filmes de Pd são de configuração fibra oca ou tubular e são fabricados usando métodos convencionais, como a extrusão.

Quanto ao suporte das membranas, na última década, os substratos cerâmicos porosos em uma configuração de fibra oca atraíram interesses substanciais para suportarem as membranas à base de Pd, como resultado da relação área / volume significativamente maior (até $3000\text{ m}^2\text{ m}^{-3}$) em comparação com outras configurações, levando a uma taxa de permeação de hidrogênio muito maior por unidade de volume (Sun *et al.*, 2006; Tong *et al.*, 2008; Gil *et al.*, 2015b). Fibras ocas cerâmicas podem ser produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização que possibilita a formação de membranas assimétricas (Loeb e Sourirajan, 1963; Li, 2007). Assim, é possível, em uma única etapa de fabricação, obter uma camada externa densa e esponjosa que permite a deposição da membrana de Pd. Por outro lado, a parte interna da fibra é formada por microfilamentos porosos que facilitam o transporte gasoso pelo suporte. Desta forma, o suporte não irá comprometer o fluxo pela membrana.

Este trabalho propôs-se a tratar deste binômio: a produção de suportes do tipo fibra ocas assimétricas a partir de alumina e a deposição de uma fina membrana de paládio, seletiva a hidrogênio, sobre este suporte. Desta forma, pretendeu-se obter membranas permeadoras de hidrogênio com alta seletividade e fluxo de permeado, permitindo, assim, a aplicação deste processo em escala industrial.

OBJETIVOS

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho foi produzir suportes de fibras ocas de alumina com estrutura assimétrica para deposição de membranas metálicas à base de paládio para a separação de hidrogênio, bem como compreender os parâmetros que controlam a performance dos processos de fabricação utilizados.

Como objetivos específicos dessa Tese podem ser citados:

- Avaliar os parâmetros empregados durante a extrusão para produção de fibras ocas de alumina com estrutura assimétrica (vazões da suspensão cerâmica e fluido interno, altura do *air gap* (distância entre a saída da extrusora e o banho de coagulação), composições da suspensão cerâmica e coagulante interno);
- Caracterizar as fibras ocas produzidas (permeabilidade líquida e gasosa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência mecânica e rugosidade (microscopia de força atômica – AFM));
- Reduzir a rugosidade da parede externa das fibras ocas assimétricas produzidas (recobrimento com uma camada de sacrifício à base de polímeros; recobrimento com grafite; recobrimento com alumina fina);
- Depositar Pd e liga de Pd/Ag sobre fibras ocas de alumina produzidas para permeação de hidrogênio;
- Caracterizar as membranas metálicas compostas produzidas (microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), seletividade à nitrogênio e permeabilidade de H₂);
- Obter membranas de menor espessura e maior permeabilidade;
- Avaliar a estabilidade da membrana de paládio de menor espessura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma discussão sobre o processo de produção de membranas compostas à base de paládio. Primeiramente, é realizada uma fundamentação básica sobre os processos de separação de hidrogênio utilizados pela indústria, bem como o desenvolvimento e as vantagens do uso de membranas metálicas à base de paládio para a separação do H₂, dando enfoque para eletrodeposição como método de deposição do Pd. Na sequência, apresenta-se o processo de produção das fibras oca de alumina com distribuição de poros assimétrica, através da inversão de fase seguida de sinterização, com o objetivo de produzir suportes para a deposição do Pd, bem como alguns resultados reportados na literatura.

2.1 Separação de hidrogênio

O desenvolvimento econômico e viável para a produção e purificação de hidrogênio vem ganhando interesse, pois o hidrogênio apresenta-se como uma fonte energética limpa e alternativa aos combustíveis fósseis que produzem como resíduos da sua combustão gases que aceleram o efeito estufa (Yun e Oyama, 2011). Além disso, a demanda por hidrogênio cresceu com o desenvolvimento da indústria de refino de petróleo e a indústria petroquímica, que fazem uso desta matéria-prima química primária (Peña *et al.*, 1996).

Das tecnologias comumente empregadas para a separação de hidrogênio, pode-se dividi-las em três categorias: química (através da purificação catalítica), física (por exemplo, adsorção por variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption (PSA)*)) e separação criogênica) e por difusão seletiva (por exemplo, difusão em membranas de metais nobres, difusão em membranas de polímero e em células eletrolíticas de polímero sólido (*solid polymer electrolyte cells*)) (Grashoff *et al.*, 1983). Destas tecnologias, atualmente, as mais empregadas são a PSA, a separação criogênica e a separação por membranas, sendo que esta última vem apresentando crescente desenvolvimento e melhorias constatadas (Castle, 2002). Ao comparar a tecnologia de separação de

membrana com outros métodos são observadas diversas vantagens, dentre elas a redução dos custos operacionais e do consumo de energia, além da obtenção de hidrogênio com pureza acima de 99,999%.

2.1.1 *Pressure swing adsorption (PSA)*

O PSA é baseado na ligação física das moléculas dos gases de menor volatilidade aos materiais adsorventes e acontece em quatro etapas distintas: pressurização, adsorção, despressurização (regeneração) e repressurização. Na adsorção, o gás bruto flui através de um recipiente cheio com uma ou mais camadas de adsorvente a partir do fundo para o topo à pressão de operação elevada (5-40 bar). As substâncias adsorvíveis são adsorvidas, enquanto um gás purificado sai no topo do adsorvedor. Depois de alguns minutos, a capacidade do adsorvente está esgotada e a operação tem de ser interrompida para impedir que os componentes indesejados passem para o produto. Enquanto inicia-se a regeneração de um adsorvedor, o outro assume a purificação do gás bruto, logo o processo de PSA é um processo cíclico e de curto prazo (Wiessner, 1988).

A purificação do hidrogênio baseado no PSA usa uma característica natural do H₂, que é a sua alta volatilidade, sendo então, extremamente difícil de ser adsorvido quando comparado com outros componentes da mistura gasosa, como apresentado pela Figura 2.1.

Apesar de operar em temperaturas próximas à temperatura ambiente o PSA se difere significativamente de técnicas de destilação criogênica de separação de gás. A pureza do hidrogênio usando PSA pode chegar a 99,999%, todavia uma baixa recuperação do gás acontece, ficando entre 70 e 85%, uma vez que parte do hidrogênio é perdida na etapa de purga (Grashoff *et al.*, 1983). Grandes custos são efetuados em comprimir o gás elevando o custo da unidade de PSA. Outra desvantagem é a escala da operação e infraestrutura. O PSA pode ser adaptado a partir de um meio de grande escala industrial, mas é impraticável para usar em escalas portáteis menores (Al-Mufachi *et al.*, 2015).

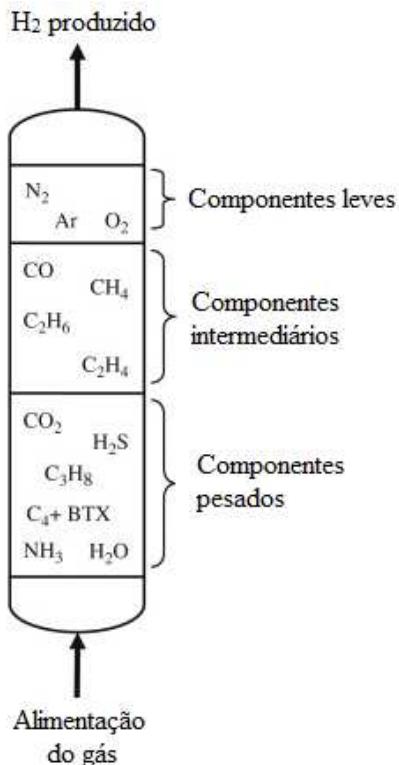


Figura 2.1 – Recuperação do H₂ através do PSA (adaptado de Tagliabue e Delnero (2008)).

2.1.2 Separação criogênica

Semelhante às técnicas de destilação convencionais, a separação criogênica consegue separar uma mistura de gases baseada nos diferentes pontos de ebulação dos constituintes dos gases. Como o processo opera a baixas temperaturas, os gases de impurezas condensam formando uma fase líquida ao mesmo tempo em que o hidrogênio permanece em fase gasosa, uma vez que apresenta o mais baixo ponto de ebulação da mistura, -252,9 °C (Al-Mufachi *et al.*, 2015). Neste processo de separação, o nível de pureza do hidrogênio é de aproximadamente 99%. Visto que a baixa temperatura é a base da separação criogênica, incorre-se em um custo elevado em termos de compressão de gás, a fim de manter as condições de frio (Hinchliffe e Porter, 2000), sendo que trocadores de calor, colunas de destilação e outros equipamentos envolvidos no processo devem ser bem isolados (Castle, 2002). Assim como o PSA, a separação criogênica é ideal para grandes escalas industriais, sendo inadequada para pequenas aplicações portáteis.

2.1.3 Separação por membranas

Nos últimos 50 anos houve um forte desenvolvimento na tecnologia de membranas, fazendo a sua aplicação uma opção viável. Membranas ganharam popularidade em grande parte pelas seguintes vantagens: baixo custo energético, possibilidade de separação contínua, facilidade no *scale up* (Mulder, 2000), e principalmente, a possibilidade de obtenção de uma corrente de hidrogênio com elevada pureza.

Na separação por membranas, o gradiente de pressão é a força motriz do processo de separação de hidrogênio, foco do presente trabalho, sendo que uma mistura de gases na alimentação com elevada pressão é aplicada em uma extremidade da membrana selada hermeticamente, mantendo uma pressão relativamente baixa no lado oposto. Grandes pressões parciais de hidrogênio irão iniciar o transporte de massa, então, o hidrogênio começará a migrar através da membrana, deixando para trás os gases de impurezas (Al-Mufachi *et al.*, 2015).

Diferentes tipos de membranas seletivas de hidrogênio são apresentados para a separação de hidrogênio a partir de uma mistura de gases. Cada membrana tem características próprias de funcionamento, em termos de temperaturas e composições de fluxo. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades das membranas mais importantes que podem ser utilizadas nos processos de separação de hidrogênio, sendo a seletividade um adimensional calculado a partir da razão entre a permeabilidade de hidrogênio pela permeabilidade de um gás inerte (N_2 , He, Ar, etc.), ambos gases permeado através da membrana.

As membranas podem ser poliméricas (orgânicas), metálicas, de carbono ou cerâmicas (as últimas três são denominadas inorgânicas). As membranas poliméricas são do tipo densas e apresentam condições de operação limitada, como temperatura entre 90 – 100 °C, baixa resistência química a compostos como HCl, SO_x, e CO₂ e resistência mecânica limitada (Kluiters, 2004). Todavia, o interesse em membranas inorgânicas vem crescendo devido à sua capacidade de operar em condições severas de temperatura e pressão, além de apresentar maior estabilidade química (Mulder, 2000). A seguir serão revistos os princípios fundamentais e descobertas recentes das membranas à base de paládio, um subgrupo de membranas de metais nobres.

Tabela 2.1 – Propriedades relevantes das membranas seletivas de hidrogênio (Kluiters, 2004).

Tipo	Polimérica densa	Cerâmica porosa	Metálica densa	Carbono porosa	Cerâmica densa
Faixa de T (°C)	< 100	200-600	300-600	500-900	600-900
Seletividade a H ₂	Baixa	5-139	>1000	4-20	>1000
Fluxo de H ₂ (10 ⁻³ mol m ⁻² s ⁻¹) c/ ΔP=100 kPa	Baixo	60-300	60-300	10-200	6-80
Restrições de estabilidade	Inchação, compactação, resistência mecânica	Estabilidade em H ₂ O	Transição de fase	Quebra, oxidação	Estabilidade em CO ₂
Envenenamento	HCl, SO _x , (CO ₂)	-	H ₂ S, HCl, CO	Vapores de alta absorção, materiais orgânicos	H ₂ S
Materiais	Polímeros	Sílica, alumina, zircônia, titânio, zeólitas	Paládio e ligas de paládio	Carbono	Cerâmicas condutoras de prótons (SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ})
Mecanismo de transporte	Solução-difusão	Peneira molecular	Solução-difusão	Difusão superficial, peneira molecular	Solução-difusão (condução de prótons)
Custo	Baixo	Baixo	Moderação	Baixo	Baixo

2.2 Membranas de paládio

As membranas de metal densas têm potencial para transportar hidrogênio sob uma forma dissociativa e, consequentemente, conferem uma seletividade teoricamente ilimitada (Gade *et al.*, 2008). Numerosos estudos foram realizados em vários metais como candidatos para membranas permeáveis ao hidrogênio. A seguinte tendência em ordem decrescente de permeabilidade ao hidrogênio através de vários metais é relatada na Figura 2.2.

Paládio (Pd) e ligas de Pd são muito empregados na permeação de hidrogênio, contudo, nióbio (Nb), vanádio (V) e tântalo (Ta), apresentam valores superiores de permeabilidade de hidrogênio em função da temperatura (Morreale *et al.*, 2003), como apresentado pela Figura 2.2. A difusão do gás através da membrana metálica, contudo, depende também da atividade catalítica da superfície, característica esta ausente em alguns metais tais como Ta, Nb e V, e presente no Pd (Grashoff *et al.*, 1983). Já o níquel (Ni) e o ferro (Fe) são metais com custo menor e apresentam permeabilidades próximas a do Pd (Basile *et al.*, 2008).

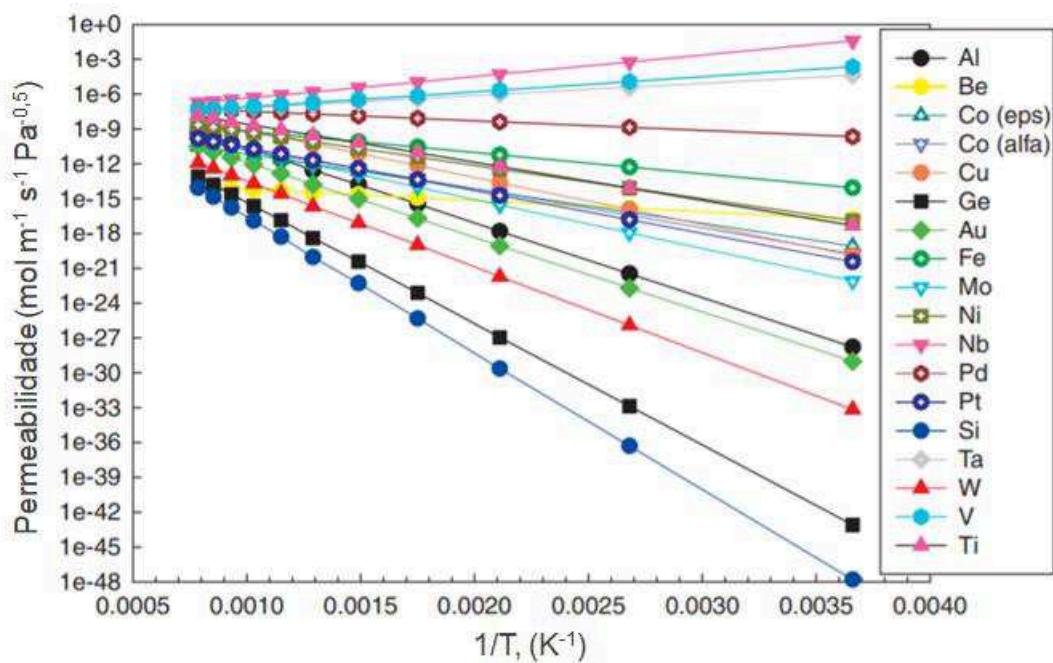


Figura 2.2 – Permeabilidade de hidrogênio através de diversos metais (adaptado de Basile *et al.* (2008)).

A diminuição de permeação de hidrogênio em metais resulta da formação passiva de óxidos muito estáveis na superfície que, consequentemente, dificultam a dissociação da molécula de H₂, dissolução e absorção do hidrogênio (Morreale *et al.*, 2003), uma vez que aumenta-se a energia de ativação necessária para a adsorção do hidrogênio e, consequentemente, reduz-se o fluxo de permeação de hidrogênio (Basile *et al.*, 2008). Segundo Lewis (1967), apenas membranas de paládio mostraram uma notável capacidade para o transporte de hidrogênio através do metal devido a uma solubilidade muito mais elevada de hidrogênio, ao longo de um amplo intervalo de temperatura (Figura 2.3). Além

disso, este metal é capaz de adsorver cerca de 600 vezes o seu próprio volume de hidrogênio, mantendo as suas propriedades físicas e integridade estrutural; uma faceta que Thomas Graham descobriu em 1866 (Al-Mufachi *et al.*, 2015).

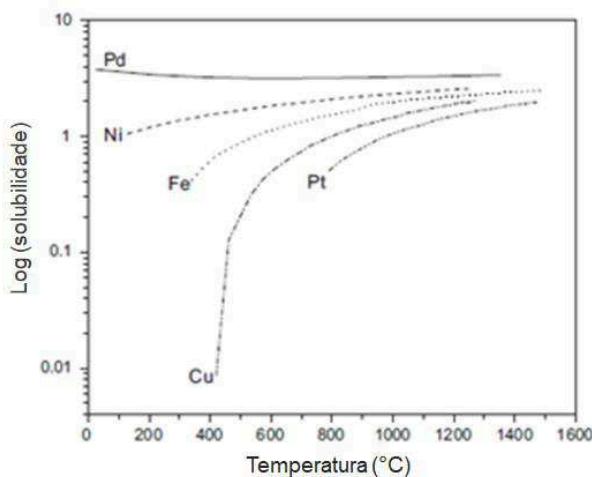


Figura 2.3 – Comparaçāo da solubilidade do hidrogēnio (em cm³ de H₂ para cada 100g de metal) em função da temperatura para diferentes metais na pressāo de 1 atm (Lewis, 1967).

2.2.1 Mecanismo de permeação de hidrogēnio

O mecanismo de permeação do hidrogēnio através das membranas metálicas geralmente segue um mecanismo de difusão da solução. As etapas envolvidas no transporte de hidrogēnio a partir de uma alta para uma região de baixa pressāo do gás são as seguintes (Figura 2.4): (1) difusão do hidrogēnio molecular para a superfície da membrana de paládio; (2) adsorção dissociativa reversível na superfície de paládio; (3) dissolução do hidrogēnio atômico para dentro do metal; (4) a difusão do hidrogēnio atômico através do metal; (5) associação do átomo de hidrogēnio na superfície de paládio; (6) dessorção do hidrogēnio molecular, a partir da superfície; (7) difusão do hidrogēnio molecular, para longe da superfície (Yun e Oyama, 2011).

Apesar da capacidade única de o paládio permear hidrogēnio com elevadíssima seletividade, este metal sofre de várias limitações. Um primeiro problema é que a adsorção de hidrogēnio abaixo do seu ponto crítico de 571 K (298 °C) e 20 atm produz duas fases diferentes (α e β) (Figura 2.5) (Lewis, 1967).

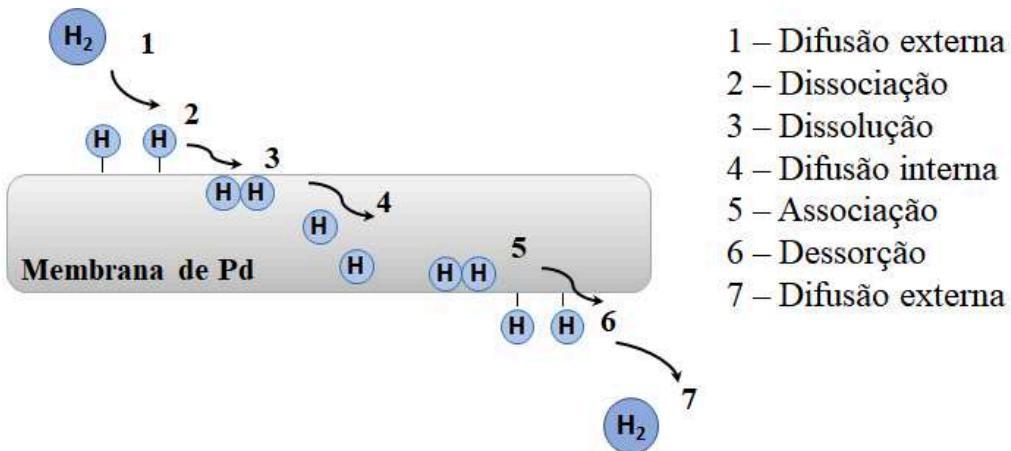


Figura 2.4 – Representação esquemática da permeação de hidrogênio usando membrana metálica de paládio pelo mecanismo de solução-difusão (adaptado de Yun e Oyama (2011)).

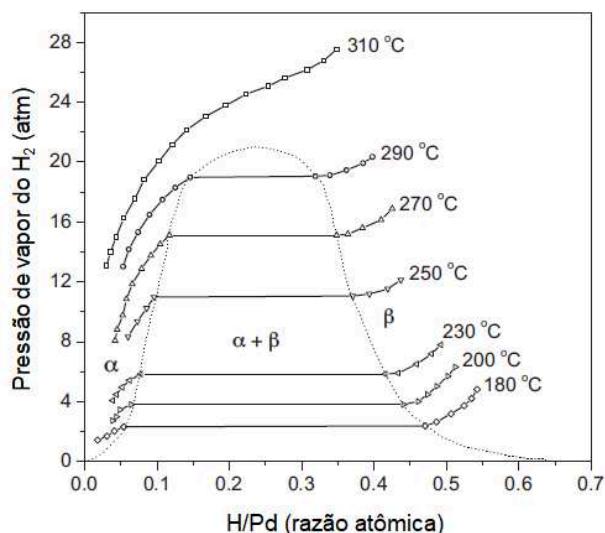


Figura 2.5 – Diagrama de fase P-C-T (pressão-composição-temperatura) do sistema paládio-hidrogênio (adaptado de Yun e Oyama (2011)).

O hidreto de β -paládio tem uma estrutura consideravelmente ampliada em comparação com a fase do hidreto de α -paládio, uma vez que a estrutura da célula unitária do grão aumenta de 0,389 nm para 0,410 nm (Flanagan e Oates, 1991), por exemplo, um átomo de hidrogênio com a razão de paládio de 0,5 resulta numa expansão de cerca de 10 por cento em volume. A variação de volume que acompanha a fase de transformação pode dar origem à tensão e à recristalização que conduzem a defeitos em massa e nos limites

dos grãos. Isto pode resultar na fratura prematura da membrana de Pd depois de submetida a apenas alguns ciclos de hidrogenação/desidrogenação (Grashoff *et al.*, 1983), reduzindo então, a seletividade da membrana.

Assim, para evitar o desgaste prematuro da membrana, a separação de hidrogênio usando filmes de paládio deve ocorrer em uma região de uma única fase do diagrama de pressão-composição-temperatura (P-C-T), ou seja, em temperaturas acima da crítica de 300 °C, enquanto o hidrogênio estiver em contato com a membrana em pressão atmosférica, ou garantindo o resfriamento da membrana em condição de ausência total de hidrogênio (Grashoff *et al.*, 1983).

A perda de ductilidade do metal quando exposto ao hidrogênio é chamada de fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*), o que provoca a fratura do metal (Yun e Oyama, 2011). Finalmente, a natureza metálica de paládio dá origem a interações com espécies contendo carbono que desativam a superfície, e a exposição a hidrocarbonetos insaturados, enxofre ou monóxido de carbono provoca o envenenamento da membrana (Paglieri e Way, 2002).

O inconveniente no uso do Pd está no seu alto custo (Al-Mufachi *et al.*, 2015), assim, pesquisas buscam o desenvolvimento de membranas com espessura mínima ou a fabricação de membranas que usem menos Pd, ou seja, membranas de liga de Pd.

2.3 Membranas de ligas de Pd

A fim de evitar a transição de fase, reduzir os problemas de fragilização e de envenenamento e reduzir custos, o paládio pode ser ligado com outros elementos metálicos, tais como prata (Ag), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), platina (Pt) e ítrio (Y) (Al-Mufachi *et al.*, 2015), possibilitando que as membranas sejam operadas na presença de H₂ a temperaturas inferiores a 300 °C sem que ocorra a fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*), que é observada em membranas de Pd puro (Ma *et al.*, 2003).

Todas as ligas de paládio possuem efeito sobre a resistência à deformação e desempenho da membrana. Por exemplo, as ligas binárias de Pd com cério (Ce), Cu, Ag, ouro (Au) e Y mostram valores de permeabilidade ao H₂ mais elevados do que para o paládio puro, como mostrado na Figura 2.6 (Basile *et al.*, 2011). A variação observada na

permeabilidade de uma liga metálica é atribuída ao aumento da solubilidade e/ou a difusividade de H₂ no interior do metal (Grashoff *et al.*, 1983).

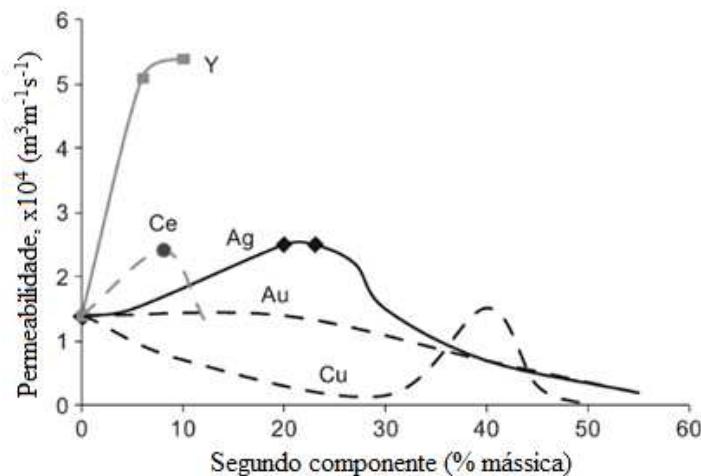


Figura 2.6 – Comportamento qualitativo da permeabilidade do hidrogênio de ligas de paládio com o aumento da fração de Ag, Au, Cu, Ce e Y ((Atsonios *et al.*, 2015) adaptado de Basile *et al.* (2011)).

A estabilidade mecânica das ligas de Pd-Ag muda de acordo com a razão mássica destes dois componentes, que consequentemente altera a fase hidreto de β-paládio, sendo que abaixo dos 20% (em massa) de Ag, a distorção aumenta até o máximo em Pd puro. Para ligas acima de 20% de Ag não foram observados danos, já que não ocorre transformação da fase alfa para a beta (Grashoff *et al.*, 1983). Ligas de Pd-Ag possibilitam o aumento da solubilidade do hidrogênio, enquanto a difusividade de H₂ diminui com o aumento do teor de prata. A razão de Pd-Ag ideal na liga é de 77:23 (% em massa), o que permite o aumento de 1,7 vezes na permeabilidade de H₂ do que com Pd puro, na temperatura de 623 K (Ma *et al.*, 2003).

2.4 Membranas suportadas

As membranas de Pd e ligas de Pd podem ser divididas em duas categorias: as membranas não suportadas e as membranas suportadas. As membranas não suportadas, geralmente são no formato de folhas ou tubos, sem qualquer componente auxiliar para dar estrutura ou força para sustentar a camada de metal superior, por este motivo

membranas não suportadas apresentam baixa permeabilidade devido a sua espessura elevada (no mínimo 20 µm), necessária para manter sua estrutura, aumentando consideravelmente o custo final da membrana (Yun e Oyama, 2011).

Diferentes materiais como metais, cerâmicas e vidros porosos são reportados na literatura como suportes para membranas, permitindo a preparação de uma camada mais fina de Pd e suas ligas metálicas, reduzindo significativamente os custos de produção, além de garantir a integridade da membrana e elevada permeabilidade e seletividade do hidrogênio (Yun e Oyama, 2011).

O vidro foi um dos primeiros suportes utilizados na fabricação de membranas compostas. É um suporte com poros de 2 – 5 nm de diâmetro, e quanto mais fechado o poro, menor a permeabilidade (Kluiters, 2004). Consegue suportar elevadas temperaturas (400–500 °C), apresenta resistência ao choque térmico, porém é frágil (Masuda *et al.*, 1994; Ayturk e Ma, 2009).

Aço e aço inox são muito empregados na fabricação do suporte metálico pela facilidade de fabricação, resistência química e baixo custo, além de apresentarem coeficientes de expansão térmica próximos ao do paládio ($11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) evitando assim a formação de trincas em temperaturas entre 275 °C e 350 °C (Yun e Oyama, 2011). Uma das dificuldades na utilização de suportes metálicos está na rugosidade da superfície, devido à irregularidade e tamanho dos poros (o menor tamanho de poro comercializado é de 0,2 µm), o que resulta em defeitos ou buracos na superfície da membrana de Pd (Gade *et al.*, 2008), sendo necessário muitas vezes aumentar a espessura da membrana para garantir a seletividade da membrana, elevando os custos e diminuindo a permeação de H₂. Outra dificuldade encontra-se na baixa razão área/volume deste tipo de suporte e na fabricação de módulos.

Membranas cerâmicas vêm emergindo como uma alternativa para estes tipos de problemas, pois combinam elevada resistência química, térmica e mecânica, podem ser configuradas como discos, tubos e fibras ocas, sendo que estas apresentam elevada taxa de área superficial por volume (Kingsbury e Li, 2009). Alumina é o material cerâmico mais utilizado, disponível em diferentes composições e pode ter o tamanho dos seus poros controlado (0,01-10 µm) (Yun e Oyama, 2011). Além disso, membranas cerâmicas têm excelente sustentabilidade que pode prolongar o tempo de vida das membranas especialmente em aplicações robustas (Abdullah *et al.*, 2016). As características das

fibras oca de alumina, assim como o seu processo de fabricação e deposição de paládio serão descritos nos próximos itens.

2.5 Pd/Al₂O₃ – Membranas compostas de fibra oca de alumina e paládio

A deposição de Pd pode ser feita em fibras oca de alumina do tipo simétrica ou assimétrica. A configuração estrutural da fibra interfere diretamente no comportamento da membrana de Pd, ou seja, na seletividade e na permeabilidade. Fibras simétricas apresentam estrutura esponjosa ao longo de toda a espessura da parede, com pequenos tamanhos de poros, baixa porosidade e elevada resistência à transferência de massa (Gil *et al.*, 2015b). Por outro lado, as fibras oca assimétricas (Figura 2.7) apresentam uma camada esponjosa que promove a seletividade da fibra oca, e uma estrutura filamentosa (composta por grandes vazios, chamados de microcanais) que permite a melhor permeabilidade do gás através da fibra, pois reduz significativamente a resistência à transferência de massa (Abdullah *et al.*, 2016).

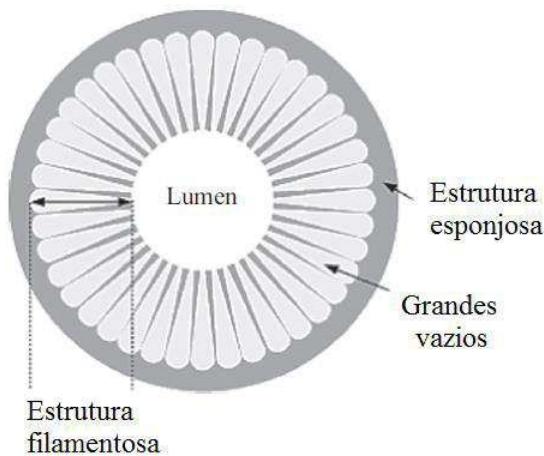


Figura 2.7 – Esquema da estrutura assimétrica da fibra oca de Al₂O₃ (modificada de (Abdullah *et al.*, 2016)).

Os trabalhos de Sun *et al.* (2006) e Hatim *et al.* (2011) mostram que a configuração da fibra oca de alumina também representa mais uma resistência à permeabilidade de hidrogênio, além da resistência advinda da camada de Pd. Nas próximas seções serão

abordados os diferentes métodos de fabricação da membrana de paládio sobre a fibra de alumina.

2.6 Métodos de fabricação das membranas de paládio

Vários são os métodos empregados para a fabricação de membranas de paládio, dentre os mais utilizados tem-se a deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* – CVD), deposição física de vapor (*physical vapor deposition* – PVD), a pulverização magnética (*magnetron sputtering*), galvanoplastia (*electroplating deposition* – EPD) e a eletrodeposição (*electroless plating* – ELP). A eletrodeposição (ELP) será a metodologia empregada para a fabricação das membranas de paládios utilizadas nesta Tese, sendo por tanto melhor abordada nos próximos itens.

2.6.1 Eletrodeposição (ELP)

O revestimento de filmes metálicos sobre um substrato por meio da eletrodeposição é o método de preparação mais comum para as membranas de Pd, pela simplicidade dos equipamentos utilizados, flexibilidade operacional, aplicável em materiais condutores e não-condutores de qualquer geometria, além do baixo custo (Cheng e Yeung, 2001; Exter, 2015). A eletrodeposição acontece pela redução auto catalítica de íons de um complexo metálico em solução com o auxílio de um agente de redução. Nesta técnica não se aplica campo elétrico externo, mas utiliza-se o metal formado como um catalisador.

Um dos desafios enfrentados na eletrodeposição é a dificuldade no controle da espessura do filme metálico, uma vez que a cinética da reação é fortemente influenciada pela pressão e temperatura (Lowenheim, 1974; Cheng e Yeung, 2001; Exter, 2015). Usualmente, para uma cobertura uniforme do filme, o substrato deve ser limpo e ativado com núcleos de paládio em uma solução de sensitização/ativação, etapas que são descritas a seguir.

2.6.1.1. Sensitização/ativação da superfície do suporte

Uma etapa prévia à deposição que deve ser realizada a fim de aumentar a atividade química para iniciar a oxidação pelo agente redutor, sendo necessária principalmente em suportes não condutores, como as fibras ocas de Al₂O₃, garantindo assim uma deposição satisfatória do paládio (Gil, 2015) e consiste em duas etapas: a sensitização e a ativação.

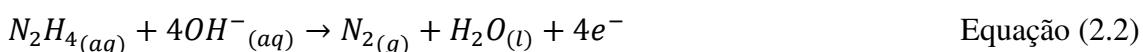
Na sensitização o suporte é mergulhado em uma solução ácida de Sn²⁺, tem-se, então, a adesão dos íons Sn²⁺ no suporte de alumina. Na sequência a fibra é então mergulhada em uma solução ácida de Pd²⁺ (etapa de ativação), permitindo que estes íons de estanho sejam oxidados e trocados por Pd⁰, nesta fase sementes de paládio ficarão aderidas à superfície do suporte, conforme representado pela Equação (2.1):

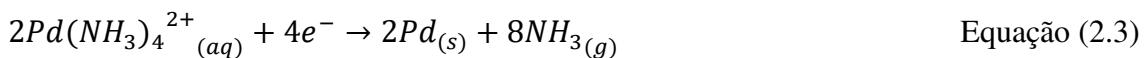


Uma das desvantagens da eletrodeposição é a deposição conjunta de íons de estanho na fibra de alumina, ocupando espaços reservados para o paládio, escondendo a atividade catalítica da superfície e reduzindo a fluxo permeado de H₂ pela formação de uma liga com o paládio (Paglieri e Way, 2002), por isso banhos sucessivos em solução ácida e água são necessários para a remoção do estanho. Todavia, para garantir a melhor adesão do Pd⁰ é necessário que o ciclo de sensitização/ativação seja realizado algumas vezes antes da deposição final do filme metálico de paládio.

2.6.1.2. Deposição

Na etapa de deposição, o suporte ativado é introduzido em um banho de revestimento que contém a presença de sal metálico (Pd(NH₃)) como fonte de paládio, agentes complexantes (Na₂EDTA), agente redutor (N₂H₄) e estabilizadores de banho (NH₄OH) que controlam o pH da solução. A reação de redução-oxidação é dada pelas Equações (2.2) e (2.3):





A reação ocorre na superfície do suporte, e de preferência em torno das sementes de Pd. É iniciada pela reação da hidrazina com íons de hidróxido formando gás de nitrogênio e água, com a liberação simultânea de elétrons (Schmidt, 1984). O complexo de Pd^{2+} utiliza os elétrons transferidos para reduzir em Pd metal. O paládio metálico é depositado sobre os núcleos, resultando na formação do filme metálico. A taxa de deposição aumenta com o número de sítios de Pd e exibe propriedades autocatalíticas (Cheng e Yeung, 2001).

Apesar da facilidade advinda da técnica de eletrodeposição, alguns cuidados devem ser observados para o melhor controle do processo durante a deposição. Os suportes devem ser manipulados de forma correta, pois matéria orgânica na superfície externa do suporte pode causar superfícies inativas. Além disso, os reagentes devem ser armazenados e utilizados de forma que não haja contaminação. Vidrarias e o local de trabalho devem ser limpos, pois pequenas partículas de poeira podem disparar a reação e atuarem como sítios de nucleação causando a deposição do metal em locais indesejados (Exter, 2015).

Atenção especial para a hidrazina, composto tóxico e cancerígeno, que em solução se deteriora ao longo do tempo, portanto, hidrazina fresca deve ser sempre utilizada. Cheng e Yeung (2001) demonstram que a hidrazina é o reagente limitante da reação, e o aumento da sua concentração de 1,5 para 9,9 mM em $[Pd^{2+}] = 10\text{ mM}$ melhorou a eficiência da deposição (relação entre Pd depositado e Pd na solução) de 0,13 para 0,52. Contudo, excesso de hidrazina pode resultar em precipitação e revestimento insuficiente.

2.7 Fabricação das fibras ocas cerâmicas

O uso de fibras cerâmicas para a produção de membranas compostas para separação de gases continua a ser de interesse, uma vez que a sua utilização oferece uma série de vantagens em comparação com as poliméricas. O material cerâmico apresenta como desvantagem o fato de ser quebradiço, porém ele pode ser moldado em módulos de membranas utilizando a técnica de inversão de fase. A configuração da fibra oca é a mais

promissora, pois proporciona uma área superficial mais elevada e tem uma resistência mecânica excelente, tornando-a adequada para várias aplicações (Abdullah *et al.*, 2016).

A morfologia e a geometria da fibra oca desempenham papel importante para o aumento no fluxo de gás permeado, podendo ser simétricas ou assimétricas. As fibras assimétricas apresentam uma camada esponjosa (densa e simétrica), a qual promove seletividade e resistência mecânica à fibra, unida a camada filamentosa (porosa) que reduz a resistência à transferência de massa (Othman, 2014).

Métodos tradicionais de produção das fibras ocas fornecem apenas estruturas simétricas e geralmente etapas adicionais são necessárias para obter a estrutura assimétrica desejada, elevando custos e tempo de produção (Kingsbury *et al.*, 2011). As fibras ocas com estrutura de poros assimétrica podem ser produzidas em uma única etapa, pela adaptação do método de inversão de fase induzido por imersão descrito pela primeira vez por Loeb e Sourirajan (Loeb e Sourirajan, 1963; Li, 2007). A produção de fibras ocas usando o método de inversão de fase e técnica de sinterização consiste de três etapas: preparação da suspensão cerâmica, extrusão da fibra oca e sinterização. As propriedades do produto final dependem de fatores relacionados a cada uma dessas três etapas (Li, 2007; Kingsbury *et al.*, 2011; Tan e Li, 2011).

2.7.1 Preparo da suspensão cerâmica

A suspensão cerâmica é preparada com quatro componentes: solvente, polímero, aditivo e o pó cerâmico. Primeiramente, dissolve-se o aditivo com o solvente, adiciona-se o pó cerâmico na suspensão e por fim adiciona-se o polímero; a suspensão cerâmica pronta vai para extrusora, onde ocorre a inversão de fase e na sequência a sinterização da fibra (Figura 2.8).

Cada um dos componentes da suspensão tem um papel específico na fabricação da fibra oca, sendo material cerâmico o principal, pois ele será o único componente presente na fibra ao final do processo de sinterização. Os demais componentes da suspensão cerâmica funcionam como pré-design da estrutura morfológica da membrana ou seja, tamanho do poro, distribuição do tamanho do poro, porosidade, estrutura da seção transversal, etc. (Li, 2007).

Os aditivos empregados na solução cerâmica podem ter diversas ações tais como floculantes/dispersantes, ligantes, plastificantes, agentes antiespumantes, formadores de poros, agentes antiestéticos, quelantes, etc. Em uma suspensão fluida de partículas, particularmente quando o pó cerâmico tem pouca afinidade de umedecer, podem formar aglomerados para diminuir a energia livre da suspensão por redução da área de interface sólido-líquido. Os aditivos são empregados com o objetivo de garantir a estabilidade da suspensão, prevenir e eliminar a formação de partículas aglomeradas, facilitando o processo de fiação e reduzindo a formação de defeitos das fibras ocas (Li, 2007).

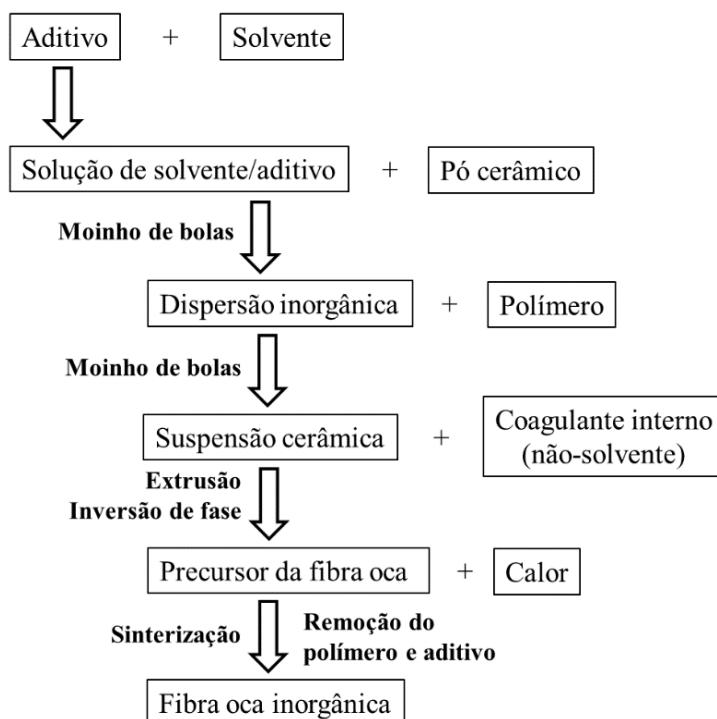


Figura 2.8 – Diagrama com os estágios de inversão de fase e sinterização para a fabricação da fibra oca cerâmica.

Para a técnica de inversão de fase, a escolha do polímero deve garantir que este seja invertível, mas que também seja degradado totalmente ao final do processo de sinterização. A função do polímero é ligar as partículas cerâmicas durante o processo de fiação, visto que o polímero precipita quando em contato com o banho coagulante (não-solvente) e imobiliza/liga as partículas cerâmicas, formando a fibra oca durante a inversão de fase (Gil, 2015).

O solvente a ser escolhido deve dissolver tanto o polímero quanto o aditivo, além de apresentar maior taxa de troca com o coagulante. A taxa com que ocorre a saída do solvente e a entrada do coagulante afeta drasticamente a estrutura morfológica final da seção transversal da fibra oca (Tan *et al.*, 2001).

A literatura reporta trabalhos com uma vasta gama de materiais cerâmicos como, por exemplo, Al_2O_3 (Kingsbury e Li, 2009; Yin *et al.*, 2009) e ZrO_2 (ou YSZ) (Wei *et al.*, 2008; Yin *et al.*, 2009), perovskitas (Song *et al.*, 2016) como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) (Tan *et al.*, 2005b) e $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ (SCYb) (Liu *et al.*, 2001), e óxidos mistos como YSZ($\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$)– $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\alpha}$ (LSM) (Li *et al.*, 2009), YSZ– SiO_2 (Wang *et al.*, 2009) utilizados na fabricação de fibras ocas cerâmicas (Tan e Li, 2011).

A forma, tamanho de partícula e distribuição de tamanho das partículas cerâmicas afetam a porosidade, tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro das membranas finais (Li *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2008; Kingsbury e Li, 2009; Kingsbury *et al.*, 2010). Liu *et al.* (2003) estudaram o efeito do tamanho das partículas de alumina na fibra produzida, empregando alumina de 1, 0,3 e 0,01 μm . Foi observado que quanto menor o valor do diâmetro da partícula maior o efeito de encolhimento da fibra após a sinterização, ou seja, menor foi o diâmetro da fibra oca ao final do processo de sinterização. Ao utilizar a mesma massa de alumina na suspensão cerâmica, quanto menor é o diâmetro da partícula, mais espaços vazios encontram-se presentes na fibra que são ocupados pelo polímero utilizado, assim, durante a sinterização, o polímero é eliminado permitindo o maior encolhimento do espaço entre as partículas de alumina, reduzindo, consequentemente, o diâmetro final da partícula.

A quantidade de cada componente da suspensão cerâmica ainda encontra-se em processo de desenvolvimento, porém, algumas regras gerais são sugeridas para sua preparação, dentre elas a quantidade de solvente deve ser fixada no mínimo para manter a homogeneidade da suspensão; a quantidade de aditivo deve garantir a estabilidade da suspensão e a taxa entre polímero e pó cerâmico deve ser a menor possível (Li, 2007).

2.7.2 Inversão de fase

Conceitualmente, a formação da membrana cerâmica por meio da inversão de fase ocorre através de um sistema com 3 componentes: solvente, não-solvente e polímero.

Após a imersão da suspensão cerâmica no banho com não-solvente, o solvente difunde para fora da suspensão enquanto o não-solvente difunde para dentro da suspensão. Esta troca entre solvente e não solvente em geral promove a instabilidade da suspensão cerâmica, o que leva à solidificação da fase polimérica, aprisionando as partículas cerâmicas e inorgânicas. No caso em que o fluxo de solvente é mais alto que o fluxo de não solvente, a concentração de polímero na interface irá aumentar. A alta concentração de polímero na superfície reduz a velocidade de troca do solvente e não solvente. Assim a concentração de polímero na subcamada é menor que a concentração de polímero na superfície. A substituição adicional do solvente por não-solvente pode resultar na solidificação da fase rica em polímero e a estrutura assimétrica da membrana é então obtida (Li, 2007).

Mais especificamente, o fluido menos viscoso (não solvente) tende a intrometer-se na suspensão cerâmica e, como resultado, vazios semelhantes a dedos são formados. O sucesso do processo de inversão de fase, bem como a morfologia do precursor da fibra oca, é determinado pela viscosidade relativa dos dois fluidos, a taxa de precipitação do polímero e os parâmetros de extrusão (*air gap*, taxa de extrusão da suspensão cerâmica e taxa de fluxo de coagulante interno) (Gil, 2015).

A viscosidade da suspensão cerâmica utilizada no processo de fabricação da fibra oca está intimamente relacionada com a configuração morfológica da fibra ao final do processo de extrusão. Esta viscosidade pode ser alterada modificando as proporções dos reagentes solvente/polímero/alumina.

Liu *et al.* (2003) variaram a taxa alumina/polímero, e observaram que quanto maior esta razão, maior é a resistência mecânica da fibra, resultado esperado, uma vez que quanto maior a quantidade de alumina na fibra, menores são os espaços vazios, sendo estes preenchidos pela alumina. Consequentemente, haverá também uma redução na permeação de gás através da fibra, pois a maior densidade de alumina na fibra reduzirá a porosidade aumentando assim a resistência à passagem do gás. Segundo Liu *et al.* (2003), a relação ideal entre alumina/polímero deveria ser igual 5, garantindo maior resistência mecânica sem comprometer a permeabilidade de gás. Ainda segundo Liu *et al.* (2003), o ideal seria misturar diferentes diâmetros de partículas de alumina, visando garantir maior resistência mecânica com permeabilidade favorável.

Kingsbury e Li (2009) avaliaram a alteração da morfologia da fibra oca de alumina modificando a viscosidade da suspensão cerâmica utilizada na extrusão. Água em diferentes proporções (0 – 10% em massa) foi misturada ao solvente, mantendo constante a proporção dos demais reagentes. Quanto maior a proporção de água no solvente, maior a viscosidade da suspensão cerâmica e consequentemente menor a formação da camada filamentosa e maior da esponjosa. Este comportamento pode ser explicado de duas formas, uma pelo aumento da viscosidade inicial da suspensão cerâmica e dois pelo aumento da viscosidade quando em contato com o não-solvente, ou pela evaporação do solvente, fazendo com que o polímero fique mais próximo do seu ponto de precipitação. Segundo o trabalho apresentado, suspensões cerâmicas com valores de viscosidade abaixo de 12.100 cP (taxa de cisalhamento de 30 s^{-1}) possuem maiores probabilidades de terem a formação de filamentos assimétricos.

Abdullah *et al.* (2016) estudaram a modificação da viscosidade alterando a proporção de alumina na suspensão cerâmica. Para uma composição de 59, 56 e 53% em massa, os valores de viscosidade para uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} foi de 5875, 4315 e 5875 cP, respectivamente. Verificaram também que a suspensão cerâmica exibiu comportamento similar ao de outras suspensões cerâmicas, sendo não-newtoniano e tixotrópico, ou seja, ao sofrer cisalhamento o valor da viscosidade diminui. Abdullah *et al.* (2016) concluíram também que a redução na taxa alumina/polímero provocou o aumento no comprimento da estrutura filamentosa da fibra, sendo que o polímero presente entre as adjacências das partículas seria totalmente removido durante o processo de sinterização, promovendo a maior porosidade da fibra. O comportamento apresentado vai de encontro ao reportado por Liu *et al.* (2003).

Kingsbury e Li (2009) avaliaram também a influência do *air gap* na estrutura da fibra oca, variando este de 0 a 150 mm. Na ausência de *air gap* (0 mm) observou-se a formação de filamentos assimétricos tanto na parede interna quanto externa da fibra oca. Isto ocorre devido à presença de água nos lados externo e interno do precursor da fibra oca levando à imediata inversão de fases e formação dos filamentos. Ao elevar o *air gap* para 150 mm, a parede interna apresentou 80% da sua espessura de filamentos, sendo os 20% restantes de camada esponjosa, uma vez a presença de *air gap* promoveu a evaporação do solvente presente na suspensão cerâmica.

O tipo de coagulante interno utilizado durante o processo de extrusão das fibras oca cerâmicas está também intimamente ligado às alterações na estrutura morfológica da fibra. Lee *et al.* (2014) estudaram a extrusão de três fibras utilizando como coagulante interno hexano, DMSO e água, com *air gap* de 0 a 30 cm. O hexano é um inerte, ou seja, imiscível para o solvente (DMSO) da suspensão cerâmica e sua função é garantir a pressão hidrodinâmica certa para o formato oco da fibra. Na morfologia interna da fibra houve a formação de microcanais na parte central e duas camadas esponjosas na parte externa da fibra (devido à interação direta com a água, zero *air gap*, promovendo a inversão de fase) e a interna (o hexano não contribui para a troca solvente e não-solvente). A segunda membrana foi fabricada na ausência de *air gap*, utilizando como coagulante interno o solvente DMSO, que é altamente miscível no não-solvente (água). A utilização do DMSO como coagulante interno manteve através da espessura da membrana uma troca apropriada entre solvente e não-solvente e evitou o aumento da viscosidade local na superfície interna antes do solvente ser finalmente exaurido. Isto promoveu a formação de longos microcanais, originados a partir da superfície externa que penetraram através da membrana e permaneceram abertos na superfície interna. Na região externa da membrana formou-se uma fina camada esponjosa. Como resultado obteve-se uma membrana com alta porosidade devido à camada filamentosa ao longo de toda espessura gerando pouca resistência à transferência de massa e uma camada de separação na superfície externa (camada esponjosa), características estas ideais para ser utilizada como suporte para deposição de paládio. A terceira fibra produzida com água como coagulante interno e presença de um *air gap* de 30 cm. A suspensão cerâmica ao passar pela extrusora teve contato direto da superfície interna com a água (não solvente), iniciando a formação de microcanais a partir da parte parede interna da fibra oca (penetrando cerca de 75% da espessura da parede da fibra), porém com os filamentos fechados na parede interna. Já a presença de *air gap* promoveu a evaporação do solvente presente na suspensão cerâmica, consequentemente a precipitação do polímero foi provocada pela umidade do ar aumentando a viscosidade da superfície externa local que ao entrar no banho de coagulação levou à formação de uma camada esponjosa significativa.

De acordo com Kingsbury (2010) dois efeitos advindos do uso do *air gap* juntamente com a viscosidade da suspensão cerâmica devem ser aqui abortados. O primeiro é que o *air gap* promove o alongamento da fibra, ou seja, o precursor da fibra oca durante a extrusão é esticado o que pode resultar na quebra da fibra nesta etapa. Ao

sair da extrusora a suspensão cerâmica entra em contato com o coagulante interno e a precipitação do polímero é iniciada, aumentando a viscosidade da suspensão, o que em algum grau contribui para a resistência mecânica do precursor, que fornece resistência ao alongamento da fibra e esta quebra. Se a viscosidade da suspensão for inicialmente baixa, então o tempo necessário para que a fibra nascente ganhe resistência suficiente para resistir à quebra é muito longo e a fibra será esticada antes do ponto de ruptura. Se a viscosidade inicial da suspensão for suficientemente alta, então, à medida que a fibra nascente é colocada em contato com o coagulante interno, a fibra inverterá fase, ganhará resistência mecânica muito rapidamente e resistirá ao alongamento e quebra. O segundo é que o alongamento da fibra pode resultar no não preenchimento uniforme da espessura da fibra nascente, uma vez que a parte externa da fibra nascente não faz contato com o anel externo da peça extrusora. O alongamento de fibras preparadas a partir de suspensões com viscosidades mais baixas pode aumentar a tal ponto que a suspensão não mais ocupa completamente o anel externo da peça extrusora. Se a profundidade do banho de precipitação é suficiente, este fato resulta numa fibra com um diâmetro reduzido e uma espessura de parede que não é necessariamente desvantajosa.

2.7.3 Sinterização

O processo de sinterização transforma o pó cerâmico em um corpo sólido usando temperatura e vem sendo investigado por diversos pesquisadores ao longo do tempo (Lagorsse *et al.*, 2007; Ismail e Li, 2008; Wei *et al.*, 2008). Na sinterização ocorre a remoção de todos os componentes da suspensão cerâmica, exceto do pó cerâmico. Esta etapa é de extrema importância, pois o precursor da fibra possui baixa resistência mecânica, sendo esta elevada durante a sinterização.

O perfil de sinterização varia de acordo com o material cerâmico e o ligante polimérico selecionado. O processo é normalmente realizado entre aproximadamente 50 a 80% da temperatura de fusão das partículas cerâmicas. O tamanho de poro da membrana de fibra oca, assim como a porosidade volumétrica e a porosidade superficial são reduzidos com o aumento da temperatura de sinterização (Tan *et al.*, 2001).

A sinterização pode ser realizada em três etapas: pré-sinterização, termólise e sinterização final. Na pré-sinterização removem-se líquidos e qualquer umidade adsorvida da atmosfera durante a manipulação que pode permanecer no precursor de

membrana até 200 °C. É preferível uma taxa de aquecimento baixa ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para evitar rachaduras ou fraturas na fibra oca cerâmica resultantes das pressões produzidas à medida que a vaporização se desenvolve (Othman, 2014).

Na etapa de termólise tem-se a remoção de compostos orgânicos, como o polímero e o aditivo, o que é importante antes da densificação da membrana, pois evita deformações, distorções, defeitos e expansão incontrolada dos poros. Qualquer defeito da membrana afetará significativamente o desempenho da membrana. Alterações dinâmicas na microestrutura são altamente dependentes da porosidade e microestrutura dos componentes orgânicos (Dashti e Asghari, 2015). Precursores contendo baixas quantidades de componentes orgânicos seriam capazes de abrir canais de poros suficientes para permitir o transporte de vapor e gases entre a zona de reação e a superfície da membrana, permitindo ocorrer queima completa (Li, 2007; Othman, 2014).

Após os estágios inicial e intermediário, ou seja, a pré-sinterização e a termólise, tem-se a sinterização final da fibra oca, etapa que promove a densificação da membrana (Li, 2010). A sinterização final ocorre na temperatura mais alta e visa estimular o crescimento e a coalescência dos grãos, como mostrado na Figura 2.9.

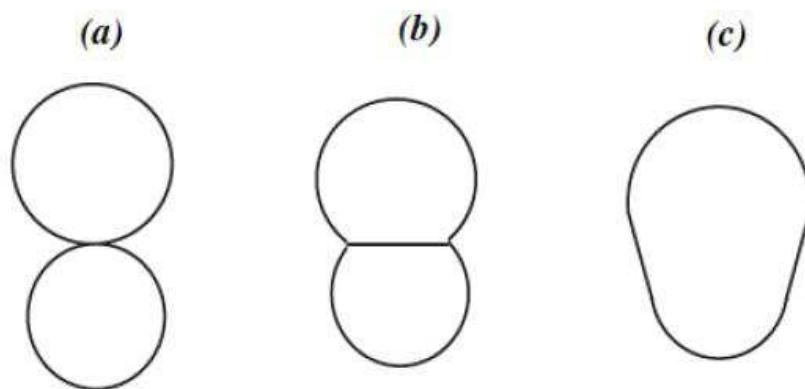


Figura 2.9 – Um modelo de sinterização de duas esferas que representa vários estágios de sinterização para o crescimento de grãos em compactos porosos em pó: (a) partículas de tamanho ligeiramente variável em contato; (b) crescimento da área de contato entre as partículas devido à difusão superficial entre elas; e (c) crescimento de grãos (Li, 2010).

À medida que a temperatura na fase de sinterização é aumentada, acredita-se que três etapas ocorrem: a fase inicial, intermediária e final (Reed, 1995). Cada estágio é caracterizado por diferentes padrões de movimento de partícula como resultado de encolhimento de poros e espessamento das partículas da cerâmica. As alterações na temperatura do processo de sinterização precisam ser programadas e personalizadas de acordo com o tipo de material utilizado. Como tendência geral, a densificação rápida com crescimento de grão limitado ocorre a temperaturas mais baixas, enquanto a tendência oposta é observada em temperaturas mais altas.

Durante o estágio inicial de sinterização, as partículas cerâmicas se reorganizam e o crescimento dos pontos de contato entre as partículas é observado e pode ser conduzido por pelo menos seis mecanismos diferentes, incluindo difusão superficial, difusão de rede, a partir da superfície, transporte de vapor, difusão do limite de grãos, difusão de rede, a partir do limite de grão e fluxo de plástico, sendo que somente alguns promovem o encolhimento e densificação da fibra oca (Li, 2007).

Em seguida, os limites de grão começam a se desenvolver, ligando partículas cerâmicas e formando canais de poros. Durante este tempo ocorre uma retração significativa da membrana cerâmica. Como os poros continuam a encolher, alguns dos poros desaparecem ou tornam-se isolados nos cantos de grãos. Então, no final, os poros são gradualmente eliminados da superfície da membrana e o crescimento do grão continua.

Wei *et al.* (2008) estudaram a fabricação em uma única etapa de fibras oca assimétricas de YSZ (zircônia estabilizada com ítria) e qual o efeito da temperatura e do tempo de sinterização na morfologia das fibras. Observou-se que o aumento da temperatura promoveu o adensamento, ou seja, redução da porosidade da camada esponjosa presente na parte externa da espessura da fibra. Utilizando uma mesma temperatura de sinterização, ao prolongar a duração da sinterização, reduziu-se significativamente a porosidade da camada esponjosa, diminuindo a rugosidade da superfície da parede externa da fibra.

Kingsbury e Li (2009) avaliaram também a influência da temperatura de sinterização no aumento da densificação da parte esponjosa da fibra, reduzindo a permeação de nitrogênio através da fibra, não alterando a camada filamentosa.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são descritos o material e as metodologias empregadas para a produção das fibras ocas de alumina e sua caracterização, assim como formas para a redução da rugosidade da parede externa da fibra para posterior deposição da membrana de paládio, suas caracterizações e ensaios de permeação de hidrogênio.

3.1 Material

Para a produção das fibras ocas assimétricas de alumina utilizou-se óxido de alumínio (Al_2O_3) em pó (1,0 μm , alfa, 99,9% base metálica, com área superficial de 2-4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, Alfa Aesar), alumina grossa (99,1% de Al_2O_3 , 0,03% de SiO_2 , 0,027% de Fe_2O_3 e área superficial de 1,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, Alcoa) com a seguinte distribuição granulométrica: D_{10} : 2 μm , D_{50} : 4 μm e D_{90} : 23 μm , além do polímero poli(étersulfona) (PES) em pó (Veradel 3000P, Solvay), do solvente dimetilsulfóxido (DMSO) P.A (Vetec) e como aditivo uma mistura acidamente estável de estearato de glicerilo e éster PEG não iônico (nome comercial Arlacel 170 (Croda do Brasil)).

Cloreto de tetra-amino-paládio (II) mono-hidratado (99,99%, Sigma-Aldrich), EDTA (Sigma-Aldrich), hidróxido de amônio (28%, Sigma-Aldrich) e hidrazina hidratada (Sigma-Aldrich) foram utilizados para o preparo da solução de deposição do paládio. Para o preparo dos banhos de ativação da fibra foram utilizados cloreto de estanho (II) (puriss. p.a., Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (37%, Synth) e cloreto de paládio (II) (99,999%, Sigma-Aldrich).

3.2 Produção das fibras ocas

O procedimento utilizado na produção das fibras ocas foi o descrito por Kingsbury e Li (2009) e Tan *et al.* (2001), sendo um método de inversão de fase seguido de sinterização. O aditivo Arlacel 170 foi dissolvido no solvente DMSO, seguido da adição de óxido de alumínio. Esta solução foi agitada em um moinho de bolas por 48 h. A

agitação continuou por mais 48 h após acréscimo do polímero PES. A suspensão cerâmica foi então desgaseificada utilizando uma bomba de vácuo (-850 mmHg) até a completa remoção das bolhas (aproximadamente 2 h), ficando pronta para o processo de extrusão.

Uma vez desgaseificada, a suspensão foi transferida para uma seringa Harvard Stainless de 200 mL acoplada a uma bomba para controle da vazão. A extrusão foi realizada utilizando uma peça extrusora de 3 mm de diâmetro externo e 1,2 mm de diâmetro interno (Figura 3.1), com duas entradas, uma para a suspensão cerâmica e outra para o coagulante interno responsável pela manutenção do lúmen interno da fibra nascente.

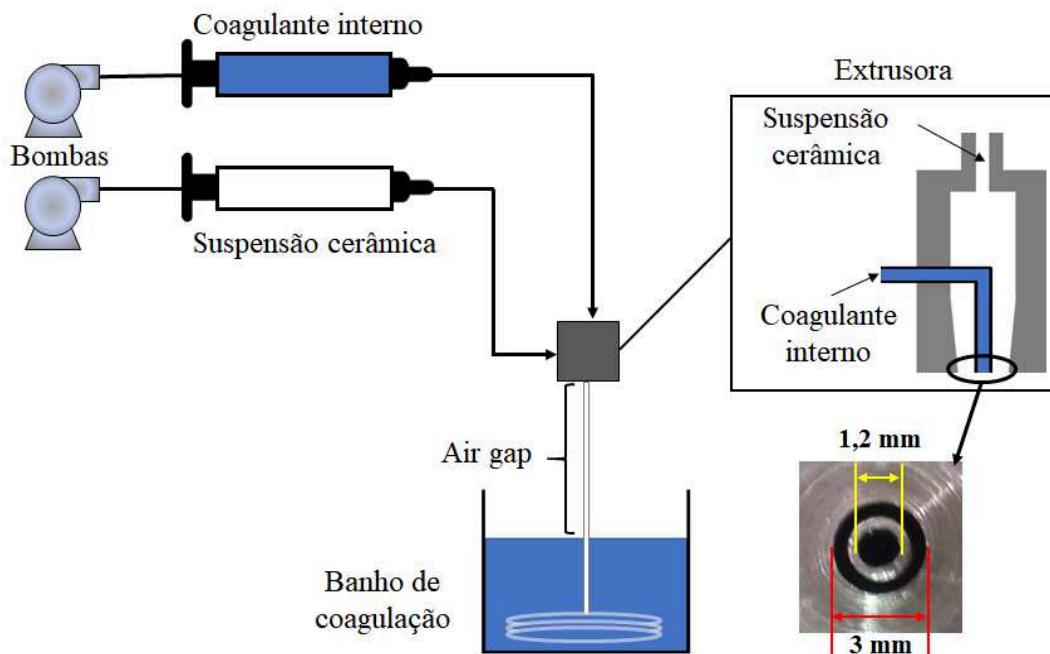


Figura 3.1 – Peça extrusora de dois canais para fiação das fibras ocas.

Para produção de fibras ocas com diferentes morfologias utilizou-se água deionizada (não-solvente), o solvente DMSO puro ou misturas (DMSO com água ou DMSO com álcool) como coagulantes interno e para o banho de coagulação externo, água da torneira. Os parâmetros de extrusão (vazão da suspensão cerâmica e do coagulante interno) empregados durante a fiação das fibras foram controlados e monitorados utilizando duas bombas (Harvard Apparatus, modelo XHF) (Figura 3.2(b)). Os valores dos parâmetros de extrusão, assim como o coagulante interno utilizado para a fabricação

das diferentes fibras ocas de alumina estão explicitados ao longo da seção de resultados e discussão deste trabalho.

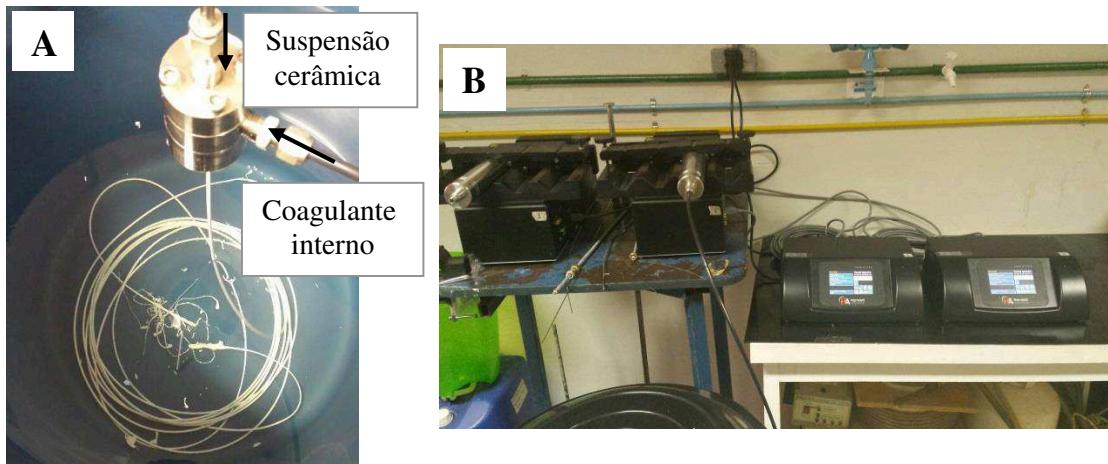


Figura 3.2 – Processo de extrusão para produção das fibras ocas. (a) vista do banho de coagulação, (b) vista das bombas dosadoras do módulo de produção de fibras ocas montado no Laboratório de Pesquisas NUCBIO-UFU.

Ao passar pela peça extrusora a fibra foi colocada a uma distância definida entre a extrusora e o banho de coagulação (altura esta chamada de *air gap*) ou diretamente em contato com o banho de coagulação (ausência de *air gap*) (Figura 3.2(a)). A fibra produzida foi então deixada em banho de coagulação por 24h, para garantir a completa inversão de fase do polímero. Previamente à sinterização, as fibras foram estendidas manualmente e secas durante 48 h à temperatura ambiente, evitando que as fibras ficassem tortas.

As fibras foram calcinadas e sinterizadas em mufla (Jung, modelo LF00614) nas temperaturas alvo (1250, 1350 e 1500 °C). Na mufla, a temperatura variou da seguinte forma: da temperatura ambiente até 300 °C a $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 300 a 600 °C a $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo a 600 °C por 1 h, de 600 a temperatura alvo a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nesta temperatura por 5 h, reduzindo então à temperatura ambiente a $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para melhor clareza e entendimento de todas as fibras ocas fabricadas ao longo desta pesquisa, assim como as nomenclaturas utilizadas para cada uma e os parâmetros empregados e avaliados nos experimentos, foram elaborados os fluxogramas apresentados através das Figura 3.3, Figura 3.4 e Figura 3.5.

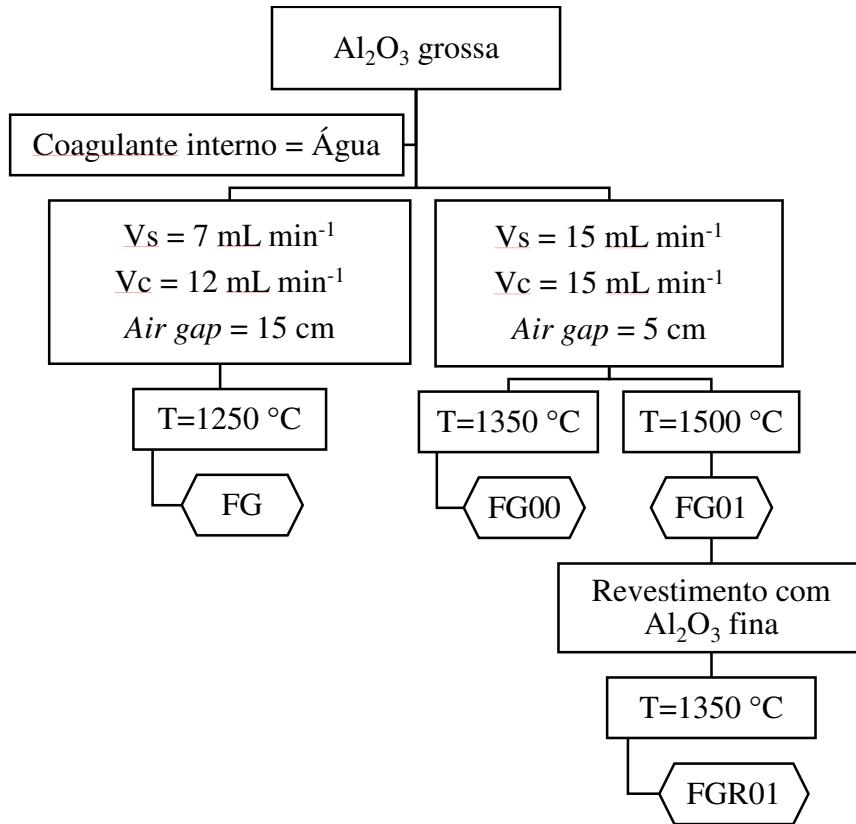


Figura 3.3 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina grossa, água como coagulante interno e os parâmetros de fabricação.

Inicialmente fabricou-se a fibra oca utilizando alumina comercial da Alcoa, denominada de alumina grossa, como material cerâmico e água como coagulante interno (Figura 3.3). A vazão do coagulante interno (V_c) foi de 12 mL min^{-1} e da suspensão cerâmica (V_s) de 7 mL min^{-1} , com *air gap* de 15 cm, conforme apresentado através do fluxograma da Figura 3.3, sendo a fibra oca produzida denominada FG. Nesta fibra realizou-se a micrografia em microscópio eletrônico de varredura, no qual avaliou-se a morfologia da fibra formada. Os parâmetros de extrusão foram alterados a fim de obter fibras ocas com melhor estrutura morfológica, e empregou-se a vazão do coagulante interno (V_c) de 15 mL min^{-1} , vazão da suspensão cerâmica (V_s) de 15 mL min^{-1} e *air gap* de 5 cm, produzindo a fibra oca grossa denominada FG00 e FG01, sinterizadas a 1350 e 1500 °C, respectivamente. A fibra FG01 foi revestida com suspensão cerâmica produzida com alumina fina ($1 \mu\text{m}$), sendo sinterizada a 1350 °C e denominada FGR01. O suporte FGR01 foi utilizado para a deposição de paládio e posterior permeação de H_2 .

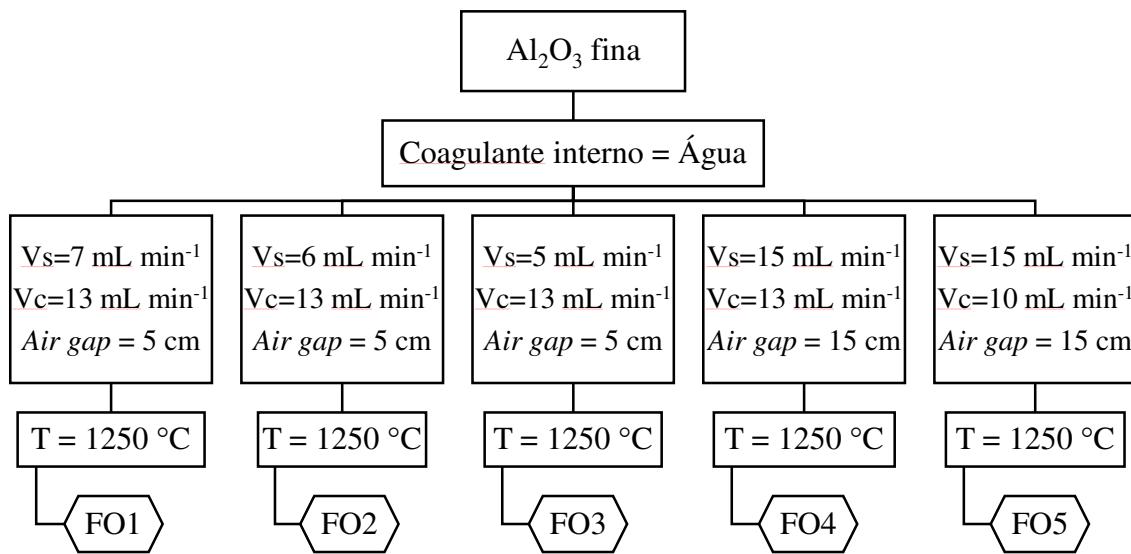


Figura 3.4 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina fina, água como coagulante interno e os parâmetros de fabricação.

Utilizando alumina fina como material cerâmico precursor das fibras ocas e água como coagulante interno, avaliou-se a influência dos parâmetros de extrusão, variando as vazões de coagulante interno e suspensão cerâmica e altura de *air gap* também, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.4, produzindo as fibras FO1 a FO5, sinterizadas a 1250 °C. As fibras FO1 a FO5 foram caracterizadas e comparadas quanto à estrutura, dimensões, permeabilidade à água e resistência mecânica.

Visando aumentar a quantidade de filamentos na estrutura da fibra oca, avaliou-se a influência do solvente como coagulante interno na configuração morfológica da fibra oca, resultando nas fibras FO6, FO7 e FO8, ao utilizar DMSO puro, DMSO com água (70 e 30% em volume) e DMSO com álcool (70 e 30% em volume), respectivamente, conforme apresentado através do fluxograma da Figura 3.5. Estas fibras ocas foram sinterizadas a 1350 °C. As fibras ocas FO6 e FO8 foram selecionadas para serem utilizadas como suporte para a deposição de uma camada de paládio.

Para reduzir a rugosidade da parede externa, a fibra FO6 foi revestida com soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(étersulfona) (PES) nas concentrações de 5, 30, 50 e 80 g L⁻¹ e com grafite em pó.

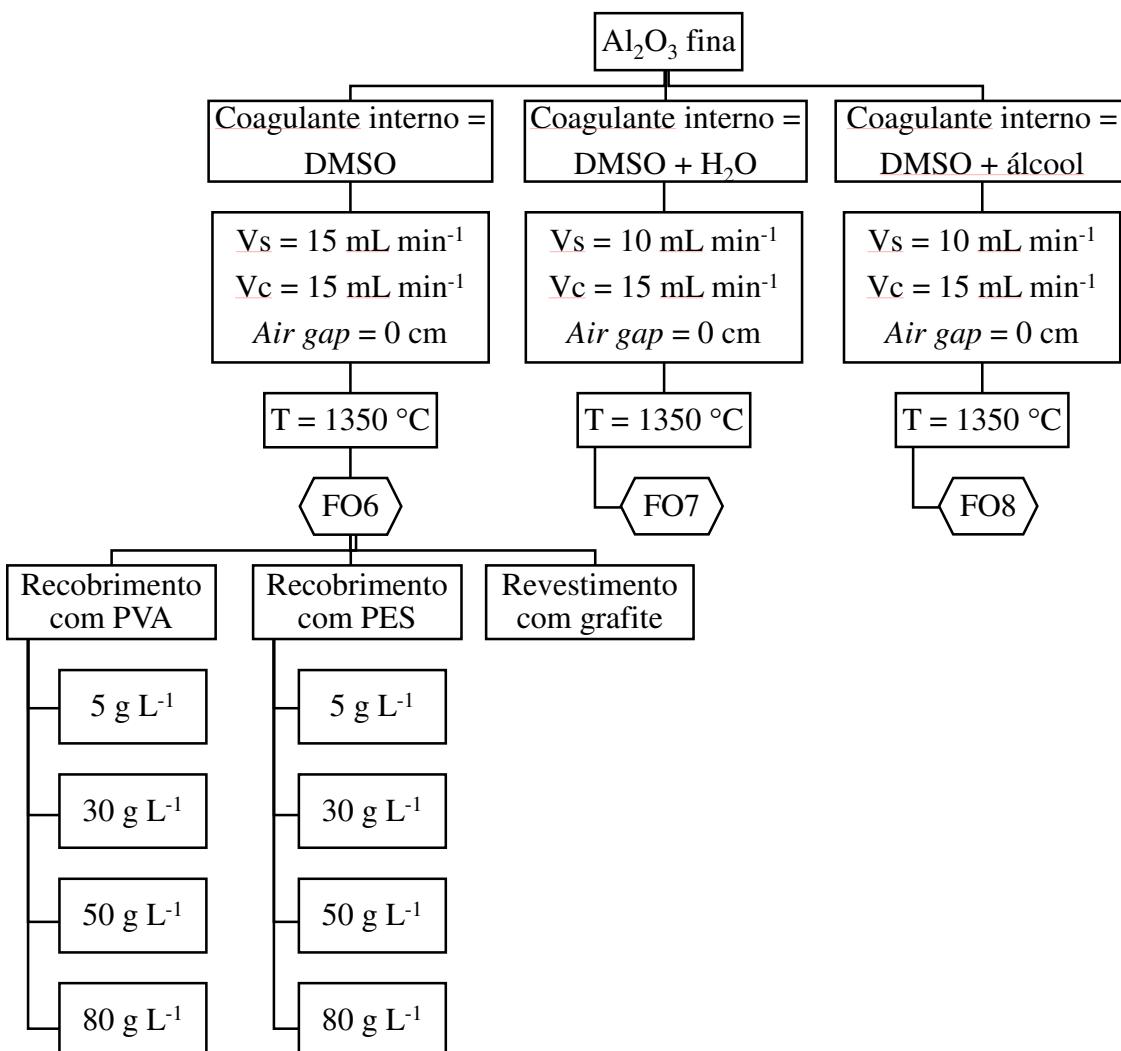


Figura 3.5 – Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina fina, diferentes coagulantes internos e os parâmetros de fabricação.

3.3 Caracterizações das fibras ócias

As fibras ócias assimétricas de alumina foram caracterizadas segundo sua morfologia e estrutura usando um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, Modelo EVO MA 10), sendo que as amostras foram previamente recobertas com ouro utilizando o equipamento de pulverização catódica (Metalizador LEICA, modelo EM SCD050) em vácuo durante 120 s a 50 mA. A rugosidade da superfície externa das fibras ócias produzidas foi analisada usando um microscópio de força atômica (AFM, Shimatzu SPM 9600).

A resistência mecânica das fibras foi determinada pelo teste de flexão em três pontos usando o equipamento Instron (Modelo 9600) constituído de uma célula de 5 kN. O comprimento da fibra oca foi de 30 mm, posicionada sobre uma base plana horizontal, na qual uma cruzeta planar é acionada para baixo com velocidade de 0,1 mm min⁻¹, até a fratura da amostra. A resistência à flexão (σ_F) de cada fibra oca individual foi calculada usando a Equação (3.1), proposta por Liu *et al.* (2003) derivada de modelos apresentados por Cernica (1977) e Wachtman (1996):

$$\sigma_F = \frac{8FLD}{\pi(D^4-d^4)} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Sendo, F a medida da força em que a fratura ocorreu (kg m s⁻²), L, D e d são o comprimento, o diâmetro externo e interno da fibra (m), respectivamente. As resistências foram medidas em quadruplicata.

Além das técnicas analíticas, as fibras oca produzidas foram caracterizadas segundo a permeabilidade à água através da fibra oca, à temperatura ambiente e em diferentes pressões transmembrana (30 a 200 kPa). Para estas medidas de fluxo, as fibras foram coladas em suporte de aço inoxidável usando cola à base de resina epóxi (Araldite®) com uma das extremidades selada com a mesma resina (Figura 3.6).

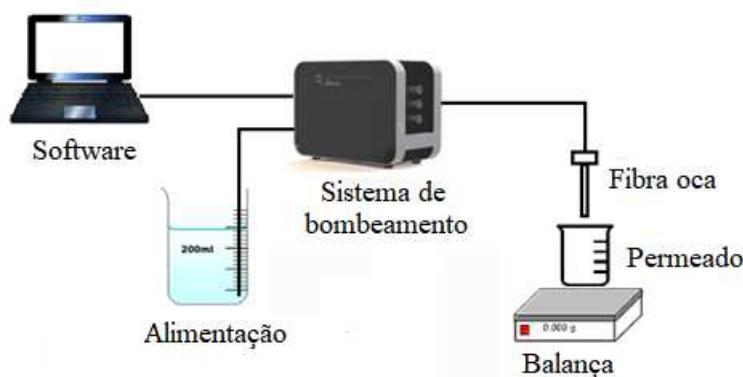


Figura 3.6 – Esquema do processo de medida de fluxo de água.

As medidas de fluxo de água foram realizadas conforme esquema apresentado pela Figura 3.6. Utilizou-se o sistema de bombeamento (Convergence Inspector Minus,

Netherlands) para aumento da pressão na transmembrana e a massa de permeado foi medida em intervalos de tempos regulares, de forma a medir o fluxo de água, conforme a Equação (3.2):

$$J_l = \frac{m}{A \cdot t} \quad \text{Equação (3.2)}$$

Sendo que J_l é o fluxo ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), m é a massa de permeado (kg), A é a área superficial da fibra (m^2) e t é o tempo de coleta do permeado (s).

A área superficial da fibra foi calculada de acordo com a Equação (3.3), conforme sugerido por Tan *et al.* (2005a):

$$A = \frac{2\pi L(r_o - r_i)}{\ln(r_o - r_i)} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Sendo que L é o comprimento da fibra e r_o e r_i são os raios externo e interno (m), respectivamente.

3.4 Impermeabilização e limpeza das fibras ocas produzidas

Antes da etapa de deposição de paládio nas fibras é necessário impermeabilizar regiões da fibra, com o objetivo de fechar os poros, garantindo a permeação do gás única e exclusivamente através da membrana metálica. A impermeabilização é feita com cola cerâmica como ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

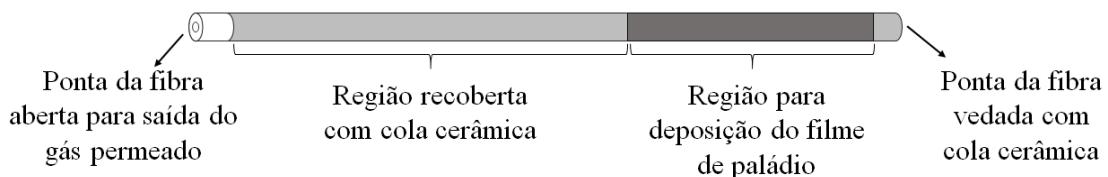


Figura 3.7 – Esquema da fibra recoberta com a cola cerâmica.

A cola cerâmica pronta para uso (Esmalte Cerâmico Líquido, Gel TAC017) gentilmente fornecida pela empresa Triarte Produtos (Brasil), foi empregada como impermeabilizante. Fita de poli(tetra flúor etileno) (PTFE) (popularmente conhecido pelo nome comercial Teflon) foi usada em um trecho da fibra de 4 cm e na extremidade da fibra, isolando estas partes da fibra do contato com a cola cerâmica, permitindo a posterior deposição do paládio sobre esta região e a saída do gás que permear através da membrana de Pd. A fibra isolada foi mergulhada duas ou mais vezes na cola cerâmica para total recobrimento e deixada secar em temperatura ambiente (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Na sequência, a fita PTFE foi retirada e a fibra colocada na mufla para sinterizar a cola cerâmica durante 1 h a 980 °C, conforme recomendações do fabricante. Esta etapa é de extrema importância para evitar a permeação de gás por caminhos preferenciais que não sejam através da membrana depositada com Pd.

As fibras oca de alumina impermeabilizadas foram limpas com banhos sequenciais de álcool isopropílico e água deionizada durante 10 min e então secas a 120°C por 12 h.

3.5 Revestimento de polímero sobre as fibras oca

Para o revestimento e redução da rugosidade da parede externa do suporte de alumina, diferentes concentrações (5, 30, 50 e 80 g L⁻¹) de soluções poliméricas homogêneas foram preparadas sob vigorosa agitação com os polímeros poli(álcool vinílico) (PVA) (Sigma-Aldrich, PM = 70.000 – 100.000 g mol⁻¹) usando água destilada (a 80 °C) como solvente e o polímero poli(étersulfona) (PES) (Veradel 3000P, Solvay, PM = 3000 g mol⁻¹), usando DMSO como solvente.

A fibra oca de alumina foi vedada nas duas pontas com fita PTFE (Teflon) e submersa na solução polimérica durante 30 min (Figura 3.8). Após este tempo, a fibra foi retirada da solução e deixada em pé para remover o excesso de solução durante 5 min. Na sequência a fibra foi imersa em banho de coagulação em temperatura ambiente (metanol para a fibra recoberta com PVA e água para a fibra com PES), durante 30 min, com o objetivo de formar uma camada uniforme e fechada de polímero pelo processo de inversão de fase. A membrana composta foi então colocada em estufa a 110 °C, por 18 h para secar.

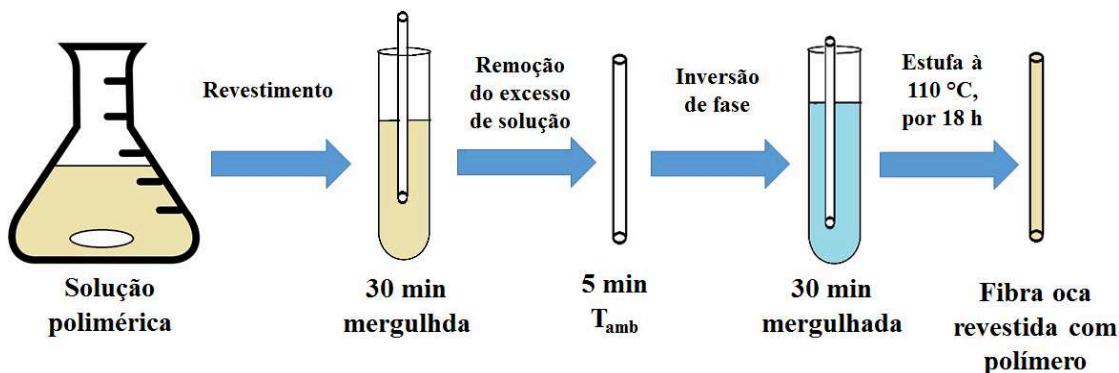


Figura 3.8 – Etapas para o revestimento polimérico da superfície externa da fibra oca.

As fibras ocas recobertas com os polímeros foram caracterizadas quanto a sua permeabilidade à água e a espessura da camada polimérica e com os melhores resultados realizou-se a microscopia de força atômica (AFM) para avaliar a rugosidade média da superfície externa.

A concentração da solução polimérica escolhida para ser usada como camada de sacrifício foi baseada nas fibras revestidas que apresentaram a camada do polímero uniforme e fechada e, consequentemente, os menores valores de permeabilidade à água e de rugosidade média. Como o revestimento com as soluções poliméricas apresentaram a superfície externa mais lisa do que a fibra pura, houve dificuldade para efetuar com sucesso as etapas de sensitização/ativação e deposição de Pd.

Assim, adicionou-se PdCl_2 (5% em peso) nas soluções poliméricas, permitindo a formação de sítios ativos, garantindo uma boa aderência do paládio nas etapas de sensitização/ativação e posterior deposição do filme metálico de paládio. A solução foi homogeneizada com auxílio do ultrassom, até completa dissolução do PdCl_2 . O mesmo procedimento adotado para o revestimento de polímero sobre a superfície externa das fibras foi empregado para a camada de sacrifício, sendo na sequência realizadas as etapas de ativação e deposição da camada de paládio.

3.6 Remoção da camada de sacrifício

3.6.1 Termicamente

Para a remoção térmica do polímero PES da membrana composta de Pd com camada de sacrifício, acoplou-se a membrana em uma mufla tubular (CARBOLITE, MTF

10/25/130) e a temperatura alvo foi fixada em 1000 °C. A temperatura na mufla foi da temperatura ambiente até 300 °C a 1 °C min⁻¹, de 300 a 600 °C a 3 °C min⁻¹, de 600 a temperatura alvo de 1000 °C a 10 °C min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 3 h, reduzindo então à temperatura ambiente a 3 °C min⁻¹. Após a remoção térmica a fibra oca recebeu mais um ciclo de uma hora de deposição de paládio.

3.6.2 Quimicamente

Para a remoção química da camada de sacrifício, utilizou-se o solvente DMSO puro para a remoção do polímero PES. A membrana produzida foi completamente mergulhada no solvente e o sistema foi desgaseificado até a saída de todo o gás presente no lado lúmen da fibra oca. A desgaseificação é necessária para permitir a entrada do solvente na parte interna do suporte. Uma vez na parte interna, o solvente ultrapassa os poros presentes na fibra oca e entra em contato com a camada de sacrifício, e no processo de difusão o polímero se dissolve no solvente e é removido. A remoção acontece apenas pela parte interna da fibra, uma vez que o filme metálico de paládio é denso impedindo a passagem do solvente. A membrana foi deixada no solvente durante 48 h, sendo então retirada, lavada diversas vezes com água deionizada até a completa remoção do solvente e colocada para secar em estufa a 120 °C por 12 h.

3.7 Recobrimento de grafite sobre a fibra oca

Para reduzir a rugosidade e o tamanho dos poros da parede externa da fibra oca, porém sem a necessidade de remoção do recobrimento, a fibra oca foi recoberta com grafite. Lápis 2B foi moído e o pó obtido foi manualmente aderido à superfície externa da fibra oca de alumina produzida até que esta adquirisse coloração preta uniforme por toda sua área. Na sequência, para garantir total aderência do grafite à fibra, durante 15 min a fibra oca recoberta com grafite ficou sob vácuo à -100 mmHg. Qualquer excesso de grafite foi retirado com auxílio de papel toalha. Após o recobrimento, a fibra com grafite foi colocada na mufla a 250 °C durante 1 h para a remoção de compostos voláteis.

3.8 Recobrimento da fibra oca com alumina fina

Ainda com o objetivo de reduzir a rugosidade e o tamanho dos poros da superfície externa, a fibra oca produzida com alumina grossa (FG01) foi manualmente revestida com uma suspensão cerâmica produzida com alumina fina, resultando na fibra oca revestida (Figura 3.3). O procedimento já descrito acima foi utilizado para suspensão cerâmica, porém utilizou-se NMP (N-metil-2-pirrolidona, marca VETEC) como solvente e as proporções em peso de alumina, aditivo e polímero foram 60, 0,4 e 5,5, respectivamente.

A fibra FG01 foi mergulhada na suspensão cerâmica durante 5 s e em seguida, deixada no ar por 1 min para a remoção do excesso de suspensão e foi então submersa em água destilada à temperatura ambiente, na qual ficou durante 24 h para completa inversão de fase. Após este período, a fibra foi removida da água e então seca à temperatura ambiente por 12 h. A fibra recoberta com alumina fina foi sinterizada na mufla a 1350 °C, conforme descrito no item 3.2, e denominada FGR01.

3.9 Preparo da membrana de paládio

Para a ativação e deposição de paládio em todas as fibras ocas produzidas (com e sem revestimento) utilizou-se o procedimento de eletrodeposição (*electroless plating*), conforme descrito por Paglieri e Way (2002) e Mardilovich *et al.* (1998).

Primeiramente, as extremidades da fibra oca de alumina eram envoltas com fita de PTFE, deixando 4 cm de fibra livres para a deposição do metal. Para que ocorra a deposição do metal, previamente deve-se impregnar núcleos de paládio pelo processo de sensitização com solução de cloreto de estanho (SnCl_2) seguido da ativação com solução de cloreto de paládio (PdCl_2).

As concentrações das soluções utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.1. Para a completa dissolução do PdCl_2 utilizou-se ultrassom e a solução de SnCl_2 era sempre preparada no dia de uso.

Tabela 3.1 – Composições dos banhos de sensitização, ativação e deposição.

Etapa	Composto	Concentração
Sensitização	SnCl_2	1 g L^{-1}
	HCl (37\%)	1 mL L^{-1}
Ativação	PdCl_2	$0,1 \text{ g L}^{-1}$
	HCl (37\%)	1 mL L^{-1}
Deposição de Pd	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4 g L^{-1}
	$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$40,1 \text{ g L}^{-1}$
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (28\%)}$	198 mL L^{-1}

Os banhos sequenciais de SnCl_2 , água, PdCl_2 , HCl e água, utilizados para sensitização e ativação das fibras estão apresentados pela Figura 3.9. Todos os banhos foram borbulhados com ar comprimido para manter a homogeneização das soluções.

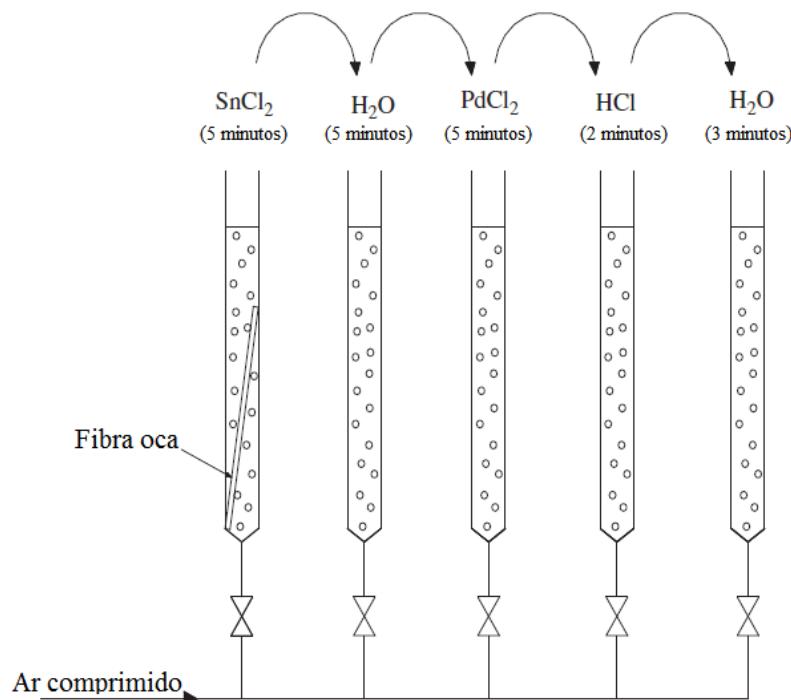


Figura 3.9 – Esquema do processo de sensitização/ativação (modificado de Hatim *et al.* (2011)).

Esta sequência de banhos foi repetida de 6 a 10 vezes, até que a superfície da fibra apresentasse coloração marrom escuro. Após este procedimento, a fibra era lavada com água deionizada, a fita de PTFE era removida, e então seca a 80 °C por 2 h em estufa.

Para a deposição colocou-se a fibra ativada na solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em banho a 60 °C. Esta solução foi preparada conforme consta na Tabela 3.1, com 16 h de antecedência. Conforme sugerido por Mardilovich *et al.* (1998), a quantidade de solução utilizada por área superficial de fibra foi fixada em 3,7 mL cm⁻² de fibra. Depois que a temperatura da solução contendo as fibras atingia o valor de 60 °C uma solução aquosa de hidrazina (N_2H_4) de 1 M era então adicionada como agente redutor. A quantidade de hidrazina adicionada foi calculada de maneira que sua concentração no banho de deposição fosse de 5,6 mL L⁻¹ (Mardilovich *et al.*, 1998). A solução de deposição foi homogeneizada borbulhando ar durante o procedimento. As fibras foram mantidas na solução de deposição durante 1 h. O procedimento foi executado uma, duas ou três vezes, dependendo da espessura de Pd requerida, sendo os banhos trocados após cada ciclo de 1 h. Após a deposição de Pd, as fibras eram lavadas com água deionizada e secas a 120 °C por 12 h. A massa de Pd depositado era então verificada.

3.9.1 Modificação no preparo da membrana de paládio

Com objetivo de reduzir os ciclos de deposição, contudo obtendo uma espessura mínima de paládio e mantendo a seletividade da membrana, foram realizadas algumas mudanças nas concentrações dos banhos de sensitização, ativação e na concentração e composição do banho de deposição, seguindo a metodologia empregada por Guo *et al.* (2017), sendo estes dados apresentados na Tabela 3.2.

A concentração dos banhos de sensitização e ativação foram dobrados e os banhos de água e HCl foram eliminados do processo. Já no banho de deposição, empregou-se como fonte de paládio o sal metálico PdCl_2 , no lugar do $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sendo a temperatura do banho de deposição igual a 45 °C. Todos os banhos foram borbulhados com ar comprimido para manter a homogeneização das soluções.

Tabela 3.2 – Composições dos banhos de sensitização, ativação e deposição modificados.

Etapa	Composto	Concentração
Sensitização	SnCl ₂	2 g L ⁻¹
	HCl (37%)	1 mL L ⁻¹
Ativação	PdCl ₂	0,2 g L ⁻¹
	HCl (37%)	1 mL L ⁻¹
Deposição de Pd	PdCl ₂	3,5 g L ⁻¹
	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	30 g L ⁻¹
	NH ₃ ·H ₂ O (28%)	194 mL L ⁻¹

3.10 Preparo da membrana de paládio-prata

A deposição de prata, quando requerida, foi executada após a deposição de Pd, conforme procedimento apresentado por Ayturk *et al.* (2008b). A concentração do banho de deposição de Ag é apresentada na Tabela 3.3 e o procedimento é o mesmo utilizado para Pd no item 3.9.

Tabela 3.3 – Composições dos banhos de deposição de prata.

Etapa	Composto	Concentração
Deposição de Ag	AgNO ₃	0,519 g L ⁻¹
	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	40,1 g L ⁻¹
	NH ₃ ·H ₂ O (28%)	198 mL L ⁻¹

3.10.1 Annealing da liga Pd/Ag

O *annealing* é um tratamento térmico necessário para que ocorra a difusão dos átomos dentro do material sólido (paládio) para formar a liga, ocorrendo em atmosfera inerte à pressão ambiente. No processo de *annealing* utilizou-se N₂ como gás inerte, à pressão ambiente, durante 12 h a 750 °C, de acordo com metodologia descrita por Ayturk

et al. (2008a). A purga foi mantida em 50 mL min^{-1} durante todo o tempo de tratamento. Após o *annealing* a membrana de Pd/Ag foi avaliada quanto à permeação de hidrogênio, conforme será descrito no item 3.14.

3.11 Membranas produzidas neste trabalho

Assim como foi feito para as fibras oca produzidas, visando melhor entendimento das membranas à base de Pd avaliadas nesta Tese, foram elaborados os fluxogramas apresentados nas Figura 3.10, Figura 3.11 e Figura 3.12 com os respectivos suportes utilizados, indicando se foi realizada alguma modificação na superfície externa do suporte e a respectiva nomenclatura da membrana composta à base de Pd produzida.

Primeiramente foram avaliadas as membranas compostas fabricadas utilizando como suporte a fibra oca FO8, produzida com a mistura de DMSO e álcool como coagulante interno. Este suporte não passou por nenhum tipo de revestimento (de polímero ou grafite) ou alteração da sua superfície externa, e sobre ele foram realizados banhos de deposição com 1, 2 e 3 ciclos de 60 min cada, totalizando 1, 2 e 3 h de deposição de paládio, sendo as membranas compostas à base de Pd produzidas denominadas, respectivamente, de M08-1, M08-2 e M08-3 (Figura 3.10).

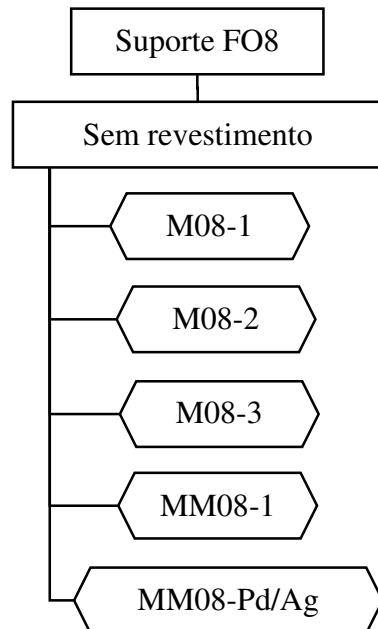


Figura 3.10 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FO8.

Ainda sobre o suporte FO8, sem revestimento, realizou-se 1 ciclo de 1 h de deposição de paládio utilizando o banho de deposição modificado (conforme Tabela 3.2), resultando na membrana composta denominada MM08-1. Sobre a membrana MM08-1 realizou-se mais um 1 ciclo de 1 h de deposição de paládio e 1 ciclo de 1 h de deposição de prata (conforme Tabela 3.3), resultando na membrana denominada MM08-Pd/Ag.

A Figura 3.11 apresenta as membranas produzidas utilizando o suporte FO6. Avaliou-se a deposição de paládio na fibra oca sem revestimento, foram realizados banhos de deposição com 2 e 3 ciclos de 60 min cada, totalizando 2 e 3 h de deposição de paládio, sendo as membranas compostas à base de Pd produzidas denominadas, respectivamente de M02 e M03.

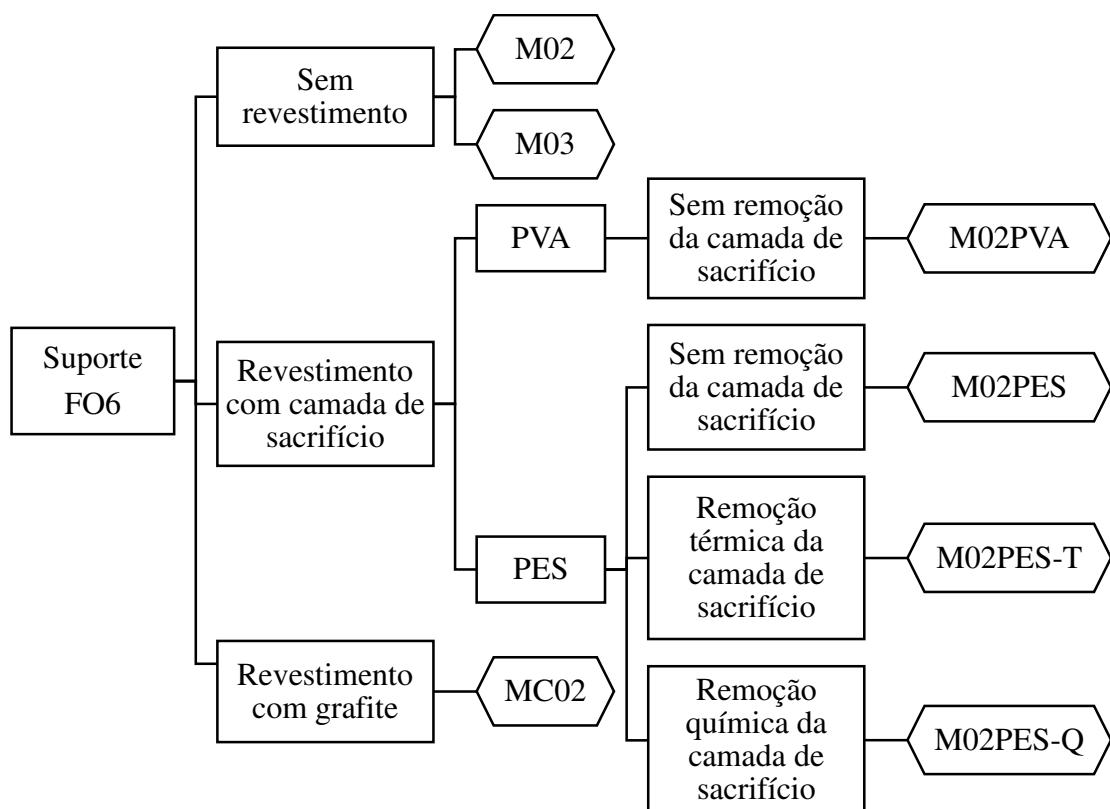


Figura 3.11 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FO6.

Avaliou-se a deposição de paládio no suporte FO6 revestido com uma camada de sacrifício utilizando primeiramente uma solução polimérica de PVA (80 g L^{-1}) com núcleos de Pd (5% em peso de PdCl_2). Nesta fibra recoberta foram depositados 2 ciclos

de 60 min cada de paládio, totalizando 2 h de deposição, sendo a membrana produzida denominada M02PVA, sendo posteriormente avaliada quanto à permeação de hidrogênio. É válido ressaltar que a membrana M02PVA não passou por nenhum tipo de remoção da camada de sacrifício antes de ser realizada a permeação de H₂, conforme apresentado na Figura 3.11.

O mesmo procedimento realizado com a camada de sacrifício de PVA foi realizado utilizando uma solução polimérica de PES (80 g L⁻¹) com núcleos de Pd (5% em peso de PdCl₂). A fibra oca com camada de sacrifício de PES e recoberta com 2 h de deposição de Pd foi denominada M02PES e, sem que houvesse qualquer tipo de remoção da camada de sacrifício, foi avaliada quanto à permeação de hidrogênio. As condições utilizadas para fabricação da membrana M02PES foram novamente empregadas para a produção de duas novas membranas, sendo que antes da avaliação quanto à permeação de hidrogênio estas membranas passaram por dois tipos distintos de remoção da camada de sacrifício (Figura 3.11). Primeiramente, realizou-se a remoção térmica da camada de sacrifício (item 3.6.1), sendo a membrana resultante denominada M02PES-T. E avaliou-se a remoção química da camada de sacrifício (item 3.6.2), utilizando o solvente DMSO, e a membrana produzida foi denominada M02PES-Q.

Com objetivo de reduzir a rugosidade, porém sem a necessidade de remoção do revestimento, recobriu-se a superfície externa da fibra oca FO6 com grafite em pó (item 3.7), sendo então realizado 2 h de deposição, resultando na membrana denominada MC02 (Figura 3.11).

As membranas compostas produzidas utilizando como suporte a fibra oca FGR01, produzida com a alumina grossa e revestida externamente com alumina fina foram avaliadas. Este suporte não passou por nenhum tipo de revestimento ou alteração da sua superfície externa, e sobre ele foram realizados banhos de deposição com 1, 2 e 3 ciclos de 60 min cada, totalizando 1, 2 e 3 h de deposição de paládio, sendo as membranas compostas à base de Pd produzidas denominadas, respectivamente, de MGR01, MGR02 e MGR03, conforme Figura 3.12.

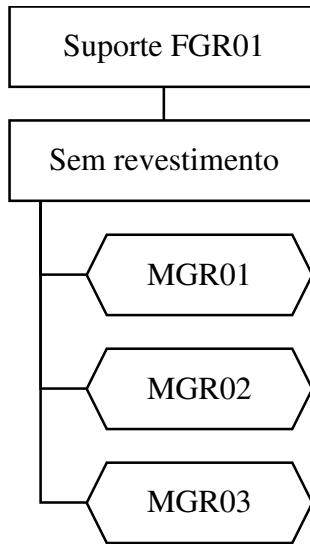


Figura 3.12 – Fluxograma das membranas compostas à base de Pd produzidas com o suporte FGR01.

3.12 Caracterização das membranas assimétricas

A espessura do filme metálico depositado sobre as fibras foi determinada gravimetricamente através da Equação (3.4):

$$\lambda_{Pd} = \frac{(m_F - m_I)}{A \cdot \rho} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Onde m_F e m_I são as massas da fibra com o paládio e da fibra oca pura, respectivamente, A é a área da superfície da fibra oca em cm^2 (determinada pela Equação (3.3)), ρ é a densidade do paládio ($11,96 \text{ g cm}^{-3}$). Este método mostrou-se de acordo com os resultados obtidos quando comparado com técnicas analíticas como MEV e/ou XRF (Hatlevik *et al.*, 2010; Abu El Hawa *et al.*, 2014; Lewis *et al.*, 2014).

Tanto a espessura quanto a composição e a morfologia dos filmes de paládio foram analisadas (qualitativa e quantitativamente) com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Carl Zeiss modelo EVO MA 10) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS, INCA). O sistema EDS foi equipado com um detector de desvio de silício INCA PentaFET-Precision. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV e uma corrente de 3,0 nA. Para evitar o carregamento da amostra, todas as amostras foram

revestidas com uma camada de ouro usando um equipamento de pulverização catódica (LEICA Metallizer EM SCD 050) sob vácuo de 120 s a 50 mA. As análises dos espectros EDS (mapeamento e ponto e ID) para a quantificação da composição elementar foram realizadas com o software INCA.

3.13 Análises estatísticas

As medidas de permeabilidade à água e resistência mecânica foram realizadas em duplicita e quadruplicada, respectivamente, e os resultados foram apresentados como média e desvio padrão. As diferenças entre médias foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey, com significância de 5%.

3.14 Medidas de fluxo de hidrogênio

As membranas foram coladas com cola do tipo resina epóxi (Araldite®) em um suporte de aço inoxidável com uma das extremidades fechada e este suporte foi conectado a um tubo de aço inoxidável. Este tubo foi colocado em uma mufla tubular (CARBOLITE, MTF 10/25/130) e foi conectado às linhas de gás (N_2 e H_2), é válido ressaltar que neste trabalho utilizou-se o gás puro, ou seja, não houve permeação de mistura de gases. A área correspondente à membrana metálica foi centralizada na mufla. O gás (N_2 ou H_2) foi alimentado no lado *shell* (parede externa) da fibra e foi coletado pelo lado *lúmen* (região oca da fibra). Um bolômetro (medidor de bolha) foi utilizado para medir o fluxo de gás permeado. A pressão da alimentação foi regulada usando um regulador de pressão (REMAN) e monitorada com um manômetro (OMEGA) de resolução de 0,02 bar. Um esquema do processo é apresentado na Figura 3.13 e na Figura 3.14 apresenta o módulo de permeação construído no Laboratório de Pesquisas NUCBIO-UFU.

Antes da permeação de hidrogênio, verificou-se se a membrana permitiria ou não a passagem de nitrogênio através dela. Para isto, à temperatura ambiente, analisou-se o fluxo de nitrogênio através da membrana para diferentes pressões transmembrana (40 a 200 kPa). As medidas de fluxo foram feitas usando o medidor de bolha.

Para as medidas de fluxo de hidrogênio através das membranas de paládio, primeiramente, fazia-se o aquecimento até 450 °C em purga de nitrogênio a uma taxa de

aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ substituía-se o gás de alimentação de nitrogênio para hidrogênio. A membrana permanecia então durante 2 h sob hidrogênio, com a purga fechada e pressão no sistema de 0,4 bar, etapa esta chamada de ativação da membrana, de extrema importância, pois garante que o fluxo de H₂ através da membrana seja constante durante as medições. Após o período de 2 h, o fluxo de hidrogênio pela membrana era então verificado com um medidor de bolha em diversas pressões. O fluxo de hidrogênio foi medido a 450, 400, 350 e 300 °C.

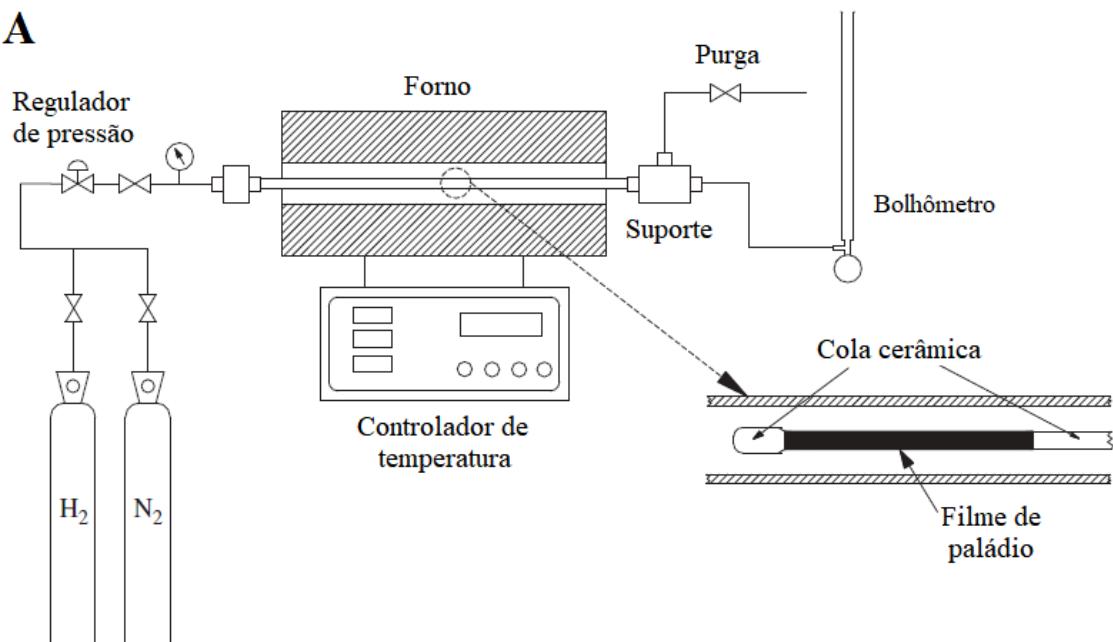
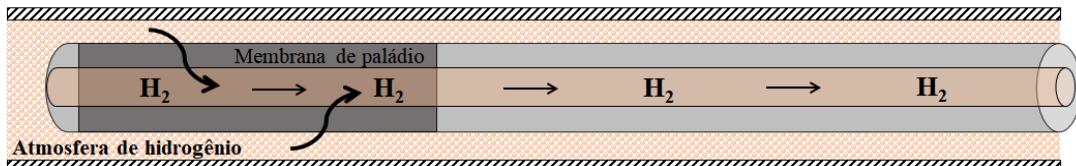
A**B**

Figura 3.13 – (a) Esquema do processo de medida de fluxo de hidrogênio pela membrana (adaptado de Hatim *et al.* (2011)) e (b) Esquema da permeação de hidrogênio através da membrana e por dentro do suporte de fibra oca.



Figura 3.14 – Módulo construído no Laboratório de Pesquisas NUCBIO-UFU para permeação de hidrogênio.

3.15 Estabilidade ao longo do tempo

A estabilidade térmica das membranas de paládio permanece como um dos principais problemas para suas aplicações nas indústrias. Ao submeter as membranas de paládio a tratamento térmico com longo tempo de operação e ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio observa-se, frequentemente, a formação de defeitos na membrana, reduzindo significativamente a sua seletividade e vida útil (Li *et al.*, 2016a).

Para medir a estabilidade da membrana composta, a operação ao longo do tempo foi realizada permeando hidrogênio através da membrana a 450 °C e 60 kPa durante 5 dias seguidos. O valor do fluxo de hidrogênio permeado foi obtido através da média dos fluxos medidos a cada hora ao longo de 12 h do dia em questão, sendo que todos os desvios padrão ficaram abaixo de $0,001 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Durante a noite o hidrogênio era trocado por nitrogênio, permanecendo a 450 °C e 60 kPa e com a purga aberta ($0,04 \text{ mL min}^{-1}$). Antes de trocar o nitrogênio por hidrogênio para começar as medidas de fluxo de H₂ do dia, o fluxo de nitrogênio foi avaliado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são discutidos os resultados obtidos na produção das diferentes configurações morfológicas das fibras oca produzidas com diferentes tipos de coagulantes internos, assim como a deposição de uma camada de paládio para a formação da membrana composta. Foram avaliados também métodos para a redução da rugosidade da parede externa das fibras, visando reduzir a espessura de camada de paládio, sem alterar a seletividade da membrana, assim como a permeabilidade de H₂ permeado através das membranas de paládio produzidas.

4.1 Fibras oca produzidas com alumina comercial grossa

Antes de realizar a produção das fibras oca de alumina, analisou-se a granulometria através de micrografias obtidas pelo MEV do pó da alumina gentilmente cedida pela empresa Alcoa, conforme observado pela Figura 4.1.

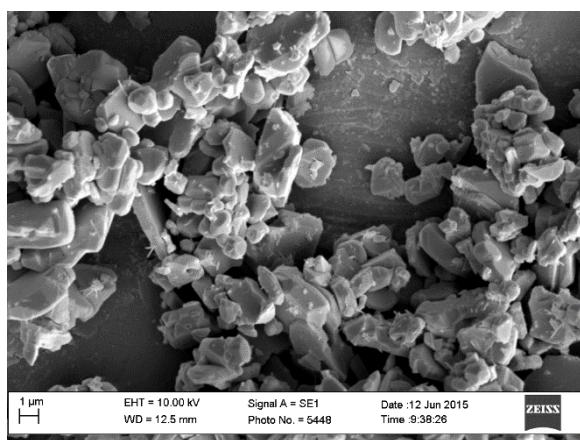


Figura 4.1 – Micrografia (MEV) do pó de alumina cedido pela Alcoa.

Na Figura 4.1 observa-se que o pó de alumina apresenta formato irregular, sem uma tendência de padrão, e de acordo com o fabricante possui a seguinte distribuição granulométrica: D₁₀: 2 μm, D₅₀: 4 μm e D₉₀: 23 μm. Esta alumina foi denominada alumina

grossa por conta da sua granulometria. De acordo com Liu *et al.* (2003), o tamanho da partícula de alumina utilizada no processo de produção das fibras oca de alumina pode influenciar na morfologia estrutural da fibra, evitando a formação de camada assimétrica. Outra desvantagem da maior granulometria da alumina é a fragilidade da fibra, sendo necessário o uso de maiores temperaturas de sinterização visando garantir à fibra oca maior resistência mecânica.

Fibras oca de alumina grossa foram fabricadas utilizando a alumina de 4 µm. A suspensão cerâmica foi composta de 32,3% em massa de DMSO, 60% de Al₂O₃, 6,4% de PES e 1,3% de Arlacel. Os parâmetros de extrusão foram 7 e 12 mL min⁻¹ de vazão de suspensão cerâmica e coagulante interno, respectivamente, e a altura de *air gap* foi fixada em 15 cm, formando a fibra oca denominada FG. A morfologia do precursor da fibra oca (sem sinterização) produzida com alumina grossa foi analisada no MEV, conforme observado na Figura 4.2.

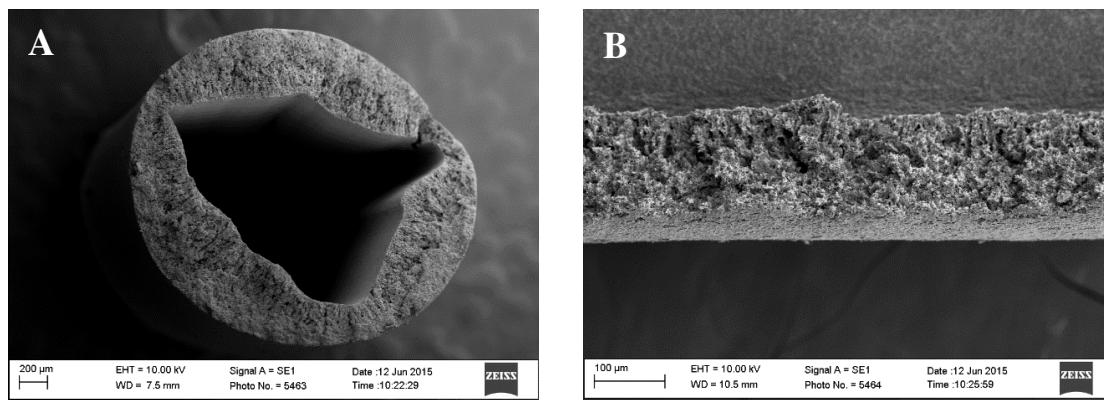


Figura 4.2 – Micrografias (MEV) do precursor da fibra oca FG produzida com alumina grossa: (a) seção transversal e (b) corte da parte longitudinal.

Na Figura 4.2(a) observa-se que os parâmetros empregados na extrusão não foram eficientes para garantir uma uniformidade na espessura da fibra oca que apresentou paredes interna e externa não-circulares, sendo este formato diferente do almejado. Observa-se uma presença sutil de filamentos assimétricos a partir da parte interna da fibra oca. Contudo, no corte longitudinal do precursor (Figura 4.2(b)) estes filamentos não são claramente observados, isto acontece devido à alta porosidade da fibra que se confunde com os filamentos. Segundo Liu *et al.* (2003), o tamanho e a distribuição de tamanho das

partículas do pó de alumina nas suspensões cerâmicas desempenham um papel importante na estrutura da fibra oca e, consequentemente, na permeabilidade ao gás e à água.

A fibra foi sinterizada a 1250 °C e mostrou-se extremamente frágil e quebradiça, possivelmente devido à temperatura de sinterização ser insuficiente para aglutinar as partículas da alumina com granulometria elevada e irregular empregada na composição da suspensão cerâmica. Logo, nesta temperatura de sinterização não foi possível calcular a resistência mecânica do suporte. No entanto, de acordo com Liu *et al.* (2003), fibras ocas de alumina sinterizadas a 1300 °C apresentaram valores de resistência mecânica próximos a 21 MPa, sendo que o aumento na temperatura de sinterização e a redução do tamanho médio do diâmetro da partícula do pó de Al₂O₃ melhorariam a resistência mecânica da fibra oca.

Na sequência deste trabalho os estudos de fabricação de fibra oca utilizando alumina comercial grossa foram retomados, conforme será apresentado no item 4.9.

4.2 Fibras ocas produzidas com alumina fina

Com base nos resultados acima descritos, buscou-se uma alumina comercial com granulometria mais fina (1 µm) para a produção das fibras ocas com estrutura assimétrica dos poros e com maior resistência mecânica, facilitando assim a manipulação das fibras para posterior deposição de membrana metálica para purificação de hidrogênio. Esta alumina foi denominada alumina fina (Figura 3.4).

A mesma proporção dos reagentes foi novamente utilizada, empregando a alumina fina como pó cerâmico, assim como os parâmetros empregados na vazão da suspensão cerâmica e do coagulante interno, 7 e 12 mL min⁻¹, respectivamente, porém o valor de *air gap* foi de 15 e 30 cm. Os resultados obtidos através do MEV para as fibras produzidas nestas condições estão apresentados na Figura 4.3.

O uso da alumina com granulometria de 1 µm na suspensão cerâmica produziu fibras ocas com distribuição de poros assimétrica e com estrutura filamentosa ao longo de toda a espessura da fibra oca. O aumento na distância entre a saída da extrusora e o banho de coagulação, de 15 para 30 cm, não proporcionou mudança na configuração estrutural da fibra oca, porém observa-se que o maior *air gap* alongou a fibra, resultando numa fibra mais achatada externamente (Figura 4.3(b)).

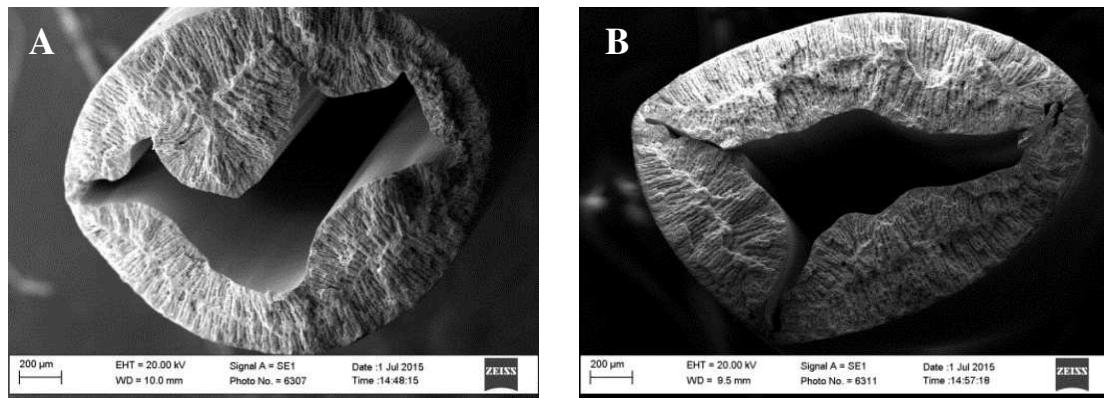


Figura 4.3 – Micrografias (MEV) do corte transversal das fibras oca produzidas com alumina fina com *air gap* de: (a) 15 cm e (b) 30 cm.

Através da Figura 4.3 observa-se que os parâmetros empregados na extrusão não garantiram a circunferência desejada na superfície interna da fibra nascente. Água foi utilizada como coagulante interno permitindo a solidificação parcial do polímero perto da superfície interna da fibra nascente, contudo a vazão utilizada não foi alta o suficiente para suportar as forças para o interior radial e, assim, resultando na deformação do contorno interior (Li *et al.*, 2016b). Segundo Li *et al.* (2016b), para garantir a formação de uma parede interna uniforme, é necessária uma força hidrodinâmica mínima contra a suspensão cerâmica durante a fiação, força esta advinda da maior vazão do coagulante interno.

Visando uniformizar a espessura da parede da fibra oca de alumina, alterou-se a proporção do solvente e da alumina para 28,3% em massa de DMSO e 64% em massa de Al₂O₃, aumentando a viscosidade da solução. De acordo com Li (2007), a proporção de solvente na suspensão cerâmica deve ser fixada no mínimo, para manter a homogeneidade da suspensão, contudo deve ser ajustada para que o precursor da fibra oca seja flexível, resistente e fácil de sair da peça extrusora. Com objetivo de obter diferentes configurações morfológicas na espessura da fibra os parâmetros de extrusão foram alterados conforme Tabela 4.1, sendo a temperatura de sinterização mantida a 1250 °C.

Tabela 4.1 – Parâmetros de produção das fibras oca.

Amostra	Suspensão cerâmica (mL min^{-1})	Coagulante interno (mL min^{-1})	Air gap (cm)
FO 1	7	13	5
FO 2	6	13	5
FO 3	5	13	5
FO 4	15	13	15
FO 5	15	10	15

As Figura 4.4 a 4.8 apresentam a estrutura das fibras produzidas observadas através do MEV. É observado que, ao modificar os parâmetros de extrusão, diferentes morfologias são obtidas.

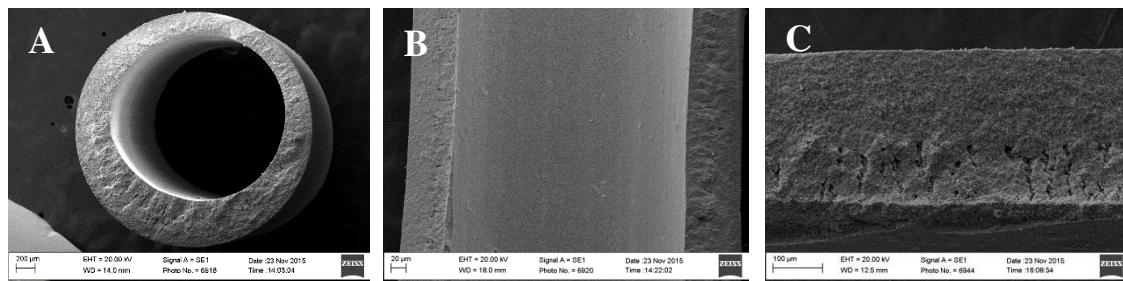


Figura 4.4 – Micrografias (MEV) da fibra FO1: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.

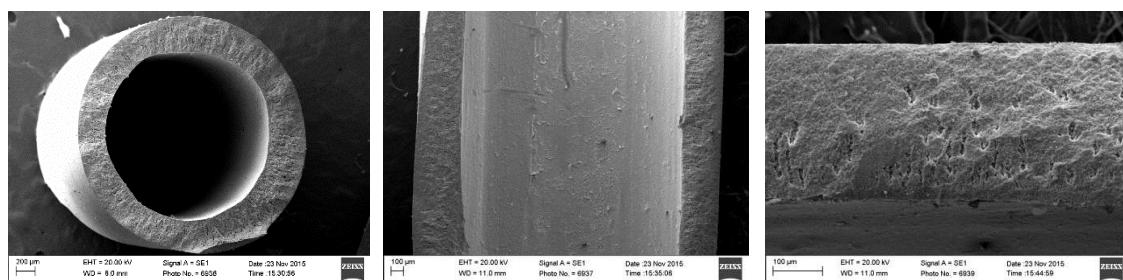


Figura 4.5 – Micrografias (MEV) da fibra FO2: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.

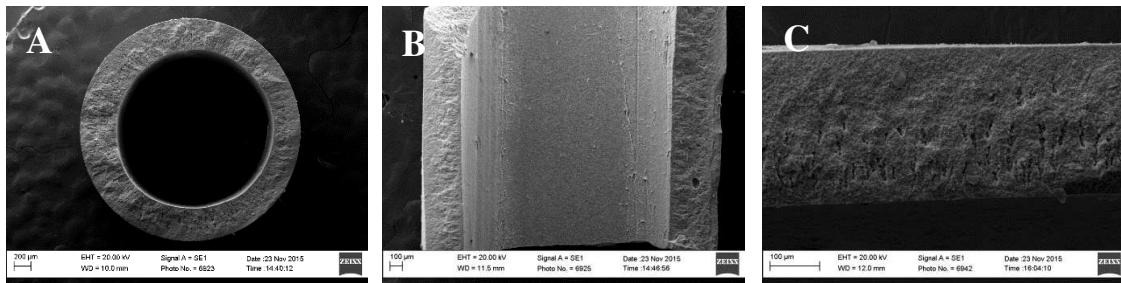


Figura 4.6 – Micrografias (MEV) da fibra FO3: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.

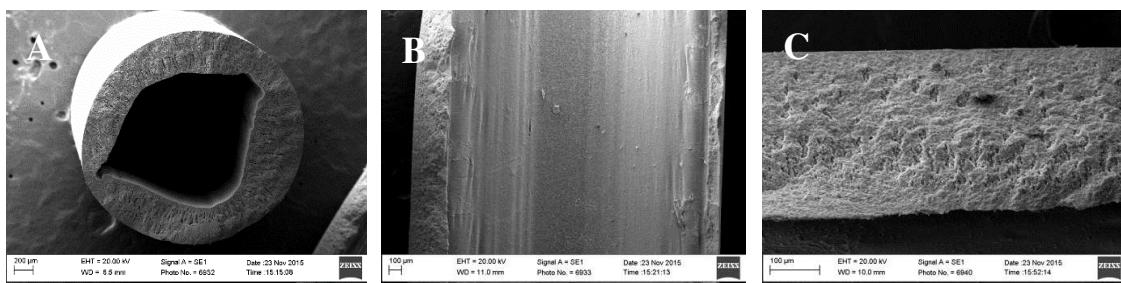


Figura 4.7 – Micrografias (MEV) da fibra FO4: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.

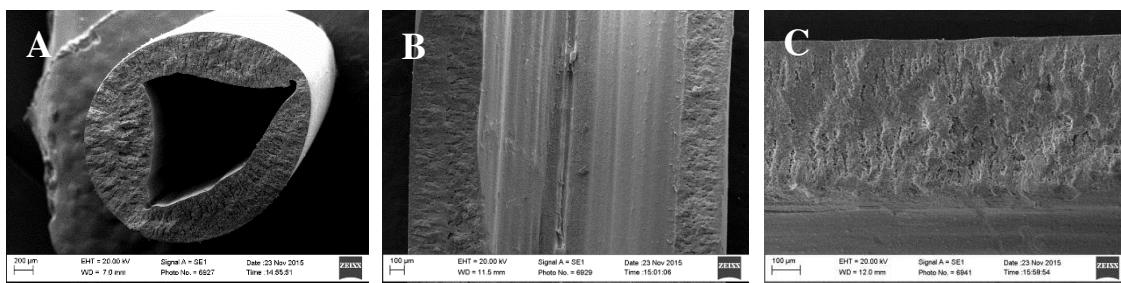


Figura 4.8 – Micrografias (MEV) da fibra FO5: (a) visão geral da fibra, (b) superfície interna, (c) seção transversal.

Ao modificar os parâmetros de extrusão, observa-se que quanto maior a diferença entre a vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica e com vazão de coagulante maior que da suspensão, mais uniforme será a espessura da parede da fibra oca produzida, conforme apresentado pelas Figura 4.4 a Figura 4.6. Todavia, valores próximos de vazão de coagulante interno e suspensão cerâmica (Figura 4.7 e Figura 4.8) não permitiram a formação de uma circunferência na parede da superfície interna da fibra oca, conforme já explicado acima. Como as fibras ocas FO4 e FO5 não apresentaram paredes internas

uniformes, as análises (permeabilidade, resistência mecânica, etc.) que são dependentes dos valores de diâmetro para o cálculo não foram avaliadas.

Com base nos parâmetros empregados na produção das fibras (Tabela 4.1), a suspensão cerâmica ao sair da extrusora tem a parede interna da fibra em contato direto com água (coagulante interno), promovendo a inversão de fase e formação de filamentos. Quando a suspensão cerâmica entra em contato com o não-solvente (água) um gradiente de concentração acentuado na troca solvente/não-solvente acontece, promovendo um rápido aumento da viscosidade local e, consequentemente, a precipitação da fase polimérica. No entanto, devido à instabilidade na interface entre a suspensão e o coagulante interno, ocorre a tendência para a formação de instabilidade viscosa (*viscous fingering*), iniciando a formação de filamentos, isto é, vazios semelhantes a dedos (Kingsbury e Li, 2009). A instabilidade viscosa pode ocorrer quando um líquido menos viscoso desloca um fluido mais viscoso.

Já a superfície externa da fibra ao sair da extrusora encontra-se exposta para o ar, permitindo a evaporação do solvente e a precipitação do polímero é induzida pela umidade no ar, aumentando a viscosidade local na superfície externa. Ao entrar em contato com o banho de coagulação (água), a superfície externa não tem a formação de filamentos iniciada, uma vez que a viscosidade desta região é aumentada. A troca de solvente e não-solvente na superfície exterior da fibra oca aumenta ainda mais a viscosidade local e os filamentos originados do lado do lúmen são assim terminados (Lee *et al.*, 2014). Esta região da fibra é uma camada densa e simétrica que recebe o nome de camada esponjosa, sendo ela responsável pela resistência mecânica da fibra oca.

As fibras FO1, FO2 e FO3 apresentaram estruturas semelhantes, ou seja, filamentos irregulares que ocupam uma extensão de aproximadamente 40% da seção transversal da fibra do lado do lúmen e uma camada esponjosa a partir da parede externa da fibra. De fato, os parâmetros de extrusão das fibras FO1, FO2 e FO3 são próximos, somente com uma leve variação na vazão da suspensão cerâmica (de 5 a 7 mL min⁻¹). Pode-se notar que a fibra FO1 apresentou filamentos um pouco mais organizados e que ocupam uma menor extensão da fibra em comparação com as fibras FO2 e FO3, provavelmente devido à maior vazão da suspensão cerâmica.

As fibras formadas devem apresentar paredes regulares, ou seja, com a mesma espessura. Observou-se que a fibra oca FO1 apresentou paredes irregulares variando de

0,218 a 0,513 mm, enquanto as fibras FO2 e FO3 apresentaram paredes com a mesma espessura (regular) (Figura 4.4(a) – Figura 4.6(a)) de 0,359 e 0,352 mm, respectivamente. Assim, ao utilizar água como coagulante interno, sugere-se aplicar uma menor vazão da suspensão cerâmica durante o processo de extrusão para obter fibras regulares. Os parâmetros de extrusão das fibras FO2 e FO3 apresentaram maior uniformidade na espessura da fibra, permitindo que tais fibras fossem utilizadas no processo de deposição de paládio para posterior permeação de hidrogênio.

4.2.1 Caracterização das fibras ocas FO1, FO2 e FO3

Várias são as formas de caracterizar uma fibra oca (Kingsbury e Li, 2009; Li *et al.*, 2009), dentre elas, neste trabalho, foram usadas a permeabilidade à água, permeabilidade ao gás, resistência mecânica e rugosidade.

Ao caracterizar a fibra oca quanto a sua permeabilidade à água, obtém-se um indicativo da permeabilidade ao gás através do substrato em questão. Assim, antes de realizar a permeabilidade ao gás (nitrogênio) avaliou-se a permeabilidade à água através das fibras ocas FO1 a FO3 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de permeabilidade à água das diferentes fibras ocas de alumina preparadas.

Amostra	FO1	FO2	FO3
Permeabilidade ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot kPa^{-1}$)	$12,5^a \pm 1,5$	$11,6^a \pm 0,5$	$10,8^a \pm 0,7$
R²	0,996	0,997	0,994

^aLetras diferentes em uma mesma coluna indicam estatisticamente diferença significativa entre as amostras ($p<0,05$).

Os dados de fluxo foram realizados em duplicata e foram satisfatoriamente ajustados pela equação da reta, conforme mostram os valores de R² na Tabela 4.2. Ao realizar análise de variância (ANOVA) utilizando o teste de Tukey não houve estatisticamente diferença significativa entre as permeabilidades à água das fibras ocas FO1, FO2 e FO3. A diferença entre as fibras foi o ligeiro aumento da vazão da suspensão cerâmica que promoveu uma diminuição no tempo de contato da camada externa do

precursor da fibra oca com o ar e, consequentemente, uma diminuição da camada esponjosa.

Os valores de permeabilidade à água obtidos são semelhantes aos reportados por Lee *et al.* (2014) (entre 6 e 10 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹) que, embora apresentem fibras com maior número de filamentos, aplicaram uma temperatura de sinterização superior promovendo um maior fechamento dos poros do suporte.

Analisou-se, então, a resistência mecânica das diferentes fibras ocas de alumina produzidas e os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de resistência mecânica das diferentes fibras ocas de alumina preparadas.

Amostra	FO1	FO2	FO3
Resistência mecânica (MPa)	40,37 ^a	33,70 ^b	33,98 ^b
Desvio Padrão	1,72	1,33	1,60

^{a,b}Letras diferentes em uma mesma coluna indicam estatisticamente diferença significativa entre as amostras ($p<0,05$).

Observa-se que as fibras FO1, FO2 e FO3 apresentaram permeabilidades à água semelhantes, todavia, a fibra FO1 mostrou resistência mecânica maior, de 40,37 MPa, devido a sua maior espessura em um dos lados da parede da fibra oca. Já para as fibras FO2 e FO3 não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de resistência mecânica, ficando próximos a 34 MPa. Os valores de resistência mecânica estão de acordo com os obtidos por Li *et al.* (2016b) que obtiveram fibras ocas de alumina com resistência mecânica entre $14,4 \pm 1,1$ e $38,1 \pm 3,5$ MPa com temperaturas de sinterização de 1500 – 1600 °C.

Com base nos resultados apresentados tanto pelo MEV quanto pela permeabilidade à água, optou-se por não avaliar a permeabilidade ao gás e rugosidade da parede externa da fibra, uma vez que um suporte com menor resistência à transferência de massa influenciaria diretamente na permeabilidade ao gás quando produzida a membrana composta para permeação de hidrogênio. Por este motivo, buscou-se aumentar a quantidade de filamentos e reduzir a camada esponjosa da fibra oca de alumina, para a produção de um suporte ideal para a deposição de paládio.

4.3 Variação do coagulante interno

Nesta etapa foram produzidas fibras oca com diferentes proporções volumétricas de solvente (DMSO) como coagulante interno, utilizando 100% e 70%, sendo o restante de água. Avaliou-se também a proporção de 70% DMSO e 30% de álcool etílico (Figura 3.5). A composição da suspensão (alumina, DMSO, PES e aditivo) também foi modificada, assim como a temperatura de sinterização, que passou para 1350 °C.

4.3.1 Coagulante interno: DMSO puro

Para aumentar o número de filamentos na fibra, utilizou-se como coagulante interno o solvente DMSO puro e esta fibra oca foi denominada FO6. Para produzir FO6 alterou-se novamente a proporção do solvente e da alumina para 36,1% em massa de DMSO e 58% de Al₂O₃, 5,5% de PES e o restante de Arlacel. Para garantir a espessura uniforme da fibra oca os parâmetros de extrusão também foram alterados, sendo 15 mL min⁻¹ tanto para o coagulante interno quanto para a suspensão cerâmica e neste caso não houve *air gap*, ou seja, a altura entre a saída da extrusora e o banho de coagulação foi igual a zero. A temperatura de sinterização foi aumentada para 1350 °C, com objetivo de reduzir a porosidade da superfície externa da fibra (camada esponjosa) e aumentar a resistência mecânica, uma vez que maiores temperaturas aumentam a aglutinação das partículas de alumina. As micrografias (MEV) da fibra FO6 são apresentadas através da Figura 4.9

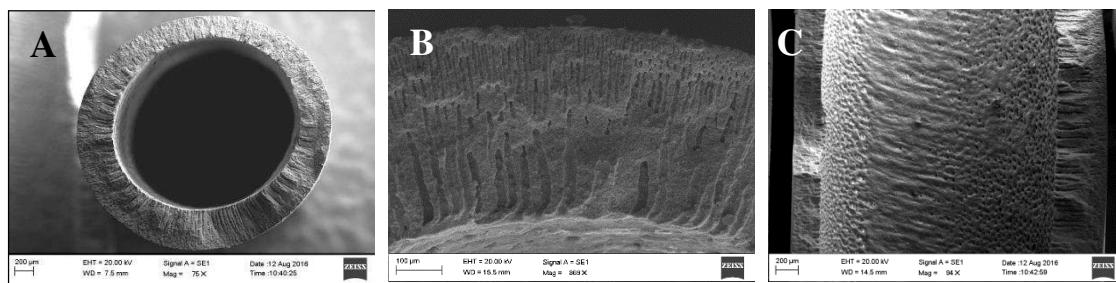


Figura 4.9 – Micrografias (MEV) da fibra FO6: (a) corte transversal, (b) corte lateral, (c) corte axial.

Observa-se pela Figura 4.9(a) que a suspensão cerâmica e os parâmetros de

extrusão foram eficientes para a produção da fibra oca assimétrica com diâmetro externo de 3,0 mm e espessura de 0,4 mm. A Figura 4.9(b) apresenta o corte lateral da fibra FO6 com diversos microcanais originários a partir da superfície externa, que penetram ao longo de toda a espessura da fibra e estão abertos na superfície interna da parede da fibra (Figura 4.9(c)).

A formação de duas regiões filamentosas pode ser explicada pelo fato de que, uma vez que o solvente (DMSO) foi usado como coagulante interno, o crescimento dos filamentos iniciou próximo à superfície externa do precursor da fibra devido ao contato direto da suspensão cerâmica com o não-solvente (água) no banho de coagulação. O crescimento dos filamentos foi propagado através da seção transversal da fibra, mas alguma dissipação de energia do fluxo de entrada de água provavelmente reduziu a densidade dos filamentos e aumentou seus diâmetros, como observado na Figura 4.9(c) (Terra *et al.*, 2018). O crescimento dos filamentos através da espessura da fibra foi suficiente para que eles permanecessem abertos no lado do lúmen da fibra Figura 4.9(c). Além disso, uma fina camada esponjosa (espessura de $14,9 \pm 1,1 \mu\text{m}$) foi formada no lado exterior da fibra.

O uso de um solvente puro como coagulante interno permite que uma troca de solvente e não-solvente adequada através da membrana seja mantida pelo lado externo do precursor da fibra oca. A precipitação ou aumento da viscosidade local na superfície interior é impedido antes do solvente ser finalmente esgotado. Esta condição permite um crescimento contínuo dos microcanais semelhantes a dedos (*fingers*) pelo lado externo do precursor da fibra, até que eles penetrem a superfície interna da membrana. Como resultado ocorre a formação de uma fina camada esponjosa na parte exterior do precursor da fibra, e a camada de microcanais do tipo altamente porosa na parte interna gera pouca resistência à permeação à água (Lee *et al.*, 2014).

A fibra oca FO6 foi a que apresentou maior valor de permeabilidade à água, igual a $16,3 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, quando comparada com as fibras ocas FO1, FO2 e FO3. Este valor se justifica pela presença dos diversos filamentos assimétricos, que aumentam sua porosidade e diminuem a resistência à passagem da água através da membrana.

A fibra FO6 apresentou resistência mecânica de $31,72 \pm 2,43 \text{ MPa}$, valor este bem próximo aos das fibras FO2 e FO3. Apesar de apresentar menor camada esponjosa e maior porosidade devido à camada filamentosa, este valor de resistência mecânica é explicado

pela maior temperatura de sinterização aplicada a fibra (1350°C), garantindo melhor aglutinamento das partículas de alumina, consequentemente aumentando a sua resistência à flexão.

A estrutura morfológica e estrutural da fibra oca FO6 foi compatível com a desejada, sendo a espessura da fibra composta por diversos filamentos, de tamanhos variados, e com uma quase ausência da camada esponjosa. Tal configuração foi considerada ideal para uso na permeação de hidrogênio, uma vez que a estrutura assimétrica do suporte de fibra oca reduz a resistência à permeação do gás.

4.3.2 Coagulante interno: DMSO e água

Dentre os diversos fatores que influenciam a estrutura morfológica da fibra oca, um dos mais importantes é a taxa de troca entre o solvente e o não-solvente presentes na suspensão cerâmica, coagulante interno e banho de coagulação. A partir da Figura 4.10 (a e b), pode-se observar que, quando uma mistura de 70% em volume de DMSO e 30% em volume de água é usada como coagulante interno na ausência de *air gap* (0 cm), são formados dois tipos principais de microestruturas consistindo de duas camadas esponjosas entre uma camada filamentosa, resultando em uma morfologia assimétrica das fibras ocas. Morfologia similar foi relatada anteriormente por Tan *et al.* (2011) ao usar o solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) e água como coagulante interno. Lee *et al.* (2014) usando hexano, neste caso um solvente inerte, como coagulante interno também obtiveram morfologia semelhante.

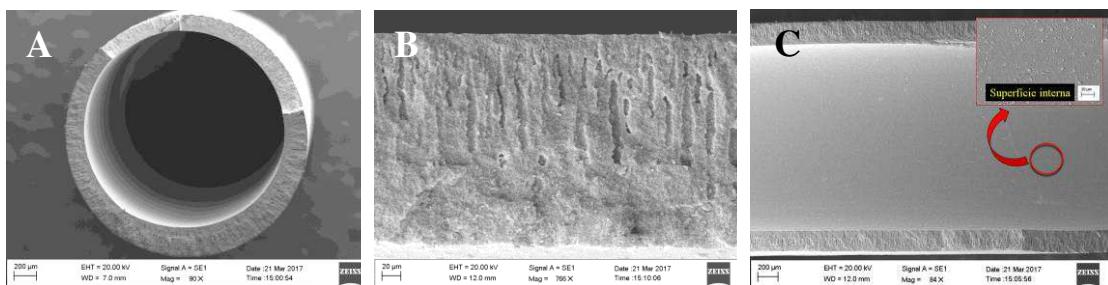


Figura 4.10 – Micrografias (MEV) da fibra FO7: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal, (c) superfície interna.

Na extrusão da suspensão cerâmica, quando a porcentagem de solvente presente no coagulante interno é de 70% em massa ou acima, os filamentos crescem da superfície externa para a superfície interna, deixando apenas uma fina camada esponjosa (espessura de $16,12 \pm 0,4 \mu\text{m}$) na superfície externa da fibra oca. Nesta fibra oca os filamentos ocuparam aproximadamente 52% da espessura total da fibra. No entanto, o lado do lúmen da fibra oca apresentou poros fechados (Figura 4.10(c)), pois os filamentos não conseguiram atravessar toda a espessura da fibra oca. Segundo Tan *et al.* (2011) quando uma mistura de água e solvente é usada como coagulante interno, a taxa de troca entre solvente e não-solvente, também chamada taxa de precipitação, no lado interno da fibra oca nascente pode ser retardada, assim os filamentos são suprimidos na região interna, formando uma camada esponjosa interna.

Diferente da camada esponjosa externa, esta camada esponjosa interna é mais espessa ($90,88 \pm 3,59 \mu\text{m}$), garantindo assim maior resistência ao transporte de massa assim como resistência mecânica, sendo esta igual a $135,53 \pm 13,97 \text{ MPa}$. Terra *et al.* (2016) também produziram fibras com uma mistura de água e solvente como fluido interno, temperatura de sinterização de 1300 e 1400 °C, obtendo fibras com resistência mecânica de 41,2 e 74,5 MPa, respectivamente. A menor resistência mecânica nas fibras de Terra *et al.* (2016) é explicada pela maior porosidade das fibras, enquanto as fibras ocas produzidas neste trabalho apresentaram espessa camada esponjosa, aumentando sua resistência mecânica, sendo ideal para a permeação de líquidos, visando a sua clarificação. Por estes motivos a fibra oca FO7 não foi utilizada no processo de deposição de paládio e permeação de hidrogênio.

Já a permeabilidade à água na fibra FO7 foi de $3,4 \pm 0,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, o menor valor exibido até o momento, devido à configuração morfológica do suporte. Estas características não são interessantes para a produção de membranas compostas à base de paládio. Devido à maior resistência mecânica e menor permeabilidade à água, a fibra FO7 foi utilizada pelo grupo de pesquisa NUCBIO para a produção de um módulo para filtração de extrato de chá verde.

4.3.3 Coagulante interno: DMSO e álcool

Ao alterar o coagulante interno, substituindo a água pelo álcool, tem-se a formação

de uma configuração morfológica completamente diferente das fibras já apresentadas, conforme apresentado pela Figura 4.11, sendo esta fibra denominada FO8. Observa-se pela Figura 4.11(a) que a suspensão cerâmica e os parâmetros de extrusão empregados na fabricação da fibra oca FO8 foram eficientes para a produção da fibra oca assimétrica com diâmetro externo e interno de 2,795 e 2,107 mm, respectivamente, e espessura de 0,344 mm.

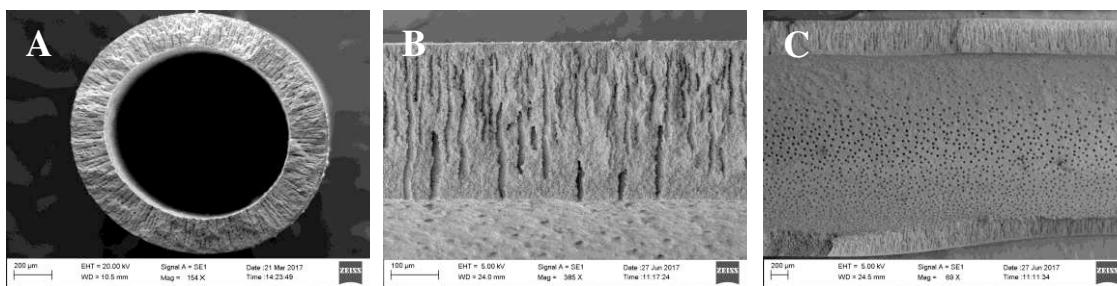


Figura 4.11 – Micrografias (MEV) da fibra FO8: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal, (c) superfície interna.

A partir da Figura 4.11(b), pode-se observar que quando uma mistura de 70% em volume de DMSO e 30% em volume de álcool é usada como coagulante interno na ausência de *air gap* (0 cm), obtém-se uma estrutura filamentosa ao longo de toda a espessura da fibra e uma fina camada esponjosa próxima à superfície externa da fibra oca.

Como já discutido anteriormente, a taxa de troca entre solvente e não-solvente, também chamada de taxa de precipitação, influencia diretamente na morfologia da fibra. Ao usar uma proporção de solvente (DMSO) igual ou maior que 70% (em volume) juntamente com o álcool, observa-se que esta taxa de precipitação acontece de forma mais lenta do que quando solvente e água são utilizados, permitindo a saída do solvente quase que somente pela superfície externa da fibra nascente. Assim, tem-se a formação de diversos filamentos a partir da parede externa da fibra se estendendo ao longo de toda a espessura, chegando até a superfície interna da fibra oca, resultando em uma estrutura altamente assimétrica, com características ideais para a deposição de paládio visando a separação de hidrogênio (Tan *et al.*, 2011; Terra *et al.*, 2016).

Segundo Tan *et al.* (2011), fibras ocas de perovskita produzidas com mistura de álcool e solvente como coagulante interno apresentam menor resistência mecânica do que as produzidas com a mistura de água e solvente, porém a resistência mecânica da fibra

não depende apenas das características do material utilizado na fabricação da fibra oca, mas também da sua configuração morfológica. A fibra FO8 apresentou resistência mecânica de $55,30 \pm 2,81$ MPa, valor quase 60% abaixo do obtido com a fibra FO7, ambas sinterizadas a 1350 °C. Esta diferença ocorreu porque ao utilizar a mistura de álcool e solvente como coagulante interno, produziram-se fibras com maior estrutura filamentosa e, consequentemente, com aumento da porosidade (espaços vazios) na fibra, reduziu-se significativamente a sua resistência mecânica.

A permeabilidade à água da fibra FO8 foi igual a $38,9 \pm 0,3$ L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹, sendo 2,4 e 11,5 vezes maior do que das fibras FO6 e FO7, todas sinterizadas a 1350 °C. Ao comparar com resultados da literatura, a fibra FO8 apresentou permeabilidade quase 2 vezes maior que Terra *et al.* (2016) que também produziram fibras ocas de alumina, utilizando solvente puro como coagulante interno e temperatura de sinterização de 1300°C.

Com base nos resultados obtidos para todas as fibras ocas produzidas, as fibras FO6 e FO8 sinterizadas a temperatura de 1350 °C foram escolhidas para serem utilizadas como suporte para a deposição da camada de paládio e posterior permeação de hidrogênio.

4.4 Deposição de paládio sobre as fibras ocas para permeação de hidrogênio

Inicialmente para a deposição de paládio e posterior permeação de hidrogênio escolheu-se a fibra FO8, sinterizada a temperatura de 1350 °C, por esta fibra oca apresentar mais de 90% da sua espessura com filamentos abertos na parede interna da fibra oca. A fibra oca FO8 recebeu um ciclo de 1 h de *electroless plating* totalizando 1 h de deposição de paládio, sendo a membrana produzida denominada de M08-1. Ao analisar a membrana M08-1 no microscópio eletrônico de varredura (MEV), obteve-se a Figura 4.12.

Ao avaliar a superfície externa da membrana M08-1 (Figura 4.12(a)), não foi observada a formação de uma camada uniforme de paládio, não sendo possível realizar a medição da espessura do filme de Pd. A coloração da membrana M08-1 mostrou-se levemente prateada e opaca (Figura 4.12(b)), justificada tanto pela penetração do paládio no suporte, quanto pela rugosidade da superfície externa do suporte.

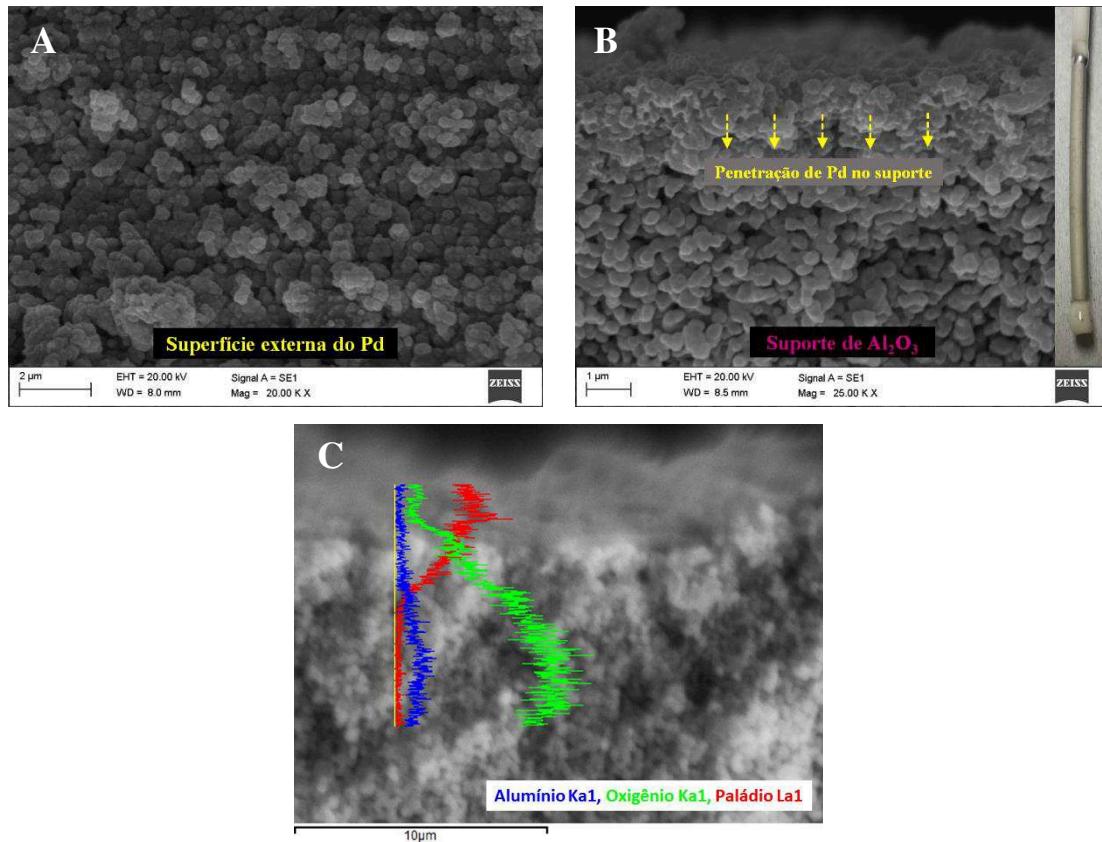


Figura 4.12 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio e (c) EDS da membrana M08-1.

Ao avaliar a penetração de paládio no suporte através da espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) (Figura 4.12(c)), verificou-se que o paládio penetrou 1,553 µm da espessura do suporte a partir da superfície externa. A topografia da superfície da fibra FO8 pura foi investigada com auxílio do microscópio de força atômica (AFM), como apresentado através da Figura 4.13.

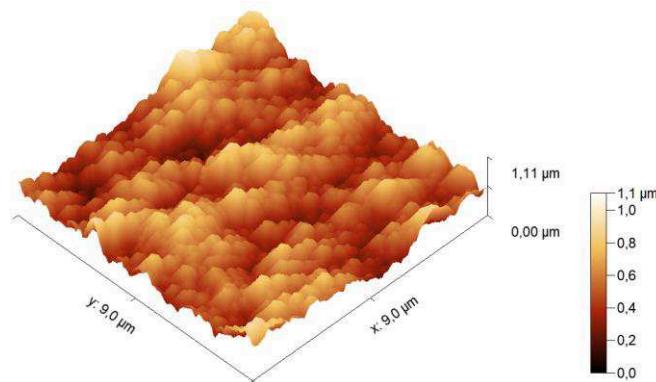


Figura 4.13 – AFM da superfície externa da fibra FO8 pura.

A rugosidade média (R_a) da fibra FO8 é de 111,6 nm. Este valor de rugosidade encontra-se próximo dos observados por Terra *et al.* (2016) com fibras oca de alumina sinterizadas a 1300 °C, contudo mostrou-se inadequado para a deposição de uma fina camada de paládio, uma vez que, devido à presença de vales e picos profundos, a formação de uma camada densa e uniforme na superfície externa da fibra é dificultada.

A aplicação de 2 ciclos de *electroless plating* totalizando 2 h de deposição levou à formação da membrana denominada de M08-2 e a Figura 4.14 apresenta as imagens do MEV da membrana composta produzida.

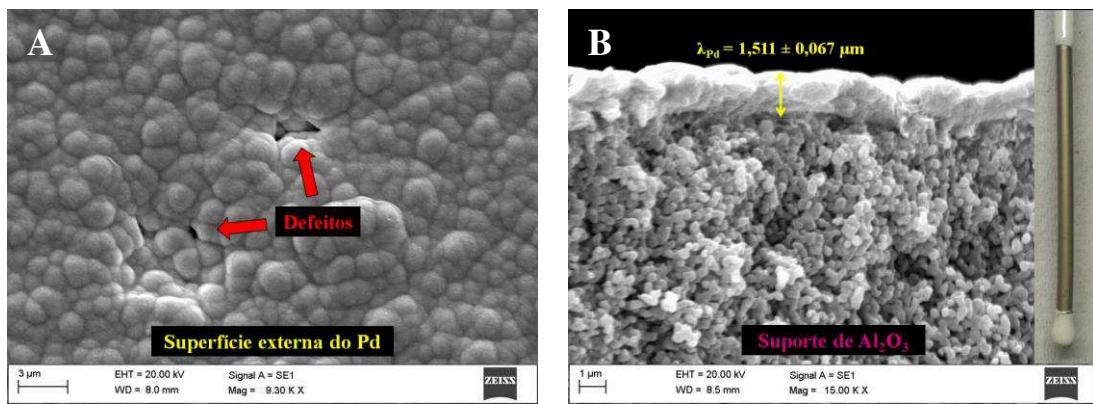


Figura 4.14 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio da membrana M08-2.

Ao avaliar a superfície externa da membrana (Figura 4.14(a)) observa-se que o filme de paládio depositado apresentou diversos buracos que provavelmente comprometerão a seletividade da membrana ao hidrogênio, uma vez que são caminhos preferenciais à passagem de qualquer gás que seja introduzido no sistema. Diferente da membrana M08-1, a membrana M08-2 apresentou uma camada de paládio com espessura igual a $1,511 \pm 0,067 \mu m$ (Figura 4.14(b)) e exibiu coloração prateada intensa e com mais lustro. Acredita-se que, a rugosidade da superfície externa da fibra oca FO8 não permitiu a formação de uma membrana lisa e uniforme, mesmo com a aplicação de 2 ciclos de deposição.

Avaliou-se então as micrografias do MEV (Figura 4.15) da membrana composta produzida com 3 ciclos de *electroless plating* totalizando 3 h de deposição, sendo esta membrana denominada M08-3.

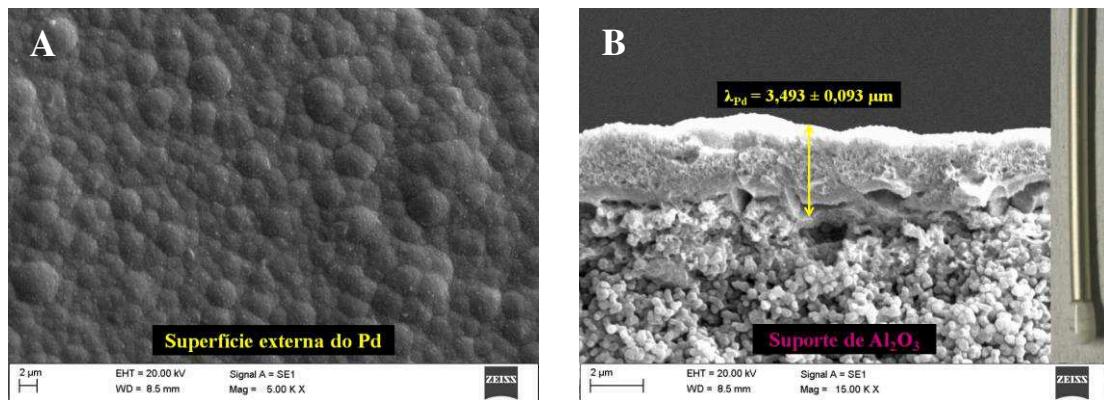


Figura 4.15 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio da membrana M08-3.

A membrana M08-3 apresentou a superfície do filme de paládio sem a presença de buracos (Figura 4.15(a)), indicando uma boa seletividade para a membrana, uma vez que uma barreira densa de metal sem a presença de defeitos foi formada na superfície externa do suporte. A espessura da camada de Pd formada com as 3h de deposição foi de $3,493 \pm 0,093 \mu\text{m}$ (Figura 4.15(b)) e das 3 membranas avaliadas foi a que se mostrou mais prateada e lustrosa.

Antes de iniciar os ensaios para avaliar a permeabilidade de H₂ através das membranas M08-1, M08-2 e M08-3, verificou-se o fluxo de nitrogênio à temperatura ambiente através das três membranas produzidas. A membrana M08-1 apresentou fluxo de nitrogênio muito elevado, não sendo possível sua medição com auxílio do medidor de bolha. Contudo, este resultado já era esperado devido à considerável penetração do Pd no suporte que impediu a formação de um filme metálico denso, indicando uma baixa seletividade para membrana M08-1, por este motivo a permeabilidade de hidrogênio não foi realizada.

Devido à presença de defeitos na camada de paládio, a membrana M08-2 apresentou permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente igual a $5,097 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, com $R^2=0,9916$. Este valor, no entanto, é muito próximo ao valor esperado de permeabilidade de H₂ (em torno de $10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$). Li (2007) recomenda que para considerar uma membrana seletiva é necessário que a medida de fluxo do gás teste seja 10000 vezes menor que o fluxo do gás de interesse. Já a membrana M08-3 não apresentou permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente.

Com base nos resultados apresentados para a permeabilidade de nitrogênio à

temperatura ambiente, a permeabilidade de H₂ em diferentes temperaturas e pressões transmembrana foi avaliada apenas para a membrana M08-3, sendo os resultados obtidos apresentados através da Figura 4.16.

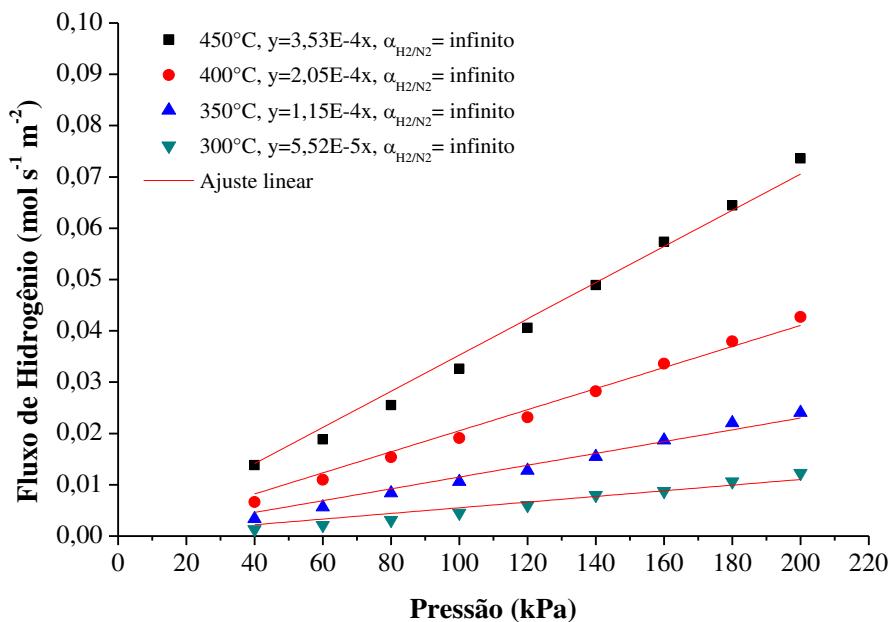


Figura 4.16 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M08-3.

Como esperado, o fluxo de hidrogênio permeado cresce com o aumento da temperatura e pressão transmembrana. Na temperatura de 450 °C e com diferença de pressão de 100 kPa, atingiu-se um fluxo de hidrogênio igual a 0,033 mol m⁻² s⁻¹. Comparando com outras membranas em condições de pressão e temperatura similares, a membrana M08-3 apresentou fluxo de hidrogênio relativamente baixo, visto que Bosko *et al.* (2009) atingiu 0,079 mol m⁻² s⁻¹ a 450 °C e Tong *et al.* (2006) 0,333 mol m⁻² s⁻¹ a 500 °C. Todavia é possível encontrar trabalhos com baixos fluxo de hidrogênio, por exemplo Pan *et al.* (2001) que produziram membranas compostas utilizando substrato de alumina e obtiveram filmes de paládio de 2-3 μm, com fluxo de hidrogênio a 400 °C de 1,1×10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹ e seletividade acima de 1000.

A relação entre o fluxo de H₂ e a diferença de pressão foi expressa pela Equação (4.1):

$$J = Q(P_R^n - P_P^n) \quad \text{Equação (4.1)}$$

Sendo que J é o fluxo de H_2 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), Q é a permeabilidade ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-n}$), P_R e P_P são as pressões parciais no lado do retido e do permeado, respectivamente, e n é o expoente da pressão.

O valor do expoente de pressão de hidrogênio (n) varia de 0,5 a 1, dependendo de qual for a etapa limitante para a permeação de hidrogênio através da membrana de Pd (Li *et al.*, 2000). De acordo com a Figura 4.16, os dados experimentais para o fluxo de hidrogênio foram bem ajustados para o expoente n igual a 1 no range de temperatura de 300 a 450 °C ($R^2=0,97$). Na literatura, valores de n próximos a 0,85 são obtidos quando a espessura da membrana é próxima de 5 μm (Tong *et al.*, 2006), já n próximo de 1 são obtidos quando a espessura do paládio é reduzida para 2-3 μm (Pan *et al.*, 2001). Yun e Oyama (2011) analisaram diferentes valores de n como função da espessura de Pd e concluíram que, quando a espessura de Pd é menor que 5 μm, o valor de n deve ser igual a 1, uma vez que a permeação de H_2 é mais rápida e a difusão torna-se a etapa controladora ao invés da difusão.

Os fluxos de H_2 podem ser relacionados com a temperatura de acordo com a lei de Arrhenius, conforme apresentado na Equação 4.2.

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação (4.2)}$$

Sendo que P é a permeabilidade ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), P_0 é o fator pré-exponencial ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), E_a é a energia de ativação (J mol^{-1}), R é a constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

A energia de ativação para o transporte do hidrogênio através da membrana M08-3 foi calculada e foi igual a 42,4 kJ mol⁻¹, apresentando $R^2=0,999$ e o fator pré-exponencial P_0 igual a $4,06 \times 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ para a faixa de temperatura entre 350 e 450°C, o que se encontra ligeiramente acima dos valores reportados pela literatura.

A espessura do filme de paládio é uma das características mais importantes das membranas, uma vez que afetam a permeabilidade do hidrogênio, pois a difusão do átomo de hidrogênio através do paládio, usando a Lei de Sievert, é uma etapa determinante devido à relação de proporcionalidade inversa entre espessura e permeabilidade (Conde *et al.*, 2017). O uso de suportes porosos permitiu que as membranas reduzissem a

espessura do filme abaixo de 1 µm, obtendo um aumento da permeabilidade da membrana em comparação com as membranas não suportadas, visto que os suportes fornecem integridade estrutural sem interferir na permeação do hidrogênio devido à sua estrutura porosa.

Assim, o objetivo de produzir membranas suportadas é justamente a redução da espessura do filme de paládio sem a perda da seletividade. O valor de espessura obtido com a membrana M08-3 é considerado elevado pela literatura, visto que autores como Sun *et al.* (2006) e Gil *et al.* (2015b) conseguiram produzir membranas compostas de alumina e paládio através do *electroless plating* com espessuras abaixo de 1,5 µm, com elevados valores de seletividade (acima de 3000).

Com base nos resultados obtidos até o momento, buscou-se por alternativas que permitissem a redução da espessura da camada de paládio, mantendo elevada permeabilidade ao hidrogênio, sem interferir na integridade da membrana e em sua seletividade. A deposição de uma camada para redução da rugosidade da camada externa é uma alternativa que vem sendo estudada por alguns autores (Tong *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2014b) e que também foi estudada no presente trabalho. O próximo item apresenta os resultados obtidos ao empregar soluções poliméricas como camada de sacrifício para a redução da rugosidade e consequente redução da espessura do filme de paládio.

4.5 Camada de sacrifício

Como apresentado no item anterior, a espessura do paládio depositado sobre a fibra oca tem influência direta na seletividade da membrana. A deposição de uma camada de sacrifício tem por objetivo reduzir a rugosidade da parede externa do suporte sobre o qual será depositado o filme de paládio, sendo posteriormente removida. Assim, quanto mais lisa a superfície externa da fibra oca de alumina, menor será a quantidade necessária de paládio a ser depositado sobre a fibra, sem reduzir a sua seletividade.

Avaliou-se então a concentração da solução polimérica que produziria o melhor recobrimento da superfície externa do suporte, e para estes ensaios utilizou-se a fibra oca FO6. A Figura 4.17 apresenta a superfície externa da fibra FO6 sem recobrimento e recoberta com 5 g L⁻¹ de PVA e 5 g L⁻¹ de PES, observadas através do MEV.

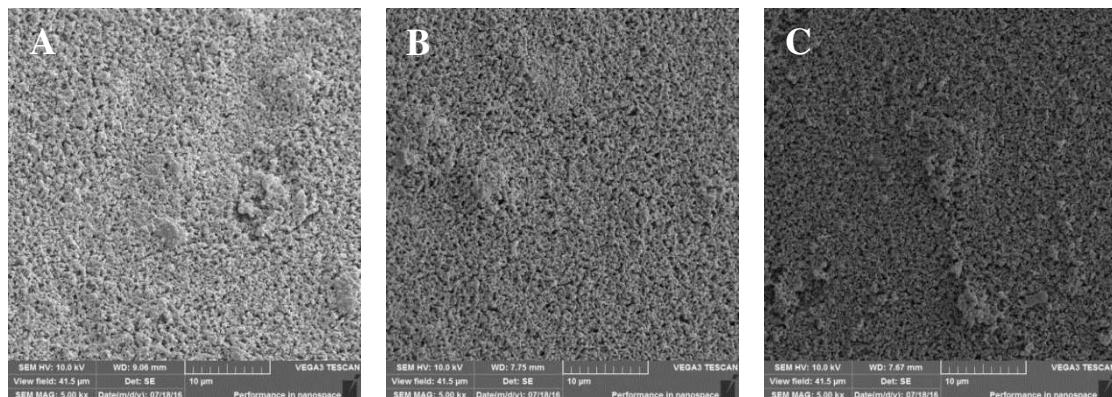


Figura 4.17 – Superfície externa da fibra FO6 (a) pura, (b) revestida com PVA (5 g L^{-1}) e (c) revestida com PES (5 g L^{-1}).

Verifica-se através da Figura 4.17 que não houve diferença nas superfícies das paredes externas das fibras com e sem a presença de polímero. A ausência de alteração na superfície externa da fibra indica a não aderência ou aderência insuficiente do polímero à fibra. Este resultado é diferente dos obtidos por Biron *et al.* (2015), que recobriram a fibra com polímero poliamida 66 (PA66) dissolvido em ácido fórmico, na concentração de 5% (massa/volume) e obtiveram fechamentos dos poros, redução da permeabilidade à água e formação de filme polimérico na camada externa da fibra utilizada.

Com o objetivo de obter uma camada densa e uniforme avaliou-se o revestimento das superfícies externas das fibras ocas com soluções poliméricas de PES em maiores concentrações (30, 50 e 80 g L^{-1}), sendo os resultados obtidos através das micrografias do MEV apresentados pela Figura 4.18.

A fibra recoberta com a solução polimérica com concentração de 30 g L^{-1} de PES apresentou aderência do polímero em pequenas áreas da superfície externa da fibra, fechando pouquíssimos poros. Tal camada não se mostrou lisa, porém apresentou-se mais fechada do que a com fibra pura, uma vez que a permeabilidade à água foi reduzida em 66,2%, passando de $16,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,999$) na fibra pura para $5,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,978$) na fibra recoberta com PES a 30 g L^{-1} .

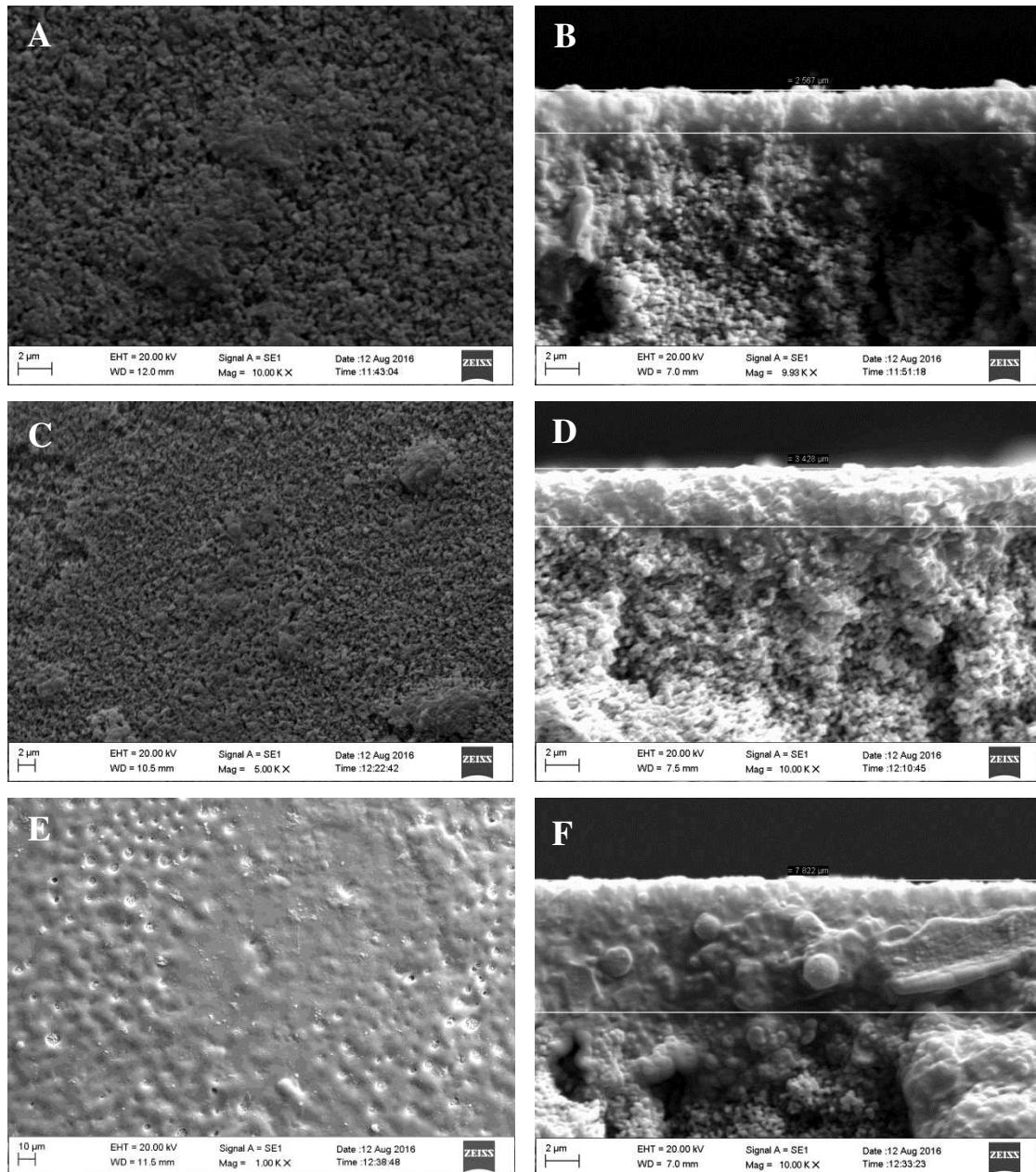


Figura 4.18 – Revestimento da fibra oca FO6 com diferentes concentrações de PES: (a) superfície externa da fibra depositada com 30 g L^{-1} , (b) espessura da camada de polímero (30 g L^{-1}); (c) superfície externa da fibra depositada com 50 g L^{-1} , (d) espessura da camada de polímero (50 g L^{-1}); (e) superfície externa da fibra depositada com 80 g L^{-1} , (f) espessura da camada de polímero (80 g L^{-1}).

Ao usar a solução de 50 g L^{-1} de PES para revestir a parede externa da fibra oca, uma camada de polímero de $3.4 \mu\text{m}$ de espessura foi formada, com poros mais fechados e superfície visualmente mais lisa. Observa-se também que o polímero conseguiu ficar depositado nos filamentos da fibra, formando pequenos aglomerados. Neste

recobrimento a permeabilidade à água foi igual a $1,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,991$), ou seja 2,9 vezes menor do que com o recobrimento de PES a 30 g L^{-1} .

Com a concentração de 80 g L^{-1} houve a formação de uma camada mais espessa ($7,8 \mu\text{m}$) na parede externa da fibra e, consequentemente, mais fechada do que as demais concentrações apresentadas. A permeabilidade à água através da fibra recoberta nesta concentração de PES foi de $1,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,999$), valor este bem próximo do obtido com PES a 50 g L^{-1} . Observa-se que a maior parte dos poros se encontra fechada, porém, ainda existem poros abertos nesta camada polimérica formada. Tal configuração, por promover uma camada externa mais lisa na fibra pode ser favorável à deposição de paládio, uma vez que será necessária a utilização de menos reagente para a formação da membrana metálica. Todavia, quanto mais lisa for esta camada externa, mais complexa será a fixação do paládio, devido à menor aderência do metal ao suporte.

O recobrimento da fibra oca de alumina com soluções poliméricas de PVA em diferentes concentrações ($30, 50$ e 80 g L^{-1}) também foi avaliado e os resultados obtidos estão apresentados pela Figura 4.19.

A deposição de uma solução polimérica de PVA (30 g L^{-1}) sobre a fibra permitiu a formação não uniforme de uma camada, com espessura aproximada de $3,1 \mu\text{m}$, com o fechamento parcial dos poros da superfície externa, ou seja, observam-se regiões sem cobertura. O recobrimento da fibra com PVA promoveu uma maior uniformidade da camada externa da fibra, deixando-a mais lisa do que com a utilização do polímero PES na mesma concentração. A permeabilidade à água através da fibra recoberta com PVA a 30 g L^{-1} foi igual a $2,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,996$), ou seja, uma redução de 82,1% com relação à permeabilidade da fibra pura. Ao comparar com a fibra recoberta com PES, este valor ficou abaixo 1,88 vezes, uma vez que a solução de PVA conseguiu penetrar nos filamentos ao longo de toda a espessura da fibra e permaneceu neles mesmo após a inversão de fase. Dentro dos filamentos o PVA exibiu formato de teias de aranha, diferente da PES que apresentou formato de bolas.

Ao recobrir a fibra com a solução polimérica de 50 g L^{-1} de PVA, houve a formação de uma camada com espessura de $3,2 \mu\text{m}$, valor este próximo do obtido com 30 g L^{-1} de PVA, porém houve o fechamento uniforme dos poros, garantindo o recobrimento de toda a fibra. O fechamento dos poros foi comprovado pela permeabilidade à água, com valor igual a $1,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2=0,997$). Nesta

concentração também foi observada a entrada do polímero na parte interna da fibra, permanecendo após a inversão de fase, o que pode ser desfavorável, uma vez que dificulta a remoção do polímero após a deposição da membrana de paládio.

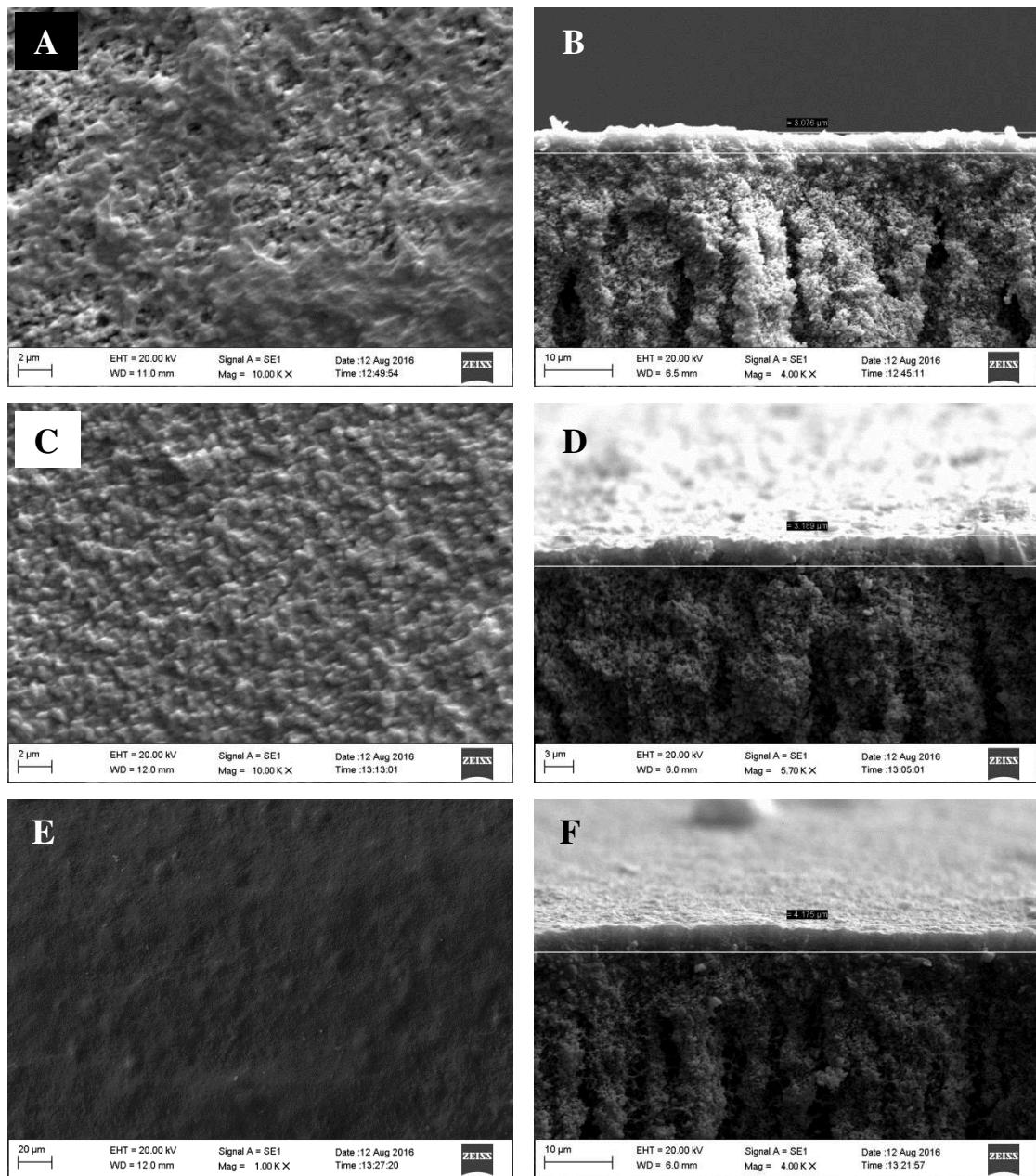


Figura 4.19 – Revestimento da fibra oca FO6 com diferentes concentrações de PVA: (a) superfície externa da fibra depositada com 30 g L⁻¹, (b) espessura da camada de polímero (30 g L⁻¹); (c) superfície externa da fibra depositada com 50 g L⁻¹, (d) espessura da camada de polímero (50 g L⁻¹); (e) superfície externa da fibra depositada com 80 g L⁻¹, (f) espessura da camada de polímero (80 g L⁻¹).

Com a solução polimérica de 80 g L⁻¹ de PVA, formou-se um filme com espessura de 4,2 µm, apresentando os poros bem fechados e permeabilidade à água igual a 0,69 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹ ($R^2=0,998$), valor 23,5 vezes menor do que na fibra pura. E assim como nas fibras recobertas com solução de 30 e 50 g L⁻¹ de PVA, houve a entrada de polímero nos filamentos e na parte interna da fibra, porém em maior quantidade.

A Tabela 4.4 apresenta um resumo dos resultados de espessura da camada polimérica, permeabilidade à água e algumas observações obtidas através do MEV após recobrir as fibras ocas com as soluções poliméricas de PVA e PES nas concentrações de 5, 30, 50 e 80 g L⁻¹.

Tabela 4.4 – Espessura da camada polimérica e permeabilidade à água nas fibras revestidas com diferentes concentrações de soluções poliméricas de PVA e PES.

Amostra	Concentração do polímero (g L ⁻¹)	Espessura da camada de polímero (µm)	Permeabilidade à água (L h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)	Observações
FO6 pura	Não se aplica	-	16,3	-
	5	-	15,7	Sem alteração
	30	2,6	5,5	Leve fechamento dos poros
	50	3,4	1,9	Poros mais fechados e leve penetração do PES
	80	7,8	1,0	Camada espessa e fechada. Penetração da PES
FO6 revestida com PES	5	-	13,6	Sem alteração
	30	3,1	2,9	Regiões sem cobertura
	50	3,2	1,1	Fechamento parcial dos poros e penetração do PVA
	80	4,2	0,69	Poros fechados e alta penetração do PVA
FO6 revestida com PVA				

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.4, o melhor revestimento foi observado na concentração de 80 g L⁻¹, tanto para o PVA quanto para a PES. Assim, as

fibras revestidas nesta concentração e a fibra FO6 pura foram avaliadas quanto a rugosidade da parede externa usando um microscópio de força atômica (AFM). Os micrográficos em 3D obtidos e a rugosidade média (R_a) e rugosidade do quadrado da raiz (R_q) das fibras oca analisadas estão apresentados pela Figura 4.20 e Tabela 4.5.

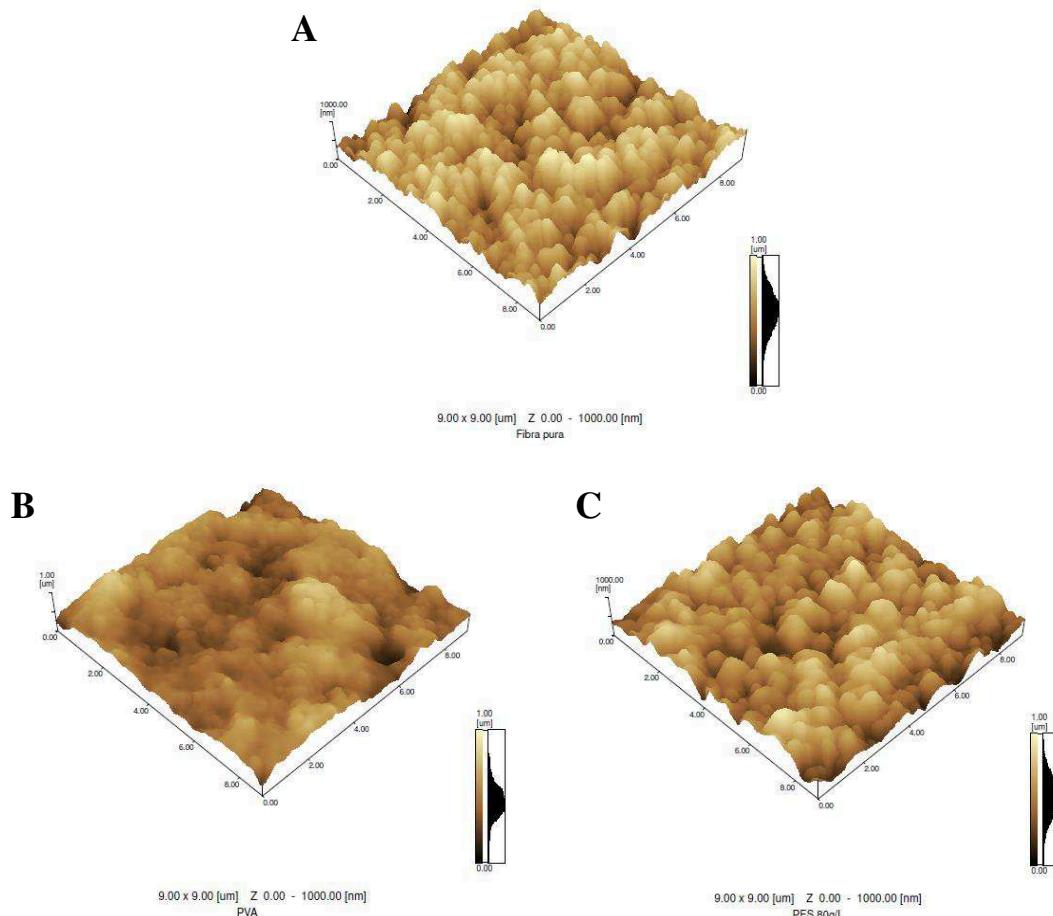


Figura 4.20 – Imagem 3D da rugosidade da fibra FO6 (a) pura e da fibra FO6 com (b) uma camada de PVA com 80 g L^{-1} e (c) PES com 80 g L^{-1} .

Ao comparar os valores de rugosidade média (R_a) obtidos na fibra FO6 pura e na fibra revestida com PVA (80 g L^{-1}) e PES (80 g L^{-1}) observa-se que a presença de polímero permitiu o alisamento da superfície externa da fibra oca pura em questão. O recobrimento com a solução polimérica de PVA a 80 g L^{-1} foi o que apresentou menor valor de rugosidade, igual a 87,28 nm, esta redução de 27,3% também pode ser observada através das imagens do MEV (Figura 4.19(f)). Já com a solução polimérica de PES a

80 g L^{-1} , a redução da rugosidade externa foi de apenas 12,2% quando comparado com a rugosidade da fibra pura, apresentando rugosidade média (Ra) igual a 105,51 nm.

Tabela 4.5 – Valores de Ra e Rq para as fibras pura e revestidas com solução polimérica.

Fibra FO6	Ra (nm)	Rq (nm)
Pura	120,13	148,08
Revestida com PVA (80 g L^{-1})	87,28	109,60
Revestida com PES (80 g L^{-1})	105,51	132,83

Na literatura, há diferentes materiais usados para reduzir a rugosidade que resultam em alterações significativas ou não como observado a seguir. Cortalezzi *et al.* (2002) depositaram nanopartículas de alumoxanos sobre suportes de α -alumina por revestimento deslizante para produção de membranas cerâmicas assimétricas de ultrafiltração, com camadas de 1 ou 2 μm . As membranas produzidas por Cortalezzi *et al.* (2002) não apresentaram alterações significativas nos tamanhos de poro das membranas, consequentemente, não houve modificações na rugosidade externa das membranas produzidas em diferentes temperaturas de sinterização.

Eggen *et al.* (2015) avaliaram a rugosidade de filmes porosos inorgânicos de diferentes materiais e tamanho de poros (γ -alumina mesoporosa, zircônia estabilizada com ítria mesoporosa (YSZ), YSZ macroporosa e zeólita de silicato macroporosa/microporosa), que foram sintetizados pelos métodos de revestimento por sol-gel ou de impregnação em bolachas de silício de diferentes rugosidades superficiais. Os filmes de γ -alumina têm superfícies altamente lisas ($\text{Ra}=6 \text{ nm}$), enquanto os filmes YSZ (21 nm), macroporosos YSZ (25 nm) e silicato mesoporoso (41 nm) têm rugosidades superficiais semelhantes muito mais ásperas que os filmes de γ -alumina. Segundo Eggen *et al.* (2015) a rugosidade superficial destes filmes revestidos não depende do método de revestimento, rugosidade superficial do substrato, química superficial ou estrutura porosa dos filmes. É mais controlada pela forma e tamanho das partículas primárias e agregados na solução sol-gel ou suspensão a partir da qual os filmes são obtidos.

4.6 Deposição de Pd sobre as fibras com camada de sacrifício

Como visto na Tabela 4.5, o revestimento de uma camada polimérica promove o alisamento da superfície da parede externa da fibra oca de alumina. Para garantir que a baixa rugosidade da camada polimérica não impedissem o processo de ativação e deposição na fibra, adicionou-se PdCl_2 como pequenos sítios ativos, facilitando assim as etapas de sensitização/ativação e deposição de paládio. Ao adicionar PdCl_2 às soluções poliméricas de PVA e PES, estas adquiriram coloração marrom escuro e alaranjada, respectivamente.

4.6.1 PVA como camada de sacrifício

A fibra oca recoberta com a solução de PVA com sítios ativos de paládio adquiriu a cor marrom escuro da solução, e após a etapa de sensitização/ativação da fibra oca com camada de sacrifício, verificou-se a manutenção da coloração, porém mais escura, sendo necessária a mesma quantidade de ciclos de ativação de uma fibra pura. Então, realizou-se por 2 horas a deposição de paládio sobre a fibra ativada. A membrana composta com a camada de sacrifício PVA foi denominada M02PVA. O tempo de deposição foi reduzido em 1 h (quando comparada a membrana M08-3) visando, com o auxílio da camada de sacrifício, obter uma membrana com espessura de Pd suficiente para apresentar elevada seletividade.

Através da Figura 4.21(a) observa-se que a membrana com a camada de sacrifício de M02PVA adquiriu uma coloração prateada viva, indicando bom alisamento da superfície externa da fibra oca recoberta com o polímero PVA.

A superfície externa do filme metálico produzido na membrana M02PVA (Figura 4.21(a)) mostrou-se bem lisa, porém ao observar a Figura 4.21(b), algumas regiões da membrana de paládio apresentaram a formação de diversas rachaduras. Estas trincas são provavelmente devido à presença da camada de sacrifício, uma vez que o PVA apresenta temperatura de transição vítreia (temperatura que separa o comportamento sólido do comportamento líquido de um polímero, T_g) igual a 67 °C, valor este bem próximo ao da temperatura empregada na solução de deposição durante a deposição do paládio (60 °C).

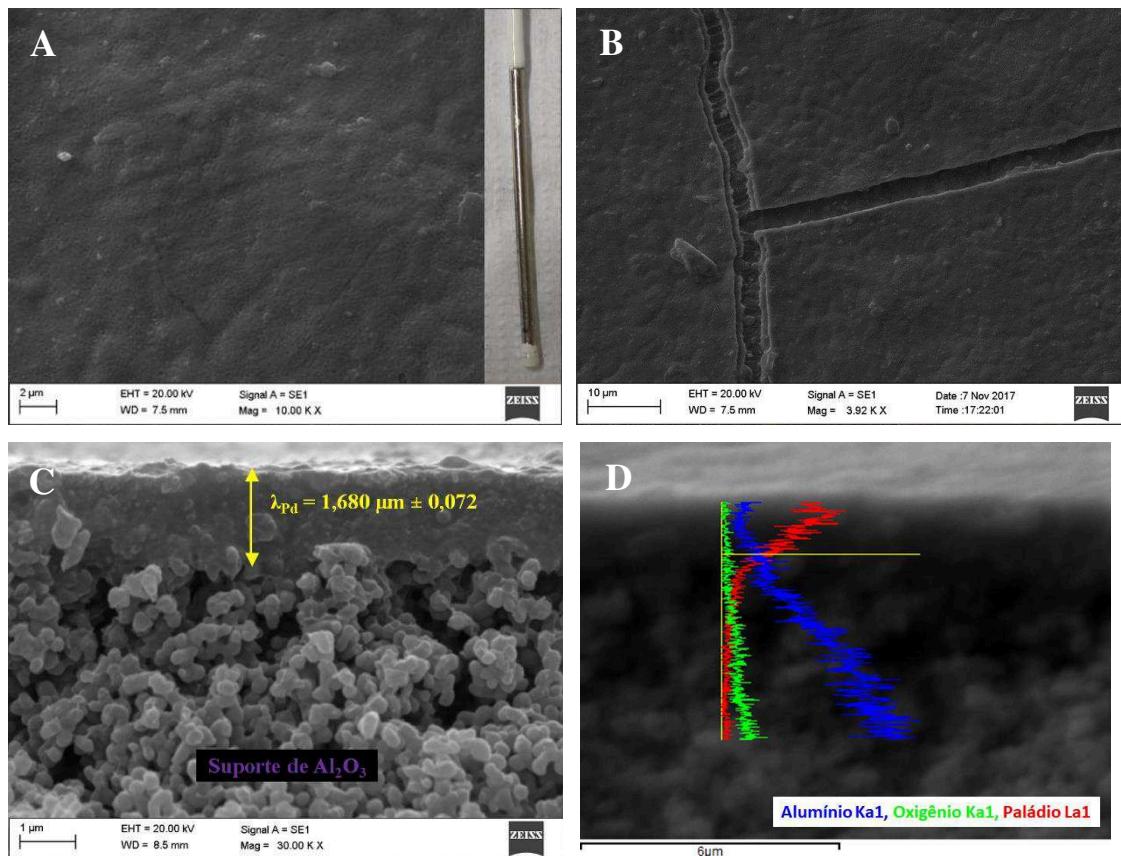


Figura 4.21 – (a e b) Superfície externa da membrana de paládio; (c) Espessura do filme de paládio e (d) EDS da membrana M02PVA.

O alisamento da superfície externa da fibra recoberta com PVA permitiu a deposição do paládio com espessura de $1,680 \pm 0,072 \mu\text{m}$ (Figura 4.21(c)) com apenas 2 h de deposição, formando um filme metálico por toda a extensão externa do suporte de alumina, garantindo assim visualmente à membrana composta uma coloração prateada brilhante. A análise de mapeamento EDS da membrana composta com camada de sacrifício (M02PVA) e com ciclos de 2 h de deposição de Pd (Figura 4.21(d)) mostrou que não houve uma penetração de Pd através da espessura da fibra. Observa-se que a presença da camada de sacrifício evitou a penetração de paládio no substrato, o que provavelmente permitiu a formação de uma camada mais espessa do filme metálico.

4.6.1.1 Permeação de H₂ na membrana composta com camada de sacrifício de PVA

A membrana composta de paládio produzida com a aplicação prévia de uma camada de sacrifício de PVA (M02PVA) foi utilizada para a permeação de hidrogênio. A

permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente através da membrana M02PVA foi igual a zero, indicando que a membrana composta produzida não apresentava defeitos, sendo ideal para a separação de hidrogênio. Contudo, ao avaliar a membrana no módulo de permeação, diferente do que foi obtido para as membranas sem camada de sacrifício, o aumento de temperatura não provocou o aumento no fluxo de H₂. Os resultados de permeabilidade de hidrogênio e nitrogênio obtidos nas temperaturas de 450, 400, 350 e 300 °C foram apresentados na forma de seletividade (razão entre permeabilidade de H₂ e N₂), apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Seletividade ($\alpha = H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta M02PVA.

Temperatura	450 °C	400 °C	350 °C	300 °C
Seletividade	8,64	4,74	4,25	4,03

À 450 e 300 °C a seletividade da membrana M02PVA foi de 8,64 e 4,03, respectivamente, valores estes abaixo do apresentado em diversos trabalhos na literatura (Tong *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2014b; Gil *et al.*, 2015b; Guo *et al.*, 2017). A baixa seletividade foi devida ao elevado valor de permeabilidade de nitrogênio através da membrana, sendo de $2,21 \times 10^{-4}$ mol m² s⁻¹ kPa⁻¹ a 450°C e de $4,34 \times 10^{-4}$ mol m² s⁻¹ kPa⁻¹ a 300 °C.

Observa-se que a membrana M02PVA ao ser colocada no módulo de permeação de hidrogênio não apresentou diferenças significativas entre os valores de fluxo de H₂ e N₂ com o aumento da temperatura, promovendo uma seletividade quase que inexistente à membrana, com valores de seletividade abaixo de 9. Tal comportamento foi devido à formação de trincas ao longo de todo o filme de Pd já na etapa de deposição. Estas trincas fazem com que a saída do polímero seja facilitada, uma vez que nestas regiões há uma menor espessura do paládio e a temperatura do módulo de permeação ultrapassa a temperatura de fusão cristalina do PVA que ocorre a 225 °C.

Com a saída do polímero, o filme de paládio não ficou bem aderido ao suporte de alumina e a permeação de gás contribuiu para a descamação do filme metálico (Figura 4.22), permitindo a passagem do gás através dos diversos caminhos preferenciais formados, sendo totalmente inviável para separação do hidrogênio.



Figura 4.22 – Rachaduras na membrana composta com camada de sacrifício de PVA após permeação de H₂.

Levando em conta a cinética da reação que ocorre durante o banho de deposição, segundo Mardilovich *et al.* (1998) a temperatura ideal para a deposição do paládio é a de 60 °C, temperatura em que ocorre a maior conversão da reação, ou seja, onde há maior formação do produto, no caso o paládio metálico (Pd⁰). Tendo como base esta condição ótima, a utilização da camada de sacrifício PVA nestas exigências mostrou-se inviável, devido à formação de trincas que reduzem a seletividade da membrana de paládio durante a etapa de permeação de hidrogênio.

Contudo, Guo *et al.* (2017) conseguiram produzir membranas de paládio sobre suportes rugosos utilizando PVA como camada de sacrifício, utilizando a temperatura do banho de deposição de paládio de 45 °C e a espessura do filme de paládio formado foi de 6 µm, valor este 3,6 vezes maior que o obtido neste trabalho. A maior espessura do paládio assim como a menor temperatura do banho de deposição permitiram que Guo *et al.* (2017) produzissem membranas compostas com seletividade de 956 a 500 °C e 100 kPa.

4.6.2 PES como camada de sacrifício

O procedimento realizado com a fibra oca recoberta com a solução de PVA com sítios ativos de paládio foi novamente feito, porém com a solução polimérica de PES, que diferente do PVA apresentou coloração alaranjada. Na etapa de sensitização/ativação da fibra oca com camada de sacrifício de PES foram necessários alguns ciclos a mais de ativação (de 10 a 12 ciclos) do que para uma fibra pura, todavia a fibra revestida adquiriu coloração marrom escuro. Então, realizou-se por 2 h a deposição de paládio sobre a fibra ativada e a membrana composta com a camada de sacrifício PES fabricada foi denominada M02PES.

A Figura 4.23 apresenta a superfície externa membrana M02PES assim como a espessura do filme de paládio formado no suporte.

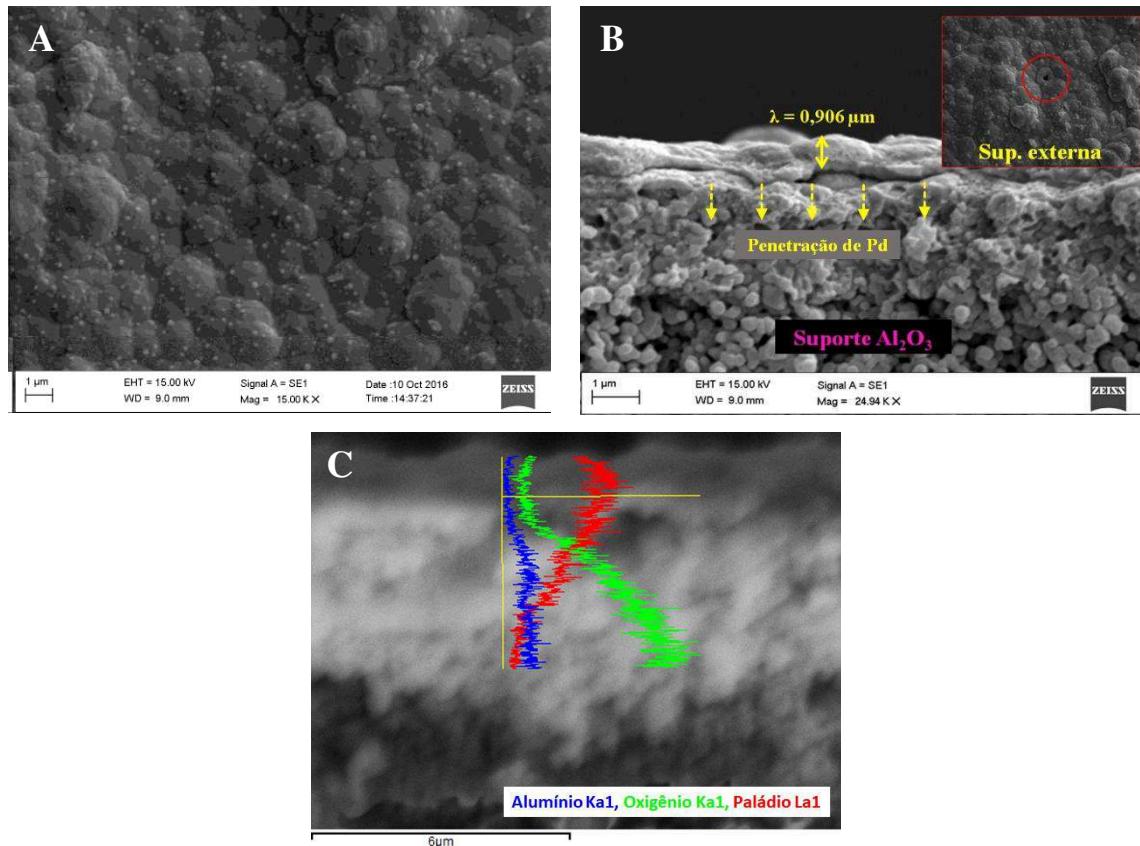


Figura 4.23 – (a) Superfície externa e (b) espessura da membrana de paládio M02PES.
(c) EDS da membrana M02PES.

Ao trabalhar com o polímero PES como camada de sacrifício, observou-se que o filme de paládio formado na membrana M02PES não foi tão liso, quanto o obtido na membrana M02PVA. Também diferente da membrana M02PVA, a membrana M02PES não apresentou rachaduras, uma vez que a PES apresenta temperatura de transição vítreia (T_g) igual a 203 °C, valor bem acima da temperatura usada no banho de deposição de paládio. Contudo, é visível através da Figura 4.23(b) a presença de buracos no filme de Pd, ou seja, caminhos preferenciais os quais reduzirão a seletividade da membrana durante a etapa de permeação.

A membrana M02PES apresentou espessura do filme de paládio igual a $0,906 \pm 0,015 \mu\text{m}$ (Figura 4.23(b)) com 2 h de deposição, valor este quase duas vezes menor do que a espessura obtida com a membrana M02PVA. Tal redução na espessura

do paládio é devida à sua penetração no suporte, conforme é observado através do EDS apresentado na Figura 4.23(c). Ao utilizar o polímero PES como camada de sacrifício este não foi capaz de fechar totalmente os poros presentes na superfície da parede externa do suporte de fibra oca, ou seja, conforme Figura 4.18(f), não houve a formação de uma barreira uniforme da camada de sacrifício e isto permitiu a entrada de paládio tanto durante a etapa de ativação, quanto na etapa de deposição, reduzindo significativamente a espessura do filme metálico formado na superfície. Este motivo também pode justificar a coloração final da membrana composta que foi acinzentada e opaca, bem diferente da obtida na membrana M02PVA.

4.6.2.1 Permeação de H₂ na membrana composta com camada de sacrifício de PES

A membrana M02PES foi utilizada no ensaio de permeação de hidrogênio. Primeiramente avaliou-se a permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente, com valor igual a $1,54 \times 10^{-4}$ mol m⁻²s⁻¹kPa⁻¹, o que já era previsto que seria diferente de zero, uma vez que buracos foram verificados na membrana através do MEV (Figura 4.23(b)). Apesar de apresentar permeabilidade de nitrogênio acima do recomendado para uma membrana ser considerada seletiva, a membrana M02PES foi avaliada quanto a sua permeabilidade de hidrogênio e nitrogênio nas temperaturas de 450, 400, 350 e 300 °C, sendo os resultados obtidos apresentados como seletividade através da Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Seletividade ($\alpha = H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta M02PES.

Temperatura	450 °C	400 °C	350 °C	300 °C
Seletividade	2,98	3,78	3,65	3,52

A membrana M02PES apresentou valores de seletividade abaixo de 4, resultado este inferior ao obtido para a membrana M02PVA, sendo isto justificado pela menor espessura do filme de paládio unido aos caminhos preferenciais formados antes mesmo do seu emprego no módulo de permeação.

A membrana M02PES apresentou para a temperatura de 450 °C valor de permeabilidade de hidrogênio menor do que para a 300 °C, comportamento que é o

contrário das membranas já apresentadas e do constatado pela literatura (Li *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2010; Hatim *et al.*, 2011; Conde *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2017), visto que a permeabilidade de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura. A decomposição da PES acontece em temperatura maior do que PVA, porém isto não evitou a formação de buracos por toda a membrana, uma vez que a temperatura de fusão cristalina (T_m) da PES é 377 °C. Durante a permeação de hidrogênio, com a alta temperatura e a aplicação de pressão, tem-se a formação e o aumento desses defeitos devido à saída do polímero, assim, ao reduzir-se gradativamente a temperatura, houve um discreto aumento no fluxo de hidrogênio através da membrana.

Assim como na membrana M02PVA, a seletividade da membrana composta M02PES foi muito baixa (abaixo de 4), não sendo ideal para a separação do hidrogênio. Observa-se, portanto, a necessidade da remoção do polímero utilizado como camada de sacrifício antes da permeação de hidrogênio.

4.7 Remoção da camada de sacrifício

Diante dos resultados obtidos para as membranas M02PVA e M02PES, observou-se a necessidade de remoção da camada de polímero antes da realização da permeabilidade de hidrogênio. Como a membrana M02PVA apresentou diversas rachaduras devido à temperatura de transição vítreia do PVA ($T_g=67$ °C) ser próxima à temperatura utilizada no banho de deposição (60 °C), que permite a mobilidade do polímero, consequentemente gerando diversas trincas ao longo de todo o filme metálico e baixa adesão ao suporte, esta camada de sacrifício foi desconsiderada para a etapa de remoção.

Já a membrana M02PES apesar de apresentar alguns defeitos foi escolhida para realizar a remoção da camada de sacrifício, mas optou-se por realizar outro ciclo de 1 h de deposição após a remoção, totalizando 3 h, aumentando assim a espessura do filme de paládio, reduzindo os caminhos preferenciais. Então foram escolhidos dois métodos para remover a camada de sacrifício após a etapa de deposição do paládio: térmico e químico, sendo estas membranas denominadas M03PES-T e M03PES-Q, respectivamente.

4.7.1 Remoção térmica da camada de sacrifício (PES)

A membrana com camada de sacrifício de PES e cloreto de paládio com 2 h de deposição de paládio utilizada na avaliação da remoção térmica da camada de sacrifício foi denominada M02PES-T e está representada pela Figura 4.24.

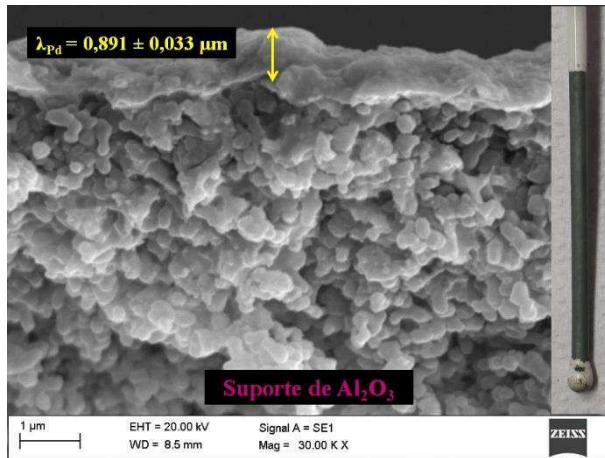


Figura 4.24 – Membrana M02PES-T com 2 h de deposição após tratamento térmico.

Ao remover termicamente a camada de sacrifício de PES em atmosfera de ar, a membrana M02PES-T adquiriu cor verde musgo. Isto aconteceu porque ao aquecer o paládio na presença de oxigênio ou ar em intervalos de temperatura de 400-850 °C um filme denso de óxido de paládio II (PdO) é criado. Assim, o aumento da temperatura pode causar um aumento na espessura da camada do PdO que resulta em uma taxa de permeação de hidrogênio ainda menor (Gobina *et al.*, 1995). Segundo SavitSKii *et al.* (1969) uma vez que a superfície do paládio é oxidada, o hidrogênio permeado é incapaz de se recombinar na superfície da membrana e isso torna-se ainda mais difícil em tempos de contato longos.

Após a remoção térmica da camada de sacrifício, a membrana M02PES-T recebeu mais um banho de paládio totalizando 3 h de deposição, sendo então denominada M03PES-T. Todavia a cor da membrana não foi alterada e a espessura manteve-se igual a $0,909 \pm 0,049 \mu\text{m}$ (Figura 4.25(a)), ou seja, a deposição de mais um ciclo de uma hora de banho de paládio não gerou aumento significativo na espessura do filme de Pd.

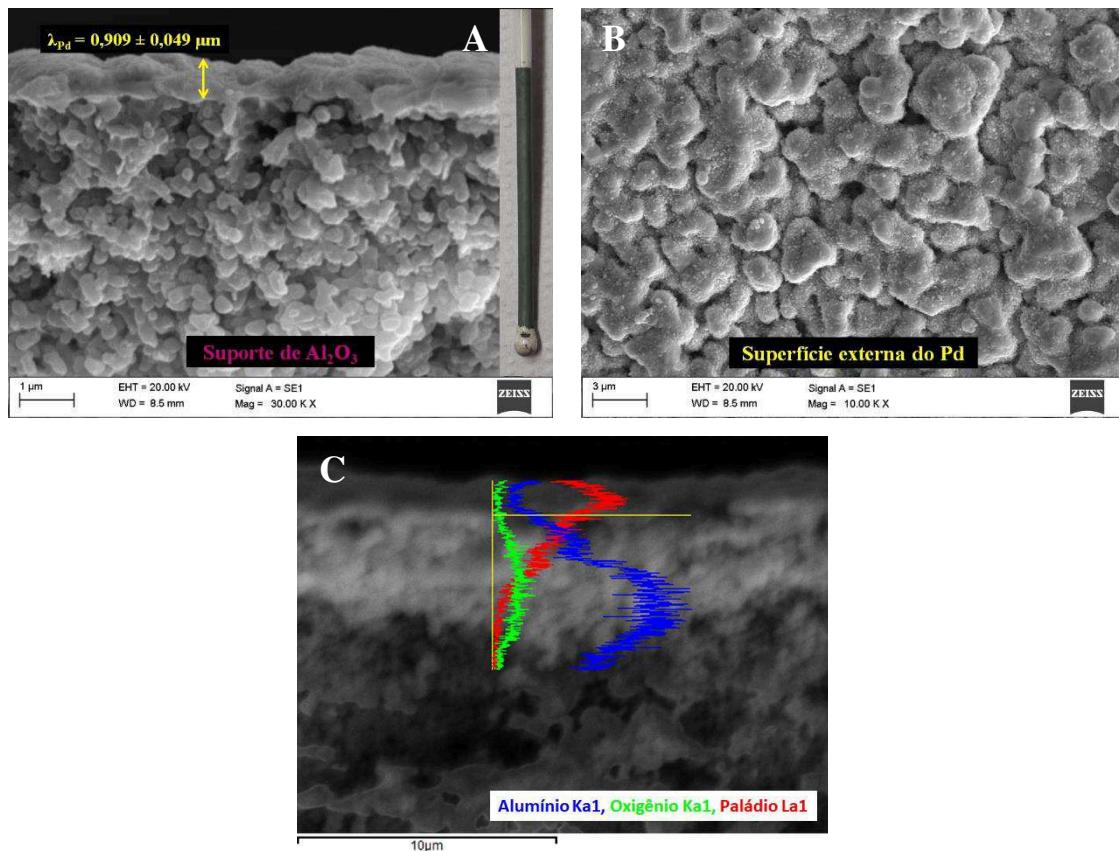


Figura 4.25 – (a) Espessura do paládio e (b) superfície externa da membrana M03PES-T com 3 h de deposição após tratamento térmico. (c) EDS da membrana M03PES-T.

O pequeno aumento na espessura do filme de paládio se deve à superfície externa da membrana (Figura 4.25(b)) que não se mostrou lisa após a remoção térmica da camada de sacrifício, sendo visível a presença de diversos caminhos preferenciais formados a partir da saída do polímero. Ao verificar o EDS da membrana M03PES-T, verificou-se que durante as etapas de deposição houve penetração de paládio em até 2,5 μm ao longo da espessura do suporte, conforme apresentado através da Figura 4.25(c), justificando a baixa espessura do paládio formado na superfície externa do suporte.

Avaliando a permeabilidade de nitrogênio através da membrana em temperatura ambiente, obteve-se um valor igual a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}$. Contudo, segundo Abu El Hawa *et al.* (2015), avalia-se uma membrana sem defeitos se a permeabilidade de nitrogênio através dela for abaixo de $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}$, em temperatura ambiente. Por este motivo a permeabilidade de hidrogênio da membrana composta M03PES-T após remoção da camada de sacrifício não foi avaliada.

Devido à formação de diversos defeitos ao longo de toda a membrana de paládio M03PES-T e da formação de óxidos de paládio que reduzem a permeabilidade de hidrogênio ao longo do tempo, ambos processos ocasionados pela remoção térmica da camada de sacrifício, uma nova membrana composta com camada de sacrifício de PES foi produzida e, então, optou-se pela remoção química, empregando o solvente DMSO no lado lúmen e *shell* da membrana.

4.7.2 Remoção química da camada de sacrifício (PES)

A membrana com camada de sacrifício de PES e cloreto de paládio com 3 h de deposição de paládio utilizada na avaliação da remoção química da camada de sacrifício foi denominada M03PES-Q. A espessura e a superfície do paládio da membrana M03PES-Q são apresentadas através da Figura 4.26.

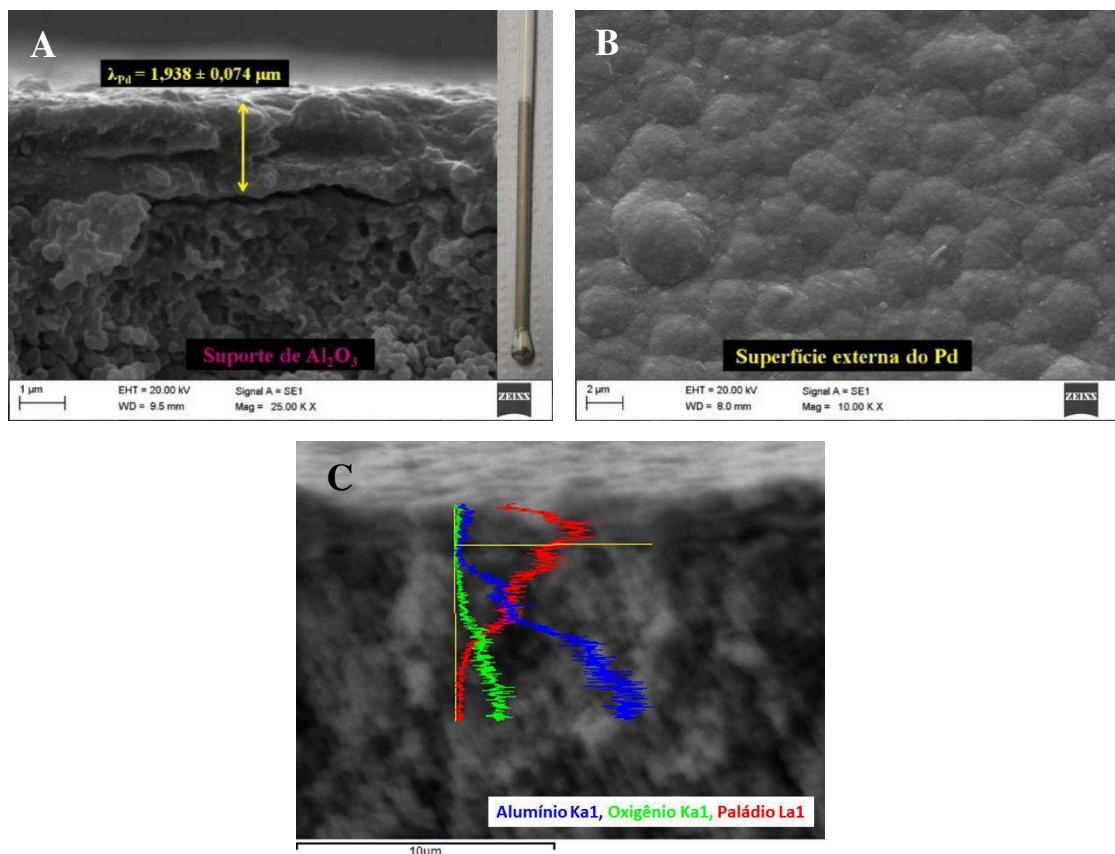


Figura 4.26 – (a) Espessura do paládio e (b) superfície externa da membrana M03PES-Q após remoção química com DMSO. (c) EDS da membrana M03PES-Q.

Através da Figura 4.26(a), observa-se que a remoção da camada de sacrifício com o solvente DMSO não ocasionou mudanças na coloração da fibra, apesar da membrana M03PES-Q não apresentar cor lustrosa. A espessura do filme de paládio formado foi de $1,938 \pm 0,074 \mu\text{m}$, valor duas vezes maior do que o obtido com a membrana M03PES-T. Isto é devido à ausência de defeitos ou caminhos preferenciais, mostrando-se um filme de paládio uniforme ao longo de toda a região avaliada no MEV (Figura 4.26(b)). Apesar da ausência de falhas na membrana, isto não evitou a penetração do paládio no suporte (Figura 4.26(c)), o que foi constatado em todas as membranas recobertas com camada de sacrifício de PES.

Ao avaliar a permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente obteve-se um valor igual a $8,8 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ($R^2 = 0,9959$), valor 88 vezes acima do aceitável pela literatura (Abu El Hawa *et al.*, 2015). No entanto, a permeação de hidrogênio foi realizada. A 450°C a permeabilidade de nitrogênio e hidrogênio foram iguais a $0,2 \times 10^{-3}$ e $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, respectivamente, resultando em uma seletividade de apenas 9, justificando o encerramento do ensaio de permeabilidade para as demais temperaturas.

Ao retirar a membrana do módulo, observou-se a formação de diversos pontos pretos ao longo de toda a superfície da fibra, conforme apresentado pela Figura 4.27, indicando que nem todo polímero da camada de sacrifício conseguiu ser removido com o solvente, sendo então eliminado durante o aumento de temperatura formando buracos por toda membrana de paládio.



Figura 4.27 – Membrana M03PES-Q após remoção com DMSO por 48h e após permeação de H_2 .

Ao remover a camada de sacrifício utilizando solvente, dois problemas são observados, o primeiro é devido à barreira externa representada pelo filme de paládio denso que impede o contato direto entre o solvente e o polímero. Já internamente, tem-se como obstáculo a dificuldade da entrada e saída do solvente no lado lúmen da fibra oca, já que uma das extremidades do suporte está fechada. Para uma remoção efetiva do

polímero o ideal seria ter um fluxo constante do solvente na parte interna da fibra, contudo o volume de solvente que entra na parte interna da fibra é pequeno, uma vez que o diâmetro interno também é pequeno, e isto permite a saturação do solvente ali presente.

Os resultados obtidos com a camada de sacrifício, tanto com o polímero PVA quanto com o PES, quando comparados com os obtidos na literatura, mostram-se inferiores no quesito seletividade. Contudo, é necessário ressaltar que neste trabalho buscou-se não somente reduzir a rugosidade da parede externa do suporte, mas com esta redução conseguir também diminuir a espessura do filme de paládio depositado, sem alterar a seletividade da membrana.

Avaliando o trabalho de Guo *et al.* (2017), por exemplo, os autores trabalharam com o polímero PVA também como camada de sacrifício e obtiveram uma membrana de 6 μm com seletividade de 956 a 773 K e 100 kPa, o que não representa uma seletividade significativa com base na espessura obtida que pode ser considerada elevada. Já Tong *et al.* (2008) trabalhando com o polímero poli(óxido de feníleno) (PPO), produziram uma membrana de 5 μm e obtiveram seletividade infinita a 873 K e 300 kPa. Ambos os autores realizaram a remoção dos polímeros termicamente, sendo necessário posteriormente a deposição de novos ciclos de deposição de paládio para eliminar defeitos que surgiram durante a etapa de remoção.

4.8 Grafite para a redução da rugosidade da parede externa da fibra oca

Ao usar a fibra oca como suporte para membranas de paládio, buscou-se uma estrutura porosa ao longo de toda a espessura da fibra, com uma fina camada esponjosa na superfície externa desta, garantindo assim maior fluxo do gás permeado. Por este motivo a fibra oca FO6 (Figura 4.9) foi escolhida, pois apresentou estrutura morfológica e estrutural compatível com a desejada. Analisou-se então a rugosidade da superfície externa da fibra oca, uma das variáveis que pode influenciar a espessura e a qualidade (número de defeitos) do filme metálico que será depositado sobre o suporte para separação do hidrogênio. A rugosidade da fibra oca produzida foi analisada em AFM e é apresentada pela Figura 4.28(a), com área escaneada de $9 \times 9 \mu\text{m}$.

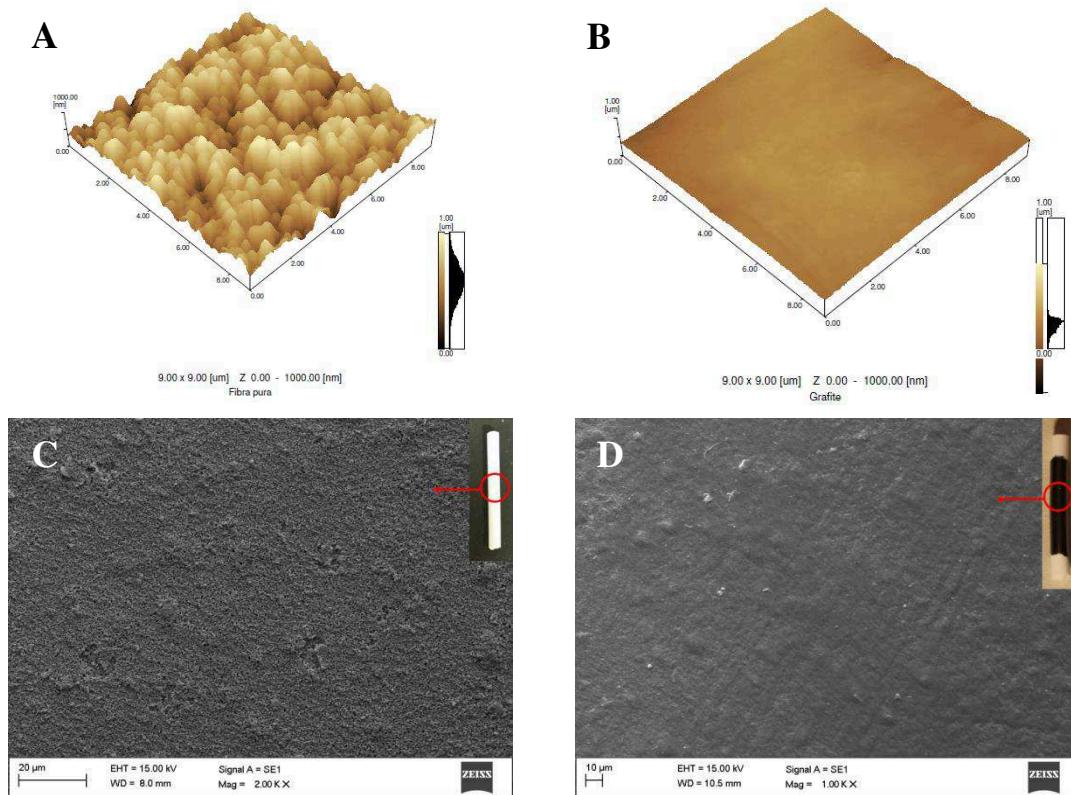


Figura 4.28 – Imagem 3D da rugosidade da parede externa da (a) fibra oca pura e (b) fibra oca recoberta com grafite. Micrografias (MEV) das fibras ocas produzidas (c) pura e (d) recoberta com grafite em pó aplicado manualmente.

De acordo com a Figura 4.28(a), a análise dos picos e vales resultou em uma rugosidade média (R_a) de 120,13 nm e rugosidade quadrada (R_q) de 148,08 nm. Estes resultados são próximos aos das fibras produzidas por Terra *et al.* (2016), em que os autores também utilizaram solvente DMSO como coagulante interno, sinterizaram a fibra a 1300 °C e obtiveram R_a de 125,72 nm e R_q de 158,65 nm. Com objetivo de reduzir a rugosidade da parede externa da fibra oca pura, esta foi recoberta manualmente com grafite em pó (Figura 4.28 (b)) e como resultado obteve-se R_a igual a 36,921 nm e R_q de 45,197 nm. Observou-se que o grafite promoveu um alisamento considerável da superfície externa da fibra (Figura 4.28 (d)), de 69,3%, o que permitirá um melhor recobrimento da fibra com a membrana de paládio.

A permeabilidade de nitrogênio através das fibras ocas produzidas com e sem revestimento de grafite é indicada na Figura 4.29. A permeância de nitrogênio através das fibras sem grafite atinge cerca de $63,19 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, um valor quase 100 vezes maior do que o obtido pela fibras ocas de alumina produzidas por Liu *et al.* (2003) usando água

como coagulante interno e temperatura de sinterização de 1500 °C. No entanto, ao aplicar o revestimento de grafite, a permeabilidade de nitrogênio reduziu 27,5%, mostrando que os poros da superfície externa da fibra oca do presente trabalho foram diminuídos, mas sem redução significativa da permeabilidade ao gás.

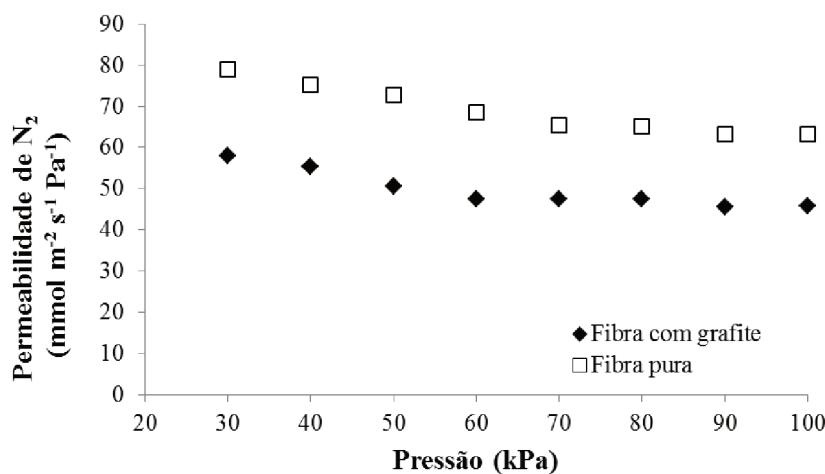


Figura 4.29 – Permeabilidade de nitrogênio através das fibras ocas produzidas com e sem revestimento de grafite.

A permeabilidade à água e a resistência mecânica da fibra pura também foram avaliadas. A permeabilidade à água foi igual a $16,41 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{kPa}^{-1}$ com $R^2=0,999$, conforme já mencionado, porém este valor encontra-se acima dos reportados por Lee *et al.* (2014), e entre os apresentados por Terra *et al.* (2016). Este valor foi devido à presença dos diversos filamentos assimétricos, que aumentaram a porosidade da fibra e diminuíram a resistência à passagem da água através do suporte. A morfologia da fibra produzida, altamente porosa, assim como a temperatura de sinterização, também influenciaram na resistência à flexão, sendo sua resistência mecânica de 31,72 MPa.

O recobrimento da fibra oca com grafite alterou a permeabilidade à água para $3,67 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ com $R^2=0,994$, uma redução de 78%, uma vez que os tamanhos dos poros da parede externa foram reduzidos, porém a resistência mecânica da fibra não foi alterada significativamente, permanecendo em 33,94 MPa, representando um aumento de apenas 7%. A espessura da camada de grafite impregnada sobre a fibra oca foi de aproximadamente $0,18 \pm 0,05 \mu\text{m}$.

4.8.1 Membranas compostas de Al₂O₃/Pd: caracterização e permeação de H₂

Diferentes espessuras de paládio foram depositadas sobre o suporte de alumina a fim de obter membranas seletivas ao hidrogênio. Assim, banhos de deposição com ciclos de 60 minutos cada foram realizados sobre a fibra pura, totalizando 2 e 3 horas, sendo estas membranas compostas nomeadas de M02 e M03. A fibra recoberta com grafite recebeu 2 ciclos de deposição, totalizando 2 h e foi nomeada MC02.

A Figura 4.30(a e b) apresenta o MEV e EDS da membrana composta M02 após 2 ciclos de deposição, resultando em uma camada de paládio com espessura de $0,920 \pm 0,003 \mu\text{m}$.

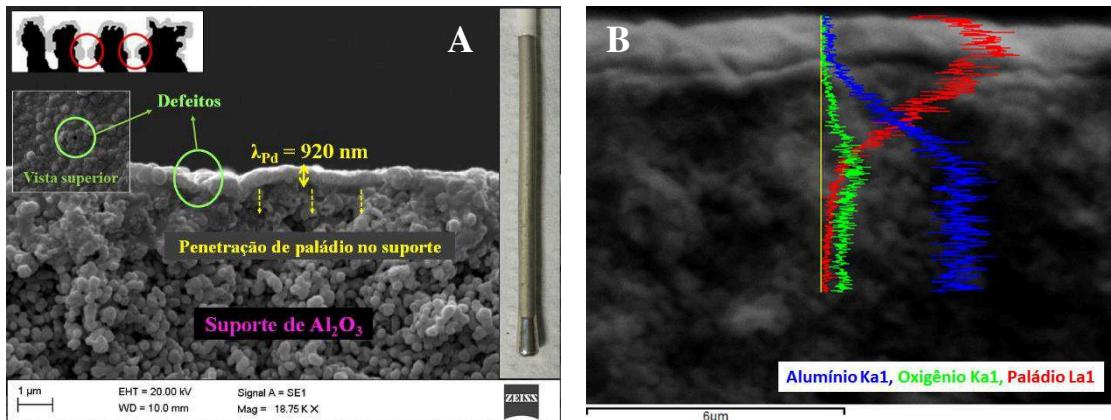


Figura 4.30 – (a) Micrografias (MEV) da membrana composta M02, com a espessura da camada de Pd e da superfície externa do filme metálico com defeito. (b) EDS da membrana M02.

Ao analisar a superfície externa da membrana M02, Figura 4.30(a), observou-se que na camada de Pd existem locais que não foram bem revestidos, apresentando pontos de vazamentos. Estes defeitos na membrana M02 foram devido à rugosidade da superfície externa do suporte de alumina, que tem papel fundamental na integridade da membrana de paládio (Ma *et al.*, 2003; Huang e Dittmeyer, 2007). Observou-se que devido à rugosidade da superfície externa, a deposição do paládio não aconteceu de forma uniforme ao longo de toda a fibra oca. E, a depender da altura entre os picos e vales do suporte, o paládio consegue preencher estes espaços, porém sem espessura suficiente para construir um filme metálico sem defeitos.

A penetração do depósito de Pd foi confirmada por análises de EDS, como apresentado na Figura 4.30(b), mostrando que houve alguma penetração de Pd através da espessura da fibra. Assim, para que a fibra oca seja totalmente revestida sem buracos, é necessária a deposição de uma camada mais grossa de paládio, consequentemente, aumentando os custos da fabricação da membrana.

Adicionalmente, análise de EDS foi realizada na membrana ativada (anterior à deposição de Pd) para verificar a penetração de sementes de Pd e está apresentada através da Figura 4.31.

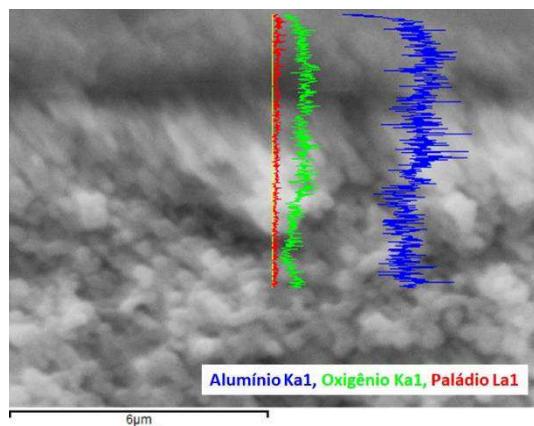


Figura 4.31 – EDS da fibra oca FO6 após a etapa de sensitização/ativação.

O perfil da composição de Pd através da espessura da fibra ativada (Figura 4.31) mostrou que uma baixa % de Pd penetrou na fibra e esse perfil foi quase constante. A composição de Pd através da espessura da fibra não foi significativa após o processo de sensitização/ativação. Na fibra ativada, a composição de Pd variou de 4,2 a 0,99%. Assim, a penetração de sementes de Pd não foi o principal fator a contribuir para a penetração de Pd após a deposição.

A presença de falhas na membrana M02 ocasionou a formação de caminhos preferenciais para passagem de gás nitrogênio, apresentando assim um fluxo de N_2 $3,4 \times 10^{-5}$ mol $m^{-2} s^{-1} kPa^{-1}$, à temperatura ambiente, valor este considerado alto, indicando baixa seletividade da membrana M02.

A membrana composta M02 produzida foi então usada para permeação de hidrogênio a diferentes temperaturas e pressões transmembrana e os resultados de permeabilidade são apresentados na Figura 4.32.

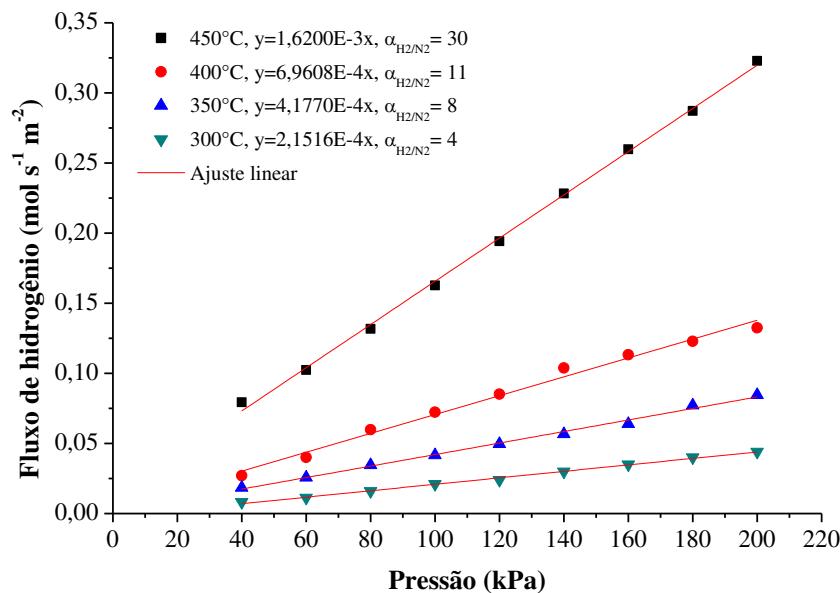


Figura 4.32 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M02.

Ao permear hidrogênio em diferentes pressões e temperaturas (Figura 4.32), obteve-se um fluxo elevado de hidrogênio igual a $1,62 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹ à 450 °C, porém a maior seletividade (razão entre H₂/N₂) obtida foi de 30 à 450 °C, sendo que o valor de seletividade ideal deve estar acima de 1.000.

Ao calcular energia de ativação para o transporte do hidrogênio através da membrana M02, esta apresentou valor igual a 44,9 kJ mol⁻¹, apresentando R²=0,978 e o fator pré-exponencial P₀ igual a $2,51 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ para a faixa de temperatura entre 350 e 450°C.

Sobre a fibra M02 realizou-se um novo banho de paládio, totalizando então 3 h, sendo esta fibra chamada de M03, sendo apresentada através da Figura 4.33(a). O recobrimento da membrana composta M03 apresentou-se uniforme, com a superfície externa da fibra sem defeitos e com espessura da membrana de $2,411 \pm 0,075$ μm (Figura 4.33(a)).

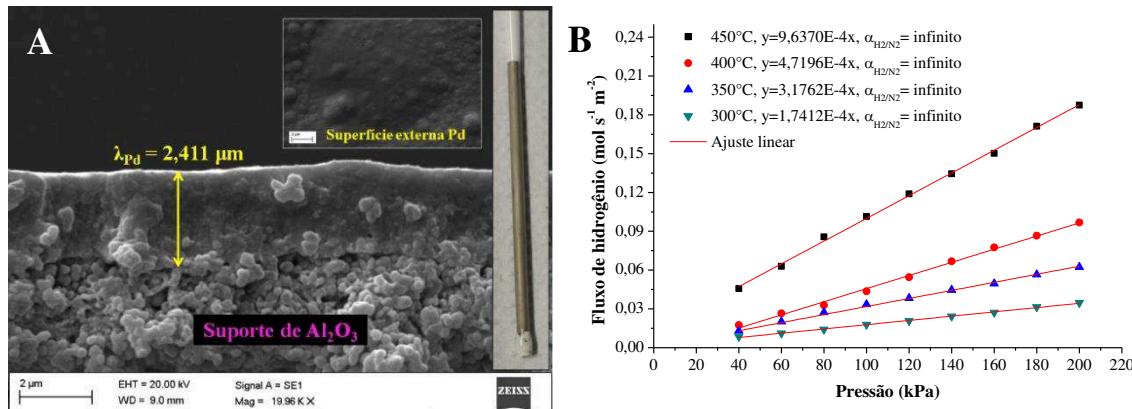


Figura 4.33 – (a) Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme de Pd da membrana M03. (b) Fluxo de hidrogênio através da membrana composta M03.

O fluxo de nitrogênio permeado através da membrana M03, à temperatura ambiente e à 450 °C foi zero, sendo que após o processo de ativação da membrana M03 com hidrogênio, não foi observada a passagem de nitrogênio através da membrana.

O fluxo de hidrogênio permeado através da membrana M03, apresentado através da Figura 4.33(b), foi menor do que através da M02, devido à maior espessura da camada de paládio aumentando consequentemente a resistência à transferência de massa, todavia, a seletividade na membrana M03 foi infinita, ou seja, não permitiu a passagem de nitrogênio. A 450 °C a permeabilidade de H₂ foi de $9,637 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$.

A energia de ativação para o transporte do hidrogênio através da membrana M03, apresentou valor igual a 37,9 kJ mol⁻¹, apresentando $R^2=0,979$ e o fator pré-exponencial P_0 igual a $4,74 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para a faixa de temperatura entre 350 e 450°C.

4.8.2 Membrana composta de Al_2O_3 /grafite/Pd: caracterização e permeação de H₂

Diferente de M02, a membrana composta MC02, recoberta com grafite e dois banhos de paládio de uma hora cada (Figura 4.34), apresentou-se 100% seletiva ao nitrogênio à temperatura ambiente e a 450 °C, e a espessura da camada de Pd na MC02 foi igual a $1,807 \pm 0,085 \mu\text{m}$ valor este aproximadamente duas vezes maior do que o obtido em M02.

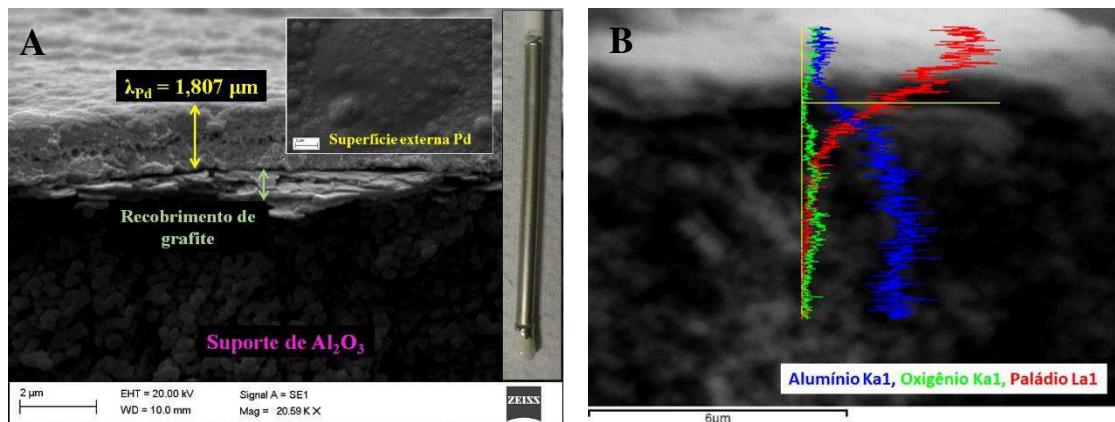


Figura 4.34 – (a) Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme de Pd da membrana MC02. (b) EDS da membrana MC02.

Ao impregnar grafite na fibra, reduz-se significativamente a rugosidade do suporte, pois este penetra superficialmente entre os vales e picos presente na superfície externa do suporte, preenchendo-os, conforme representado esquematicamente através da Figura 4.35. Assim, ao depositar o paládio, tem-se a formação de um filme metálico mais espesso que em M02, usando a mesma quantidade de banhos de deposição, porém sem a formação de buracos que reduzem a seletividade da membrana.



Figura 4.35 – Representação esquemática do corte transversal da membrana MC02.

Avaliou-se a penetração de Pd através da membrana revestida com grafite (MC02) por meio das análises de EDS, apresentadas pela Figura 4.34(b). Na membrana composta MC02, com o revestimento de grafite, a composição de Pd foi superior a 50% para espessuras de fibras de até 2 μm, o que corresponde à espessura da camada de Pd densa medida. Já com a membrana composta M02, a composição de Pd foi superior a 50% para espessuras de fibra até 4 μm, que é 4 vezes maior que a espessura da camada de Pd densa medida. Ou seja, a penetração de paládio no substrato foi reduzida em mais de 50% devido à presença da camada de grafite.

A membrana composta MC02 produzida foi avaliada na permeação de hidrogênio e os resultados são apresentados na Figura 4.36.

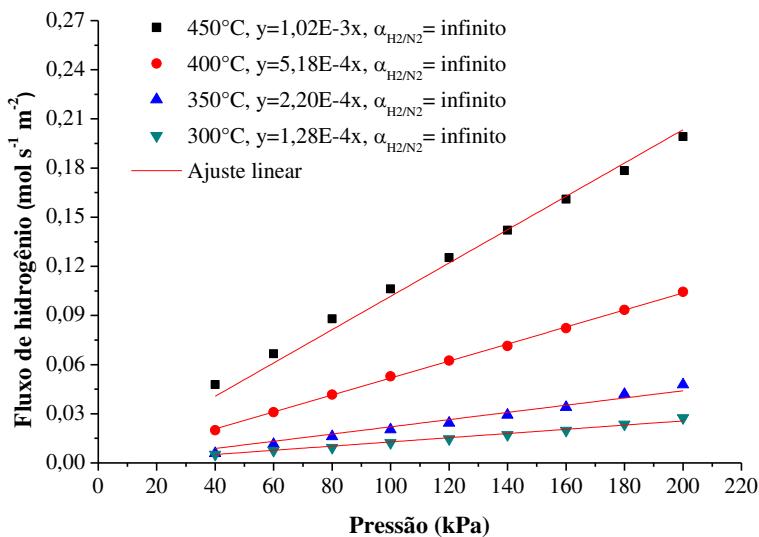


Figura 4.36 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta MC02.

Comparando os resultados de permeação de hidrogênio entre M03 (Figura 4.33) e MC02 (Figura 4.36) ambas com seletividade infinita, a membrana recoberta com grafite apresentou fluxo de hidrogênio ligeiramente acima em todas as temperaturas avaliadas. Tal comportamento foi devido à menor espessura da membrana de paládio de MC02, uma vez que a resistência à permeação é menor.

No presente trabalho, o melhor ajuste dos dados de fluxo para as membranas compostas M02, M03 e MC02 foi para n igual a 1 em todas as temperaturas avaliadas, indicando que a camada de paládio depositada sobre o suporte foi fina ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo a rápida permeação através da membrana. Este resultado está de acordo com as espessuras apresentadas através do MEV nas Figura 4.30(a), Figura 4.33(b) e Figura 4.34(b).

A energia de ativação para o transporte do hidrogênio através da membrana MC02, apresentou valor igual a $48,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, apresentando $R^2=0,982$ e o fator pré-exponencial P_0 igual a $3,02 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para a faixa de temperatura entre 300 e 450°C.

A energia de ativação para as membranas M02, M03 e MC02 foi igual a 44,9, 37,9 e 48,4 kJ mol⁻¹, respectivamente. Estes valores estão em concordância com a faixa de valores reportado na literatura (Lundin *et al.*, 2017).

4.9 Recobrimento da fibra grossa com alumina fina

Visando reduzir os custos na etapa de produção do suporte, alumina com tamanho e distribuição de partículas de aproximadamente 4 µm foi utilizada para a produção da fibra oca, aqui denominada de FG00. A fibra oca produzida ao ser sinterizada a 1350 °C mostrou-se extremamente frágil, com resistência mecânica de 3,32 ± 0,33 MPa, sendo inviável para a manipulação. Este valor de resistência é 1,65 vezes menor do que o observado por Bessa *et al.* (2017) que produziram fibras ovas de dolomita, com diâmetro de partícula de 9 a 54 µm, sinterizadas a 1350 °C, com resistência mecânica de 5,5 MPa.

Para aumentar a resistência mecânica, a fibra oca produzida com alumina grossa foi sinterizada a 1500 °C e denominada FG01, sendo apresentada através da Figura 4.37. FG01 apresentou diâmetro externo e interno iguais a 1,738 e 1,098 mm, respectivamente, com espessura igual a 0,32 mm. A resistência mecânica foi de 15,13 ± 1,83 MPa, e quando comparada com a fibra sinterizada a 1350 °C houve um aumento de 78,06% na resistência mecânica permitindo seu uso como suporte para a deposição de paládio.

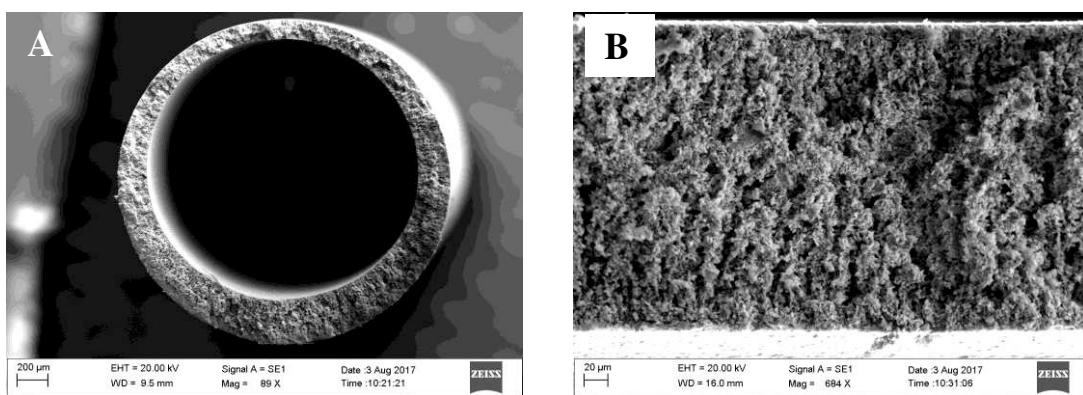


Figura 4.37 – Micrografias (MEV) da fibra FG01: (a) visão geral da fibra, (b) seção transversal.

A permeabilidade à água através da fibra oca produzida a 1500 °C foi igual a 220,62 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹, com R²=0,988. Ao comparar este resultado com os apresentados

pelas fibras FO6 e FO8, tem-se um aumento de 13,44 e 5,67 vezes, respectivamente, demonstrando que a fibra oca produzida com alumina grossa apresenta baixa resistência à transferência de massa, permitindo maior fluxo de água através do suporte. A maior permeabilidade à água através do suporte pode ser justificada pela maior distribuição do tamanho de partículas do pó cerâmico utilizado, o que permitiu a obtenção de uma superfície com poros mais abertos, conforme observado através do MEV da superfície externa da FG01 (Figura 4.38(a)).

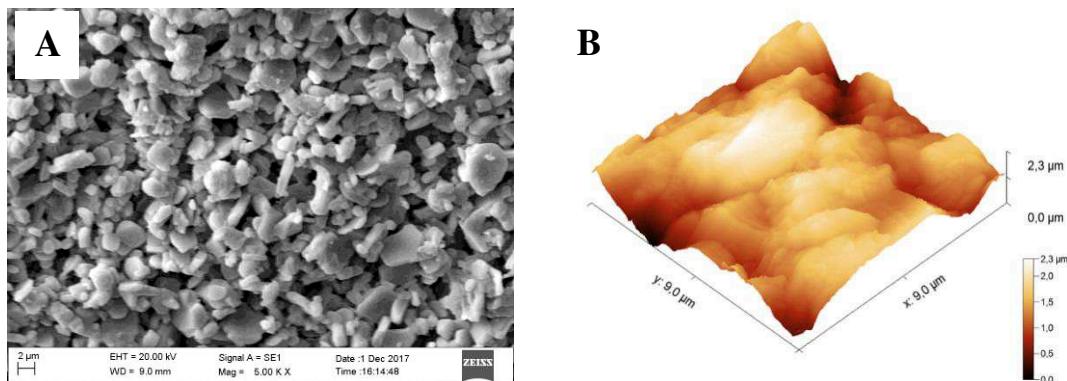


Figura 4.38 – (a) Micrografia (MEV) e (b) imagem 3D da rugosidade da parede externa da fibra oca FG01.

A topografia superficial da fibra oca produzida foi avaliada através do AFM, conforme apresentado na Figura 4.38 (b). A rugosidade superficial da fibra oca produzida foi de 296,0 nm, valor este 9,66 vezes maior do que os obtidos por Sari *et al.* (2013) para a rugosidade da superfície do filme de paládio.

Para reduzir a rugosidade da parede externa da fibra oca e aumentar sua resistência mecânica, uma suspensão cerâmica produzida com alumina fina ($1 \mu\text{m}$) foi utilizada para recobrir a fibra oca. Após o recobrimento, a fibra foi sinterizada a 1350°C e denominada FGR01, sendo esta fibra agora recoberta novamente caracterizada. A Figura 4.39 apresenta o MEV com a espessura da camada de revestimento com alumina fina.

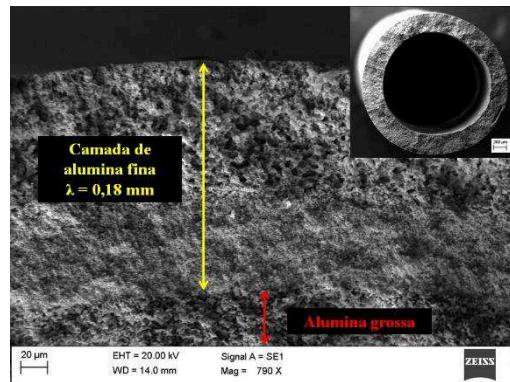


Figura 4.39 – Micrografia (MEV) da seção transversal da fibra oca FGR01.

A fibra oca recoberta apresentou diâmetro externo de 2,091 mm, com espessura da parede da fibra igual a 0,50 mm, sendo o diâmetro interno o mesmo da fibra sem revestimento. Assim, a espessura do revestimento foi de 0,18 mm, sendo responsável pelo aumento de 12,49% na resistência mecânica, com valor igual a $17,02 \pm 1,43$ MPa.

A Figura 4.40 apresenta a micrografia do MEV e a imagem 3D do AFM da superfície externa da fibra oca grossa revestida com alumina fina.

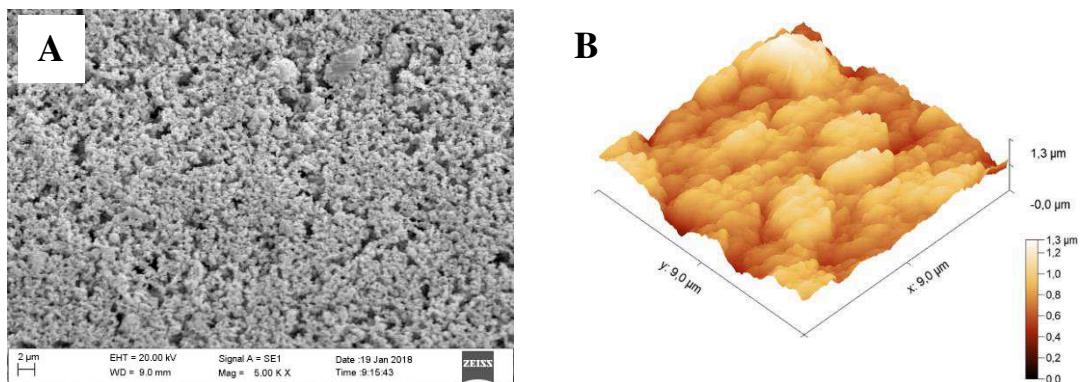


Figura 4.40 – (a) Micrografia (MEV) e (b) imagem 3D da rugosidade da parede externa da fibra oca FGR01.

A superfície externa da fibra oca produzida com alumina grossa foi totalmente recoberta com a suspensão cerâmica de alumina fina, apresentando uma rugosidade média (R_a) igual a 111,9 nm, como observado através das imagens do MEV e AFM (Figura 4.40). Assim, houve uma redução de 62,2% na rugosidade da parede externa. A fibra recoberta exibiu rugosidade da parede externa igual à da fibra FO8 produzida

($R_a=111,6$ nm). Já a permeabilidade à água através do suporte passou de $220,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para $37,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, uma redução de 82,87%. Este valor de permeabilidade também foi próximo ao obtido com a fibra FO8, que apresentou valor igual à $38,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$.

A permeabilidade de nitrogênio através da fibra oca produzida com revestimento de alumina fina (FGR01) e da fibra oca FO8 foram comparadas e estão apresentadas na Figura 4.41.

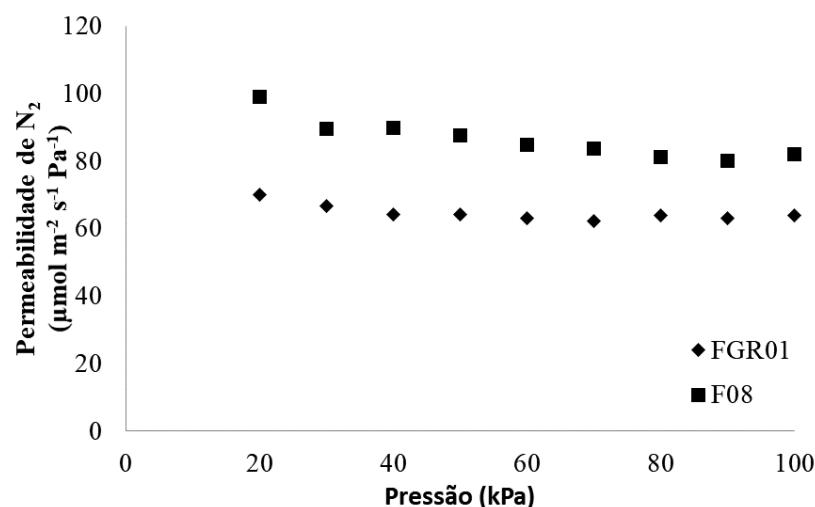


Figura 4.41 – Permeabilidade de nitrogênio através das fibras ocas FGR01 e FO8.

A permeabilidade de nitrogênio através da fibra FGR01 atinge cerca de $63,84 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, enquanto a da fibra FO8 cerca de $81,95 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. Apesar de semelhantes quanto à permeabilidade à água e rugosidade, a maior espessura da fibra FGR01 fez com que a permeabilidade de nitrogênio fosse 22,1% menor, indicando que os poros da superfície externa da fibra oca FGR01 foram diminuídos, porém, sem alterar de forma tão significativa a permeabilidade ao gás.

4.9.1 Deposição de Pd sobre a fibra grossa recoberta com Al₂O₃ fina

Para obter membranas seletivas ao hidrogênio foram depositadas diferentes espessuras de paládio sobre o suporte de fibra oca grossa recoberta com alumina fina (FGR01). Ciclos de 60 minutos cada foram realizados sobre a fibra recoberta, totalizando

1, 2 e 3 horas, e estas membranas compostas foram nomeadas de MGR01, MGR02 e MGR03, respectivamente, sendo as duas primeiras apresentadas através da Figura 4.42.

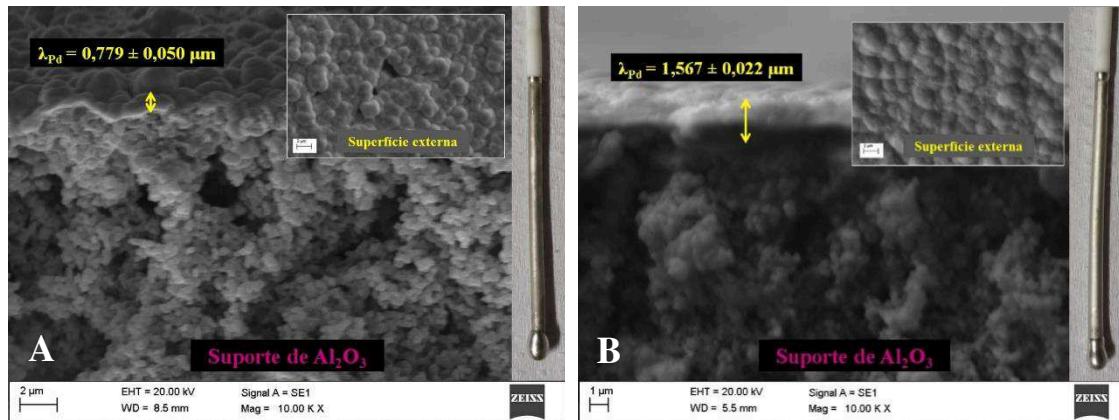


Figura 4.42 – Micrografias (MEV) da espessura e da superfície externa do filme metálico de Pd das membranas (a) MGR01 e (b) MGR02.

A aplicação de um ciclo de deposição de paládio sobre o suporte de alumina grossa recoberto com alumina fina resultou em uma camada de paládio de espessura igual a $0,779 \pm 0,050 \mu\text{m}$, conforme Figura 4.42(a). A superfície externa do filme da membrana MGR01 mostrou que a fina camada de paládio depositado apresentou diversos defeitos, buracos que comprometem a seletividade da membrana para o hidrogênio.

O recobrimento do suporte com alumina fina conseguiu reduzir a rugosidade da parede externa da fibra oca, porém não o suficiente para permitir a formação de uma membrana de paládio uniforme com 1 h de deposição. Ao verificar a permeabilidade de nitrogênio através da membrana MGR01 à temperatura ambiente, obteve-se valor igual a $6,459 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ com $R^2 = 0,9963$, valor considerado alto, sendo, portanto, necessária a deposição de uma camada mais espessa de Pd.

Ao depositar mais um ciclo de 1 h obteve-se a membrana MGR02, com espessura do filme de paládio de $1,567 \pm 0,022 \mu\text{m}$, conforme Figura 4.42(b). Diferente da membrana MGR01, a superfície externa do filme de Pd da membrana MGR02 mostrou-se mais lisa e sem a presença de defeitos, contudo a permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente através da membrana foi igual a $1,421 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ com $R^2 = 0,9888$, valor este considerado alto pela literatura (Abu El Hawa *et al.*, 2015). Apesar

do alto valor de permeabilidade de nitrogênio, a membrana MGR02 foi avaliada quanto a permeabilidade de hidrogênio, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.43.

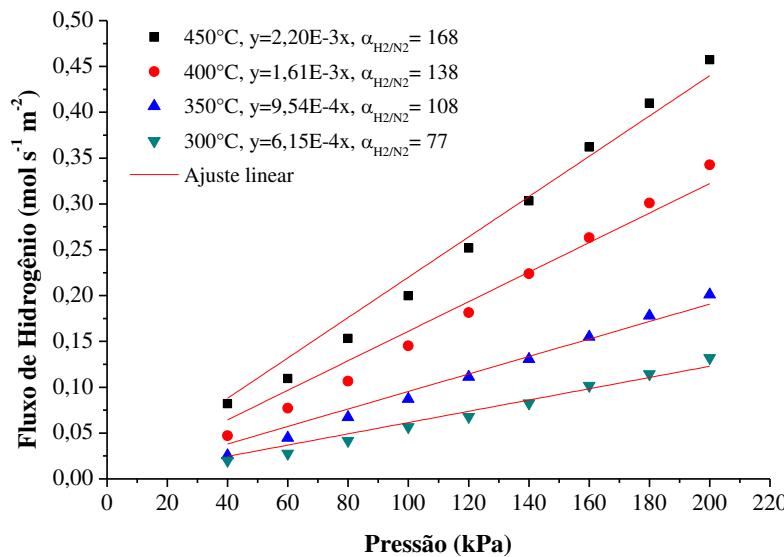


Figura 4.43 – Fluxo de hidrogênio através da membrana MGR02.

A membrana MGR02 apresentou um considerável fluxo de hidrogênio (Figura 4.43), mas a seletividade H₂/N₂ ficou abaixo dos 170, devido à presença de defeitos na superfície da membrana, não sendo estes verificados na área da superfície da membrana avaliada através do MEV (Figura 4.42(b)). Assim, duas horas de deposição não foram suficientes para produzir uma membrana 100% seletiva.

A energia de ativação para a permeação de hidrogênio da membrana MGR02 nas temperaturas entre 450–300 °C foi igual a 29,9 kJ mol⁻¹, com R²=0,995 e P₀=3,26×10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹. Este valor de energia de ativação está em concordância com o obtido por Tong *et al.* (2008), no entanto, a dependência de pressão de hidrogênio era n=0,85 entre as temperaturas 350–400 °C.

Com base nos resultados, realizou-se mais um ciclo de 1 h de deposição, totalizando 3 h, produzindo a membrana que foi denominada MGR03, apresentada na Figura 4.44.

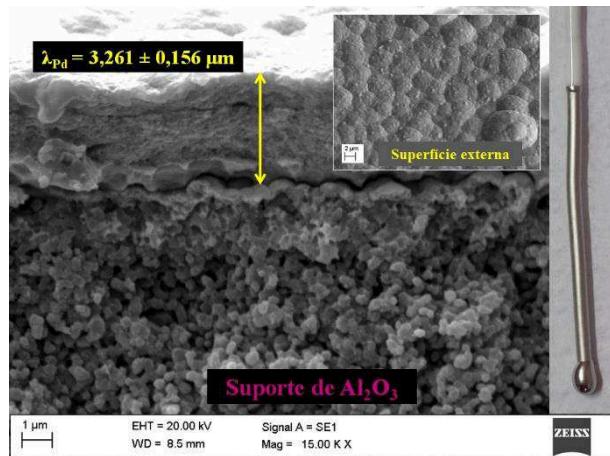


Figura 4.44 – Micrografia (MEV) da espessura e da superfície externa do filme metálico de Pd da membrana MGR03.

Com a deposição de 3 ciclos de uma 1 h cada, a membrana MGR03 apresentou espessura do filme de paládio igual a $3,261 \pm 0,156 \mu\text{m}$, conforme mostra a Figura 4.44. Assim como a membrana MGR02, a superfície externa do filme de Pd também se mostrou lisa e sem defeitos aparentes na região avaliada. A permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente através da membrana foi igual a zero, indicando alta seletividade da membrana.

Os resultados obtidos com a permeabilidade de hidrogênio através da membrana MGR03 estão apresentados na Figura 4.45.

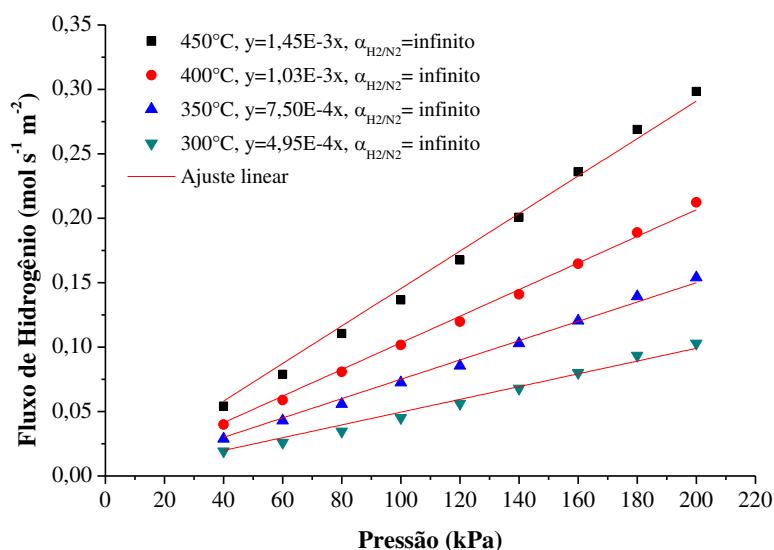


Figura 4.45 – Fluxo de hidrogênio através da membrana MGR03.

O fluxo de nitrogênio através da membrana MGR03, à temperatura ambiente e à 450 °C foi zero, sendo que após o processo de ativação da membrana MGR03 com hidrogênio, não foi observada passagem de nitrogênio através da membrana.

O fluxo de hidrogênio através da membrana MGR03 foi menor do que através da MGR02, devido ao aumento de duas vezes na espessura da camada de paládio o que aumentou consequentemente a resistência à transferência de massa, todavia, a seletividade na membrana MGR03 foi infinita, ou seja, não houve passagem de nitrogênio. A 450 °C a permeabilidade de H₂ foi de $1,45 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹.

A energia de ativação ao permear hidrogênio através da membrana MGR03 nas temperaturas entre 450–300 °C foi igual a 24,4 kJ mol⁻¹, apresentando R²=0,999 e o fator pré-exponencial P₀= $8,27 \times 10^{-5}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹. Este valor de energia de ativação está em concordância com o obtido por Xomeritakis e Lin (1998) que observaram uma energia de ativação de 30 kJ mol⁻¹.

4.10 Deposição de paládio com PdCl₂ como fonte de Pd

Ao preparar a solução de deposição apresentada na Tabela 3.1, tem-se Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O como fonte de paládio e a cada 1 L de solução encontram-se presentes 4 g do composto, sendo que deste total 1,0014 g são de Pd, representando 27,5% do peso total. Ao preparar a solução de deposição da Tabela 3.2, a fonte de paládio passou a ser o PdCl₂, resultando em 2,1005 g de Pd para cada 3,5 g de PdCl₂, ou seja, uma porcentagem de 60,01% de Pd.

A alteração da fonte de paládio alterou também a concentração de paládio disponível no banho de deposição, passando a ser mais que o dobro quando PdCl₂ é utilizado. A presença de maiores concentrações de paládio no meio é interessante, pois promove o deslocamento do equilíbrio químico levando à formação de produtos, em outras palavras, contribuindo para a formação de Pd metálico.

A temperatura do banho de deposição também foi reduzida de 60 °C para 45 °C, o que também pode gerar alterações na formação da membrana de Pd, uma vez que a temperatura do sistema está intimamente ligada à agitação das partículas reagentes. Assim, quanto maior a temperatura mais colisões ocorrerão e com mais energia, aumentando a quantidade de partículas que reagirão. Contudo, uma menor temperatura

pode permitir que as moléculas de Pd sejam depositadas de forma mais ordenada, evitando a formação de buracos e falhas ao longo da membrana formada.

Ao avaliar a membrana MM08-1 no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e no EDS, obteve-se a Figura 4.46. A superfície da membrana MM08-1 (Figura 4.46(a)) apresentou-se totalmente recoberta por paládio, sem defeitos visíveis que poderiam reduzir a seletividade da membrana. Ao avaliar o corte transversal, o filme de Pd formado teve uma espessura de $1,046 \pm 0,049 \mu\text{m}$ (Figura 4.46(b)), com 1 h de deposição. Apesar da fina camada de paládio formada, a membrana exibiu coloração prateada intensa e lustrosa.

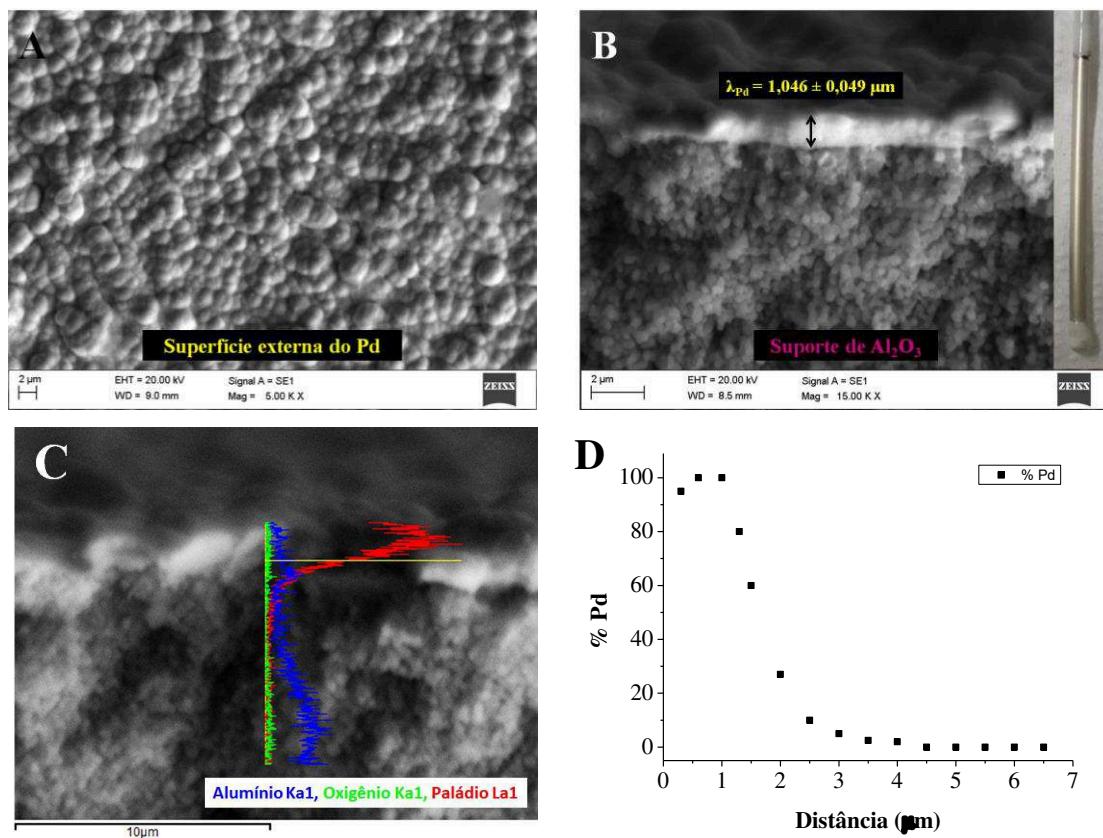


Figura 4.46 – (a) Superfície externa da membrana de paládio, (b) espessura do filme de paládio, (c) EDS da membrana MM08-1 e (d) composição de paládio ao longo da espessura da fibra.

A análise de EDS (Figura 4.46(c)) mostrou que a penetração do depósito de Pd foi muito sutil ao longo da espessura da fibra, ficando na sua maior parte na parede externa do suporte. Este comportamento foi confirmado através da composição de Pd ao longo

da espessura da fibra, conforme (Figura 4.46(d)). Esta ausência de penetração contribui para a formação de uma membrana de Pd espessa o suficiente e sem a presença de defeitos com somente um ciclo de deposição.

A permeabilidade de nitrogênio à temperatura ambiente através da membrana MM08-1 foi verificada, sendo igual à zero, indicando alta seletividade à membrana. Assim, ela foi acoplada ao módulo de permeação de hidrogênio e avaliou-se a permeabilidade de H₂ em diferentes temperaturas e pressões transmembrana, sendo os resultados obtidos apresentados através da Figura 4.47.

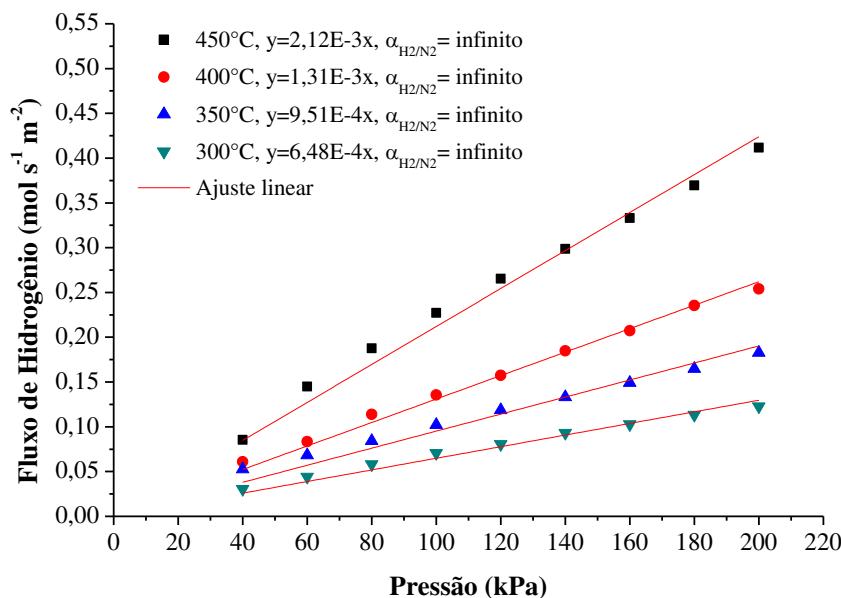


Figura 4.47 – Fluxo de hidrogênio através da membrana composta MM08-1.

Na temperatura de 450 °C e com diferença de pressão de 100 kPa, o fluxo de hidrogênio igual a 0,227 mol m⁻² s⁻¹ foi atingido, com permeabilidade de H₂ igual a $2,12 \times 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, com seletividade infinita, ou seja, não foi observada a permeação de nitrogênio através da membrana MM08-1.

Neste trabalho, de todas as membranas fabricadas até o momento, a MM08-1 foi a que apresentou maior valor de permeabilidade, estando acima de diversos valores obtidos na literatura, contudo, maiores valores de permeabilidade também são reportados, conforme como os exemplos apresentados através da Tabela 4.8, sendo que todos os

autores utilizaram suportes de alumina e *electroless plating* como método de deposição do Pd.

Tabela 4.8 – Comparação dos resultados de permeabilidade e seletividade de diferentes membranas compósitas de Pd.

Espessura (μm)	Temperatura (K)	ΔP (kPa)	H ₂ permeabilidade (10 ⁻⁷ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Seletividade	Referência
1	723	68	21	780	(Jun e Lee, 2000)
1	723	100	10	1000	(Xomeritakis e Lin, 1996)
0,9	733	105	40	9200	(Yun <i>et al.</i> , 2011)
0,9	733	103	31	1200	(Yun <i>et al.</i> , 2011)
2	773	100	22,1	2020	(Guo <i>et al.</i> , 2014b)
1,2	723	100	50	2600	(Maneerung <i>et al.</i> , 2014)
5	723	134	7	∞	(Hatim <i>et al.</i> , 2011)
1	723	165	52,7	∞	(Gil <i>et al.</i> , 2015a)
1	723	100	21,2	∞	Este trabalho

Visando aumentar a permeabilidade de H₂ autores diversos modificaram os métodos tradicionais de deposição buscando reduzir a espessura das membranas compostas para 1 μm, contudo, a menor espessura muitas vezes não vem acompanhada de elevada seletividade. Yun *et al.* (2011), por exemplo, produziram membranas de 0,9 μm sobre um suporte de alumina, preparadas por uma nova técnica de ativação assistida por campo elétrico seguido da eletrodeposição de paládio. A membrana

produzida apresentou permeabilidade de $4,0 \times 10^{-6}$ mol m $^{-2}$ s $^{-1}$ Pa $^{-1}$ e seletividade H₂/N₂ estável de 9000.

Comparando os resultados da membrana MM08-1 com os obtidos por Hatim *et al.* (2011) e Gil *et al.* (2015a), observa-se que estes autores também atingiram seletividade infinita para as membranas produzidas. No entanto, Hatim *et al.* (2011) produziu uma membrana com espessura de 5 μm, obtendo uma permeabilidade 3 vezes menor que o da membrana MM08-1, já a permeabilidade de Gil *et al.* (2015a) foi quase 2,5 vezes maior com o mesmo valor de espessura da membrana MM08-1.

Atingir elevados valores de permeabilidade utilizando membranas compostas de baixa espessura ainda é um grande desafio, contudo, este valor de permeabilidade de H₂ obtido para membrana MM08-1 está relacionado com a estrutura do suporte, que apresentou diversos filamentos assimétricos, reduzindo a resistência à transferência de massa, mas principalmente, devido à baixa espessura do filme de paládio.

Segundo Hatim *et al.* (2011) o fluxo de hidrogênio permeado através de membranas compostas de paládio é perceptivelmente afetado pela porosidade do substrato de Al₂O₃, diferentemente do que ocorre com membrana autossuportadas de Pd, em que o fluxo de hidrogênio permeado aumenta linearmente com o inverso da sua espessura. No entanto, à medida que a espessura da membrana de Pd diminui, a diferença entre os fluxos da membrana composta e da membrana de Pd puro torna-se maior e maior, indicando que o substrato desempenha um papel cada vez mais importante na permeação de hidrogênio. Da mesma forma, a influência do substrato na permeação de hidrogênio se tornará mais perceptível à medida que a porosidade efetiva diminui.

De acordo com a Figura 4.47, os dados experimentais para o fluxo de hidrogênio foram bem ajustados para o expoente n igual a 1 no range de temperatura de 300 a 450°C ($R^2=0,962$). Contudo, na maioria dos casos, a etapa determinante da taxa de permeação de hidrogênio é a difusão de átomos de hidrogênio no volume da camada de paládio, e n está próximo de 0,5, de acordo com a lei de Sievert (Huang e Dittmeyer, 2007; Bosko *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Chi *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2011; Calles *et al.*, 2012), o que pode ser confirmado através do ajuste dos dados para n=0,5, conforme Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores de permeabilidade de hidrogênio através da membrana MM08-1 para diferentes temperaturas, ajustados para os valores de n iguais a 0,5 e 1.

Temperatura (°C)	$n=0,5$		$n=1$	
	Permeabilidade de H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ kPa ^{-0,5})	R ²	Permeabilidade de H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ kPa)	R ²
450	5,52×10 ⁻²	0,996	2,12×10 ⁻³	0,985
400	3,41×10 ⁻²	0,995	1,31×10 ⁻³	0,992
350	2,48×10 ⁻²	0,995	9,15×10 ⁻⁴	0,962
300	1,69×10 ⁻²	0,999	6,48×10 ⁻⁴	0,975

Valores de expoente iguais a 0,5 indicam que a difusão em massa limita o transporte de massa de hidrogênio através da membrana. Para os primeiros trabalhos de membrana, isso poderia ser considerado verdadeiro na maioria dos casos, mas à medida que a membrana se torna mais fina, em alguma "espessura crítica" a difusão de estado sólido se tornará rápida o suficiente para que outros processos de taxa comecem a impactar e eventualmente limitar, a taxa de permeação. Para maiores valores de expoente ($0,5 < n < 1$), o fluxo de hidrogênio através da membrana não é mais inversamente proporcional à espessura da membrana.

A energia de ativação para o transporte do hidrogênio através da membrana MM08-1 foi calculada é igual a 26,5 kJ mol⁻¹, apresentando R²=0,982 e o fator pré-exponencial P₀=1,63×10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ para o range de temperatura entre 300 e 450°C, o que se encontra entre os valores reportados pela literatura (Gao *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2008).

4.10.1 Estabilidade ao longo do tempo

A membrana composta MM08-1 foi avaliada quanto à estabilidade ao longo do tempo permeando hidrogênio através da membrana a 450 °C e 60 kPa durante 5 dias, como apresentado na Figura 4.48. O valor de fluxo de hidrogênio permeado foi obtido através da média dos fluxos medidos ao longo de 12 h do dia em questão, sendo que todos os desvios padrão ficaram abaixo de 0,001 mol s⁻¹ m⁻², não sendo apresentados no gráfico em questão.

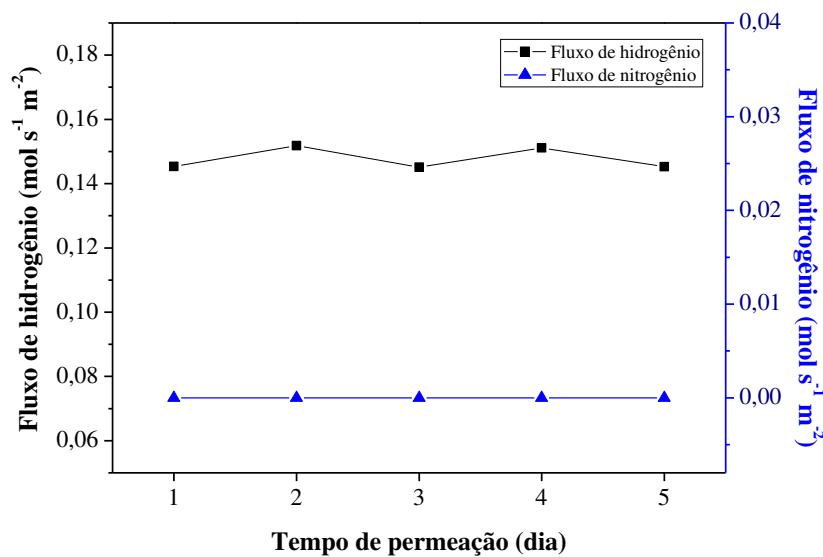


Figura 4.48 – Fluxo de hidrogênio em função do tempo de operação através da membrana MM08-1 a 60 kPa e 450 °C.

A Figura 4.48 mostra que uma permeabilidade estável de hidrogênio foi obtida durante o tempo de operação contínua de 5 dias. Além disso, o ciclo de troca gasosa entre hidrogênio e nitrogênio a 450 kPa e 60 kPa utilizado ao final de cada dia permitiu avaliar a estabilidade da membrana composta resultante, não sendo verificada a permeação de nitrogênio através da membrana durante todo o período de experimento.

Zheng *et al.* (2016) utilizaram o método sol-gel modificado para alisamento da superfície do suporte macroporoso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e produziram uma membrana de Pd de 4,5 μm . Esta membrana apresentou fluxo de H_2 igual a $0,16 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 100 kPa e seletividade de 2072 durante ensaio de estabilidade de 100 h.

Guo *et al.* (2014a) impregnaram partículas de zeólito de silício para reduzir o tamanho de poro de um suporte de alumina e sobre ele depositaram paládio. A membrana de Pd de espessura de 6 μm , foi avaliada durante 15 dias a 673 K. O fluxo de H_2 manteve-se relativamente constante e igual a $0,195 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 100 kPa indicando boa estabilidade da membrana, com seletividade de 1165.

4.11 Deposição de paládio-prata (Pd-Ag)

Diversas ligas de paládio estão sendo atualmente exploradas visando agregar propriedades químicas e físicas superiores quando comparadas ao Pd puro (Fort *et al.*, 1975; Howard e Morreale, 2008; Burkhanov *et al.*, 2011; Abu El Hawa *et al.*, 2014), dentre elas reduzir a temperatura crítica (T_c) da transformação da fase α - β abaixo da temperatura ambiente. As ligas de Pd-Ag são muito interessantes, pois podem apresentar permeabilidade ao hidrogênio de quase o dobro do Pd puro, T_c à temperatura ambiente e como resultado purgar hidrogênio da membrana antes da ciclagem térmica não é necessária (Mazzolai e Lewis, 1985; Dolan, 2010).

Buscando aumentar a permeabilidade de hidrogênio sobre a membrana MM08-2 realizou-se um ciclo de 60 minutos de deposição com o banho de prata, sendo a membrana resultante denominada MM08-Pd/Ag. A Figura 4.49 apresenta o MEV e EDS da membrana composta de paládio e prata após a etapa de *annealing*.

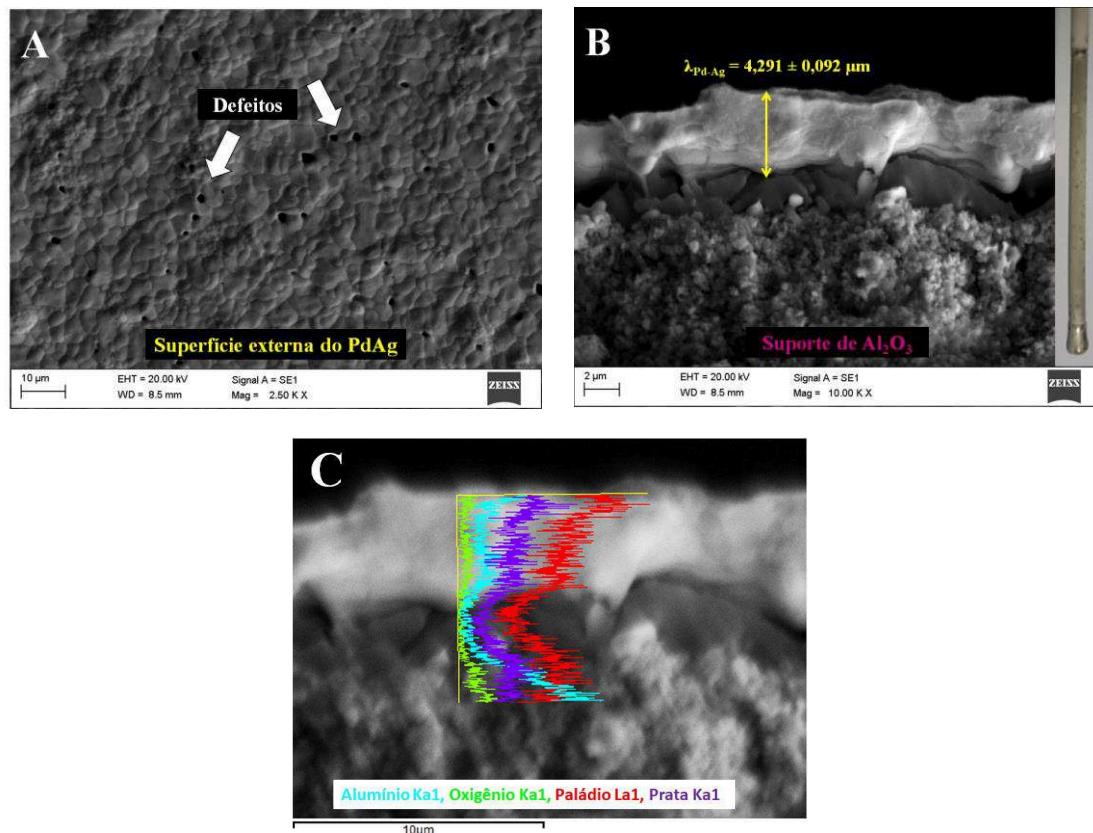


Figura 4.49 – (a) Superfície externa da membrana de paládio e prata, (b) espessura do filme de paládio e prata e (c) EDS da membrana MM08-Pd/Ag.

Verifica-se que a superfície externa da membrana de paládio e prata (Figura 4.49(a)) apresentou diversos defeitos, ou seja, pontos de vazamentos. Estes defeitos foram formados, possivelmente, durante o processo de *annealing* da prata.

Bosko *et al.* (2011), produziram membrana de Pd-Ag em suportes tubulares de aço inoxidável com espessura variando de 20 a 26 µm. Os suportes foram previamente modificados com as partículas α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ por um método de revestimento assistido por vácuo. As membranas passaram pela etapa de *annealing* à 500 °C por 200h, e exibiram permeabilidade a hidrogênio de $3,1 \times 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5} a 450 °C e 100kPa e uma seletividade H₂/N₂ ideal de 954. De acordo com Bosko *et al.* (2011) o *annealing* de membranas de Pd-Ag a altas temperaturas criava defeitos que deterioravam a camada seletiva, obtendo menor seletividade e maior permeabilidade.

Após a etapa de *annealing*, o perfil de composição da membrana MM08-Pd/Ag foi determinado por EDS (Figura 4.49(c)), no qual foi observado tanto a presença do paládio quanto da prata formando uma liga de metal uniforme ao longo de toda espessura do filme. A porcentagem em peso de prata presente na liga foi avaliada com auxílio do EDS em 10 pontos distintos da superfície da membrana resultando em um valor de porcentagem médio de $10,51 \pm 0,35\%$, sendo o restante de paládio.

As porcentagens em peso da liga de Pd-Ag a ser formada na membrana MM08-Pd/Ag podem ser facilmente calculadas, considerando a situação ideal de que todo o paládio e toda a prata presentes nas soluções de depositadas sejam depositados sobre o suporte. No banho de deposição do paládio com 3,5 g L⁻¹ de PdCl₂, foi utilizado 13 mL de solução, assim tem-se 45,5 mg de PdCl₂ e deste total 27,3 mg de Pd. Ao realizar os dois ciclos de deposição, a quantidade de paládio depositado no suporte é de 54,6 mg. Já para o banho de deposição de prata (AgNO₃) com 0,519 g L⁻¹, em 13 mL de solução tem-se 6,75 mg de AgNO₃, sendo que ao realizar um ciclo de deposição a quantidade de prata depositada será de 4,44 mg de Ag. Assim, a massa total de Pd e Ag depositada na fibra oca é igual a 59,04 mg de metal, sendo 92% da liga metálica composta por paládio e 8% de prata. Estes valores vão de encontro com o obtido em análise de EDS.

A membrana MM08-Pd/Ag com espessura igual a $4,291 \pm 0,092$ µm (Figura 4.49(b)), apresentou coloração esbranquiçada após o banho de deposição de prata, porém após a etapa de *annealing* a membrana adquiriu cor prateada. Após o *annealing*, os fluxos de H₂ e N₂ puros através da membrana foram realizados.

As seletividades (H_2/N_2) foram calculadas para a membrana e estão presentes na Tabela 4.10. Para todas as temperaturas avaliadas, a seletividade obteve valores menores que 13. Esta baixa seletividade é devido a presença dos diversos caminhos preferenciais formados durante a fase de *annealing* da membrana (Figura 4.49(a)).

Tabela 4.10 – Seletividade ($\alpha=H_2/N_2$) em diferentes temperaturas da membrana composta

MM08-Pd/Ag.

Temperatura (°C)	Seletividade
450	12,2
400	9,59
350	8,66
300	7,77

A permeabilidade de hidrogênio através da membrana a 450 °C foi de $5,24 \times 10^{-3}$ mol m² s⁻¹ kPa⁻¹ e a de nitrogênio $4,31 \times 10^{-4}$ mol m² s⁻¹ kPa⁻¹, conferindo nesta temperatura seletividade de 12,2, o que não é considerado ideal. Contudo, este resultado já era esperado, uma vez que a superfície da liga metálica apresentou diversos caminhos preferenciais, permitindo a livre passagem do nitrogênio, reduzindo assim a seletividade da membrana.

Os resultados obtidos com esta membrana, contudo, vão de encontro com o observado por outros autores da literatura. Zeng *et al.* (2012) atribuíram o crescimento do vazamento de N₂ em membranas finas de Pd-Ag a um estresse mecânico causado pelo encolhimento e expansão da rede de liga durante vários ciclos de hidratação/desidratação a temperaturas até 373 K. Peters *et al.* (2009) observaram um rápido aumento do vazamento de N₂ para uma membrana de Pd-Ag (77-23% em peso) com 2,6 μm de espessura, preparada por pulverização magnética a temperaturas de 648 K e acima. Em outro estudo, Okazaki *et al.* (2011) notaram um apreciável declínio no fluxo de H₂ através de uma membrana composta de Pd-20Ag e Al₂O₃, de 2,1 μm de espessura quando operado a uma temperatura de 873 K. Eles atribuíram essa observação à migração do Al metálico da interface metal/cerâmica para o metal a granel, formando uma liga ternária Pd-Ag-Al menos permeável.

4.12 Comparação com membranas da literatura

A Tabela 4.11 apresenta uma comparação entre as diferentes membranas reportadas na literatura e as produzidas no presente trabalho.

Tabela 4.11 – Comparação de performance de diferentes membranas compostas de Pd/Al₂O₃ para permeabilidade de hidrogênio.

Membrana	Espessura de Pd (μm)	T (K)	$Q \cdot 10^{-7}$ mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹	Ea (kJ mol ⁻¹)	Seletividade ($\alpha = H_2/N_2$)	Referência
Fibra oca de Al ₂ O ₃	0,9	733	40	15	9200	Yun <i>et al.</i> (2011)
Tubo de Al ₂ O ₃ + recob. grafite	5	723	31	-	3700	Hu <i>et al.</i> (2010)
Tubo de Al ₂ O ₃	10	740	30	12	970	Li <i>et al.</i> (2000)
Tubo de Al ₂ O ₃	2	773	22	18	2020	Guo <i>et al.</i> (2014b)
Fibra oca de Al ₂ O ₃	5	723	7	14	∞	Hatim <i>et al.</i> (2011)
Tubo de alumina recob. de carbono	7	-	2	-	275	Wang <i>et al.</i> (2013)
Disco de alumina	4,5	623	1	18	∞	Chen <i>et al.</i> (2005)
Fibra oca de Al ₂ O ₃ recob. com PVA	6	773	23,8	-	956	(Guo <i>et al.</i> , 2017)
Fibra oca de Al ₂ O ₃	1	723	52,7	-	∞	(Gil <i>et al.</i> , 2015a)

Fibra oca de Al_2O_3	3,3	723	17	-	∞	(Gil <i>et al.</i> , 2015a)
Tubo de Al_2O_3 + deposição de Pd com vácuo	6	753	26	7,2	2100	(Zhang <i>et al.</i> , 2008)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd}$	13	685	41,7	-	< 200	(Anzelmo <i>et al.</i> , 2017)
M08-3	3,493	723	3,53	42,38	∞	Este trabalho
M02	0,92	723	16	17	30	Este trabalho
M03	2,411	723	9,64	20	∞	Este trabalho
MC02	1,807	723	10,2	18	∞	Este trabalho
MGR03	3,261	723	14,5	24,4	∞	Este trabalho
MM08-1	1	723	21,2	26,5	∞	Este trabalho
MM08-Pd/Ag	4,29	723	52,4	-	12,2	Este trabalho

De acordo com a Tabela 4.11, observa-se que em diversos trabalhos, maiores permeabilidades de hidrogênio são relatadas, como as apresentadas por Yun *et al.* (2011), Hu *et al.* (2010), Li *et al.* (2000), Guo *et al.* (2014b), Guo *et al.* (2017) e Anzelmo *et al.* (2017), contudo a produção destas membranas pode envolver a modificação de procedimentos para deposição do paládio ou estão relacionadas a membranas com seletividade finita.

Apesar da menor permeabilidade de hidrogênio apresentada pelas membranas M03 e M08-3, os resultados obtidos com as membranas MC02 e MGR03, por exemplo,

estão bem próximos dos obtidos por Gil *et al.* (2015a) e Hatim *et al.* (2011), uma vez que apresentaram espessuras de paládio abaixo de 5 μm , permeabilidade de hidrogênio acima de $7 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade infinita.

De todas as membranas produzidas neste trabalho, a membrana MM08-1 foi a que apresentou o menor valor de espessura (1 μm) e o maior valor de permeabilidade ($21,2 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$), contudo, é possível encontrar na literatura valores de permeabilidade maiores do que as encontradas aqui e com elevada seletividade. Observa-se que hoje o grande desafio para obter membranas com elevada seletividade e permeabilidade está na obtenção de suportes com uma estrutura esponjosa externa e com filamentos de maior porosidade na parte interna o que permita a deposição de uma fina camada de metal e reduza a transferência de massa.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O tamanho e a distribuição de tamanho das partículas do pó de alumina utilizado na suspensão cerâmica têm influência direta nas características da fibra oca produzida, uma vez que, uma alta granulometria da alumina grossa utilizada inibiu a formação de uma estrutura assimétrica na fibra oca.

A fibra oca produzida com alumina grossa e sinterizada a 1350 °C apresentou baixa resistência mecânica (3,32 MPa), sendo necessário o uso de maiores temperaturas de sinterização (1500°C).

Para a produção de fibras ocas com estrutura assimétrica, menores tamanhos de partícula ($< 1 \mu\text{m}$) do pó cerâmicos devem ser utilizados na etapa de produção da suspensão cerâmica.

Os parâmetros de extrusão empregados durante a produção alteram não somente a morfologia interna da fibra oca, mas também sua estrutura, visto que as vazões da suspensão cerâmica e do coagulante interno influenciam na uniformidade da espessura da parede da fibra oca produzida.

Para a produção de uma parede interna com espessura constante, ao utilizar água como coagulante interno, os melhores resultados foram obtidos quando a vazão da suspensão cerâmica e coagulante interno foram respectivamente de 5 e 13 mL min⁻¹, resultando na fibra oca FO3.

Quanto maior a altura do *air gap* durante a etapa de extrusão, maior o alongamento do precursor da fibra oca e maior a formação da camada esponjosa a partir da parede externa da fibra oca.

O uso de diferentes tipos de coagulante interno modificou a estrutura assimétrica da fibra oca, assim como a resistência mecânica e a permeabilidade à água e nitrogênio.

O uso de solvente puro e solvente com álcool resultaram nas fibras ocas FO6 e FO8, com longos filamentos abertos para a parede interna da fibra oca e uma fina camada esponjosa na parede externa, características ideais para serem usadas como suportes para deposição de paládio.

Para obter uma membrana de paládio 100% seletiva utilizando a fibra oca FO8 foi necessária a deposição de 3 ciclos de deposição (M08-3) formando um filme de Pd de 3,49 μm de espessura. A elevada espessura da membrana foi devida à rugosidade da parede externa da fibra oca (116 nm) e pela penetração de Pd no suporte.

O revestimento das fibras ocas com camada polimérica reduziu a parede externa do suporte (27,3% para o PVA e 12,2% para a PES), porém após a deposição de paládio estas camadas foram responsáveis por defeitos na membrana antes e durante a permeação de hidrogênio, sendo indispensável a sua remoção.

Tanto a remoção química quanto a térmica da camada polimérica de PES ocasionaram a formação de defeitos (caminhos preferenciais) na membrana exigindo a deposição de uma espessura maior de Pd, encarecendo os custos de fabricação da membrana composta.

O recobrimento com grafite reduziu a rugosidade da fibra oca FO6 em quase 70%, formando uma camada densa e lisa para depositar Pd e reduziu a penetração de Pd no suporte, permitindo que 2 ciclos de deposição formassem uma membrana 100% seletiva.

O fluxo de hidrogênio da membrana com grafite (MC02) foi similar à membrana sem grafite com 3 ciclos de deposição (M03) e a quantidade de Pd em MC02 foi reduzida sem afetar a qualidade do filme metálico.

O recobrimento da fibra oca grossa (FG01) com alumina fina (FGR01) aumentou a resistência mecânica da fibra em 12,49% e reduziu a rugosidade em 62,2% ficando próxima das características apresentadas pela fibra oca FO8, no entanto a permeabilidade de nitrogênio através da fibra oca FO8 foi 1,74 vezes maior do que para FGR01.

Sobre o suporte FGR01 foram necessários 3 ciclos de deposição (MGR03) para produzir uma membrana de paládio com seletividade infinita ao hidrogênio, com espessura (3,261 μm) próxima à da M08-3, porém com permeabilidade de hidrogênio maior que a obtida com a membrana M08-3.

Ao modificar a fonte de paládio da solução de deposição e reduzir a temperatura do banho de deposição obteve-se a membrana MM08-1, com espessura de Pd de 1 μm , 100% seletiva e com o maior valor de permeabilidade encontrado neste trabalho. Porém, ao adicionar prata, a membrana MM08-2P1Ag apresentou diversos defeitos que levaram à redução significativa da sua seletividade.

Como sugestões para próximos trabalhos destacam-se:

- Avaliação técnica, econômica e ambiental das diversas membranas selecionadas;
- Integração com o aproveitamento do H₂ em diferentes processos realizando avaliação técnica, econômica e ambiental do processo integrado, visando escala comercial;
- Modelagem matemática dos dados experimentais de fluxo de hidrogênio;
- Avaliação de novos suportes, fabricados com materiais mais baratos (por exemplo a dolomita) para a deposição de Pd e ligas de Pd.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N.; RAHMAN, M. A.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; JAAFAR, J.; AZIZ, A. A. Preparation and characterization of self-cleaning alumina hollow fiber membrane using the phase inversion and sintering technique. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12312-12322, 2016. ISSN 0272-8842. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.003>.

ABU EL HAWA, H. W.; LUNDIN, S.-T. B.; PAGLIERI, S. N.; HARALE, A.; DOUGLAS WAY, J. The influence of heat treatment on the thermal stability of Pd composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 494, n. Supplement C, p. 113-120, 2015. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.021>.

ABU EL HAWA, H. W.; PAGLIERI, S. N.; MORRIS, C. C.; HARALE, A.; DOUGLAS WAY, J. Identification of thermally stable Pd-alloy composite membranes for high temperature applications. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 151-160, 2014. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.029>.

AL-MUFACHI, N. A.; REES, N. V.; STEINBERGER-WILKENS, R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 540-551, 2015. ISSN 1364-0321. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.026>.

ANZELMO, B.; LIGUORI, S.; MARDILOVICH, I.; IULIANELLI, A.; MA, Y. H.; WILCOX, J.; BASILE, A. Fabrication & performance study of a palladium on alumina supported membrane reactor: Natural gas steam reforming, a case study. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.164>.

ATSONIOS, K.; PANOPoulos, K. D.; DOUKELIS, A.; KOUMANAKOS, A. K.; KAKARAS, E.; PETERS, T. A.; VAN DELFT, Y. C. 1 - Introduction to palladium membrane technology. In: (Ed.). **Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications**: Woodhead Publishing, 2015. p.1-21. ISBN 978-1-78242-234-1. DOI: <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422419.1>.

AYTURK, M. E.; MA, Y. H. Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths. **Journal of Membrane Science**, v. 330, n. 1–2, p. 233-245, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.062>.

AYTURK, M. E.; PAYZANT, E. A.; SPEAKMAN, S. A.; MA, Y. H. Isothermal nucleation and growth kinetics of Pd/Ag alloy phase via in situ time-resolved high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analysis. **Journal of Membrane Science**, v.

316, n. 1, p. 97-111, 2008a. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.038>.

AYTURK, M. E.; PAYZANT, E. A.; SPEAKMAN, S. A.; MA, Y. H. Isothermal nucleation and growth kinetics of Pd/Ag alloy phase via in situ time-resolved high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 316, n. 1-2, p. 97-111, 2008b. ISSN 0376-7388. DOI: DOI [10.1016/j.memsci.2007.09.038](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.038).

BALL, M.; WIETSCHEL, M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 615-627, 2009. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.014>.

BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. **Energy**, v. 34, n. 3, p. 308-312, 2009. ISSN 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.07.007>.

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; TOSTI, S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes. In: (Ed.). **Membrane Science and Technology**: Elsevier, v. Volume 13, 2008. p.255-323. ISBN 0927-5193. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)13008-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193(07)13008-4).

BASILE, A.; IULIANELLI, A.; LONGO, T.; LIGUORI, S.; DE FALCO, M. Pd-based Selective Membrane State-of-the-Art. In: DE DE FALCO, M.;MARRELLI, L., *et al* (Ed.). **Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes**. London: Springer London, 2011. p.21-55. ISBN 978-0-85729-151-6. DOI: [10.1007/978-0-85729-151-6_2](https://doi.org/10.1007/978-0-85729-151-6_2).

BESSA, L. P.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16283-16291, 2017. ISSN 0272-8842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.214>.

BIRON, D. D. S.; POLETTI, P.; DUARTE, J.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. D. Preparation and Characterization of PA66/Alumina Composite Membrane. **Materials Research**, v. 18, p. 748-755, 2015. ISSN 1516-1439. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.004715>

BOSKO, M. L.; F.OJEDA; LOMBARDO, E. A.; CORNAGLIA, L. M. NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 331, n. 1, p. 57-65, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.005>.

BOSKO, M. L.; MILLER, J. B.; LOMBARDO, E. A.; GELLMAN, A. J.; CORNAGLIA, L. M. Surface characterization of Pd–Ag composite membranes after annealing at various temperatures. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1, p. 267-276, 2011. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.006>.

BURKHANOV, G. S.; GORINA, N. B.; KOLCHUGINA, N. B.; ROSHAN, N. R.; SLOVETSKY, D. I.; CHISTOV, E. M. **Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures.** Johnson Matthey, 2011. 3-12. DOI: [10.1595/147106711X540346](https://doi.org/10.1595/147106711X540346).

CALLES, J. A.; SANZ, R.; ALIQUE, D. Influence of the type of siliceous material used as intermediate layer in the preparation of hydrogen selective palladium composite membranes over a porous stainless steel support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 6030-6042, 2012. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.164>.

CASTLE, W. F. Air separation and liquefaction: recent developments and prospects for the beginning of the new millennium. **International Journal of Refrigeration**, v. 25, n. 1, p. 158-172, 2002. ISSN 0140-7007. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-7007\(01\)00003-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-7007(01)00003-2).

CERNICA, J. N. **Strength of Materials.** New York: Holt, Rinhart & Winston, 1977. 469.

CHEN, H. I.; CHU, C. Y.; HUANG, T. C. Comprehensive Characterization and Permeation Analysis of Thin Pd/Al₂O₃ Composite Membranes Prepared by Suction-Assisted Electroless Deposition. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 1461-1483, 2005. ISSN 0149-6395. DOI: [10.1081/SS-120030789](https://doi.org/10.1081/SS-120030789).

CHENG, Y. S.; YEUNG, K. L. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 182, n. 1-2, p. 195-203, 2001. ISSN 0376-7388. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00563-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00563-9).

CHI, Y.-H.; YEN, P.-S.; JENG, M.-S.; KO, S.-T.; LEE, T.-C. Preparation of thin Pd membrane on porous stainless steel tubes modified by a two-step method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6303-6310, 2010. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.066>.

CONDE, J. J.; MAROÑO, M.; SÁNCHEZ-HERVÁS, J. M. Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties. **Separation & Purification Reviews**, v. 46, n. 2, p. 152-177, 2017. ISSN 1542-2119. DOI: [10.1080/15422119.2016.1212379](https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379).

CORTALEZZI, M. M.; ROSE, J.; BARRON, A. R.; WIESNER, M. R. Characteristics of ultrafiltration ceramic membranes derived from alumoxane nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1, p. 33-43, 2002. ISSN 0376-7388. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00049-2).

DASHTI, A.; ASGHARI, M. Recent Progresses in Ceramic Hollow-Fiber Membranes. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 1, p. 54-70, 2015. ISSN 2196-9744. DOI: [10.1002/cben.201400014](https://doi.org/10.1002/cben.201400014).

- DOLAN, M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1, p. 12-28, 2010. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.068>.
- EGGEN, C. L.; MCAFEE, P. M.; JIN, Y.; LIN, Y. S. Surface roughness and chemical properties of porous inorganic films. **Thin Solid Films**, v. 591, p. 111-118, 2015. ISSN 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.08.012>.
- EXTER, M. J. D. 3 - The use of electroless plating as a deposition technology in the fabrication of palladium-based membranes. In: (Ed.). **Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications**: Woodhead Publishing, 2015. p.43-67. ISBN 978-1-78242-234-1. DOI: <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422419.1.43>.
- FLANAGAN, T. B.; OATES, W. A. The palladium-hydrogen system. **Annual Review of Materials Science**, v. 21, p. 269-304, 1991. DOI: [10.1146/annurev.ms.21.080191.001413](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.21.080191.001413).
- FORT, D.; FARR, J. P. G.; HARRIS, I. R. A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes. **Journal of the Less Common Metals**, v. 39, n. 2, p. 293-308, 1975. ISSN 0022-5088. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90204-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90204-0).
- GABITTO, J.; TSOURIS, C. Hydrogen transport in composite inorganic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 312, n. 1-2, p. 132, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: [10.1016/j.memsci.2007.12.061](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.061).
- GADE, S. K.; THOEN, P. M.; WAY, J. D. Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating. **Journal of Membrane Science**, v. 316, n. 1–2, p. 112-118, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.022>.
- GAO, H.; S. LIN, J. Y.; LI, Y.; ZHANG, B. Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of Pd–Cu membranes supported on ZrO₂ modified porous stainless steel. **Journal of Membrane Science**, v. 265, n. 1, p. 142-152, 2005. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.050>.
- GIL, A. G.; REIS, M. H. M.; CHADWICK, D.; WU, Z.; LI, K. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3249-3258, 2015a. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>.
- GIL, A. G.; WU, Z.; CHADWICK, D.; LI, K. Microstructured Catalytic Hollow Fiber Reactor for Methane Steam Reforming. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 21, p. 5563-5571, 2015b. ISSN 0888-5885. DOI: [10.1021/ie504953j](https://doi.org/10.1021/ie504953j).

GIL, A. M. G. **Catalytic Hollow Fibre Membrane Reactors for H₂ Production** 2015. (Doctor of Philosophy). Department of Chemical Engineering Imperial College London London.

GOBINA, E.; HOU, K.; HUGHES, R. Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 14, p. 2311-2319, 1995. ISSN 0009-2509. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00059-E](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00059-E).

GRASHOFF, G. J.; PILKINGTON, C. E.; CORTI, C. W. The Purification of Hydrogen: A Review of the Technology Emphasising the Current Status of Palladium Membrane Diffusion. **Platinum Metals Rev.**, v. 27, n. 4, p. 157-169, 1983.

GUO, Y.; JIN, Y.; WU, H.; ZHOU, L.; CHEN, Q.; ZHANG, X.; LI, X. Preparation of palladium membrane on Pd/silicalite-1 zeolite particles modified macroporous alumina substrate for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 21044-21052, 2014a. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.089>.

GUO, Y.; WU, H.; FAN, X.; ZHOU, L.; CHEN, Q. Palladium composite membrane fabricated on rough porous alumina tube without intermediate layer for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9958-9965, 2017. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.226>.

GUO, Y.; 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, n. 13, p. 7069-7076, 2014b. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.141>.

HATIM, M. D. I.; TAN, X.; WU, Z.; LI, K. Pd/Al₂O₃ composite hollow fibre membranes: Effect of substrate resistances on H₂ permeation properties. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 6, p. 1150-1158, 2011. ISSN 0009-2509. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.021>.

HATLEVIK, Ø.; GADE, S. K.; KEELING, M. K.; THOEN, P. M.; DAVIDSON, A. P.; WAY, J. D. Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 1, p. 59-64, 2010. ISSN 1383-5866. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.020>.

HINCHLIFFE, A. B.; PORTER, K. E. A Comparison of Membrane Separation and Distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 78, n. 2, p. 255-268, 2000. ISSN 0263-8762. DOI: <http://dx.doi.org/10.1205/026387600527121>.

HOWARD, B. H.; MORREALE, B. D. Effect of H₂S on performance of Pd4Pt alloy membranes. **Energy Materials**, v. 3, n. 3, p. 177-185, 2008. ISSN 1748-9237. DOI: <10.1179/174892309X12519750237717>.

HU, X.; CHEN, W.; HUANG, Y. Fabrication of Pd/ceramic membranes for hydrogen separation based on low-cost macroporous ceramics with pencil coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7803-7808, 2010. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.102>.

HU, X.; HUANG, Y.; SHU, S.; FAN, Y.; XU, N. Toward effective membranes for hydrogen separation: Multichannel composite palladium membranes. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 1, p. 135-139, 2008. ISSN 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.091>.

HU, X.; YU, J.; SONG, J.; WANG, X.; HUANG, Y. Toward low-cost Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation: A case study on reuse of the recycled porous Al₂O₃ substrates in membrane fabrication. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 24, p. 15794-15802, 2011. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.040>.

HUANG, Y.; DITTMAYER, R. Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface. **Journal of Membrane Science**, v. 302, n. 1, p. 160-170, 2007. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.040>.

ISMAIL, A. F.; LI, K. From Polymeric Precursors to Hollow Fiber Carbon and Ceramic Membranes. In: (Ed.). **Membrane Science and Technology**: Elsevier, v. Volume 13, 2008. p.81-119. ISBN 0927-5193. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)13003-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193(07)13003-5).

JAYARAMAN, V.; LIN, Y. S. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 104, n. 3, p. 251-262, 1995. ISSN 0376-7388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00040-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00040-J).

JUN, C.-S.; LEE, K.-H. Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall). **Journal of Membrane Science**, v. 176, n. 1, p. 121-130, 2000. ISSN 0376-7388. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00438-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00438-5).

KINGSBURY, B. F. K. **A Morphological Study of Ceramic Hollow Fibre Membranes: A Perspective on Multifunctional Catalytic Membrane Reactors**. 2010. 191 (Doctor of Philosophy). Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College London, London.

KINGSBURY, B. F. K.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1-2, p. 134-140, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>.

KINGSBURY, B. F. K.; WU, Z.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: A perspective on multifunctional catalytic membrane reactors. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3-4, p. 306-315, 2010. ISSN 0920-5861. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.039>.

KINGSBURY, B. F. K.; WU, Z.; LI, K. Inorganic Hollow Fibre Membranes for Chemical Reaction. In: (Ed.). **Membranes for Membrane Reactors**: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p.117-153. ISBN 9780470977569. DOI: [10.1002/9780470977569.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470977569.ch3).

KLUITERS, S. C. A. **Status review on membrane systems for hydrogen separation**. 2004

LAGORSSE, S.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Xenon recycling in an anaesthetic closed-system using carbon molecular sieve membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1-2, p. 29-38, 2007. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.032>.

LEE, M.; WU, Z.; WANG, R.; LI, K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 39-48, 2014. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.044>.

LEWIS, A. E.; ZHAO, H.; SYED, H.; WOLDEN, C. A.; WAY, J. D. PdAu and PdAuAg composite membranes for hydrogen separation from synthetic water-gas shift streams containing hydrogen sulfide. **Journal of Membrane Science**, v. 465, p. 167-176, 2014. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.022>.

LEWIS, F. A. **The Palladium Hydrogen System**. London, New York: 1967. 178.

LI, A.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 306, n. 1, p. 159-165, 2007. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.042>.

LI, A.; LIANG, W.; HUGHES, R. Fabrication of defect-free Pd/ α -Al₂O₃ composite membranes for hydrogen separation. **Thin Solid Films**, v. 350, n. 1, p. 106-112, 1999. ISSN 0040-6090. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00316-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00316-8).

LI, A.; LIANG, W.; HUGHES, R. Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation. **Catalysis Today**, v. 56, n. 1, p. 45-51, 2000. ISSN 0920-5861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00261-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00261-8).

LI, H.; CARAVELLA, A.; XU, H. Y. Recent progress in Pd-based composite membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 37, p. 14069-14094, 2016a. ISSN 2050-7488. DOI: [10.1039/C6TA05380G](https://doi.org/10.1039/C6TA05380G).

LI, K. Preparation of Ceramic Membranes. In: (Ed.). **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p.21-57. ISBN 9780470319475. DOI: [10.1002/9780470319475.ch2](https://doi.org/10.1002/9780470319475.ch2).

LI, K. Ceramic Hollow Fiber Membranes and Their Applications. In: DRIOLI, E. e GIORNO, L. (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Oxford: Elsevier, v.1, 2010. cap. 1.12, p.253-273. ISBN 978-0-08-093250-7.

LI, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; DONG, X.; CERNEAUX, S.; HAMPSHIRE, S.; CAO, J.; ZHU, L.; ZHU, Z.; LIU, J. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2057-2066, 2016b. ISSN 0955-2219. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.

LI, Q.; ZHU, X.; YANG, W. Single-step fabrication of asymmetric dual-phase composite membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 11-15, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.002>.

LI, W.; LIU, J.-J.; CHEN, C.-S. Hollow fiber membrane of yttrium-stabilized zirconia and strontium-doped lanthanum manganite dual-phase composite for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1–2, p. 266-271, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.052>.

LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al_2O_3) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics International**, v. 29, n. 8, p. 875-881, 2003. ISSN 0272-8842. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00030-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00030-0).

LIU, S.; TAN, X.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation and characterisation of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 2, p. 249-260, 2001. ISSN 0376-7388. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00518-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00518-X).

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In: (Ed.). **Saline Water Conversion—II**: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v.38, 1963. cap. 9, p.117-132. (Advances in Chemistry). ISBN 0-8412-0039-4. DOI: [doi:10.1021/ba-1963-0038.ch009](https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009).

LOWENHEIM, F. A. Modern Electroplating. In: (Ed.). **John Wiley & Sons**. New York, 1974.

LUNDIN, S.-T. B.; PATKI, N. S.; FUERST, T. F.; WOLDEN, C. A.; WAY, J. D. Inhibition of hydrogen flux in palladium membranes by pressure-induced restructuring of the membrane surface. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 70-78, 2017. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.025>.

MA, Y. H.; MARDILOVICH, I. P.; ENGWALL, E. E. Thin Composite Palladium and Palladium/Alloy Membranes for Hydrogen Separation. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 984, n. 1, p. 346-360, 2003. ISSN 1749-6632. DOI: [10.1111/j.1749-6632.2003.tb06011.x](https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb06011.x).

MANEERUNG, T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Ultra-thin (<1 μ m) internally-coated Pd–Ag alloy hollow fiber membrane with superior thermal stability and durability for high temperature H₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 127-142, 2014. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.040>.

MARDILOVICH, P. P.; SHE, Y.; MA, Y. H.; REI, M. H. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. **Aiche Journal**, v. 44, n. 2, p. 310-322, 1998. ISSN 0001-1541. DOI: DOI [10.1002/aic.690440209](https://doi.org/10.1002/aic.690440209).

MASUDA, H.; NISHIO, K.; BABA, N. Preparation of microporous metal membrane using two-step replication of interconnected structure of porous glass. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 5, p. 338-340, 1994. ISSN 1573-4811. DOI: [10.1007/bf00420791](https://doi.org/10.1007/bf00420791).

MAZZOLAI, F. M.; LEWIS, F. A. Elastic energy dissipation in the palladium-silver-hydrogen(deuterium) system. I. Hydrogen-dislocation interaction effects. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 15, n. 6, p. 1249, 1985. ISSN 0305-4608.

MORREALE, B. D.; CIOCCO, M. V.; ENICK, R. M.; MORSI, B. I.; HOWARD, B. H.; CUGINI, A. V.; ROTENBERGER, K. S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. **Journal of Membrane Science**, v. 212, n. 1–2, p. 87-97, 2003. ISSN 0376-7388. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00456-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00456-8).

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. DOI: [10.1007/978-94-009-1766-8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8).

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, n. 1, p. 212-219, 2011. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.011>.

OTHMAN, N. H. B. **Micro-structured Functional Catalytic Ceramin Hollow Fibre Membrane Reactor for Methane Conversion**. 2014. Department of Chemical Engineering Imperial College London, London.

PAGLIERI, S. N.; WAY, J. D. Innovations in palladium membrane research. **Separation & Purification Reviews**, v. 31, n. 1, p. 1-169, 2002. ISSN 1542-2119. DOI: [10.1081/SPM-120006115](https://doi.org/10.1081/SPM-120006115).

PAN, X. L.; XIONG, G. X.; SHENG, S. S.; STROH, N.; BRUNNER, H. Thin dense Pd membranes supported on α -Al₂O₃ hollow fibers. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2536-2537, 2001. ISSN 1359-7345. DOI: [10.1039/B108395C](https://doi.org/10.1039/B108395C).

PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, n. 1, p. 7-57, 1996. ISSN 0926-860X. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1).

PETERS, T. A.; TUCHO, W. M.; RAMACHANDRAN, A.; STANGE, M.; WALMSLEY, J. C.; HOLMESTAD, R.; BORG, A.; BREDESEN, R. Thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes: Long-term stability, life-time estimation and post-process characterisation. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 2, p. 572-581, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.053>.

REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. New York: John Wiley & Sons: 688 p. 1995.

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. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 3211-3219, 2013. ISSN 0272-8842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.006>.

SAVITSKIĬ, E. M.; POLIAKOVA, V. P.; TYLKINA, M. A. **Palladium alloys**. New York: Primary Sources, 1969. ISBN 0911184112.

SCHMIDT, E. W. **Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, properties and applications**. New York: Wiley, 1984.

SONG, J.; KANG, J.; TAN, X.; MENG, B.; LIU, S. Proton conducting perovskite hollow fibre membranes with surface catalytic modification for enhanced hydrogen separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 7, p. 1669-1677, 2016. ISSN 0955-2219. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.006>.

SUN, G. B.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Ultra thin Pd membrane on α -Al₂O₃ hollow fiber by electroless plating: High permeance and selectivity. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1–2, p. 110-119, 2006. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.015>.

TAGLIABUE, M.; DELNERO, G. Optimization of a hydrogen purification system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3496-3498, 2008. ISSN 0360-3199. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.055>.

TAN, X.; LI, K. Inorganic hollow fibre membranes in catalytic processing. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 69-76, 2011. ISSN 2211-3398. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2011.08.004>.

TAN, X.; LI, K.; TEO, W. K. Odor control using hollow fiber membrane modules. **AIChE Journal**, v. 51, n. 5, p. 1367-1376, 2005a. ISSN 1547-5905. DOI: <10.1002/aic.10388>.

TAN, X.; LIU, N.; MENG, B.; LIU, S. Morphology control of the perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1, p. 308-318, 2011. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.012>.

TAN, X.; LIU, S.; LI, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, n. 1, p. 87-95, 2001. ISSN 0376-7388. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00369-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00369-6).

TAN, X.; LIU, Y.; LI, K. Preparation of LSCF Ceramic Hollow-Fiber Membranes for Oxygen Production by a Phase-Inversion/Sintering Technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 1, p. 61-66, 2005b. ISSN 0888-5885. DOI: [10.1021/ie040179c](https://doi.org/10.1021/ie040179c).

TAN, X.; PANG, Z.; LI, K. Oxygen production using $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) perovskite hollow fibre membrane modules. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1-2, p. 550-556, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.051>.

TERRA, N. M.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3, p. 1534-1544, 2018. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>.

TERRA, N. M.; LEMOS, C. O. T.; SILVA, F. B. D.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 567-576, 2016. ISSN 0104-6632. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>.

TONG, J.; SU, L.; HARAYA, K.; SUDA, H. Thin and defect-free Pd-based composite membrane without any interlayer and substrate penetration by a combined organic and inorganic process. **Chemical Communications**, n. 10, p. 1142-1144, 2006. ISSN 1359-7345. DOI: [10.1039/B513613J](https://doi.org/10.1039/B513613J).

TONG, J.; SU, L.; HARAYA, K.; SUDA, H. Thin Pd membrane on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1, p. 93-101, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.053>.

WACHTMAN, J. B. **Mechanical Properties of Ceramics**. New York: Wiley, 1996.

WANG, B.; WU, Z.; LIVINGSTON, A. G.; LI, K. A novel phase transition technique for fabrication of mesopore sized ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 339, n. 1-2, p. 5-9, 2009. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.004>.

WANG, C.; YU, J.; HU, X.; HUANG, Y. An improvement of the hydrogen permeability of C/Al₂O₃ membranes by palladium deposition into the pores. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10819-10825, 2013. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.013>.

WEI, C. C.; CHEN, O. Y.; LIU, Y.; LI, K. Ceramic asymmetric hollow fibre membranes - One step fabrication process. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 191-197, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.003>.

WIESSNER, F. G. Basics and industrial applications of pressure swing adsorption (PSA), the modern way to separate gas. **Gas Separation & Purification**, v. 2, n. 3, p. 115-119, 1988. ISSN 0950-4214. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(88\)80026-4](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(88)80026-4).

XOMERITAKIS, G.; LIN, Y.-S. CVD synthesis and gas permeation properties of thin palladium/alumina membranes. **AICHE Journal**, v. 44, n. 1, p. 174-183, 1998. ISSN 1547-5905. DOI: [10.1002/aic.690440118](https://doi.org/10.1002/aic.690440118).

XOMERITAKIS, G.; LIN, Y. S. Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 120, n. 2, p. 261-272, 1996. ISSN 0376-7388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00149-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00149-4).

YIN, W.; MENG, B.; MENG, X.; TAN, X. Highly asymmetric yttria stabilized zirconia hollow fibre membranes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1-2, p. 566-570, 2009. ISSN 0925-8388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.079>.

YUN, S.; KO, J. H.; OYAMA, S. T. Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1, p. 482-489, 2011. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.015>.

YUN, S.; OYAMA, T. S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 28-45, 2011. ISSN 0376-7388. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>.

ZENG, G.; GOLDBACH, A.; SHI, L.; XU, H. On alloying and low-temperature stability of thin, supported PdAg membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 6012-6019, 2012. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.126>.

ZHANG, K.; GAO, H.; RUI, Z.; LIU, P.; LI, Y.; LIN, Y. S. High-Temperature Stability of Palladium Membranes on Porous Metal Supports with Different Intermediate Layers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 1880-1886, 2009. ISSN 0888-5885. DOI: [10.1021/ie801417w](https://doi.org/10.1021/ie801417w).

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, n. 1, p. 226-237, 2008. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.051>.

ZHENG, L.; LI, H.; XU, H. “Defect-free” interlayer with a smooth surface and controlled pore-mouth size for thin and thermally stable Pd composite membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 2, p. 1002-1009, 2016. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.024>.

ZHOU, J. H.; CHEUNG, C. S.; LEUNG, C. W. Combustion, performance and emissions of a diesel engine with H₂, CH₄ and H₂-CH₄ addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4611-4621, 2014. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.194>.