



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



**Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em  
membranas de paládio e de paládio-prata**

**Fernanda Aparecida Arzani**

**Uberlândia – MG**

**2018**



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



**Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em  
membranas de paládio e de paládio-prata**

Fernanda Aparecida Arzani

Orientadores: Miria Hespanhol Miranda Reis  
Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Uberlândia – MG**  
**2018**

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

---

A797a      Arzani, Fernanda Aparecida, 1991-  
2018      Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em  
                 membranas de paládio e de paládio-prata [recurso eletrônico] / Fernanda  
                 Aparecida Arzani. - 2018.

                 Orientadoras: Miria Hespanhol Miranda Reis, Vicelma Luiz  
                 Cardoso.

                 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
                 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

                 Modo de acesso: Internet.

                 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1179>

                 Inclui bibliografia.

                 Inclui ilustrações.

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

---

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



### ATA

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Defesa de: Dissertação de Mestrado, 22/2018, PPGEQ

DATA: 13 de julho de 2018 - 14:00

DISCENTE: 11622EQU004 - Fernanda Aparecida Arzani

TÍTULO DO TRABALHO: Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio e de paládio-prata

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

LINHA DE PESQUISA: Engenharia Bioquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Processos de separação utilizando membranas

Às 14 horas do dia 13 de julho do ano de 2018, na sala 1K228 - *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Antonio Eduardo da Hora Machado - PPGCET/UFCAT; Fabiana Regina Xavier Batista - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata Aprovada e não estabeleceu novo título para o trabalho:

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação e regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 15 horas e 30 minutos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/07/2018, às 15:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Eduardo da Hora Machado, Usuário Externo**, em 13/07/2018, às 15:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fabiana Regina Xavier Batista, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/07/2018, às 15:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/07/2018, às 15:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0580699** e o código CRC **A20AC7DC**.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, de quem advêm todas as coisas, por me fornecer a vida, por me permitir reconhecer a bondade dele de me trazer até aqui e de ter colocado pessoas tão especiais em meu caminho.

Agradeço aos meus pais, Rosana e João, e aos meus irmãos, Alessandro e Viviane, que sempre me incentivarem a seguir os meus sonhos e objetivos e nunca mediram esforços em meu favor.

A todos os amigos que estiveram comigo nessa jornada, aqueles com quem compartilhei os primeiros meses do mestrado, que tornaram os momentos de estudo e a vida mais leves e divertidos. Meu agradecimento eterno àqueles que fizeram toda a diferença desse período e que vou levar para sempre no coração, Bruna, Érica, Igor, Karine, Laryssa, Luis, Olga, Roberta e Thais. A todos do NucBio, pela parceria, compreensão e companheirismo. A todos os “membraneiros”, em especial Natália e Lidiane, pelos conhecimentos compartilhados, pelos materiais fornecidos, pela paciência e auxílio.

Ao Altamirando Costa Ribeiro Neto pela ajuda prestada. Ao Rodolfo Brandão pelas consultorias técnicas, programas instalados e problemas resolvidos.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Miria Hespanhol Miranda Reis por aceitar me orientar e por toda compreensão ao longo desses dois anos. Agradeço o apoio, ensinamentos, prontidão e confiança, que foram imprescindíveis para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Agradeço também minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vicelma Luiz Cardoso, por todas as ideias e dicas sempre que solicitadas.

Aos professores membros da banca examinadora, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fabiana Regina Xavier Batista, pelas contribuições.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

Aos professores e servidores da Faculdade de Engenharia Química.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Meus mais sinceros agradecimentos.

*Aqueles que semeiam com lágrimas, com cantos de alegria colherão.*

*Aquele que sai chorando enquanto lança a semente,*

*voltará com cantos de alegria,*

*trazendo os seus feixes.*

*Salmo 126. 5,6*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
CAPÍTULO 1 .....	20
INTRODUÇÃO.....	20
CAPÍTULO 2 .....	26
REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1 Economia do Hidrogênio.....	26
2.2 Produção e purificação de hidrogênio.....	27
2.3 Processo de separação por membranas .....	28
2.3.1 Membranas de paládio para separação de hidrogênio .....	30
2.4 Processo de fabricação de membranas de Pd.....	33
2.4.1 Deposição eletroquímica de membranas de Pd .....	35
2.4.2 Deposição eletroquímica de membranas de Pd-Ag .....	36
2.5 Mecanismos de Permeação do Hidrogênio em Membrana de Paládio .	37
2.5.1 Modelo de Difusão de Sievert.....	37
2.5.2 Modelo de Ward e Dao (1999).....	39
Relações entre parâmetros cinéticos e equilíbrio termodinâmico .....	42
2.5.3 Mecanismo de Difusão em sólidos porosos .....	44
CAPÍTULO 3 .....	47
METODOLOGIA .....	47
3.1 Parte Experimental.....	47
3.1.1 Material.....	47

<b>3.1.2</b>	<b><i>Processo de Preparo e Deposição da Membrana</i></b> .....	<b>48</b>
3.1.2.1	<i>Glazing</i> .....	48
3.1.2.2	<i>Lavagem</i> .....	48
3.1.2.3	<i>Ativação</i> .....	49
3.1.2.4	<i>Deposição de membrana metálica</i> .....	49
3.1.2.5	<i>Annealing</i> .....	53
<b>3.1.3</b>	<b><i>Medida da permeação gasosa</i></b> .....	<b>54</b>
<b>3.1.4</b>	<b><i>Caracterização das membranas obtidas</i></b> .....	<b>54</b>
<b>3.2</b>	<b>Parte computacional</b> .....	<b>55</b>
3.2.1	<i>Método de Resolução das equações</i> .....	56
CAPÍTULO 4 .....		60
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....		<b>60</b>
4.1	<b>Caracterização das fibras ocas utilizadas para produção de membranas compósitas</b> .....	<b>60</b>
4.2	<b>Resultados da produção de membranas compósitas</b> .....	<b>62</b>
4.2.1	<i>Membrana com uma camada de paládio puro</i> .....	63
4.2.2	<i>Membrana com uma camada de paládio e prata</i> .....	69
4.2.3	<i>Membrana com uma camada de paládio e uma de paládio e prata</i> .....	71
4.2.4	<i>Membrana com uma camada de Pd-Ag, porcionando a adição de prata</i> .....	75
4.2.5	<i>Membrana com uma camada de paládio e prata, variando a taxa de adição de prata</i> .....	79
4.2.6	<i>Comparação das membranas produzidas</i> .....	82
4.3	<b>Resultados da Simulação da permeação de hidrogênio</b> .....	<b>83</b>
4.3.1	<i>Fluxo de hidrogênio permeado obtido pelo modelo de Ward e Dao (1999)</i> .....	83
4.3.2	<i>Análise do efeito de resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana</i> .....	88

**4.3.3 Comparação com os dados experimentais e efeito do suporte poroso****94**

CAPÍTULO 5 ..... 102

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 102

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 105

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases em condições normais de temperatura e pressão para paládio-hidrogênio. ....	31
Figura 2 - Sequência de etapas utilizadas na preparação de membranas de Pd e Pd-Ag sobre fibra oca de alumina até a permeação de hidrogênio. ....	48
Figura 3 - Sequência de banhos de um ciclo de ativação/sensitização das fibras cerâmicas.....	49
Figura 4 - Esquema do sistema de deposição utilizado. ....	50
Figura 5 - Sistema de alimentação gasosa com regulador de pressão em forno, com medidor de bolhas.....	54
Figura 6 – Etapas da permeação de hidrogênio em membranas de paládio suportadas em meio poroso, do lado de pressão mais alta para o lado de pressão mais baixa. ....	56
Figura 7–Esquema de Resolução dos Sistemas de Equações no <i>Scilab</i> . ....	58
Figura 8 – Imagens de MEV das seções transversais das fibras utilizadas. ....	61
Figura 9 – Imagens de MEV da superfície da fibra do tipo II.....	61
Figura 10 - Fluxos de N <sub>2</sub> permeado a 300, 350, 400 e 450°C de 40 a 200 kPa pela membrana M1.....	64
Figura 11 – Permeância do nitrogênio na membrana M1 em função da pressão média. ....	65
Figura 12 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M1 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa.....	66
Figura 13- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana. ....	68
Figura 14 - Fluxo de nitrogênio que permeou a membrana M2 a temperatura ambiente ao variar a pressão de 40 kPa a 200 kPa. ....	69
Figura 15 - Imagens de MEV da parte superior da seção transversal (a) e da superfície (b) da membrana.....	70
Figura 16 - Composição elementar da superfície da membrana M1.....	70

Figura 17 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M3 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa.....	72
Figura 18- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana M3.....	75
Figura 19 - Composição química elementar ao longo da membrana M3 obtida por EDS.....	75
Figura 20 - Fluxo de nitrogênio que permeou a membrana M4 a 300, 350, 400 e 450°C ao variar a pressão de 40 kPa a 200 kPa. ....	76
Figura 21 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M3 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa.....	77
Figura 22- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana e da superfície. ....	78
Figura 23 - Composição química elementar da camada mais externa na membrana M4.....	79
Figura 24 - Banho térmico utilizado para a deposição metálica da membrana. ....	80
Figura 25- (a) Imagens de MEV da parte superior da seção transversal e (b) análise de composição elementar da membrana M4.....	81
Figura 26 - Fluxo atômico de hidrogênio <i>versus</i> o inverso da temperatura para membrana de paládio de 1, 10 e 100 $\mu\text{m}$ de espessura, com a resistência à transferência de massa negligenciada para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$ . ....	84
Figura 27 - Fluxo atômico de hidrogênio <i>versus</i> o inverso da temperatura para membrana de 1, 10 e 100 $\mu\text{m}$ de paládio considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão (permeado) com $h_2 = 0,05 \text{ m/s}$ para condições operacionais da membrana de $P_1=1 \text{ atm}$ e $P_2 =0$ .....	85
Figura 28 - Permeabilidade da lei de Sievert como uma função da temperatura para membranas de paládio de diferentes espessuras sem resistência à transferência de massa externa para condições operacionais da membrana de $P_1=1 \text{ atm}$ e $P_2=0 \text{ atm}$ .....	86

Figura 29 - Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação em função da temperatura para condições operacionais de uma membrana (de 1 $\mu\text{m}$ ) de $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0 \text{ atm}$ . .....	87
Figura 30 - Fluxo atômico de H <i>versus</i> o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa externa (a) no lado de maior pressão e (b) nos dois lados da membrana de paládio com $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$ . .....	89
Figura 31 - Análise da influência da resistência à transferência de massa externa ( $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ ) no fluxo atômico de H como função da temperatura para membrana de paládio de 1 $\mu\text{m}$ para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$ . .....	91
Figura 32 - Dependência do fluxo de H atômico com a pressão parcial do $\text{H}_2$ na alimentação sob condições de nenhuma resistência à transferência de massa externa e com $h = 0,05 \text{ m/s}$ em cada lado da membrana.....	93
Figura 33 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma seção transversal da fibra oca recoberta com paládio. (a) Estrutura assimétrica da fibra oca. (b) Camada metálica sobre a superfície cerâmica da fibra. ....	95
Figura 34 - Fluxo permeado de H atômico em função da tortuosidade do material poroso a 350 $^\circ\text{C}$ , a $P_1 = 0,4 \text{ atm}$ e $P_2 = 1 \text{ atm}$ .....	95
Figura 35 - Fluxos de hidrogênio atômico permeado a (a) 573 K, (b) 623 K, (c) 673 K e (d) 723 K em função do gradiente de pressão aplicado sobre a membrana de acordo com o modelo de Sievert, com o modelo de Ward e Dao (sem TME e com TME), com o modelo proposto e com os dados experimentais.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das soluções de sensibilização e ativação.....	49
Tabela 2 - Concentrações e condições de deposição segundo Guo et al. (2017). .....	51
Tabela 3 - Concentrações e condições de deposição segundo Foletto et al. (2008).....	51
Tabela 4 - Concentrações e condições de deposição segundo Okazaki et al. (2006).....	52
Tabela 5 - Concentrações e condições de deposição segundo Zeng et al. (2014). .....	52
Tabela 6 - Vazão de solução de prata adicionada à solução de deposição com o tempo de reação. ....	53
Tabela 7 – Sistema de equações gerado pelos balanços de massa ao se desprezarem as resistências à transferência de massa externa e a resistência do suporte. ....	57
Tabela 8 – Sistema de equações gerado pelos balanços de massa ao se desprezarem as resistências do suporte e à transferência de massa externa do lado do permeado. ....	57
Tabela 9 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se desprezar a resistência do suporte e à transferência de massa externa do lado do retentado. ....	57
Tabela 10 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se desprezar a resistência do suporte e considerando as resistências à transferência de massa externa dos dois lados da membrana.....	57
Tabela 11 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se considerar a resistência do suporte e as resistências à transferência de massa externa dos dois lados da membrana.....	57
Tabela 12 – Valores de parâmetros utilizados nas equações descritas.....	59
Tabela 13 - Características das fibras ocas de alumina utilizadas.....	62
Tabela 14 - Aspecto das membranas obtidas para cada metodologia de deposição seguida. ....	63

Tabela 15 – Comparação de seletividade e fluxos de hidrogênio permeados através de membranas de Pd em suportes de alumina a 100 kPa.....	68
Tabela 16 – Comparação de seletividade e fluxos de hidrogênio permeados através de membranas de Pd-Ag sobre alumina a 100 kPa. ....	73
Tabela 17 – Comparação das condições experimentais de deposição das membranas M1, M2, M3, M4 e M5 e dos principais resultados obtidos.....	82
Tabela 18 – Reduções observadas nos fluxos de hidrogênio ao se considerar a RTME no lado da alimentação e nos dois lados de membranas de 1, 10 e 100 $\mu\text{m}$ em relação aos fluxos negligenciando a RTME. ....	90
Tabela 19 – Equações ajustadas aos valores de fluxo de hidrogênio permeado em função da pressão para temperaturas de 300 a 450°C.....	99
Tabela 20 – Razão entre o fluxo permeado obtido matematicamente e o resultado experimental a 100 kPa. ....	100

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $C_{H_2}$  – Concentração do hidrogênio molecular [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
- $C_i$  – Concentração na fase gasosa no lado i [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
- $C_{s i}$  – Concentração na superfície do lado i [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
- $D$  – Coeficiente de difusão dos átomos de hidrogênio em paládio [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $D_0$  – Fator pré-exponencial do coeficiente de difusão [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $D_e$  – Coeficiente efetivo da difusão de Knudsen [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $D_{H_2}$  – Coeficiente de difusão do hidrogênio molecular [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $d_p$  – Diâmetro de poro
- $E_b$  – Energia de ativação da transição do hidrogênio atômico no seio do paládio [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
- $E_d$  – Energia de ativação da dessorção do hidrogênio atômico [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
- $E_{dif}$  – Energia de ativação da difusão do hidrogênio atômico no paládio [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
- $F(\theta)$  – Fator de cobertura da superfície [-]
- $F_P$  – Permeância do meio poroso [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^n$ ]
- $F_{PK}$  – Permeância da difusão de Knudsen [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^n$ ]
- $F_{PV}$  – Permeância da difusão por fluxo viscoso [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^n$ ]
- $h$  – Coeficiente convectivo de transferência de massa [ $\text{m s}^{-1}$ ]
- $H_{H_2}$  – Constante da Lei de Henry [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $J$  – Fluxo [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{ads i}$  – Fluxo de hidrogênio atômico por transferência de massa externa
- $J_{bs i}$  – Fluxo de hidrogênio atômico da transição do seio (bulk) metálico para a superfície no lado i [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{des i}$  – Fluxo de hidrogênio atômico da transição do seio (bulk) metálico para a superfície no lado i [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{dif}$  – Fluxo de hidrogênio atômico da difusão no seio metálico [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_H$  – Fluxo de hidrogênio atômico [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{H_2}$  – Fluxo de hidrogênio molecular [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{sb i}$  – Fluxo de hidrogênio atômico da transição da superfície para o seio (bulk) metálico [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
- $J_{TM i}$  – Fluxo de hidrogênio atômico por transferência de massa externa no lado i [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]

$K$  – Constante da probabilidade de adsorção e dessorção em sítios ocupados e desocupados respectivamente [-]

$k_d$  – Constante da taxa de dessorção [ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$k_{d0}$  – Fator pré-exponencial da dessorção [ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$K_n$  – Número de Knudsen

$K_s$  – Constante da lei de Sievert [ $\text{atm}^{0,5}$ ]

$L$  – Comprimento [m]

$M_{H_2}$  – Massa do hidrogênio molecular [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$N_{AA_i}$  – Concentração na superfície do par mais próximo de sítios vizinhos ocupados [ $\text{mol m}^{-2}$ ]

$N_{AV}$  – Número de Avogadro

$N_b$  – Concentração no interior do Pd atômico [ $\text{mol Pd m}^{-3}$ ]

$N_s$  – Concentração de Pd atômico na superfície [ $\text{mol Pd m}^{-3}$ ]

$p$  – permeabilidade [ $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$ ]

$P_{H_2}$  – Pressão do hidrogênio molecular [Pa] ou [atm]

$p_{H_2,h}$  – Pressão do hidrogênio molecular no lado de maior pressão [Pa] ou [atm]

$p_{H_2,l}$  – Pressão do hidrogênio molecular no lado de menor pressão [Pa] ou [atm]

$P_m$  – Pressão média aplicada sobre a membrana [Pa]

$R$  – Constante universal dos gases [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]

$r$  – raio do poro

$Re$  – Número de Reynolds [-]

$S(\theta)$  – Coeficiente de adesão [-]

$S_0$  – Coeficiente de adesão inicial [-]

$X_1$  e  $X_2$  – Razões de H/Pd adjacentes às superfícies externa e interna [ $\text{mol H/mol Pd}$ ]

$X_{1s}$  e  $X_{2s}$  – Razões de H/Pd adjacentes às superfícies externa e interna [ $\text{mol H/mol Pd}$ ]

$\nabla$  – Gradiente

$\Delta$  – Variação

$\Delta x$  – espessura da camada metálica permeada [m]

$\Gamma_i$  – Taxa de bombardeamento molecular [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]

$\Gamma_{j0}$  – Frequência de tentativa de salto [-]

$\beta_0$  – Fator pré-exponencial de  $\beta_d$  [-]

$\beta_d$  – Constante da taxa de transição do hidrogênio atômico do seio metálico para a superfície [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$\varepsilon$  – Porosidade [-]

$\lambda$  – caminho livre médio das moléculas [-]

$\mu$  – viscosidade dinâmica [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$\nu_0$  – Fator pré-exponencial de  $\nu_d$  [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$\nu_d$  – Constante de ativação da taxa de transição do hidrogênio atômico da superfície para o seio metálico [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$\theta$  – Fração de cobertura da superfície [mol H/mol Pd]

$\theta_{oo}$  – Probabilidade de haver dois sítios adjacentes desocupados na superfície [-]

$\tau$  – Tortuosidade [-]

$\omega$  – fator acêntrico [-]

---

## RESUMO

---

O hidrogênio tem se destacado pela geração de energia limpa. Sua aplicação em células a combustível produz água como resíduo, mas requer elevada pureza. A principal forma de obtenção do hidrogênio é a reforma a vapor do metano, em que são produzidos também outros compostos que precisam ser separados. Processos de separação por membrana podem ser utilizados e as membranas de paládio (Pd) são uma opção devido a sua elevada permeabilidade e seletividade ao hidrogênio. A utilização de camadas metálicas finas sobre suportes porosos e a mistura do paládio com prata (Ag) permitem o aumento do fluxo de hidrogênio através da membrana. Tendo isso em vista, este trabalho teve como objetivo analisar a formação de membranas de Pd e de Pd-Ag sobre suporte de alumina e avaliar sua permeabilidade e a seletividade ao hidrogênio. Para tanto, foram realizadas deposições eletroquímicas sobre fibras ocas de alumina em diferentes condições reacionais. As membranas foram testadas em temperaturas de 300 a 450 °C sob pressões de 40 a 200 kPa. Foi obtida uma membrana compósita de paládio que apresentou um fluxo de hidrogênio de  $0,389 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  e seletividade de 35 em relação ao nitrogênio. Também foi obtida uma membrana de Pd-Ag com seletividade infinita e fluxo de hidrogênio de  $0,204 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Algumas membranas produzidas apresentaram defeitos na camada metálica, de forma que não foram seletivas ao hidrogênio devido a dificuldades da deposição simultânea de paládio e prata somadas a defeitos na superfície do suporte. Para o entendimento da permeação do hidrogênio em membranas compósitas em paládio em suporte poroso foi apresentado um modelo matemático. Partindo do modelo de Ward e Dao (1999) e adicionando-se um modelo de difusão em meios porosos, baseado nos fluxos de Knudsen e de Poiseuille, foram simulados fluxos de hidrogênio permeado em membranas compósitas. Fluxos simulados foram comparados a valores obtidos experimentalmente. A 450 °C foi obtida a melhor aproximação entre os valores simulados e os experimentais, sendo que os valores calculados foram 55% maiores do que os experimentais.

Palavras-chave: Hidrogênio. Purificação. Membranas. Paládio. Prata. Modelagem.

---

## ABSTRACT

---

Hydrogen has stood out for the generation of clean energy. Its application in fuel cells produces water as a residue but requires high purity. The main way to obtain hydrogen is the steam reforming of methane, a process in which other compounds are also produced and need to be separated. Membrane separation processes can be used and palladium (Pd) membranes are an option due to their high permeability and selectivity to hydrogen. The use of thin metallic layers on porous substrates and a mixture of palladium with silver (Ag) allow an increase in the flow of hydrogen through the membrane. Having this in mind, this work aimed to analyze the formation of Pd and Pd-Ag membranes on alumina support and to evaluate their permeability and selectivity to hydrogen. Therefore, electrochemical depositions were made on alumina hollow fibers under different reaction conditions. The membranes were tested at temperatures of 300 to 450 °C under pressures of 40 to 200 kPa. A palladium composite membrane was obtained, which presented a hydrogen flow of  $0.389 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  and a selectivity of 35 in relation to nitrogen. A Pd-Ag membrane with infinite selectivity and a hydrogen flow of  $0.204 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  was also obtained. Some membranes produced showed defects in the metallic layer, so they were not selective to hydrogen due to difficulties in the simultaneous deposition of palladium and silver added to defects on the surface of the support. To understand the permeation of hydrogen in palladium composite membranes supported on a porous substrate, a mathematical model was presented. Starting from the model of Ward and Dao (1999) and adding a diffusion model in porous media, based on the flows of Knudsen and Poiseuille, hydrogen permeated in composite membranes were simulated. Simulated flows were compared to values obtained experimentally. At 450 °C, the best approximation between the simulated and experimental values was obtained, with the calculated values being 55% higher than the experimental values.

Keywords: Hydrogen. Purification. Membrane. Palladium. Silver. Modelling

---

## CAPÍTULO 1

# INTRODUÇÃO

---

Diante da crescente demanda de recursos energéticos, associada à atual utilização em grande escala de fontes de combustível fósseis, surge a necessidade de se buscarem fontes de energia que sejam renováveis e limpas. Uma alternativa é o hidrogênio que, além de ser o elemento mais abundante do universo, se apresenta como uma possível fonte de energia limpa, uma vez que a sua queima produz apenas água. Porém, sua abundância não se dá na forma livre gasosa, sendo necessário realizar reações para retirá-lo de moléculas como a da água e de hidrocarbonetos. Algumas formas de obtenção são a reforma a vapor de hidrocarbonetos, oxidação parcial do petróleo, gaseificação do carvão, a eletrólise da água, processos biológicos ou fotobiológicos (BAYKARA, 2018; GUO et al., 2010). Após a produção de hidrogênio faz-se necessária uma purificação para a obtenção do composto puro, principalmente para a aplicação energética em células a combustível, cuja tolerância de impurezas é de no máximo 10 ppm (LI et al., 2015).

O principal meio de produção de hidrogênio atualmente é a reforma a vapor do metano (BALAT; KIRTAY, 2010). Nessa reação o metano reage com a água e são formados, além do hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Portanto, uma etapa de purificação é requerida para a obtenção de uma corrente contendo apenas hidrogênio. Destacam-se três métodos para a purificação do hidrogênio, a adsorção com variação da pressão (*pressure swing adsorption*), a destilação criogênica e a separação por membranas (OCKWIG et al., 2007). Os dois primeiros métodos são muito exigentes energeticamente e não fornecem a pureza necessária para a aplicação em células a combustível. O processo de separação por membranas, por outro lado, dentre outras vantagens, pode conferir a pureza necessária à corrente de hidrogênio com um consumo energético inferior e, assim, este processo tem sido alvo de muitos estudos (ALIQUE et al., 2018; CONDE; MAROÑO; SÁNCHEZ-HERVÁS, 2017; HATLEVIK et al., 2010; LI et al., 2015; YUN; TED OYAMA, 2011). Porém, um desafio da aplicação industrial de membranas é sua vida operacional limitada e por

isso é importante buscar a redução dos custos de fabricação (HUANG; DITTMAYER, 2006; PETERS et al., 2009).

As membranas que mais se destacam para a purificação do hidrogênio são as de paládio. Foi na década de 1860 que o grupo de Deville e Troost observaram a permeação de hidrogênio através de paládio e Graham reportou a sua absorção em paládio aquecido. Inicialmente Graham pesquisou a difusão usando folhas de paládio e, posteriormente, usando a configuração de tubos. Ele também investigou os efeitos da liga de paládio com prata (GRAHAM, 1866). Tentativas de utilizar paládio puro como uma membrana de separação de hidrogênio foram prejudicadas pela solubilidade extremamente alta do hidrogênio em paládio abaixo de 300°C, levando à fragilização por hidrogênio. A liga de paládio com outros metais, particularmente a prata, foi investigada. Então, em 1956 a primeira membrana metálica foi inventada e patenteada por Hunter. Ele revelou que a liga de paládio com 23% em massa de Ag não só impedia a fragilização por hidrogênio, mas também melhorava a permeabilidade do hidrogênio na liga em 70% em comparação com o paládio puro a 450°C (HUNTER, 1956). Em 1964, as membranas de paládio tiveram a primeira aplicação industrial (HATLEVIK et al., 2010).

Desde então, passou-se a buscar a obtenção de membranas mais finas e com uma permeabilidade maior ao hidrogênio. Observou-se que a redução da espessura poderia ser problemática com folhas de paládio e de liga de paládio auto-suportadas, como eram até então utilizadas. Uma nova abordagem para reduzir a espessura dessas membranas, mantendo a estabilidade mecânica, foi descrita por Uemiya et al. (1988). Eles usaram a deposição eletroquímica para produzir um filme de Pd em um substrato tubular de vidro poroso. Esses autores observaram que a permeabilidade ao H<sub>2</sub> de sua membrana compósita aumentou na mesma ordem da diminuição da espessura da camada de Pd usada na purificação de hidrogênio. Também observaram, junto com Kikuchi, que para diâmetros de poros do substrato menores eram requeridas espessuras menores do filme metálico para a obtenção de uma camada livre de defeitos, chegando a uma espessura de 2 μm para 100 nm de tamanho de poro que se mostrou inalterada para poros menores (UEMIYA et al., 1988).

Vidro, cerâmica e aço inox passaram a ser empregados como substratos para membranas de Pd e ligas de Pd devido a sua disponibilidade comercial. A combinação de substratos porosos e ligas finas, além de aumentarem a permeabilidade do

hidrogênio e conferirem resistência mecânica, têm ainda vantagens relacionadas com a diminuição do custo da membrana. Até o início da década de 1990 dois tipos de suportes foram utilizados em estudos de membranas suportadas (UEMIYA, 1999). Um deles foi o vidro Vycor poroso com estrutura simétrica e diâmetro médio de poro de 4 nm. O outro foi cerâmica porosa, de  $\alpha$  alumina, com estrutura assimétrica em multicamadas e diâmetro médio de poros na camada de interesse de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Uemiya et al. (1990) observaram que o vidro Vycor conferiu grande resistência à permeação gasosa em relação à camada metálica e, também, por apresentar uma superfície muito lisa não conferiu a aderência necessária ao filme metálico. Por outro lado, o suporte cerâmico apresentou rugosidade suficiente para garantir boa aderência e ainda ofereceu resistência mecânica sem impor resistência em demasia à transferência de massa. Assim, os suportes de alumina mostraram-se uma boa opção e diversos trabalhos têm sido reportados utilizando esse material.

Para a deposição de ligas de paládio sobre suportes porosos existem duas formas de se proceder. Uma delas é a deposição sequencial, em que primeiramente é depositada uma camada de paládio e em seguida se faz a deposição da camada de prata sobre esta, como fizeram Jayaraman e Lin (1995), Shu et al. (1993), Uemiya et al. (1991), entre outros. Em seguida é necessário um processo de recozimento para a completa difusão interfásica desses dois metais, exigindo temperaturas elevadas ( $> 750^{\circ}\text{C}$ ) e por tempos longos (12 h). Em experimentos posteriores, Cheng e Yeung (1999), Hou e Hughes (2003), Huang, Wei e Chen (2003), entre outros, fizeram a deposição simultânea de paládio e prata. Essa co-deposição tem vantagens de fornecer uma prévia mistura dos dois metais, requerendo menores temperaturas e tempo de recozimento. Porém, a dificuldade dessa técnica é controlar a razão de Pd/Ag. Pacheco Tanaka et al. (2005) avaliaram e ajustaram composições de soluções de deposição para ligas com até 23% (wt.) de prata, obtendo a razão desejada em 12 h de reação; e o recozimento a  $500^{\circ}\text{C}$  por 4 h se mostrou efetivo para a mistura completa da liga. Além disso, reportaram que a utilização de um sistema de vácuo na deposição foi útil para impedir a formação de pequenos orifícios. Okazaki et al. (2006) também produziram membranas de paládio com percentuais de 0 a 23 (% wt.) de prata. Para essa última composição adicionaram a prata aos poucos no decorrer da reação e obtiveram uma melhor distribuição dos dois metais ao longo da espessura da camada metálica. Bosko, Lombardo e Cornaglia (2011) fizeram deposições sequenciais de finas camadas de paládio e prata, repetindo o procedimento até a

obtenção de membranas seletivas. Segundo os autores, foi possível realizar o recozimento a 550°C, mas, como repetiram muitas vezes os banhos de deposição, a espessura da membrana foi em torno de 20  $\mu\text{m}$  e foram necessários longos tempos de recozimento para a mistura completa. Zeng et al. (2014) também fizeram a deposição simultânea de paládio e prata. Os autores utilizaram taxas de injeção da solução de prata no banho de deposição controladas de forma a suprimir a deposição preferencial da prata no início da reação e obtiveram várias vantagens em relação à mistura simples de co-deposição e uma membrana ultrafina ( $\sim 2,5 \mu\text{m}$ ) com uma permeância de hidrogênio de  $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  e seletividade maior que 2000 a 550°C. Assim, ainda se tem alguns desafios para formação de membranas de ligas de paládio e prata com elevada seletividade e permeabilidade a hidrogênio.

O entendimento dos fenômenos envolvidos na permeação do hidrogênio pela membrana é crucial para proposição de soluções de aplicação deste processo. Segundo Ward e Dao (1999), o processo de permeação do hidrogênio através de membranas metálicas se dá em várias etapas. A molécula ao chegar à superfície do metal sofre uma adsorção dissociativa, e então, na forma de átomos de hidrogênio se difunde através do metal até chegar à superfície do lado do permeado, onde é dessorvida e recombinada em sua forma molecular. Conhecer cada uma dessas etapas é importante para o entendimento das influências que existem sobre o processo de permeação e para buscar formas de melhorá-lo. Existem alguns modelos na literatura que explicam cada uma delas. O primeiro deles foi proposto por Sievert (1910). Ele relaciona o fluxo permeado à diferença das raízes quadradas das pressões no retentado e no permeado. Porém, seu modelo descreve apenas a difusão através do metal e, portanto, só representa o fluxo líquido permeado quando esta é a etapa controladora. Esta condição é geralmente válida para membranas espessas (com mais de 10  $\mu\text{m}$ ) (YUN; OYAMA, 2011). Porém, com a redução da espessura das membranas a resistência à difusão no metal também é reduzida e, com isso, outras resistências, como a da transferência de massa externa e da adsorção e dessorção, passam a exercer influência sobre a taxa líquida de permeação (CONDE; MAROÑO; SÁNCHEZ-HERVÁS, 2017; YUN; OYAMA, 2011). Assim, modelos mais detalhados se fazem necessários para o entendimento do processo de permeação gasosa através da membrana metálica. Os fenômenos de superfície, adsorção e dessorção, foram incorporados no modelo proposto por Ward e Dao (1999). As resistências à

transferência de massa como a polarização de concentração e a resistência do suporte da membrana, também se tornam mais significativos quando se trata de uma membrana fina sobre um substrato poroso. Vários estudos, de modelagem e experimentais, foram feitos para avaliar a importância da polarização de concentração (BOON et al., 2012; CATALANO; GIACINTI BASCHETTI; SARTI, 2010; NAIR; HAROLD, 2008; PETERS et al., 2008; TIEMERSMA et al., 2006; VADRUCCI et al., 2013). A resistência à transferência de massa no suporte da membrana foi estudada por Caravella; Barbieri; Drioli, 2008; Gabitto; Tsouris, 2008; Goto et al., 2000; Henis; Tripodi, 1980; Iwuchukwu; Sheth, 2008; Li et al., 2013; Wu et al., 2001, utilizando expressões para fluxo de Knudsen e fluxo de massa viscosa através da matriz de suporte de membranas de paládio. Bhargav et al. (2010) demonstraram que os processos na superfície e no seio do paládio metálico são dominantes a temperaturas inferiores a 300°C, enquanto que a resistência no suporte poroso se torna importante a temperaturas mais elevadas. Boon et al. (2012) em sua modelagem identificaram três contribuições importantes para a permeação de hidrogênio em membrana de paládio suportada: convecção da fase gasosa no lado do retentado e do permeado; permeação do hidrogênio através da camada metálica de paládio; transporte do hidrogênio através do suporte da membrana. A modelagem de membranas e módulos de membrana tem importância para a interpretação de resultados experimentais e para o aumento de escala confiável. O modelo de Ward e Dao (1999) apesar de detalhar os passos elementares na permeação de hidrogênio através do paládio de forma relativamente simples, não leva em consideração o efeito do suporte. Assim, a consolidação de um modelo mais completo para interpretar a permeação de hidrogênio em membranas compostas é relevante.

Dessa forma, este trabalho apresenta uma abordagem experimental e de modelagem para a permeação de hidrogênio em membranas de paládio. Experimentalmente, o objetivo foi produzir membranas compósitas formadas pela deposição de paládio e de paládio e prata sobre substrato cerâmico poroso. Como substrato propõe-se a utilização de fibras ocas de alumina com estrutura de poros assimétrica. Assim, objetiva-se o aumento da permeabilidade de hidrogênio pela obtenção de membranas finas, com elevada seletividade a este gás. Além disso, propõe-se a aplicação de uma modelagem matemática incluindo resistências à permeação devido à difusão metálica, à transferência de massa externa, à adsorção e à dessorção, bem como à difusão no suporte poroso, possibilitando a avaliação do

efeito de cada resistência sobre o processo de permeação e a comparação dos valores simulados com resultados experimentais.

Esta dissertação está composta por outros quatro capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma Revisão da Literatura que aborda brevemente a economia do hidrogênio, bem como a produção e purificação deste, a utilização do processo de separação por membranas para a purificação do hidrogênio, as membranas de paládio e de liga de paládio com prata, os mecanismos e os modelos matemáticos que descrevem a permeação do hidrogênio através de membranas densas de paládio e do suporte poroso. O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para o preparo de membranas compósitas e a permeação de hidrogênio através dela. Em uma segunda parte, o Capítulo 3 apresenta como foi feita a simulação experimental da permeação usando modelos matemáticos. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e discussão a respeito deles; na parte experimental: as membranas produzidas e a permeabilidade delas ao hidrogênio e seletividade em relação ao nitrogênio; na parte computacional: os fluxos de hidrogênio simulados de acordo com modelos matemáticos e análise das resistências à transferência de massa na permeação por membranas compósitas de paládio. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões da pesquisa.

---

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

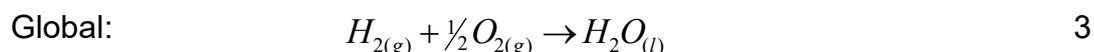
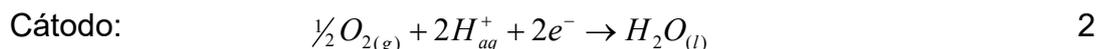
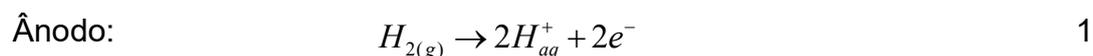
---

#### 2.1 Economia do Hidrogênio

Com o aumento da população e da industrialização existe uma demanda cada vez maior de produção de energia. A principal fonte de energia utilizada mundialmente é o petróleo e tem sido utilizado nos últimos 150 anos, fornecendo energia principalmente para automóveis. No entanto, as reservas de petróleo são finitas e muitas vezes consomem parte do orçamento de alguns países com importação. Além disso, os combustíveis fósseis podem provocar mudanças climáticas, pois quando queimados liberam CO e CO<sub>2</sub>, que leva ao aumento da concentração de gases que provocam o efeito estufa (GRUNEWALD et al., 2017). Esses fatores têm movido a busca por novas fontes de energia. Surge então, a possibilidade de se desenvolver a chamada economia do hidrogênio e basear a obtenção de energia no hidrogênio, um vetor energético que pode ser usado em células a combustível (OCKWIG et al., 2007). As células a combustível são um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica e funciona sem combustão interna. Esses dispositivos combinam o hidrogênio (combustível) com o oxigênio (oxidante) do ar para a produção de eletricidade, calor e água. Nesse caso ocorre um processo inverso da eletrólise da água, o que torna esta tecnologia atrativa no que diz respeito a emissões de produtos poluentes, pois emite apenas vapor de água. Adicionalmente em termos de eficiência global, as células a combustível são superiores às soluções comuns tais como os motores de combustão interna (BENTO, 2008).

As células a combustível mais comuns são do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e têm apresentado vários progressos e novas aplicações ao longo dos últimos anos. A sua elevada eficiência, temperatura de operação baixa e baixa emissão gasosa, fazem com que esta nova tecnologia seja atrativa como uma nova alternativa. Nas células a combustível, o hidrogênio é fornecido ao eletrodo negativo, onde ocorre a liberação dos elétrons dos átomos de hidrogênio, que se transformam em prótons (íons H<sup>+</sup>), na presença de um catalisador de platina. Os

elétrons liberados são utilizados para a formação de corrente elétrica. Os prótons são conduzidos do eletrodo negativo (ânodo) para o eletrodo positivo (cátodo) através de uma membrana de permuta de prótons que constitui o eletrólito da célula. Nessa zona, é combinado o oxigênio formando-se água. As reações que ocorrem numa PEMFC são mostradas nas Equações 1, 2 e 3 (BENTO, 2008).

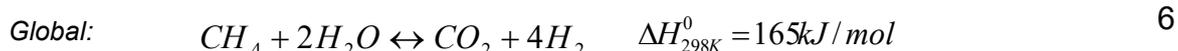


Apesar de todas as vantagens que as células a combustível têm, existem muitas barreiras a serem superadas para reduzir o custo dessas e do hidrogênio com a pureza por elas requerida (OCKWIG et al., 2007). Por isso têm sido pesquisadas formas de baratear, não só o custo das células a combustível, mas também da produção e purificação do hidrogênio.

## 2.2 Produção e purificação de hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, representando cerca de 90% de todos os átomos e 75% da massa existente. Apesar disso, pouco se encontra de sua forma de gás livre ( $H_2$ ), estando em maior parte na forma de compostos tais como a água ( $H_2O$ ) e hidrocarbonetos. Existem vários métodos de obtenção do hidrogênio a partir desse tipo de componentes, sendo a reforma a vapor do gás natural o mais comum. Nesse método o hidrogênio é produzido através de hidrocarbonetos provenientes da extração do gás natural, principalmente o metano ( $CH_4$ ). Trata-se de um processo termoquímico baseado em reações endotérmicas que inclui três etapas. Na primeira delas, um conjunto de longos reatores tubulares, contendo óxido de zinco como catalisador, recebe gás natural e realiza a reação da Equação 4 em temperaturas de 800 a 900°C, com pressões de 10 a 40 bar. A corrente resultante dessa etapa contém cerca de 75% de  $H_2$ . Contendo CO como maior parte das impurezas, segue para a segunda etapa em que ocorre a reação da Equação 5, chamada de reação de deslocamento da água (*water gas shift reaction*). Essa etapa se dá em dois reatores, um a 350°C com pressões de 10 a 60 bar, outro a 250°C com pressões entre 10 e 40 bar. A corrente de saída, que contém  $H_2$ ,  $CO_2$ , CO e outras

impurezas, segue para a etapa de purificação. A unidade de purificação é constituída por um sistema de PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Nele as impurezas sofrem adsorção ao entrarem em contato com óxido de zinco e o produto final sai com uma pureza de 99% (HOLLADAY et al., 2009).



Outro processo convencionalmente utilizado para separação ou recuperação de gases é a destilação criogênica. Este é baseado na volatilidade relativa dos componentes da mistura. Envolve o congelamento da mistura gasosa e, então, usando as diferenças entre temperaturas de ebulição de cada gás é possível realizar a separação. As maiores limitações deste processo referem-se ao alto consumo energético e a baixa pureza alcançada (menor que 95%) (ZHANG et al. 2004).

De modo a melhorar o desempenho da produção e purificação de hidrogênio, obter condições de operação menos extremas e processos mais sustentáveis, nasce então, o conceito da aplicação de membranas para a purificação de hidrogênio. É possível também sua utilização para a reação de *water-gas shift* com a formação de hidrogênio e com a vantagem de que a membrana permite a passagem do hidrogênio, favorecendo a reação no sentido da formação dos produtos. Em comparação com outros métodos, as tecnologias de separação por membranas têm potencial econômico na redução dos custos operacionais, simplificando o processo, minimizando as operações das unidades e diminuindo o consumo de energia, além da possibilidade de obter maior pureza (YUN; OYAMA, 2011).

### 2.3 Processo de separação por membranas

Processos de separação envolvendo membranas requerem duas fases que sejam separadas fisicamente por uma terceira fase, a membrana. A fase que é alimentada de um dos lados da membrana é separada em duas fases ao se iniciar o processo de separação: o permeado, porção de materiais que passa através da membrana, e o retentado, a parte da alimentação que fica retida por ela. O transporte

de materiais entre as fases de permeado e retentado é controlado pelas características e condições operacionais da membrana. Para cumprir seu papel, a membrana deve ser seletiva para algumas espécies, ou seja, uma espécie ou mais da mistura de alimentação tem preferência em relação às outras na passagem pela membrana. Enquanto a fase de permeado é enriquecida nestas espécies a fase de retentado é esgotada delas (LI et al., 2015).

O transporte de qualquer espécie através da membrana requer uma força motriz, que se dá pela diferença de potencial químico, isto é, de pressão ou de concentração, ou pela diferença de potencial elétrico entre o lado da alimentação e o do permeado. Processos de membranas tipicamente não envolvem mudança de fase e, portanto, não envolvem calor específico de vaporização ou de cristalização. Por esse motivo, membranas altamente seletivas podem, em diversas circunstâncias, acoplar separações com considerável menor consumo energético do que outros métodos (LI et al., 2015).

Membranas para a separação de  $H_2$  podem ter uma composição que abrange toda a tabela periódica. Quando classificadas quanto à composição as membranas podem ser: metálicas, constituídas de metal puro ou de liga metálica; inorgânicas, abrangendo óxidos, zeólitas, vidros e cerâmicas; de carbono poroso; poliméricas, de polímeros puramente orgânicos; e também as compósitas, que têm mais de um tipo desses materiais (LIN, 2001).

Além da composição, as propriedades como estabilidades mecânica, térmica e química, e características de desempenho (fluxo máximo de  $H_2$ , permeabilidade, seletividade, mecanismo de transporte, vida útil) de um dado material de membrana são as questões mais críticas para qualquer aplicação. O resultado combinado do arranjo de composição e desempenho determina o custo e a viabilidade de um determinado material para aplicação em tecnologias comerciais de separação de  $H_2$  (OCKWIG et al., 2007).

As membranas metálicas são tipicamente folhas ou filmes densos que o  $H_2$  permeia por meio de seus prótons e elétrons. O mecanismo fundamental de ação nessas membranas metálicas densas requer a condução de elétrons livres e a presença de superfícies catalíticas específicas para dissociar  $H_2$  no lado da alimentação e reassociar os prótons e elétrons no lado do permeado. A seletividade do hidrogênio é tipicamente muito alta nesses sistemas, uma vez que a estrutura densa tem a capacidade de permitir a permeação apenas de componentes nela

solúveis, e de impedir a passagem de grandes átomos e moléculas como CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> etc.). O que possibilita a obtenção de H<sub>2</sub> de alta pureza, além disso também proporcionam elevada estabilidade térmica permitindo a operação em altas temperaturas (PAGLIERI; WAY, 2002). Estas são as principais vantagens que as membranas metálicas oferecem sobre outros materiais e por isso elas serão o objeto de estudo deste trabalho.

O paládio e suas ligas, assim como o níquel, a platina e os metais dos Grupos III a V da tabela periódica são todos permeáveis ao hidrogênio. As membranas metálicas permeáveis ao hidrogênio feitas de paládio e ligas de paládio são as mais amplamente estudadas devido à sua alta permeabilidade ao hidrogênio, sua compatibilidade química com muitos fluxos de gás contendo hidrocarbonetos e sua seletividade de hidrogênio teoricamente infinita (HATLEVIK et al., 2010; LEWIS, 1967).

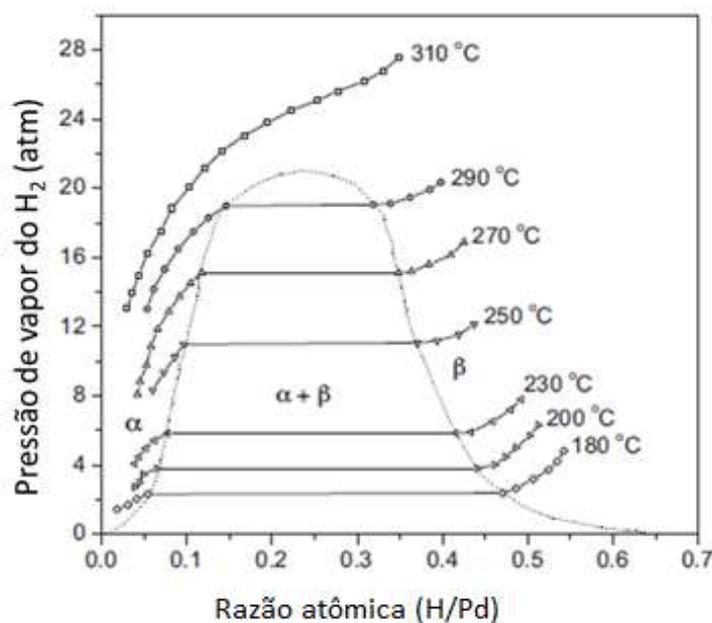
### **2.3.1 Membranas de paládio para separação de hidrogênio**

O paládio é um metal valioso, descoberto por Hohenheim artificialmente com a mistura de metais e ácidos fortes. De todos os metais, o paládio é aquele que possui maior permeabilidade ao hidrogênio a elevadas temperaturas. Ele apresenta uma elevada capacidade de dissociação e dissolução do hidrogênio, oferecendo a menor resistência à passagem pela sua estrutura metálica. Ao comparar com outros metais que possuem essa capacidade, o paládio é o único que possui uma elevada estabilidade no seu estado puro (YUN e OYAMA, 2011).

Apesar da elevada permeabilidade do hidrogênio no paládio, existem algumas limitações. O primeiro problema está relacionado com a absorção de hidrogênio abaixo do ponto crítico de 298°C e de 2 MPa que leva à formação de duas fases diferentes ( $\alpha$  e  $\beta$ ), como pode ser observado na Figura 1. Embora ambas as fases apresentem uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC), os parâmetros de rede do paládio passam de 0,3890 nm, quando livre de hidrogênio, para 0.3895 nm na fase  $\alpha$  até 0,410 nm na fase  $\beta$ . A fase  $\alpha$  é obtida a baixas razões atômicas de H/Pd e torna-se dominante a altas temperaturas. A fase  $\beta$  é formada a elevadas razões de H/Pd e coexiste com a fase  $\alpha$  a baixas temperaturas (menores que a temperatura crítica). A pressão de vapor de hidrogênio mantém-se constante com a transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$ , enquanto isso o volume da estrutura sofre variação, o que pode levar ao

aumento da tensão e ocorrer recristalização conduzindo à formação de defeitos nas fronteiras de grão (YUN; OYAMA, 2011).

Figura 1 - Diagrama de fases em condições normais de temperatura e pressão para paládio-hidrogênio.



Fonte: Adaptado de (YUN; OYAMA, 2011).

O segundo problema do paládio reside no fato dos metais perderem a ductilidade ao serem expostos ao hidrogênio, processo que é chamado de fragilização do hidrogênio, que causa rachaduras na membrana. Por fim, a natureza metálica do paládio provoca fortes interações com compostos de carbono o que faz desativar a superfície da membrana, especialmente quando exposto a hidrocarbonetos insaturados, sulfuretos e monóxido de carbono. Também deve-se ter em conta que o paládio é um metal com um custo elevado, o que pode dificultar a aplicação deste tipo de membranas (BASILE et al., 2011).

Porém, o paládio pode ser ligado a outros elementos tais como Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pt e Y de modo a prevenir a transição entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , aliviar o efeito de perda de ductibilidade, problemas de envenenamento, e ainda baratear o custo do metal envolvido. De um modo geral, a temperatura crítica para a transformação da fase  $\alpha$  e  $\beta$  pode baixar consideravelmente ao se formar ligas com estes materiais. As temperaturas críticas da liga Pd-Ag (23% *wt.*) e a da liga Pd-Pt (19% *wt.*), baixaram para a temperatura ambiente. Em vários estudos ligas com o ítrio, o cério, a prata, o cobre e o ouro aumentam a permeância ao hidrogênio em relação às membranas de

paládio puro. Em sua patente de membrana de paládio com 23% de prata, Hunter (1956) obteve uma melhora de 70% na permeação do hidrogênio, Pacheco Tanaka (2005) obtiveram melhoras de 20 a 120% ao variarem a porcentagem de prata de 0 a 23. O que se deve ao fato de, ao produzir uma liga à base de paládio, promover-se o aumento do parâmetro de rede, que por sua vez aumenta a capacidade de difusão atômica do hidrogênio pela sua estrutura e dessa forma aumenta a permeância de hidrogênio. Ligas de paládio e prata apresentam um aumento da permeância em relação ao paládio puro maior do que outras ligas, consideradas as melhores condições de cada uma. A liga de Pd com Ce (7,7% *wt.*) resultou em um aumento de 60%, enquanto que com o Cu (10% *wt.*) houve uma redução de quase 50% da permeância e com o Au (5% *wt.*) o aumento foi de apenas 10%. Porém, as ligas com ítrio (6,6% *wt.* E 10% *wt.*) apresentaram um aumento que foi mais que o dobro do observado com a prata (23% *wt.*) (GRYAZNOV, 2000; KNAPTON, 1977). No entanto, para a produção de tubos com paredes finas, são necessários procedimentos de trabalho cuidadosos e críticos para produzir um produto consistente de alta qualidade. A dureza extra das ligas de paládio-ítrio representa uma dificuldade à fabricação comparável à uma membrana de Pd-Ag, e além disso, o ítrio apresenta menor resistência à oxidação (KNAPTON, 1977). Dessa forma, ligas de paládio e prata destacam-se para a produção de membranas de purificação de hidrogênio.

Outra forma de contribuir para o aumento da permeação do hidrogênio através de membranas metálicas e ao mesmo tempo, reduzir o custo de fabricação é produzindo membranas compósitas. Os compósitos normalmente são constituídos por um suporte poroso de alumina, vidro ou aço onde no seu topo é colocada a membrana por meio de diferentes técnicas. O suporte fornece estabilidade mecânica e térmica à membrana e é usado principalmente em membranas finas ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Essas membranas têm menor custo associado por utilizarem menos paládio em comparação com as auto-suportadas. A rugosidade na superfície dos suportes porosos confere certa aderência aos filmes metálicos depositados sobre eles. A alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tem sido reportada como um dos suportes porosos mais utilizados. Isto porque esse material possui boa estabilidade térmica e mecânica e também boa disponibilidade comercial (UEMIYA, 1999).

A geometria mais utilizada para esse tipo de membranas é a tubular, também é utilizada a forma de discos e a configuração de fibra-oca é uma opção que fornece uma excelente relação entre área superficial e volume de até  $3.000\text{m}^2/\text{m}^3$  (NAIR;

HAROLD, 2008). Além disso, a aplicação de fibras ocas tem a possibilidade de apresentar uma estrutura de poros assimétrica, com um lado externo da fibra com uma configuração esponjosa e com a camada mais interna filamentosa (KINGSBURY; LI, 2009). A principal vantagem das fibras assimétricas é que elas proporcionam baixa resistência à transferência de massa e alta resistência mecânica. Os filamentos, com poros relativamente grandes abertos no lado interno da fibra diminuem a resistência à transferência de massa e a camada esponjosa, com poros menores, atua garantindo maior resistência mecânica, além de apresentar uma superfície lisa para deposição da fina camada de metal.

Os defeitos e rugosidade na superfície do suporte podem gerar defeitos e buracos (*pinholes*) na membrana depositada por cima (BURGGRAAF, 1996a). Os suportes devem apresentar características superficiais homogêneas e o tamanho de poro necessita ser 100 vezes menor do que a espessura da camada depositada por cima de modo que os poros sejam completamente cobertos pela (MEJDELL et al., 2009). No suporte poroso pode ser depositada uma camada fina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de menor rugosidade e livre de vazios, usando o método de *dip-coating*, a fim de melhorar a deposição metálica e aderência da membrana, melhorando também o fluxo de hidrogênio e a seletividade. Recentemente, (OKAZAKI et al., 2009) observaram que ao dopar a camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com zircônia estabilizada com ítria (YSZ), preparado por *dip-coating*, esta pequena camada no suporte de alumina melhora a adesão e uniformidade da membrana a ser produzida. Além disso, o coeficiente de expansão térmica da zircônia situa-se entre o coeficiente do paládio e da alumina, e ainda possui uma excelente resistência mecânica à fratura e à fadiga.

## 2.4 Processo de fabricação de membranas de Pd

As membranas de paládio podem ser produzidas através de vários métodos, dependendo de alguns fatores como a espessura pretendida, área superficial, forma e composição da membrana pretendida. O desafio tem sido a produção de membranas por meio de técnicas que sejam capazes de proporcionar espessura reduzida e uma membrana infinitamente seletiva (BASILE, 2011).

Os métodos de produção de membranas à base de paládio são descritos a seguir:

- i) Laminação (*Cold Rolling- CR*): esta técnica é aplicada para a produção de membranas auto-suportadas na forma de placas ou folhas. É composta das seguintes etapas: fusão dos materiais com a composição desejada; lingotamento; tratamento de homogeneização a alta temperatura e forjamento ou pressurização a quente seguido de laminação alternada a frio até à espessura desejada. Apesar do baixo custo do equipamento, as membranas produzidas por essa técnica apresentam elevada espessura (no mínimo 25  $\mu\text{m}$ ).
- ii) Deposição física de vapores (*Physical Vapor Deposition - PVD*): é uma técnica de deposição por meio de vaporização, que envolve a transferência de material pelo bombardeamento atômico. Neste caso é necessário um alvo do material a ser depositado, com o auxílio de uma fonte de elevada energia como um feixe de elétrons numa câmara de alto vácuo. Nesta técnica há um bom controle da composição do filme e espessura. No entanto, o equipamento tem um custo muito elevado e há grande desperdício de Pd.
- iii) Pulverização catódica assistida por magnetron (*Magnetron Sputtering - MS*): é uma das variantes da deposição física de vapores. É necessária uma câmara de alto vácuo com um alvo e um substrato (onde é depositado o material). Uma determinada voltagem é aplicada entre o alvo e o ânodo que irá formar um plasma por ionização. As partículas do plasma são responsáveis por remover o material do alvo de modo a depositar no substrato. Esta técnica permite um bom controle da espessura e uma boa cobertura, mas tem um custo elevado.
- iv) Deposição química de vapores (*Chemical Vapor Deposition - CVD*): são gerados filmes sobre determinado substrato pela decomposição térmica de um ou mais precursores voláteis. A reação química ocorre próximo ao substrato e o seu funcionamento é semelhante ao PVD. Trata-se de uma técnica atrativa pois permite um bom controle da espessura. Apesar da fácil deposição dentro dos poros do substrato, utiliza um equipamento caro e há também desperdício de Pd.
- v) Deposição eletroquímica (*Electroless plating - ELP*): é um método de galvanização metálica de filmes em um substrato através da redução de íons do metal de uma solução com o auxílio de um agente redutor e na ausência de aplicação de uma corrente externa. Utiliza-se um metal como catalisador. É a

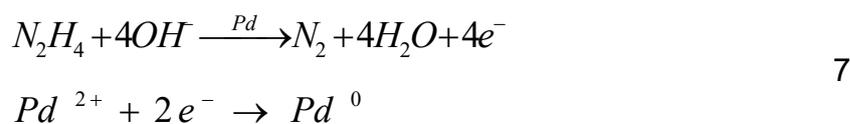
técnica mais comum para a preparação de membranas à base de paládio por ser uma técnica de baixo custo e sem exigência de equipamentos específicos (LI et al., 2009). Esta será a técnica utilizada nesta pesquisa e será abordada em mais detalhes a seguir.

#### 2.4.1 Deposição eletroquímica de membranas de Pd

Na deposição eletroquímica o metal é depositado pela redução dos íons metálicos presentes em uma solução aquosa. Tais íons são provenientes de um sal precursor, que deve, preferencialmente, possuir um ânion que possa ser eliminado facilmente por lavagens. Alguns precursores que têm sido utilizados são o cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ) (FOLETTTO; WIRBITZKI DA SILVEIRA; JAHN, 2008; OKAZAKI et al., 2011), nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), acetato de paládio ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) (MELENDEZ et al., 2017; OKAZAKI et al., 2006; PACHECO TANAKA et al., 2005), tetraamino nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) (CHENG; YEUNG, 1999) e tetraamino cloreto de paládio ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ) (AYTURK; MA, 2009). O cloreto de paládio apresenta a vantagem de ser mais facilmente encontrado no mercado e de ser mais barato em relação aos outros precursores. Por outro lado, como o sal precursor tem efeito sobre a formação das partículas metálicas, ânions grandes são mais interessantes porque tendem a levar à formação de partículas menores, uma vez que o próprio ânion atua como um agente protetor (JUNGES, 2011).

Essa técnica consiste em uma reação auto catalítica, em que o produto da reação desempenha papel de catalisador da deposição. Por não ser requerida nenhuma corrente, podem ser utilizados substratos condutivos e não condutivos para a deposição, incluindo borrachas, plásticos, vidros e cerâmicas.

Para a deposição eletroquímica do Pd, os elétrons são produzidos pela reação entre  $\text{Pd}^0$  previamente alocado na superfície a ser recoberta e o agente redutor, como mostra a Equação 7. A hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) é o agente químico redutor frequentemente mais utilizado.



O  $\text{Pd}^{2+}$  na solução de deposição é estabilizado pela formação de um complexo para evitar a precipitação do Pd no seio da solução. Altas concentrações de reagentes quelantes, tal como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (0,1 M) e amônia

( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (3-5 M), são frequentemente usadas. A redução do  $\text{Pd}^{2+}$  e a consequente deposição é produzida apenas onde  $\text{Pd}^0$  está disponível. Portanto, as superfícies devem ser ativadas pela impregnação de sementes de  $\text{Pd}^0$  antes da deposição. O método mais comum de ativação é usando  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{PdCl}_2$  (YUN; OYAMA, 2011).

#### **2.4.2 Deposição eletroquímica de membranas de Pd-Ag**

Membranas de ligas de Pd-Ag têm sido preparadas pela deposição sequencial desses dois metais e uma sucessiva mistura das duas camadas metálicas por recozimento térmico (*annealing*). Para tanto são requeridas altas temperaturas e tratamentos térmicos de longa duração a fim de se obter a completa interdifusão das duas camadas de metal. Isto pode levar a alguns danos como a geração de orifícios, formação de rachaduras e fácil descamação da membrana, devido à pobre adesão ao suporte e variações nos coeficientes de expansão (PACHECO TANAKA et al., 2015).

Por outro lado, uma deposição simultânea, ou co-deposição, de paládio e prata permite a formação de uma liga em um curto tempo e moderada temperatura, pelo fato de os dois metais estarem mais próximos pela mistura prévia. A co-deposição é influenciada pela instabilidade da solução de deposição pois a cinética de redução da prata é mais rápida do que a do paládio. Assim, a deposição preferencial da prata pode cobrir a superfície de Pd e inibir a deposição deste. Essa técnica é melhorada pela otimização do processo de ativação (ou semeadura) e pelo ajuste da composição química da solução de deposição. Pacheco Tanaka et al. (2005) melhoraram a técnica de semeadura ao utilizarem a imersão em solução de acetato de paládio em clorofórmio seguida de redução em solução de hidrazina. Com isso, conseguiram espalhar nanopartículas de Pd sobre a superfície com o objetivo de aumentar o número de sementes disponíveis. Porém, ao realizarem a codeposição ainda observaram, devido à diferença de potencial de redução da prata e do paládio, que a deposição não foi homogênea ao longo da espessura. Então, em 2006 esse grupo fez a adição da prata em porções ao longo do tempo de reação e obteve uma distribuição uniforme das partículas de Pd e Ag, de forma que oito horas de recozimento a  $500^\circ\text{C}$  foram suficientes para a mistura completa. Zeng et al. (2014) ao realizarem a co-deposição adicionaram a prata continuamente com variação da vazão e com isso conseguiram suprimir a deposição preferencial da prata no início e uma dispersão

uniforme de prata dentro da membrana com composição na faixa desejada foi alcançada, permitindo também a mistura dos metais a 550°C.

## 2.5 Mecanismos de Permeação do Hidrogênio em Membrana de Paládio

O mecanismo de permeação do hidrogênio através das membranas de paládio foi estudado extensivamente e é bem conhecido que segue geralmente um mecanismo de solução-difusão. A Lei de Sievert descreve tal etapa e pode fornecer o fluxo permeado de hidrogênio através da camada metálica. Porém, o hidrogênio também participa de outros fenômenos antes e depois de se difundir através do metal. Assim, o fluxo permeado segue o modelo de Sievert apenas quando a difusão é a etapa controladora do processo de permeação, isto é, para membranas espessas. Ward e Dao (1999) apresentam equações que representam cada uma das etapas envolvidas no transporte do hidrogênio da fase gasosa no lado da alimentação da membrana até a fase gasosa do lado do permeado. Com isso, é possível estimar o fluxo permeado através da membrana mesmo quando não é a difusão a etapa limitante.

### 2.5.1 Modelo de Difusão de Sievert

O fluxo de hidrogênio se difundindo por metais densos pode ser descrito pela Lei de Fick conforme a Equação 8:

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \nabla C_{H_2} \quad 8$$

Em que  $D_{H_2}$  é o coeficiente de difusão ( $m^2/s$ ) e  $\nabla C_{H_2}$  é o gradiente de concentração ( $mol/m^4$ ). O sinal é negativo pois a difusão se dá no sentido oposto ao do aumento da concentração. O gradiente da concentração pode ser escrito como as derivadas da concentração para cada direção. Para o caso de difusão unidimensional, ao longo da espessura  $\Delta x$  do metal, a Equação 8 fica simplificada conforme a Equação 9.

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta x} \quad 9$$

Quando os processos de superfície ou de “transferência de massa externa” (convectivos) são a etapa controladora, a Lei de Henry (Equação 10) pode ser usada para relacionar concentração e pressão parcial de hidrogênio.

$$H_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}} \quad 10$$

Em que  $H_{H_2}$  é a constante da lei de Henry, que depende do soluto, do solvente e da temperatura. Isolando a concentração na lei de Henry e substituindo na Equação 9, obtém-se a Equação 11.

$$J_{H_2} = -D_{H_2} H_{H_2} \frac{\Delta P_{H_2}}{L} \quad 11$$

Quando a difusão através do seio metálico é a etapa determinante da taxa de permeação, a lei de Sievert pode ser aplicada e então a relação entre concentração e temperatura é dada pela Equação 12.

$$K_s = \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad 12$$

Em que  $K_s$  é a constante ou solubilidade da lei de Sievert e depende da temperatura. Substituindo a Equação 12 na Equação 9 obtém-se o fluxo de hidrogênio predito pela lei de Sievert, conforme a Equação 13.

$$J_{H_2} = p \frac{P_{H_2,h}^{1/2} - P_{H_2,l}^{1/2}}{L} \quad 13$$

A permeabilidade  $p$  é dada pelo produto  $D_{H_2}K_s$  quando a difusão é a etapa controladora. Observa-se na Equação 13 que o modelo de Sievert prevê uma relação não linear entre o fluxo de hidrogênio e a diferença de pressão entre os dois lados da membrana.

O expoente  $1/2$  da lei de Sievert pode ser determinado semi-empiricamente. Ele indica que a difusão através da rede cristalina do paládio é a etapa limitante da permeação e o fluxo é proporcional à diferença das raízes quadradas das pressões parciais de hidrogênio no lado da alimentação e do permeado. Isto é geralmente o que acontece com membranas espessas, com mais de 5  $\mu\text{m}$ . Quando as espessuras são menores e a difusão não é a etapa limitante o expoente das pressões parciais de hidrogênio diferem de 0,5, é dito se tratar de uma lei de Sievert modificada. Nesses

casos, os processos externos ganham relevância e podem se tornar a etapa limitante. Entretanto, essa lei modificada não permite discriminar a contribuição de cada fenômeno de transporte e cinético envolvido no processo de permeação. Na literatura são encontrados valores entre 0,5 e 1, esse valor é dado pela relação  $H/Pd$ , sendo dependente do mecanismo de transporte limitante (GIELENS et al. 2007).

### **2.5.2 Modelo de Ward e Dao (1999)**

O modelo proposto por Ward e Dao (1999) considera a existência de várias etapas em série para a permeação de hidrogênio em membrana de paládio. São elas, em ordem decrescente de pressão:

1. Transporte molecular do seio do gás para a camada gasosa adjacente à superfície,
2. Adsorção dissociativa na superfície,
3. Transição atômica da superfície para o seio metálico,
4. Difusão atômica através do seio metálico,
5. Transição do seio metálico para a superfície,
6. Dessorção recombinativa,
7. Transporte do gás da superfície para o seio da fase gasosa.

As etapas de adsorção, dessorção e transição atômica são caracterizadas por taxas intrínsecas diretas e reversas, isto é, ao mesmo tempo em que ocorre a adsorção na superfície também ocorre dessorção, enquanto existe transição da superfície metálica para o seio do metal também existe a transição em sentido oposto e vice-versa. O equacionamento de cada etapa será descrito nos itens 1 a 6.

#### **1. Transferência de Massa Externa**

A resistência à transferência de massa externa (fase gasosa) foi negligenciada em muitos estudos para se observar a relação entre efeitos dos processos de superfície e do seio metálico, sem a complicação da transferência de massa externa. No entanto, esta foi incluída em alguns cálculos para revelar seus efeitos sobre o desempenho aparente da membrana.

O fluxo do seio da fase gasosa para a camada imediatamente adjacente à superfície é dado pela Equação 14.

$$J_{TM\ i} = 2h(C_i - C_{s_i}) \quad 14$$

Em que  $J$  é o fluxo de hidrogênio atômico,  $h$  é o coeficiente de transferência de massa,  $C$  e  $C_s$  são as concentrações de  $H_2$  no seio da fase gasosa e adjacente à superfície, respectivamente. Essa equação é válida para o lado de maior pressão. No lado de menor pressão inverte-se a ordem de subtração das concentrações no seio gasoso e adjacente à superfície.

A concentração de hidrogênio pode ser obtida pela lei dos gases ideais. O valor de  $h$  de 0,05 m/s foi usado, estimado a partir de correlações padronizadas para uma mistura gasosa ( $H_2$  e  $N_2$ ) em membrana tubular com fluxo laminar e a elevada temperatura ( $Re \approx 10$ , 1 atm, 750 K).

## 2. Adsorção dissociativa

A taxa de adsorção atômica na superfície é dada pelo produto do coeficiente de adesão,  $S(\theta)$ , e a taxa de bombardeamento molecular  $\Gamma$ , conforme a Equação 15.

$$J_{ads\ i} = 2S(\theta_i)\Gamma_i \quad 15$$

Em que  $\theta$  é a fração de cobertura da superfície (H/Pd) e  $\Gamma$  é dado pela Equação 16.

$$\Gamma_i = C_{s_i} (RT / 2\pi M_{H_2})^{1/2} \quad 16$$

Sendo  $M_{H_2}$  a massa molecular do hidrogênio,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

O coeficiente de adesão é obtido a partir de modificações do modelo de adsorção de Langmuir para explicar a possibilidade dos átomos das moléculas dissociadas saltarem na superfície para encontrar um par de sítios vazios para a quimissorção, levando à Equação 17.

$$\frac{S(\theta)}{S_0} = \frac{1}{1 + K \left( \frac{1}{\theta_{00}} - 1 \right)} = G(\theta) \quad 17$$

Em que  $S_0$  é o coeficiente de adesão na cobertura zero,  $K$  é uma constante que depende da probabilidade de adsorção e dessorção em sítios vazios e ocupados, respectivamente. A variável  $\theta_{00}$  é a probabilidade de haver dois sítios adjacentes vazios na superfície e pode ser estimado pela Equação 18.

$$\theta_{oo} = 1 - \theta - \frac{2\theta(1-\theta)}{1 + [1 - 4\theta(1-\theta)(1 - \exp(-\omega/RT))]^{0,5}} \quad 18$$

Em que  $\omega$  é a energia de interação de emparelhamento multiplicada pelo Número de Avogadro.

### 3. Transição da superfície para o seio do metal

A taxa de transição da superfície para o seio metálico é dada pela Equação 19.

$$J_{sb_i} = N_{s_i} N_{b_i} v_{d_i} \theta_i (1 - X_{s_i}) \quad 19$$

Em que  $N_b$  é a concentração atômica de Pd no interior da camada metálica e  $X_{s_i}$  é a razão entre átomos de H e de Pd adjacente à superfície externa. A relação entre  $N_s$  e  $N_b$  é dada pela Equação 20.

$$N_s = \frac{N_b^{2/3}}{N_{Av}^{1/3}} \quad 20$$

O  $N_{Av}$  é o Número de Avogadro.

### 4. Difusão no seio metálico

A taxa de difusão no seio metálico é obtida da lei de Fick em uma única direção, dada pela Equação 21.

$$J_{dif} = DN_b (X_1 - X_2) / \Delta x \quad 21$$

Em que  $X_1$  e  $X_2$  são as razões molares entre átomos de H e Pd nos lados de alta e baixa pressão, respectivamente. O coeficiente de difusão,  $D$ , é dado pela Equação 22 e  $\Delta x$  é a espessura da camada metálica.

$$D = D_0 \exp(-E_{dif} / RT) \quad 22$$

Em que  $E_{dif}$  é a energia de ativação para a difusão do átomo de hidrogênio e  $D_0$  é o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão.

### 5. Transição do seio metálico para a superfície

A taxa de transição do seio metálico para a superfície é dada pela Equação 23.

$$J_{bsi} = N_{si} N_{bi} X_{si} (1 - \theta_i) \beta_{di} \quad 23$$

Em que  $\beta_{di}$  é a constante da taxa dada pela Equação 24.

$$\beta_d = \beta_0 \exp(-E_B / RT) \quad 24$$

A energia de ativação da transição dos átomos de hidrogênio do seio metálico para a superfície  $E_B$  é constante e o fator pré-exponencial  $\beta_0$  pode ser assumido constante para  $\theta \ll 1$  ou pode ser estimado pela Equação 25.

$$\beta_0 = \frac{\Gamma_{j0}}{3N_b(1-\theta)} \quad 25$$

Em que  $\Gamma_{j0}$  é a frequência de tentativa de salto.

### 6. Dessorção recombinativa

A taxa de dessorção pode ser calculada pela Equação 26.

$$J_{desi} = k_d N_s N_{AAi} \quad 26$$

Em que  $N_s$  é a concentração de átomos de Pd na superfície,  $k_d$  é uma constante dada pela Equação 27 e a concentração de sítios vizinhos ocupados,  $N_{AA}$ , pode ser expressa pela Equação 28.

$$k_d = k_{d0} \exp(-2E_d / RT) \quad 27$$

A constante  $k_{d0}$  é o fator pré-exponencial da taxa de dessorção e  $E_d$  é a energia de ativação da dessorção do hidrogênio atômico.

$$N_{AAi} = 2N_{Si} \theta_i F(\theta_i) \quad 28$$

A função  $F(\theta)$  é o fator de cobertura expresso pela Equação 29.

$$F(\theta) = 1 - \frac{2 - 2\theta}{1 + [1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(-\omega / RT))]^{0,5}} \quad 29$$

### Relações entre parâmetros cinéticos e equilíbrio termodinâmico

Para  $X \ll 1$ , uma aproximação razoável para muitas condições típicas de permeação em membranas, a constante da lei de Sievert,  $K_s$ , é tradicionalmente definida como uma constante de equilíbrio para a reação da Equação 30 de acordo com a Equação 31.



$$K_s = \frac{P_{H_2}^{0,5}}{X} \quad 31$$

A constante de Sievert também pode ser definida algumas vezes como o inverso da Equação 31. Ainda para a condição de  $X \ll 1$ ,  $K_s$  pode ser obtido pela Equação 32, tal como reportado por Holleck.

$$K_s = 3516 \exp(1007/T) \quad 32$$

Em que  $T$  é expresso em Kelvin e a unidade de  $K_s$  é  $\text{atm}^{0,5}$ . Então, substituindo a relação da Equação 32 na Equação 21, o fluxo de hidrogênio que permeia o metal usando a lei de Sievert modificada por Ward e Dao (1999) pode ser descrito pela Equação 33.

$$J_{dif} = \frac{N_b D_H (P_{1s}^{0,5} - P_{2s}^{0,5})}{K_s \Delta x} \quad 33$$

Sendo  $P_{1s}$  e  $P_{2s}$ , as pressões parciais de hidrogênio no lado do retentado e do permeado, respectivamente. A Equação 33 pode ser rearranjada conforme a Equação 34 em termos de permeabilidade ( $p$ ) que pode ser expressa por essas duas razões.

$$\frac{J_H \Delta x}{(P_{1s}^{0,5} - P_{2s}^{0,5})} = \frac{N_b D_H}{K_s} \quad 34$$

Segundo Ward e Dao (1999) não há uma relação bem definida entre a frequência de salto difusional no seio metálico e a frequência de transição da superfície para o seio porque o estado vibracional de um átomo de H no estado da superfície é presumivelmente diferente daquele no seio metálico. Os princípios descritos abaixo mostram como os parâmetros cinéticos foram relacionados aos resultados de solubilidade relatados. No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção, Equações 16 e 26, são iguais, assim como as taxas de transição entre a superfície e o seio do metal, Equações 19 e 23. Igualando e combinando essas expressões, e

usando a lei do gás ideal, obtém-se a relação da Equação 35 que é apresentada por Ward e Dao (1999):

$$\frac{\beta_0}{v_0} = \frac{10,154}{T^{0,25}} \left( \frac{G(\theta)\theta}{F(\theta)(1-\theta)^2} \right)^{0,5} \quad 35$$

Conhecendo o  $\beta_0$  pode se estimar o valor de  $v_0$  a partir da Equação 35.

### 2.5.3 Mecanismo de Difusão em sólidos porosos

A difusão de gases em meios porosos, como é o caso em membranas suportadas em substratos porosos, depende da estrutura e dos poros. O mecanismo de difusão pode variar entre difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão de superfície ou fluxo viscoso (ou de Poiseuille).

Difusão molecular ocorre quando o diâmetro do poro é grande em relação ao livre percurso médio das moléculas de gás. Este mecanismo geralmente é dominante em sistemas líquidos. Quando os poros têm um diâmetro pequeno se comparado ao livre percurso médio do gás, acentua-se a difusão de Knudsen. Esta é caracterizada pelas colisões das moléculas com as paredes dos poros. Na difusão de superfície as moléculas estão adsorvidas sobre a superfície e são transportadas de um sítio para outro, na direção do decréscimo de concentração. Em geral, esta difusão contribui muito pouco para o transporte global. Quando a abertura dos poros é suficiente para que haja um fluxo gasoso viscoso, chamado fluxo de Poiseuille, a taxa de transporte de gás é independente das espécies de gás. Este fenômeno é desfavorável para membranas de separação de gás.

Para que ocorra o fluxo gasoso no suporte, é necessário que haja uma força motriz entre os dois lados da membrana. Essa força motriz em sólidos porosos é a diferença de pressão, e, assim sendo, o fluxo gasoso para fluidos compressíveis pode ser descrito pela lei de Darcy, Equação 36

$$J = F_p (P_h - P_l) \quad 36$$

Esse fluxo é referente ao hidrogênio molecular, uma vez que o hidrogênio se difunde como moléculas através do meio poroso de alumina.  $F_p$  é a permeabilidade do meio e  $P_h$  e  $P_l$  são as pressões parciais de  $H_2$  gasoso nos lados de alta e baixa pressão, respectivamente.

Para a obtenção da permeabilidade,  $F_p$ , é importante considerar que as propriedades do fluxo de gás no meio poroso dependem da razão do número de colisões de molécula a molécula com o número de colisões entre moléculas e paredes. Essa razão é expressa pelo número de Knudsen,  $K_n$ , um parâmetro característico utilizado para determinar a contribuição relativa da difusão de Knudsen ao fluxo de Poiseuille na taxa global de transporte.  $K_n$  é definido como a razão entre o caminho livre médio das moléculas de gás,  $\lambda$  (Equação 38), e o raio de poro do meio,  $r$ , que é dado pela Equação 37.

$$K_n = \frac{\lambda}{r} \quad 37$$

$$\lambda = \left( \frac{16\mu}{5\pi P_m} \right) \left( \frac{\pi RT}{2M_{H_2}} \right)^{-0.5} \quad 38$$

Em que  $P_m$  é a pressão média em todo o meio,  $\mu$  a viscosidade do gás,  $T$  a temperatura absoluta,  $M_{H_2}$  a massa molecular de hidrogênio e  $R$  é a constante universal dos gases.

Quando o número de Knudsen,  $K_n$ , é muito maior do que a unidade, as moléculas de gás colidem com as paredes dos poros muito mais frequentemente do que entre si e resulta no fluxo de Knudsen. Por outro lado, se o número de Knudsen é muito menor do que a unidade, o fluxo de Poiseuille é o mecanismo de transporte dominante. No entanto, para suporte de alumina porosa tal número tem sido relatado na região de transição entre o transporte de Knudsen e de Poiseuille, que ocorre principalmente na faixa de  $0,01 < K_n < 10$  (HUANG et al., 2001).

Nos trabalhos de Huang et al. (2002) e Iwuchukwu e Sheth (2008) a permeação de gases através de meios porosos foi considerada principalmente um fluxo combinado de Poiseuille e Knudsen. Assim, a permeabilidade total no meio poroso pode ser expressa como uma soma da permeabilidade do fluxo de Poiseuille,  $F_{PV}$  (Equação 40), e permeabilidade do fluxo de Knudsen,  $F_{PK}$  (Equação 41), como mostra a Equação 39.

$$F_p = F_{PV} + F_{PK} \quad 39$$

$$F_{PV} = \frac{\varepsilon}{8\mu\tau} \frac{r^2}{RTL} P_m \quad 40$$

$$F_{PK} = \frac{D_e}{RTL} \quad 41$$

$$D_e = \frac{4r\varepsilon}{3\tau} \left( \frac{RT}{\pi M_{H_2}} \right)^{0,5} \quad 42$$

As Equações 39-42 juntas descrevem um modelo da permeação do hidrogênio no suporte poroso. A tortuosidade experimental,  $\tau$ , geralmente possui valores de 2 a 5 (BURGGRAAF, 1996b).

---

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

---

Este capítulo apresenta a metodologia do trabalho aqui apresentado e é composto por duas partes. Na primeira, são relatados os procedimentos utilizados para os experimentos de preparação de membranas de paládio e de paládio e prata, bem como para os testes de permeação de hidrogênio por elas e a caracterização destas. Na segunda, são detalhados os procedimentos para a simulação computacional da permeação de hidrogênio em membranas de paládio sobre suporte poroso.

### 3.1 Parte Experimental

#### 3.1.1 *Material*

Foram usados cloreto de paládio (II) (99.999%, SigmaAldrich), acetato de paládio (98%, SigmaAldrich), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, SigmaAldrich), hidróxido de amônio (28%, Vetec, Brazil) e hidrazina monohidratada (Sigma-Aldrich) para o preparo das soluções de deposição, e cloreto de estanho (II) (p.a., Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (37%, Vetec, Brazil) e cloreto de paládio (II) para o preparo das soluções de ativação/sensitização. Para as lavagens das fibras foram usados água deionizada e álcool isopropílico (p.a., Vetec).

As fibras ocas assimétricas de alumina utilizadas foram produzidas pelo núcleo de pesquisa em Processos de separação por membranas da FEQ/UFU e foram gentilmente cedidas para utilização neste trabalho. O procedimento para fabricação destas fibras pode é reportado por Terra et al. (2018). As fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram usados dois tipos de fibras, com características apresentadas na Tabela 13 no capítulo de Resultados. A porosidade e diâmetro médio de poros das fibras do tipo I foi investigada por porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP, Micromeritics Autopore IV), devido à indisponibilidade desse tipo de análise para as fibras do tipo II, sua

caracterização foi feita a partir de medições das imagens de MEV utilizando o *software* Image J.

Utilizando esses dois tipos de fibras foram preparadas membranas compósitas de Pd e Pd-Ag, como descrito no item 3.1.2.

### 3.1.2 Processo de Preparo e Deposição da Membrana

Para a deposição de membranas de paládio, ou liga de paládio, suportadas em fibra oca de alumina foram seguidas as etapas de preparação mostradas na Figura 2 e descritas nos itens de 3.1.2.1 a 3.1.3.

Figura 2 - Sequência de etapas utilizadas na preparação de membranas de Pd e Pd-Ag sobre fibra oca de alumina até a permeação de hidrogênio.



#### 3.1.2.1 Glazing

Nesta etapa foi feita a impermeabilização de toda a extensão da fibra que não seria recoberta por membrana metálica, de modo a se produzir uma membrana com dimensão adequada para o forno onde seria realizada a permeação e garantindo que a passagem do gás se desse exclusivamente através da membrana e não por outras regiões da fibra.

As fibras foram imersas em cola cerâmica pronta (Esmalte Cerâmico Líquido, Gel TAC017) fornecido pela empresa Triarte Produtos (Brasil), sendo que a região onde seria depositado o metal, 4 cm de comprimento, foi protegida com fita PTFE (Teflon) até a secagem do revestimento. Depois de seca a cola, foi retirada a fita e as fibras foram levadas à mufla (Jung – LF00614, Brasil) onde permaneceram a 950°C por 1 h.

#### 3.1.2.2 Lavagem

Depois de impermeabilizada toda a região que não sofreria deposição metálica, as fibras ocas de alumina foram lavadas em banho ultrassônico com álcool isopropílico e em seguida com água e secas na estufa (Biomatic, Brasil) a cerca de 110°C por 30 min.

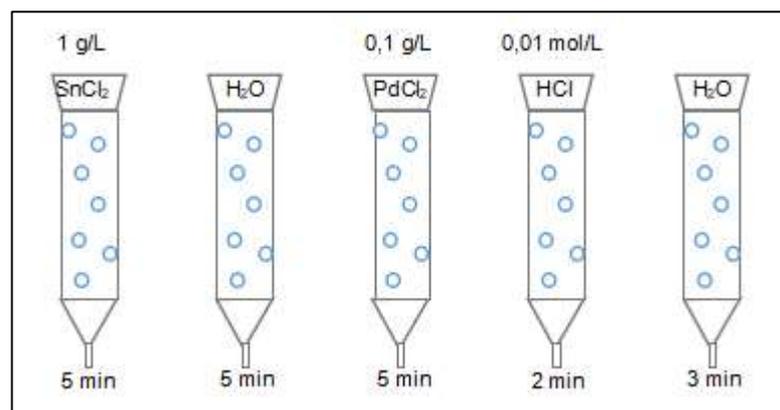
### 3.1.2.3 Ativação

Procedeu-se com a ativação da superfície da fibra de alumina conforme procedimento descrito por Mardilovich (1998). Primeiramente, recobriu-se a parte impermeabilizada da fibra com fita teflon de modo que apenas a parte porosa ficasse descoberta. Em seguida, foram feitos ciclos de banhos sucessivos em soluções de  $\text{SnCl}_2$  (sensibilização) e de  $\text{PdCl}_2$  (ativação). Após a imersão no banho de  $\text{SnCl}_2$ , foi utilizado um enxágue suave com água deionizada. Lavagens com  $\text{HCl}$  0,01 M e depois com água foram realizadas após imersão no banho de  $\text{PdCl}_2$ . A solução de  $\text{HCl}$  0,01 M foi usada para prevenir a hidrólise dos íons  $\text{Pd}^{2+}$ . O procedimento de ativação, esquematizado na Figura 3, foi realizado borbulhando ar em cada banho. A composição dos banhos de ativação é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das soluções de sensibilização e ativação.

	Solução de Sn	Solução de Pd
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , g/L	1,0	-
$\text{PdCl}_2$ , g/L	-	0,1
$\text{HCl}$ (1M), mL/L	1	1
Duração, min	5	5

Figura 3 - Sequência de banhos de um ciclo de ativação/sensibilização das fibras cerâmicas.



Fonte: A Autora.

Foram realizados de cinco a onze ciclos de ativação, até que se obtivesse uma coloração marrom escura da área ativada. Em seguida, foi retirada a fita de teflon e as fibras foram secas ao ar livre.

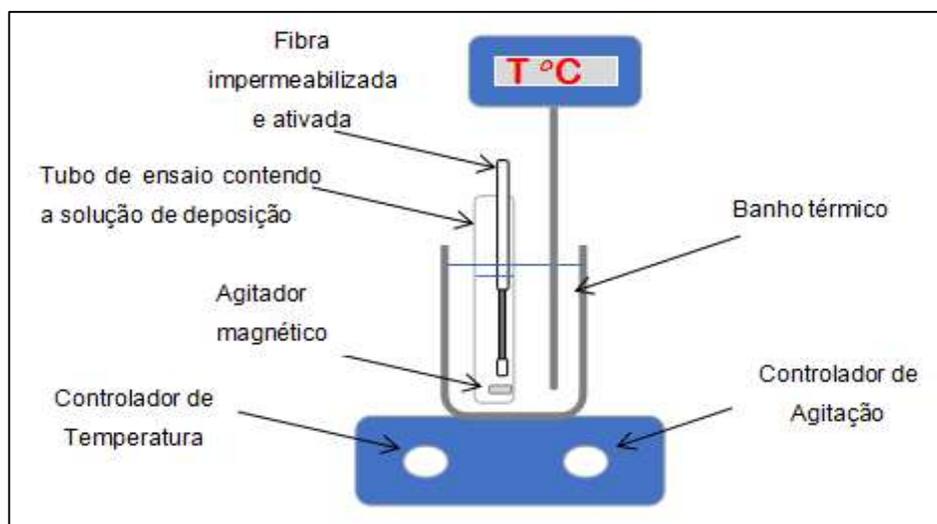
### 3.1.2.4 Deposição de membrana metálica

A deposição metálica foi realizada pela técnica de deposição eletroquímica, *electroless plating*. Foram seguidas metodologias de alguns autores diferentes, que variaram entre si a composição química das soluções de deposição, o tempo e a temperatura utilizados. Cada método utilizado será descrito a seguir. Em todos os casos houve agitação magnética da solução de deposição e manutenção da temperatura por meio da imersão do tubo de ensaio contendo a solução em um banho térmico com controlador de temperatura, como esquematizado na Figura 4, utilizando uma placa aquecedora com agitação (IKA® C-MAG HS 7).

O volume de solução de deposição utilizado em cada experimento foi calculado a partir da área ativada da membrana, seguindo a relação de 3,5 mL/mm<sup>2</sup> de Mardilovich (1998).

Finalizada a deposição, as membranas foram enxaguadas com água deionizada quente, para retirar os resíduos de reagentes e foram deixadas secando ao ar livre.

Figura 4 - Esquema da chapa aquecedora com agitador magnético utilizada para manutenção da temperatura e agitação da solução de deposição metálica.



Fonte: A Autora.

### 1. Deposição de Pd puro.

Para a deposição de uma camada de paládio puro sobre a fibra oca de alumina, foi utilizada uma fibra oca do tipo II. As condições usadas nessa deposição foram as apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações e condições de deposição segundo Guo et al. (2017).

PdCl <sub>2</sub>	3,5 g/L
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	30 g/L
NH <sub>4</sub> OH	15 mol/L
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (1 mol/L)	16 mL/L
Temperatura de reação	45 °C
Tempo de reação	60 min

### 2. Deposição simultânea de Pd(80% wt.)-Ag(20% wt.)

Para a deposição de uma membrana de liga de Pd-Ag foi utilizada uma fibra oca com as características do tipo II. As condições usadas nessa deposição foram as mesmas daquelas reportadas por Foletto et al. (2008), como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações e condições de deposição segundo Foletto et al. (2008).

PdCl <sub>2</sub>	1,85 g/L
AgNO <sub>3</sub>	0,44 g/L
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	16,14 g/L
NH <sub>4</sub> OH	184,28 mL/L (28%)
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (1 mol/L)	13,26 mL/L
Temperatura de reação	50 °C
Tempo de reação	60 min

### 3. Deposição de uma camada de Pd seguida por uma de Pd(80%)Ag(20%).

Para a deposição de uma camada de paládio seguida de uma camada de paládio com prata, foi utilizada uma fibra oca do tipo I. Foram feitos dois banhos de deposição. Primeiro foi realizada uma deposição de paládio puro, segundo Guo et al. (2017) com as condições da Tabela 2. Em seguida foi realizada uma nova deposição de paládio com prata conforme a de Foletto et al. (2008) da Tabela 3.

#### 4. *Deposição simultânea de Pd(77%)-Ag(23%) com adição porcionada da prata*

Para a deposição de uma mistura de paládio e prata, foi utilizada uma fibra oca do tipo I. As condições usadas nessa deposição foram as mesmas daquelas reportadas por Okazaki et al. (2006), como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações e condições de deposição segundo Okazaki et al. (2006).

Pd(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,70 mmol/L
AgNO <sub>3</sub>	2,30 mmol/L
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	0,15 mol/L
NH <sub>4</sub> OH	5 mol/L
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	13 mmol/L
Temperatura de reação	60°C
Tempo de reação	12 h

Neste caso houve a utilização de um sistema de vácuo, 100 mmHg, após 50 min do início da reação de deposição. Um tubo foi conectado à bomba de vácuo e à extremidade aberta da fibra. Metade do volume de solução de prata foi adicionado no início e o restante foi adicionado aos poucos depois de decorrida uma hora de reação, 0,5 mL em intervalos de 1 h.

#### 5. *Deposição simultânea de Pd(77%)-Ag(23%) com variação da taxa de adição da prata*

Para a deposição de uma mistura de paládio (77% wt.) e prata (23% wt.) foi utilizada um fibra oca do tipo I. As condições usadas nessa deposição foram as mesmas daquelas reportadas por Zeng et al. (2014), como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações e condições de deposição segundo Zeng et al. (2014).

PdCl <sub>2</sub>	3,90 mmol/L
AgNO <sub>3</sub>	5,10 mmol/L
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	0,12 mol/L
NH <sub>4</sub> OH	5 mol/L
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	6 mmol/L
Temperatura de reação	60°C
Tempo de reação	5 h

A solução de prata, porém foi injetada na solução variando a taxa de adição no decorrer do tempo de reação, de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Vazão de solução de prata adicionada à solução de deposição com o tempo de reação.

Tempo de reação (min)	Vazão de alimentação da solução de prata (mL/min)
0	0,0350
45	0,0320
75	0,0281
105	0,0250
135	0,0210
165	0,0180

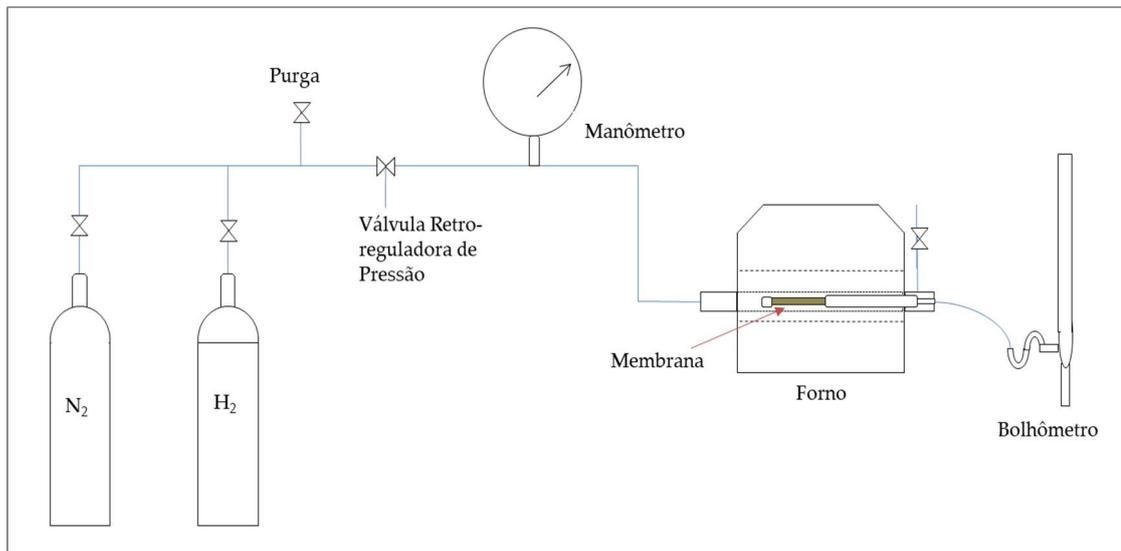
### 3.1.2.5 *Annealing*

As membranas de liga de paládio com prata passaram por um processo de mistura, o *annealing* ou recozimento. Esse processo foi feito colando a fibra com cola epóxi dentro de um tubo de aço inox, que acoplado a um forno (Carbolite TZF15) e uma linha de gás compõe o módulo de permeação mostrado na Figura 5.

Foi alimentada no interior do tubo uma corrente de 50 mL/min de N<sub>2</sub> e com uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Ao se atingir a temperatura de 340°C, foi feita a troca do gás nitrogênio para o gás hidrogênio e manteve-se a rampa de aquecimento até 550°C. Em atmosfera de hidrogênio, o sistema permaneceu a 550°C por 3 h. Em seguida, o resfriamento foi realizado a 3°C/min em fluxo de nitrogênio.

A membrana de paládio puro, antes da permeação gasosa passou por um processo de ativação, sendo mantida a 450°C por 2 a 3 h até que se obtivesse um fluxo constante de hidrogênio permeado.

Figura 5 - Sistema de alimentação gasosa com regulador de pressão em forno, com medidor de bolhas.



Fonte: A Autora

### 3.1.3 Medida da permeação gasosa

O equipamento utilizado para as medidas de fluxo foi apresentado na Figura 5. A membrana foi conectada em um tubo de aço inox centralizado no forno. A linha de gás era alimentada no interior desse tubo, tendo duas saídas, o retentado ligado a uma válvula de saída para o ambiente e o permeado ligado a um medidor de bolhas.

Nitrogênio foi utilizado para fazer o aquecimento e resfriamento do sistema, e para verificar a seletividade da membrana. O hidrogênio foi alimentado sempre em temperaturas acima de 300°C. A temperatura foi controlada em um forno tubular, a pressão por uma válvula retro reguladora e a vazão foi medida no bolhometro. As medidas foram feitas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450°C. Para cada uma delas a pressão no interior do tubo foi variada de 40 a 200 kPa, com intervalos de 20 kPa. Ajustadas temperatura e pressão, foram medidas as vazões de gás permeado indiretamente pelo tempo que as bolhas do medidor gastavam para percorrer determinado volume.

### 3.1.4 Caracterização das membranas obtidas

Análises morfológicas e composicionais das fibras ocas preparadas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, modelo Carl Zeiss EVO MA 10) equipada com espectrometria eletro-dispersiva (EDS, sistema de microanálise por

raios X INCA modelo 51-ADD0048, OXFORD Instruments) para análise qualitativa e quantitativa. O sistema EDS foi equipado com um detector de desvio de silício INCA Penta FET-Precision. Uma voltagem de aceleração de 20 kV e uma corrente de 3,0 nA foram usadas. Para evitar a carga da amostra, todas as amostras foram revestidas com uma camada de ouro usando um equipamento de pulverização (Metalizador LEICA EM SCD 050) sob vácuo durante 120 s a 50 mA. Análises de composição elementar (mapeamento de linha e point & ID) foram realizadas com o software INCA.

A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens semelhantes às obtidas por microscopia ótica, mas numa gama da ampliação muito maior, desde 10x até 180.000x. Associado a esta técnica está também a técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), que permite uma análise quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície das amostras.

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons num determinado ponto da superfície da amostra, onde em seguida são captados os sinais eletrônicos emitidos pela amostra. O feixe de elétrons é acelerado por uma tensão que pode variar entre 0 e 30 kV. A focagem da imagem é feita por um sistema de lentes eletromagnéticas. A interação do feixe com a amostra resulta na emissão de diversos tipos de radiação e elétrons, como os elétrons secundários que são utilizados para a formação da imagem da amostra, mostrando o contraste topográfico. Já os elétrons retrodifundidos permitem a distinção de regiões de diferentes átomos.

### **3.2 Parte computacional**

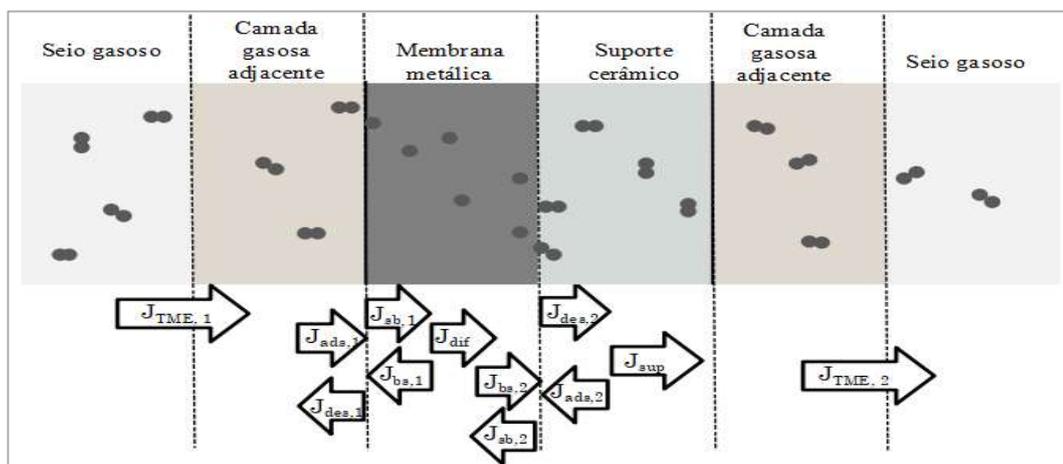
Partindo das equações apresentadas no item 2.5 que descrevem a permeação de hidrogênio em membranas de paládio, do modelo mais simples, que descreve a permeação de hidrogênio no paládio quando a difusão é a etapa limitante, a lei de Sievert, passando ao modelo de Ward e Dao (1999) em que são consideradas várias etapas do transporte de hidrogênio do seio gasoso do lado da alimentação até lado do permeado, foram avaliados matematicamente os fluxos de hidrogênio permeado em membranas de paládio. Utilizando as equações de Ward e Dao (1999) e acrescentando uma equação para a permeação no suporte poroso, foi feita a simulação do fluxo de hidrogênio que permeia a membrana de paládio suportada em fibra oca. Os valores obtidos foram comparados com valores experimentais.

### 3.2.1 Método de Resolução das equações

Partindo das equações que foram apresentadas do modelo da permeação do hidrogênio de Ward e Dao (1999) foram montados sistemas de equações que representassem as etapas de permeação do hidrogênio em membranas de paládio. Cada sistema foi obtido conforme descrito da Tabela 7 à Tabela 11. Em cada etapa da simulação do processo de transporte de permeação, as equações foram configuradas de modo que a diferença entre a taxa de avanço e de reversão fosse igual ao fluxo líquido do estado estacionário. Outras considerações assumidas foram de membrana isotérmica, fluxo laminar através da membrana e equilíbrio termodinâmico entre hidrogênio atômico e molecular. Estas considerações estão de acordo com o apresentado por Ward e Dao (1999). Além disso, apesar da configuração cilíndrica da fibra oca, foi considerado o transporte como sendo em uma camada plana.

A Figura 6 esquematiza as etapas de permeação do hidrogênio em membrana de Pd sobre suporte poroso, como foi aqui descrito.

Figura 6 – Etapas da permeação de hidrogênio em membranas de paládio suportadas em meio poroso, do lado de pressão mais alta para o lado de pressão mais baixa.



Fonte: A Autora

Tabela 7 – Sistema de equações gerado pelos balanços de massa ao se desprezarem as resistências à transferência de massa externa e a resistência do suporte.

Região do balanço de massa	Equação do Balanço de massa	Incógnita	Valor Inicial da Incógnita
Camada superficial do metal no lado 1	$J_{ads1} - J_{des1} + J_{bs1} - J_{sb1} = 0$	$\theta_1$	1,2
Interior da camada metálica no lado 1	$J_{sb1} - J_{bs1} - J_{dif} = 0$	$X_1$	0,05
Interior da camada metálica no lado 2	$J_{dif} + J_{sb2} - J_{bs2} = 0$	$X_2$	0,03
Camada superficial do metal no lado 2	$J_{bs2} - J_{sb2} + J_{ads2} - J_{des2} = 0$	$\theta_2$	0,969

Tabela 8 – Sistema de equações gerado pelos balanços de massa ao se desprezarem as resistências do suporte e à transferência de massa externa do lado do permeado.

Região do balanço de massa	Equação do Balanço de massa	Incógnita	Valor Inicial da incógnita
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 1	$J_{TME1} - J_{ads1} + J_{des1} = 0$	$P_{1sm}$	134000 Pa
Camada superficial do metal no lado 1	$J_{ads1} - J_{des1} + J_{bs1} - J_{sb1} = 0$	$\theta_1$	1,2
Interior da camada metálica no lado 1	$J_{sb1} - J_{bs1} - J_{dif} = 0$	$X_1$	0,05
Interior da camada metálica no lado 2	$J_{dif} + J_{sb2} - J_{bs2} = 0$	$X_2$	0,03
Camada superficial do metal no lado 2	$J_{bs2} - J_{sb2} + J_{ads2} - J_{des2} = 0$	$\theta_2$	0,969

Tabela 9 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se desprezar a resistência do suporte e à transferência de massa externa do lado do retentado.

Região do balanço de massa	Equação do Balanço de massa	Incógnita	Valor Inicial da incógnita
Camada superficial do metal no lado 1	$J_{ads1} - J_{des1} + J_{bs1} - J_{sb1} = 0$	$\theta_1$	1,2
Interior da camada metálica no lado 1	$J_{sb1} - J_{bs1} - J_{dif} = 0$	$X_1$	0,05
Interior da camada metálica no lado 2	$J_{dif} + J_{sb2} - J_{bs2} = 0$	$X_2$	0,03
Camada superficial do metal no lado 2	$J_{bs2} - J_{sb2} + J_{ads2} - J_{des2} = 0$	$\theta_2$	0,969
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 2	$J_{des2} - J_{ads2} - J_{TM2} = 0$	$P_{1sm}$	103000 Pa

Tabela 10 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se desprezar a resistência do suporte e considerando as resistências à transferência de massa externa dos dois lados da membrana.

Região do balanço de massa	Equação do Balanço de massa	Incógnita	Valor Inicial da incógnita
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 1	$J_{TM1} - J_{ads1} + J_{des1} = 0$	$P_{1sm}$	130000 Pa
Camada superficial do metal no lado 1	$J_{ads1} - J_{des1} + J_{bs1} - J_{sb1} = 0$	$\theta_1$	1,2
Interior da camada metálica no lado 1	$J_{sb1} - J_{bs1} - J_{dif} = 0$	$X_1$	0,05
Interior da camada metálica no lado 2	$J_{dif} + J_{sb2} - J_{bs2} = 0$	$X_2$	0,03
Camada superficial do metal no lado 2	$J_{bs2} - J_{sb2} + J_{ads2} - J_{des2} = 0$	$\theta_2$	0,969
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 2	$J_{des2} - J_{ads2} - J_{TM2} = 0$	$P_{2sm}$	103000 Pa

Tabela 11 – Sistema de equações gerado pelo balanço de massa ao se considerar a resistência do suporte e as resistências à transferência de massa externa dos dois lados da membrana.

Região do balanço de massa	Equação do Balanço de massa	Incógnita	Valor Inicial da incógnita
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 1	$J_{TM1} - J_{ads1} + J_{des1} = 0$	$P_{1sm}$	135000 Pa
Camada superficial do metal no lado 1	$J_{ads1} - J_{des1} + J_{bs1} - J_{sb1} = 0$	$\theta_1$	1,2
Interior da camada metálica no lado 1	$J_{sb1} - J_{bs1} - J_{dif} = 0$	$X_1$	0,05
Interior da camada metálica no lado 2	$J_{dif} + J_{sb2} - J_{bs2} = 0$	$X_2$	0,03
Camada superficial do metal no lado 2	$J_{bs2} - J_{sb2} + J_{ads2} - J_{des2} = 0$	$\theta_2$	0,969
Camada porosa do suporte	$J_{des2} - J_{ads2} - J_{sup} = 0$	$P_{2ss}$	120000 Pa
Camada gasosa adjacente à superfície no lado 2	$J_{sup} - J_{TM2} = 0$	$P_{2sm}$	103000 Pa

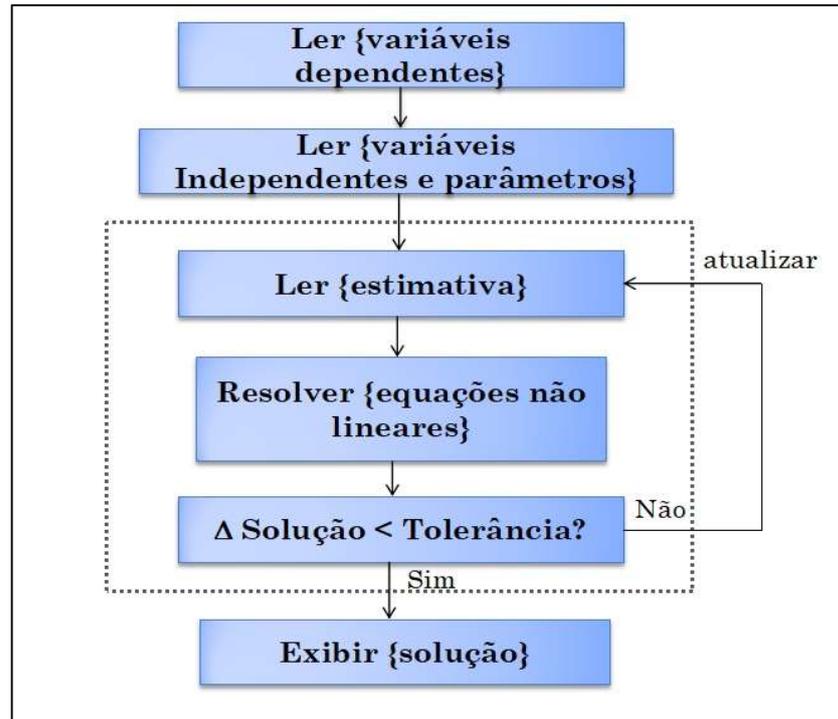
Nas equações, o índice 1 representa o lado da alimentação, portanto de maior pressão, e o 2 o do permeado, de menor pressão.

Esses balanços foram feitos para que fossem obtidos os fluxos permeados em função da diferença de pressão aplicada sobre a membrana. Para tanto, a temperatura foi fixada e a pressão na alimentação foi variada de 0 a 2 bar manométricos. Esses valores foram utilizados para que se pudessem comparar os valores simulados com valores experimentais medidos nesse mesmo intervalo. Também foram realizadas simulações de forma análoga, mantendo-se as pressões na alimentação e no permeado e variando a temperatura.

As estimativas iniciais necessárias para resolver o conjunto de equações algébricas não lineares foram feitas através da observação dos gráficos de permeação de hidrogênio de Ward e Dao (1999). A tolerância usada foi a própria tolerância padrão da função *fsolve* do ambiente gráfico *Scilab*, no caso de  $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>s.

A Figura 7 esquematiza o procedimento de resolução dos sistemas de equações no *Scilab* para a obtenção dos fluxos permeados.

Figura 7–Esquema de Resolução dos Sistemas de Equações no *Scilab*.



Os parâmetros que foram utilizados estão apresentados na Tabela 12 e são os mesmos que foram utilizados por Ward e Dao (1999).

Tabela 12 – Valores de parâmetros utilizados nas equações descritas.

Parâmetro	Valor
$E_d$	4.184 kJ/(mol H)
$E_A$	55.647 kJ/(mol H)
$E_B$	22.175 kJ/(mol H)
$E_{dif}$	22.175 kJ/(mol H)
$k_0$	$4.8 \times 10^{17} \text{ m}^2/(\text{mol H}) \text{ s}$
$\beta_0$	$6.8 \times 10^7 \text{ m}^2/(\text{mol H}) \text{ s}$
$D_0$	$2.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/(\text{mol H}) \text{ s}$
$\nu_0$	Eq. (28)
$N_b$	$1.13 \times 10^5 \text{ (mol Pd)/m}^3$
$N_s$	$2.8 \times 10^{-5} \text{ (mol Pd)/m}^2$
$h_i$	0.05 m/s
$R$	8.314 J/K mol
$S_0$	1
$K$	0.05
$\omega$	2.092 kJ/mol
$M_{H_2}$	$2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$
$\Gamma_0$	$2.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$

---

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos ao longo deste trabalho. Ele será composto por duas seções. Na primeira serão descritas as membranas resultantes de várias formas de deposição testadas, discutidas e avaliadas suas características e propriedades de permeabilidade e seletividade. Na segunda, serão apresentados os resultados de simulação computacional obtida por meio das equações de modelagem da permeação do hidrogênio em membranas.

#### **4.1 Caracterização das fibras ocas utilizadas para produção de membranas compósitas**

A Figura 8 apresenta as imagens obtidas por MEV para os dois tipos de fibras que foram utilizados e a Figura 9 apresenta a imagem da superfície da fibra do tipo II. Na Figura 8(a),(b) podem ser observados os cortes transversais que foram utilizados para estimar o diâmetro externo e interno de cada fibra. O *software* utilizado, Image J, forneceu os diâmetros indicados na Tabela 13 por meio de uma comparação entre as medidas feitas na figura e as medidas de escala provenientes do MEV. Na Figura 8(c),(d) podem ser visualizados cortes transversais mais ampliados, o primeiro no sentido do comprimento da fibra, e o segundo no sentido radial. Em ambos se pode observar a estrutura assimétrica das fibras, que é composta por uma camada filamentosa e uma camada esponjosa. A partir da Figura 9, que apresenta a imagem da superfície da fibra do tipo II, foi estimado o diâmetro médio de poro dessa fibra. Foram feitas 30 medições aleatórias das aberturas (os poros) na imagem utilizando o Image J, e uma média desses valores forneceu o valor indicado na Tabela 13. Para fibras do tipo I, foi utilizada a técnica de intrusão de mercúrio para a determinação do diâmetro de poro e porosidade, como reportado na seção de Metodologia.

Figura 8 – Imagens de MEV das seções transversais das fibras utilizadas.

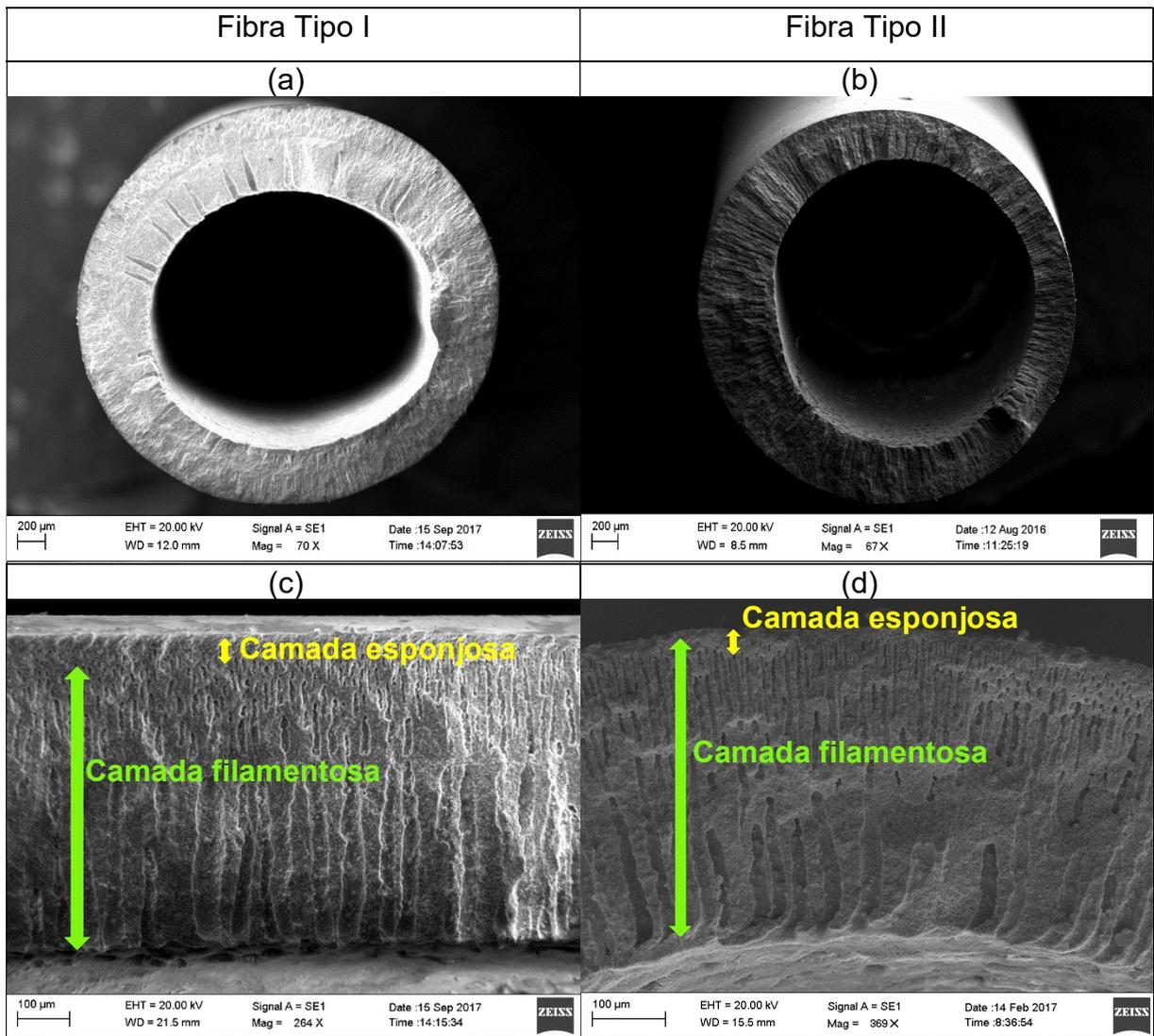


Figura 9 – Imagens de MEV da superfície da fibra do tipo II.

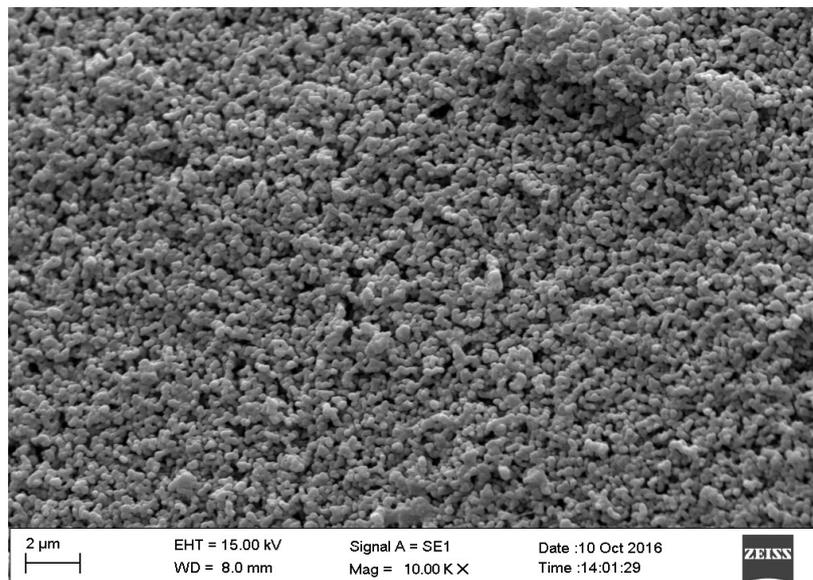


Tabela 13- Características das fibras ocas de alumina utilizadas.

Fibra	$d_p$ (mm)	$\varepsilon$	OD (mm)	DI (mm)
I	0,180	56,0 %	2,8	2,4
II	0,303	40,9 %	3,8	3,0

$d_p$ : diâmetro de poro (da região esponjosa) ;  $\varepsilon$ : porosidade; OD: diâmetro externo; DI: diâmetro interno.

A existência de uma camada filamentosa e uma camada esponjosa é uma característica desejável para a utilização como substrato para membranas de paládio (LEE et al., 2015). Foram observados filamentos mais abertos nos 200  $\mu\text{m}$  mais internos da espessura da fibra, de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$ , e filamentos mais estreitos, com cerca de 5  $\mu\text{m}$  numa região mais próxima à camada esponjosa. A camada esponjosa se estendeu por uma espessura de 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Os filamentos melhoram a permeância e a camada esponjosa mais fina e densa pode garantir a resistência necessária à membrana e possibilitar uma deposição uniforme de Pd.

#### 4.2 Resultados da produção de membranas compósitas

Foram produzidas membranas metálicas por deposição eletroquímica sobre fibras ocas de alumina seguindo alguns autores, conforme apresentado no capítulo de Metodologia. A Tabela 14 mostra qual foi o aspecto das membranas obtidas e como elas foram nomeadas para serem mencionadas no decorrer do capítulo.

Tabela 14 - Aspecto das membranas obtidas para cada metodologia de deposição seguida.

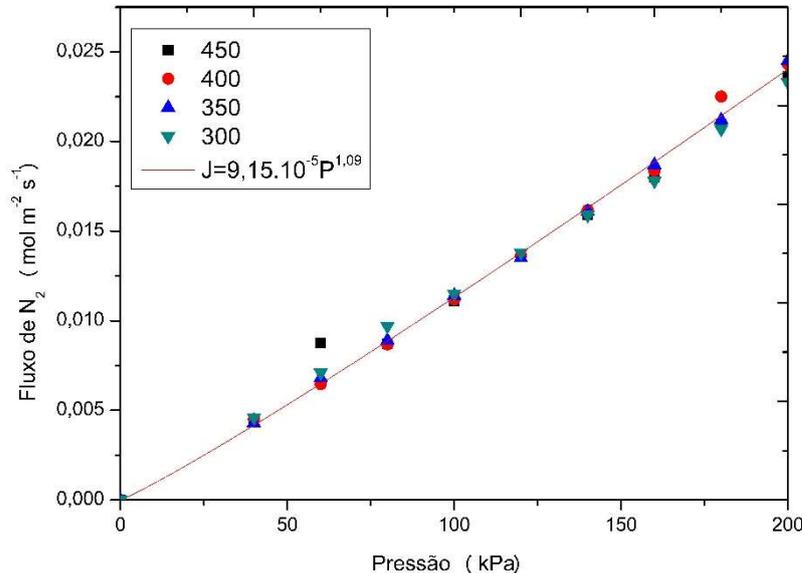
Metodologia seguida	Imagem da membrana obtida	Membrana
Guo et al. 2017		M1
Foletto et al. 2008		M2
Guo et al. 2017 seguida de Foletto et al. 2008		M3
Okazaki et al. 2006		M4
Zeng et al. 2014		M5

#### 4.2.1 Membrana com uma camada de paládio puro

A membrana M1 foi obtida procedendo-se com a deposição de paládio puro segundo a metodologia de Guo et al. (2017), após ativação com cinco ciclos de  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ . Formou-se uma camada brilhante com uma coloração típica do paládio metálico, cujo aspecto pode ser visualizado na Tabela 14.

Um teste de permeação de nitrogênio foi realizado para verificar a seletividade da membrana, por se tratar de um gás inerte que não interage com esta e permite a identificação de falhas na camada que sendo livre de defeitos, não permite a passagem de gases além do hidrogênio. À temperatura ambiente não foi identificada a passagem de nitrogênio com pressões de até 200 kPa, indicando que houve a formação de um filme sem defeitos. Ao aumentar a temperatura, houve a permeação desse gás. Os valores de fluxo de  $\text{N}_2$  que permeou a membrana a 300, 350, 400 e 450°C ao variar a pressão aplicada a ela de 40 a 200 kPa são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Fluxos de N<sub>2</sub> permeado a 300, 350, 400 e 450°C de 40 a 200 kPa pela membrana M1 e o ajuste de uma curva para os pontos feito no *Origin*.



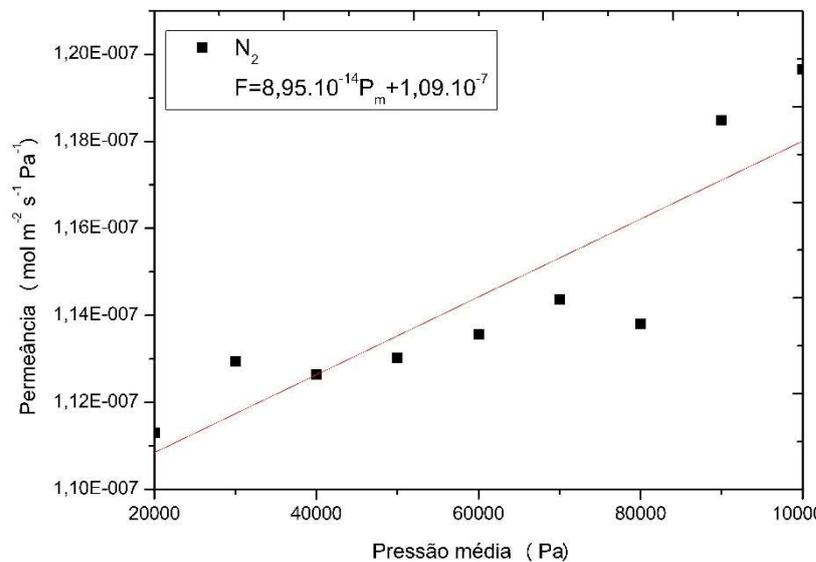
Observa-se na Figura 10 a variação dos fluxos de nitrogênio permeado em função da pressão aplicada sobre a membrana, por outro lado, a temperatura não exerceu influências significativas. Verifica-se que quanto maior o  $\Delta P$ , maior é o fluxo permeado pela membrana. Este fenômeno está relacionado à passagem de gás através da membrana por dois tipos de mecanismos, pela difusão de Knudsen e por fluxo viscoso. Esses mecanismos estão relacionados à passagem de moléculas ou átomos pelo interior de poros, a existência de poros em membranas densas se dá por defeitos decorrentes da deposição. O tipo de mecanismo irá depender essencialmente do diâmetro do defeito e do caminho livre das moléculas que estão passando por ele. Quanto mais defeitos existirem, maior será o fluxo permeado. Uma relação entre o fluxo permeado por esses defeitos e a pressão aplicada sobre o sistema pode ser expressa pela lei de Sievert modificada, expressa pela Equação 43.

$$J = F(P^n - P_0^n) \quad 43$$

Em que  $J$  é o fluxo de gás permeado,  $F$  é a permeância da membrana e  $P$  e  $P_0$  são as pressões no lado de maior e menor pressão, respectivamente. Collins e Way (1993) obtiveram um ajuste dessa equação com expoentes de pressão iguais a 1,51 e segundo Mardilovich et al. (1998) tais valores são maiores que um. Ao fazer um ajuste com os dados relativos à membrana M1 deste trabalho, foi obtido 1,09 como expoente da pressão. Com isso observa-se que houve maior influência da pressão na

permeação de  $N_2$  no trabalho Collins e Way do que sobre a membrana M1, o que se deve à diferença nas características de cada membrana. A difusão de Knudsen não apresenta dependência entre permeância e variação da pressão. Enquanto para o fluxo viscoso, elas são proporcionais. A contribuição do fluxo viscoso é proporcional à pressão média através da membrana, que também determina o caminho livre médio das moléculas de gás. Assim, havendo maior contribuição da pressão sobre o fluxo, há grande contribuição do fluxo viscoso e possivelmente existem poros maiores e em maior número. A permeância total,  $F$ , pode ser expressa como uma soma das permeâncias do fluxo de Knudsen com a do fluxo viscoso, que é dada por um produto de fator  $F_v$  com a pressão média. Dessa forma, ao plotar os valores de permeância como função da pressão média aplicada sobre a membrana, o ajuste de uma reta,  $F = F_K + F_v \cdot P_m$ , fornece a contribuição de cada mecanismo. A Figura 11 apresenta a relação entre a permeância e a pressão média.

Figura 11 – Permeância do nitrogênio na membrana M1 em função da pressão média com o ajuste linear da permeância pelo *Origin*.



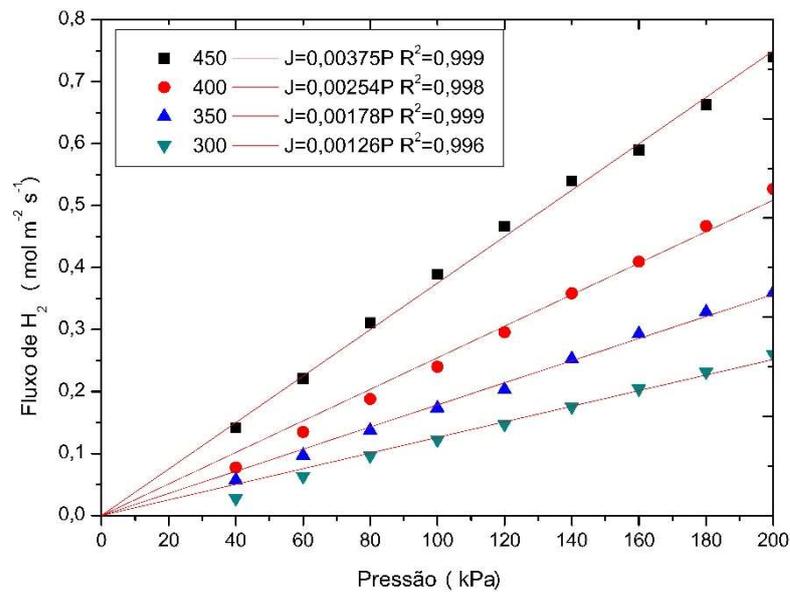
Pelo ajuste de reta obtido no *Origin* é possível observar a contribuição do fluxo de Knudsen dada pela intercessão com o eixo y e a do fluxo viscoso dada pelo produto da inclinação da reta e a pressão média. Nota-se que o valor do coeficiente linear é cerca de  $10^6$  vezes maior que o coeficiente angular da reta, mas como os valores de pressão média avaliados são de 20 a 100 kPa, sempre resulta em maior contribuição da difusão de Knudsen do que do fluxo viscoso sobre a permeância total.

Como só foram observados fluxos de  $N_2$  após o aquecimento, provavelmente foram gerados poros na camada metálica durante o tratamento térmico para reduzir a

tensão excessiva sobre aberturas existentes na superfície do suporte. Os defeitos poderiam ser evitados com a deposição de uma camada mais grossa ou um tratamento da superfície, por exemplo.

Ao se testar a membrana M1 com hidrogênio, nas mesmas condições de permeação do nitrogênio, foram obtidos os fluxos apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M1 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa, com ajustes lineares gerados pelo *Origin*.



Observa-se ao analisar a Figura 12 que o aumento de temperatura e de pressão favoreceram a permeação de hidrogênio, como era esperado. Na Figura 12 também são apresentados os ajustes lineares obtidos no *Origin* para cada temperatura em função da pressão. Pode-se notar que as curvas ajustadas compreenderam quase 100% da variabilidade dos dados, indicando que o fluxo e a pressão variam linearmente. Como já foi constatado, pela permeação de N<sub>2</sub>, que existem aberturas na membrana sabe-se que a permeação do hidrogênio através da membrana se dá, então, por uma combinação de mecanismos. Além de permear as aberturas decorrentes de falha na deposição por fluxo viscoso e de Knudsen, o hidrogênio também permeia o paládio por mecanismo de solução-difusão. Por isso, a membrana atinge elevados valores de permeabilidade,  $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  a 100 kPa e 450°C que é quase o dobro do que o obtido por Guo et al. (2017) nas mesmas condições. Ainda nessas condições, a seletividade, que é a razão entre o fluxo permeado de hidrogênio e de nitrogênio, da membrana M1 é aproximadamente 50% maior que a obtida por Zhao et al. (1998) para uma membrana de 1  $\mu\text{m}$  sobre um

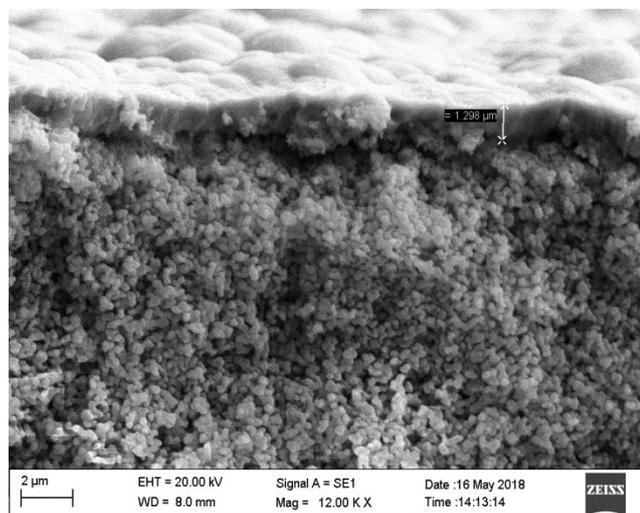
suporte de alumina porosa. Cabe ressaltar que Guo et al. (2017) obtiveram menor fluxo permeado, mas obtiveram maior seletividade, ao utilizarem uma camada com uma espessura cerca de 5 vezes maior que a da membrana M1. A obtenção da camada mais espessa de paládio por Guo et al. (2017) está provavelmente relacionada às características da superfície do suporte utilizado pelos autores. Esses autores adicionaram uma camada intermediária de PVA sobre o suporte de alumina antes da deposição metálica pela técnica de *dip-coating*, para melhorar a rugosidade e tamanho de poros da superfície, e depois de depositarem a membrana de Pd sobre o substrato modificado removeram completamente a camada de polímero por tratamento térmico. Terra et al. (2018) ao utilizarem uma camada intermediária de grafite sobre fibras ocas de alumina obtiveram uma redução na rugosidade da superfície, de 120 para 37 nm, e com isso conseguiram obter seletividade infinita com apenas duas camadas de paládio, enquanto que sem o grafite, foram necessárias três camadas. E uma seletividade de 30 foi obtida por tais autores ao produzirem uma membrana mais fina, depositando apenas uma camada, sobre a superfície sem qualquer tratamento. Assim, pode se notar que a rugosidade e tamanho de poros do suporte poroso tendem a dificultar a deposição de uma camada metálica fina e livre de defeitos. A Tabela 15 apresenta os valores de fluxo de hidrogênio permeado e seletividade obtidos com a membrana M1 e em outros trabalhos da literatura, para comparação.

Tabela 15 – Comparação de seletividade e fluxos de hidrogênio permeados através de membranas de Pd em suportes de alumina a 100 kPa.

Autor	Superfície	Espessura de Pd ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$J_{\text{H}_2}$ ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ )	S ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )
Guo et al. (2017)	PVA	6	500	0,238	956
	-	6	500	0,265	58
Zhao et al. (1998)	$\gamma$ -alumina	1	450	1,04	23
Pacheco					
Tanaka et al. (2005)	-	5	300	0,348	$>10^4$
Terra et al. (2018)	-	0,92	350	0,16	30
	-	2,41	450	0,1	$\infty$
	Grafite	1,81	450	0,1	$\infty$
M1	-	1,3	450	0,389	34

Na Figura 13 é possível visualizar a camada metálica que se formou sobre o suporte poroso, com espessura de cerca de  $1,3 \mu\text{m}$ . Não foram identificados furos à temperatura ambiente.

Figura 13- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana.



Apesar da formação de uma camada densa, é preciso que o surgimento de defeitos com o aquecimento seja evitado, de forma a se elevar a seletividade da membrana. O aumento da permeabilidade, principalmente associado ao aumento da seletividade, é sempre desejado.

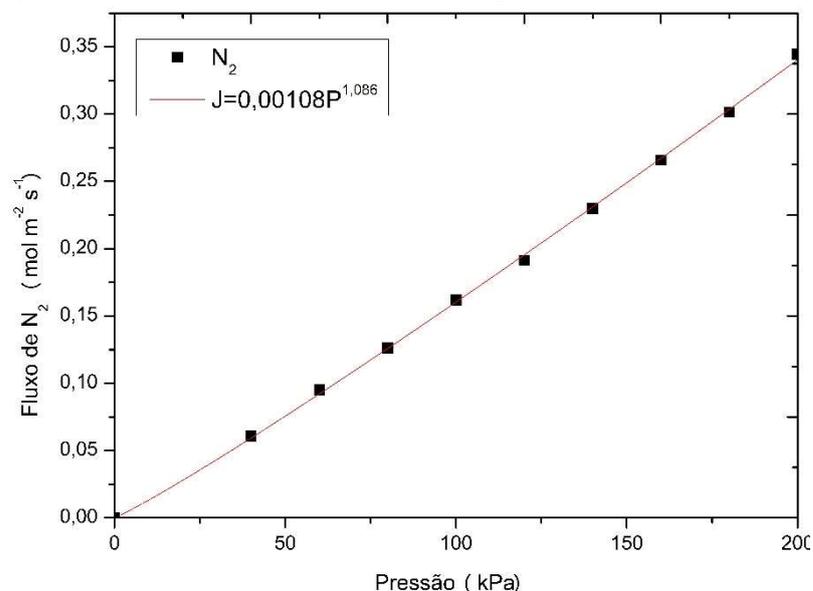
Com esse intuito, buscou-se realizar uma deposição de paládio com prata.

#### 4.2.2 Membrana com uma camada de paládio e prata

A membrana M2 foi produzida pela metodologia relatada por Foletto et al. 2008, por deposição simultânea de paládio (80% m/m) e prata (20% m/m) após onze ciclos de ativação, que foi a quantidade necessária para a obtenção de uma coloração marrom escura da fibra ativada. Foi obtida uma membrana de coloração cinza escuro cujo aspecto pode ser observado na Tabela 14, houve a formação de uma camada fosca e não brilhante como costuma ser característico de membranas metálicas.

Foram realizados inicialmente testes de permeação com  $N_2$ , de modo a avaliar a capacidade apresentada pela membrana em estancar gases que não o hidrogênio. Neste teste o ideal é que o fluxo permeado de nitrogênio seja o mais baixo possível, implicando elevada seletividade da membrana. Para a obtenção de fluxos de hidrogênio com menos de 10 ppm de impurezas, é necessária uma seletividade superior a  $10^5$ . Os fluxos de  $N_2$  que permearam a membrana em temperatura ambiente e a permeabilidade são mostrados na Figura 14, bem como o ajuste obtido no *Origin* por meio de regressão não linear.

Figura 14 - Fluxo de nitrogênio que permeou a membrana M2 a temperatura ambiente ao variar a pressão de 40 kPa a 200 kPa, com ajuste não linear feito no *Origin*.

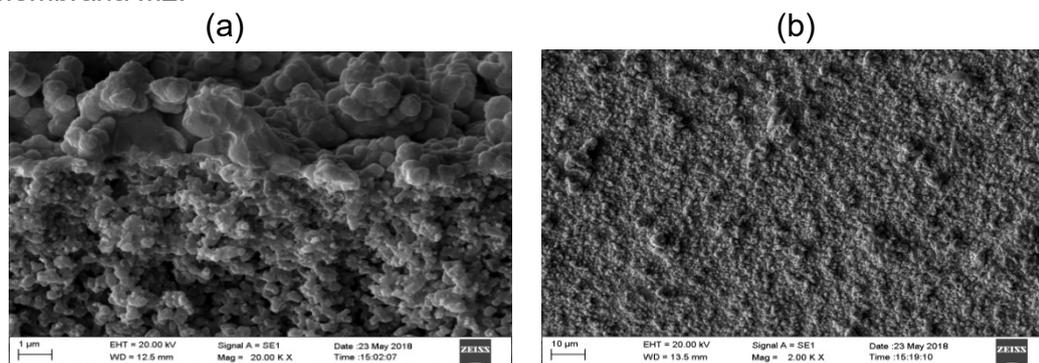


Observa-se que a pressão exerce aproximadamente a mesma influência que exercia sobre a membrana M1, uma vez que os expoentes de P para M1 e M2 são a próximos de 1,09. Porém a permeabilidade ao nitrogênio na M2, à temperatura

ambiente, é cerca de 12 vezes maior comparando com a M1, entre 300 e 450°C. Isto é, sua seletividade é ainda mais baixa (menor do que 3). O que indica que existem muitas aberturas na camada depositada.

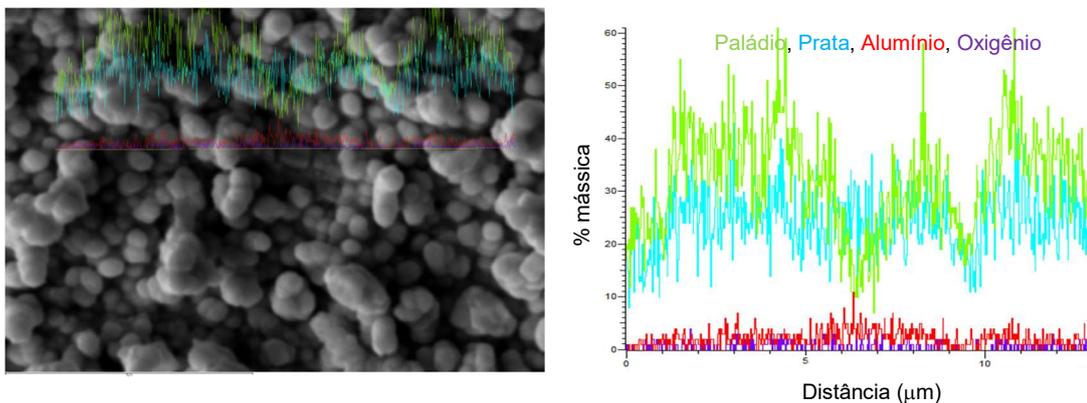
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 15, confirmam que não houve a formação de uma camada metálica contínua, totalmente densa. Uma possível explicação para esse fato é que na deposição simultânea ocorre uma competição entre a prata e o paládio pelos núcleos de paládio da superfície, que atuam como catalisador da deposição. Apesar da prata ter a capacidade de se depositar sobre o paládio, o paládio não se deposita sobre a prata. Além disso, a prata tem preferência na deposição (PACHECO TANAKA et al., 2005). A ativação utilizando cloreto de estanho também é um fator negativo, pois podem restar resíduos de Sn que ocupam núcleos de Pd, diminuindo ainda mais os núcleos disponíveis para a deposição do paládio (PACHECO TANAKA et al., 2015). Enquanto para Mardilovich et al. (1998) os melhores resultados foram obtidos com 6 ciclos de ativação, a membrana M2 foi ativada em 11 onzes ciclos, o que pode ter sido ainda mais prejudicial à deposição e levado à formação de uma superfície opaca. Com isso, formaram-se aglomerados metálicos e não uma camada uniforme, levando ao surgimento de inúmeros furos, como observado na Figura 15(b).

Figura 15 - Imagens de MEV da parte superior da seção transversal (a) e da superfície (b) da membrana M2.



Uma análise de composição elementar da superfície da membrana M2 também foi realizada, por meio de EDS, e é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Composição elemental da superfície da membrana M2.



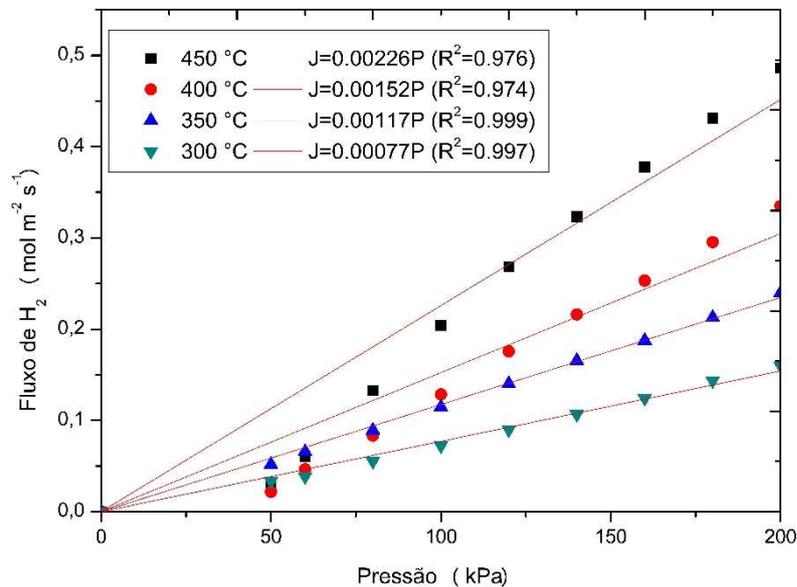
Pela Figura 16 se confirma que não houve recobrimento completo da superfície, pois também são identificados alumínio e oxigênio na análise dos componentes da superfície, que são elementos do suporte, indicando que ele estava à mostra. Outra informação fornecida pelo EDS é que a quantidade de paládio e prata depositadas foram muito próximas. Entretanto o banho de deposição continha 80% de paládio em base mássica, o que contribui com a hipótese de que a deposição simultânea levou à deposição preferencial da prata e atrapalhou a deposição do paládio e a formação de uma camada densa.

#### 4.2.3 Membrana com uma camada de paládio e uma de paládio e prata

A membrana M3 foi obtida realizando-se a deposição de Pd sobre a superfície da fibra oca, após seis ciclos de ativação com  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ , seguindo a metodologia de Guo et al. (2017) e em seguida, foi feita uma deposição simultânea de Pd e Ag usando a metodologia de Foletto et al. (2008). Como resultado desse procedimento, obteve-se uma membrana de coloração uniformemente prateada, menos lustrosa que a membrana M1 devido ao menor percentual de paládio utilizado, como pode ser visualizado na Tabela 14. Ao ser testada à temperatura ambiente não houve permeação de nitrogênio, mesmo a 200 kPa. Depois de feito o recozimento a 550°C,

para a mistura do paládio com a prata, foram avaliados os fluxos permeados a 300, 350, 400 e 450°C com pressões de 50 a 200 kPa. Não houve passagem de N<sub>2</sub> em nenhuma das condições avaliadas, indicando que houve a formação de uma membrana seletiva, sem a existência de defeitos que permitissem a passagem de gases que não se difundem no paládio e na prata. O hidrogênio, que se difunde na liga de paládio e prata, teve seu fluxo através da membrana medido e está apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M3 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa, com ajustes lineares gerados pelo *Origin*.



Na Figura 17 observa-se um perfil de permeação de hidrogênio típico das membranas de liga de Pd, a temperaturas entre 300 e 450°C, como função da diferença de pressão através da membrana. Em cada caso, o fluxo de hidrogênio aumentou com o aumento de temperatura e de diferença de pressão. Pode-se observar que, ao manter a temperatura, com a variação da pressão os fluxos apresentam um desvio do comportamento ideal da lei de Sievert. A relação entre o fluxo de hidrogênio permeado e a diferença de pressão aplicada sobre a membrana apresenta uma forte tendência linear, podendo ser expressa por uma lei de Sievert modificada com expoente  $n=1$ . Para tal ajuste, percebe-se que pelo menos 97,4% da variabilidade dos dados foi representada pelo modelo ajustado, tendo sido os melhores ajustes para as temperaturas de 300 e 350°C. Esse desvio da idealidade proposta por Sievert, pode ser explicado pelo fato de ter sido formada uma membrana fina, de aproximadamente 2,4  $\mu\text{m}$ , como pode ser visualizado na Figura 18. Tem sido

relatado na literatura (YUN; OYAMA 2011), com esse mesmo expoente de pressão, que quando a camada metálica é muito fina, isto é, apresenta espessura menor que 5  $\mu\text{m}$ , a difusão através do seio metálico é muito rápida e então a resistência à transferência de massa, devida às interações na superfície, torna-se controladora do processo, daí o distanciamento do comportamento ideal. Por isso é percebido melhor ajuste linear para as temperaturas menores, por retardarem a dessorção de tal forma a controlarem a taxa de permeação.

A permeabilidade e seletividade do hidrogênio obtidas para a membrana M3 são apresentadas na Tabela 16. Esses valores de permeabilidade apresentam-se dentro do esperado. Segundo Yun e Oyama, para espessuras de 1 a 15  $\mu\text{m}$  os valores vão de 2 a  $33 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{sPa})$ . Também, Li (2007) e Tanaka et al. (2005) relataram a permeabilidade do  $\text{H}_2$  no paládio puro em torno de  $10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2\text{sPa}$  e, de acordo com Basile et al. (2011), ligas de Pd-Ag, com até 25 % (em massa) de Ag, apresentam uma permeabilidade maior ao hidrogênio. Tal aumento é explicado pelo fato de que a adição de prata modifica a rede estrutural do paládio, transformando fase  $\alpha$  em  $\beta$ , aumentando a permeação do hidrogênio através do seio metálico. Uma comparação com outras membranas de Pd-Ag sobre alumina, a 100 kPa, encontradas na literatura também é apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 – Comparação de seletividade e fluxos de hidrogênio permeados através de membranas de Pd-Ag sobre alumina a 100 kPa.

Autor	% (wt.) Ag	Espessura de Pd ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$J_{\text{H}_2}$ ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ )	S ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )
Pacheco	10	5	300	0,604	254
Tanaka et al. (2005)	9	5	300	0,639	280
Zeng et al. (2014)	24,9 46,8	2,4 1,7	550 550	0,880 0,210	2140 55
Fernandez et al. 2016	NR	4-5	400	0,100	>200.000
M3	~10	2,4	450	0,204	$\infty$

NR- Não relatado.

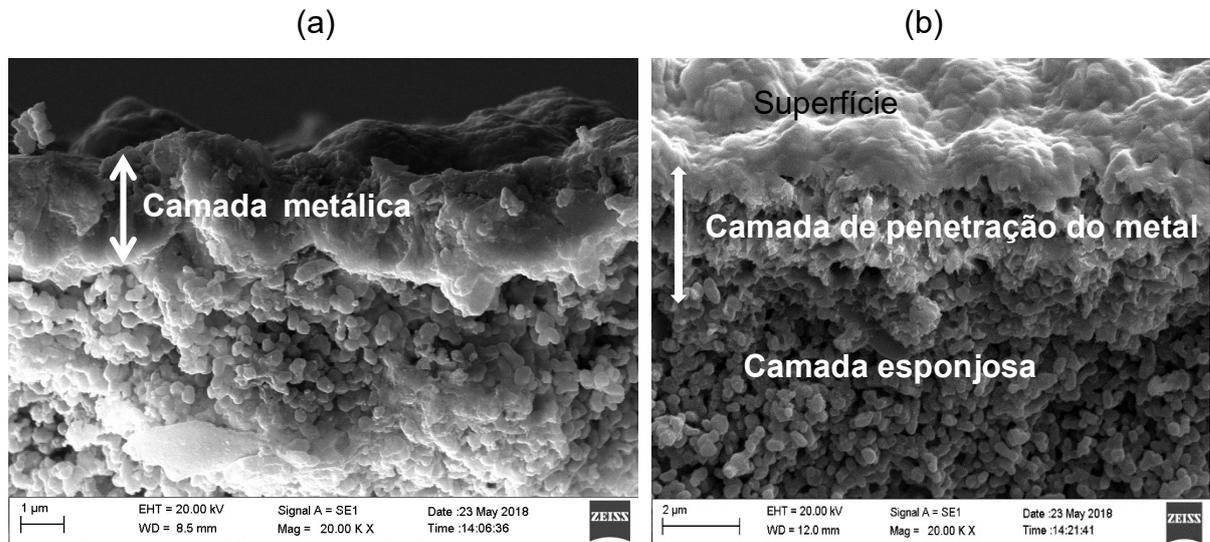
Analisando a Tabela 16 pode-se observar que os autores que conseguiram uma permeabilidade maior de hidrogênio, em relação à membrana M3, obtiveram uma seletividade inferior. Zeng et al. (2014) obtiveram uma permeabilidade semelhante,

porém uma seletividade muito inferior, o que pode ser explicado pela espessura da camada que foi 30% menor que a da M3, possibilitando a existência de áreas onde pudessem surgir falhas que levassem à passagem de nitrogênio. Por outro lado, para uma membrana com a mesma espessura da M3 eles alcançaram uma permeabilidade mais do que 4 vezes maior, pois utilizaram maior porcentagem de prata na membrana, entretanto, obtiveram uma seletividade inferior à da M3. Fernandez et al. (2016) também obtiveram uma seletividade elevada, 20 vezes maior que o mínimo necessário (pureza de 99,999%) para aplicação em células a combustível. Para tanto eles depositaram de 3 a 5 camadas cerâmicas de alumina ou zircônia sobre um suporte metálico de Hastelloy X por pulverização de plasma atmosférico. Com isso a rugosidade da superfície foi reduzida e a permeância do nitrogênio também. Isso também contribuiu para a deposição de camadas de Pd-Ag livres de defeitos, levando à seletividade elevada. Por outro lado, a barreira de interdifusão da camada cerâmica aumentou a resistência ao transporte gasoso, que juntamente com a baixa porosidade do suporte, levou à uma permeabilidade baixa.

Na Figura 18 é possível observar a camada metálica que foi formada pela deposição eletroquímica sobre a estrutura porosa de alumina. Na imagem não é possível distinguir duas camadas, relativas às duas deposições que foram realizadas, devido ao processo de recozimento, que tem justamente a intenção de unir as camadas metálicas depositadas tornando-as uma só camada homogênea. A espessura da camada (cerca de 2,4  $\mu\text{m}$ ) está dentro do esperado, uma vez que têm sido encontradas na literatura espessuras de 1 a 5  $\mu\text{m}$  para membranas seletivas suportadas em material cerâmico.

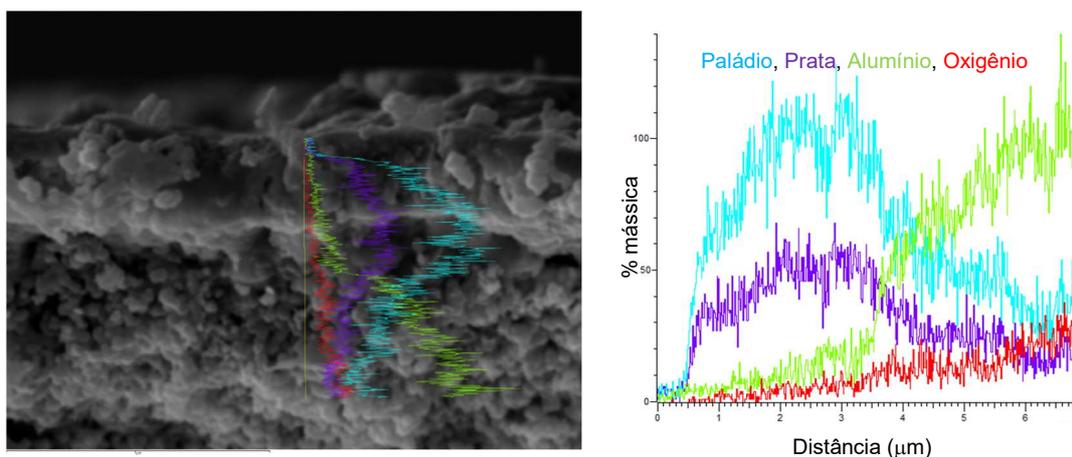
Para verificar a composição da membrana, bem como a penetração dos metais depositados na estrutura poroso, foi realizada a análise de composição elementar (EDS), conforme mostra a Figura 19. É possível observar que houve a formação de uma camada bimetálica composta de Pd e Ag sobre a superfície de alumina. Apesar de se identificar pela análise de MEV da Figura 18(a) uma camada com cerca de 2,4  $\mu\text{m}$  de espessura, observa-se pela análise de composição elementar que ela se prolonga em quantidade superior à alumina por 3,5  $\mu\text{m}$  ao longo da profundidade da fibra, devido à absorção pela camada esponjosa da estrutura assimétrica da fibra. As porcentagens mássicas de oxigênio e alumínio detectados são principalmente relativas à composição do suporte de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 54 g de alumínio e 48 g de oxigênio).

Figura 18- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana M3 em que as setas indicam as camadas metálica e esponjosa da membrana.



Na Figura 18(b) pode ser visualizada a superfície metálica formada e seu aprofundamento no suporte formando a membrana, abaixo dela pode ser vista a camada esponjosa da fibra. Pode-se observar certa rugosidade na superfície metálica, que é inerente à fibra cerâmica utilizada. Como houve a formação de uma camada metálica completamente seletiva ao hidrogênio, pode-se confirmar que a rugosidade do substrato possibilitou a devida aderência à membrana sem levar à formação de defeitos por onde pudessem permear outros gases além do hidrogênio.

Figura 19 - Composição química elementar ao longo da membrana M3 obtida por EDS.

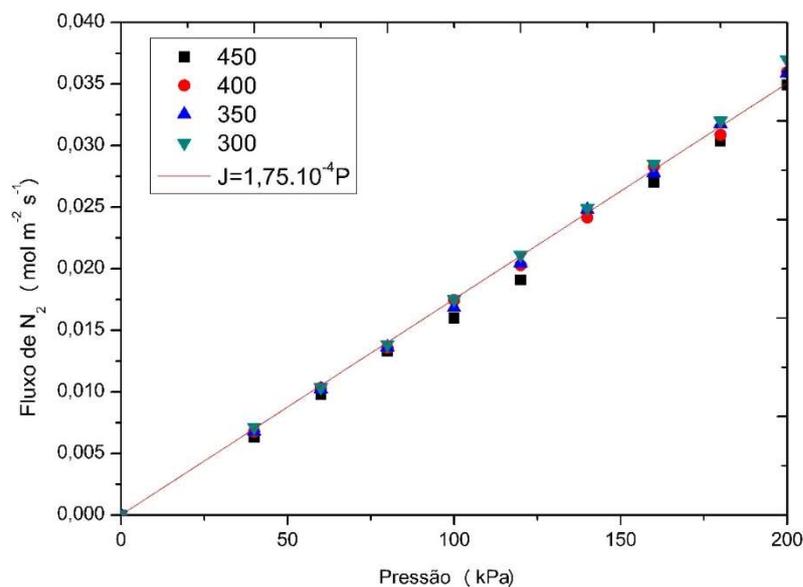


#### 4.2.4 Membrana com uma camada de Pd-Ag, porcionando a adição de prata

A membrana M4 foi obtida a partir da deposição simultânea de paládio e prata, de acordo com a metodologia utilizada por Okazaki et al. (2006), após seis ciclos de ativação convencional com  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ . Depois de realizada a deposição, a fibra foi seca em ar a temperatura ambiente por 36 h e depois de colada e instalada no módulo de permeação passou pelo processo de recozimento para a mistura dos metais depositados. Ela também apresentou um aspecto brilhante, porém sua coloração foi mais clara, mais notadamente prateada.

Foram feitos testes com nitrogênio gasoso a 300, 350, 400 e 450°C, com pressões de 40 a 200 kPa aplicadas sobre a membrana, para verificar a capacidade da membrana em estancar gases que não o hidrogênio. Os resultados de fluxos permeados pela membrana M4 ao realizar esse teste são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Fluxo de nitrogênio que permeou a membrana M4 a 300, 350, 400 e 450°C ao variar a pressão de 40 kPa a 200 kPa.

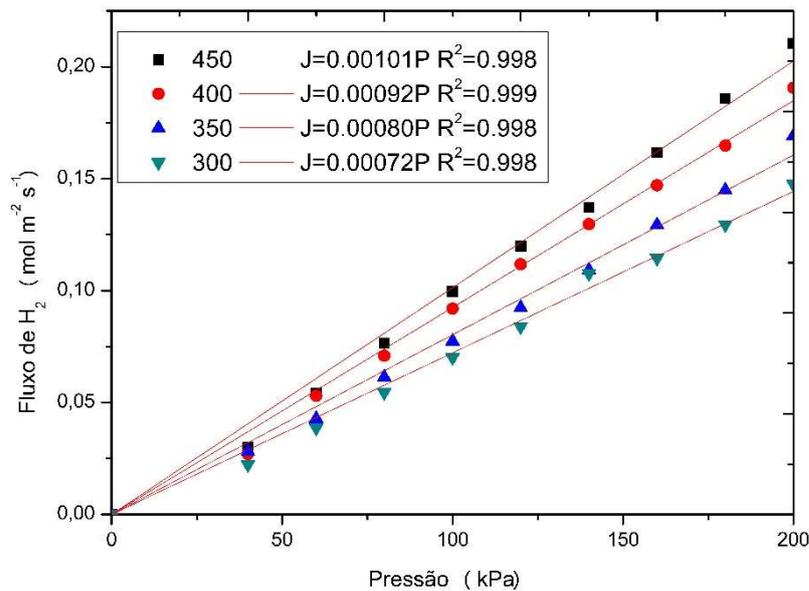


Percebe-se pela Figura 20 que a pressão exercida sobre a membrana tem influência direta sobre o fluxo de  $\text{N}_2$  permeado, mas a temperatura, por outro lado, não exerce influência sobre este. O mesmo comportamento foi observado para a membrana M1, conforme apresentado na Figura 10. Este comportamento confirma que o mecanismo de permeação do nitrogênio pela membrana metálica não se trata de difusão, por solubilidade no metal, que é influenciada pela temperatura, mas pela passagem através de poros que foram ocasionados por defeitos ao longo da formação da membrana. Quando mergulhada em água e pressurizada com  $\text{N}_2$  a membrana M4

exibiu uma série de pequenas bolhas, que demonstraram a existência de imperfeições e falhas na formação de uma camada densa contínua.

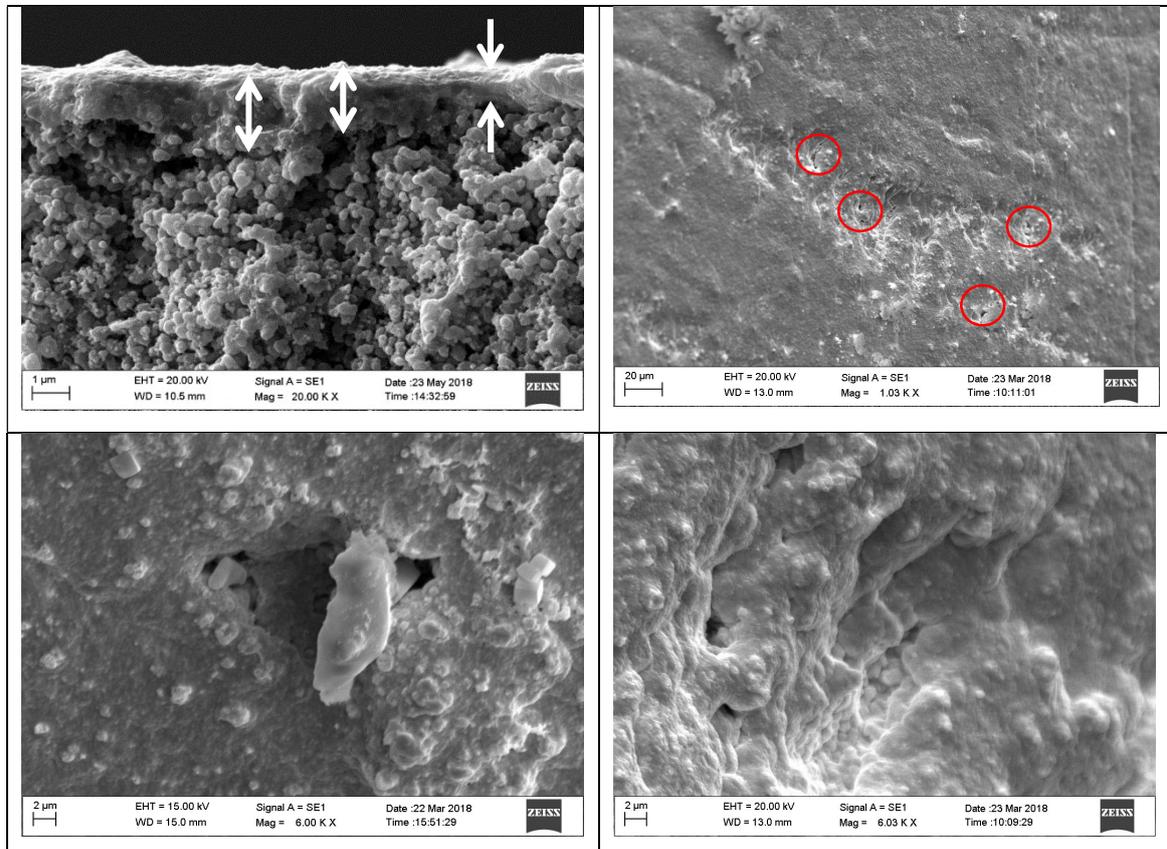
Ainda assim, foram realizados testes com hidrogênio gasoso a 300, 350, 400 e 450°C de 40 a 200 kPa. Os fluxos permeados pela membrana nessas condições estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Fluxos de hidrogênio permeado através da membrana M4 a 300, 350, 400 e 450°C com a pressão aplicada sobre a membrana variando de 40 a 200 kPa, com ajustes lineares gerados pelo *Origin*.



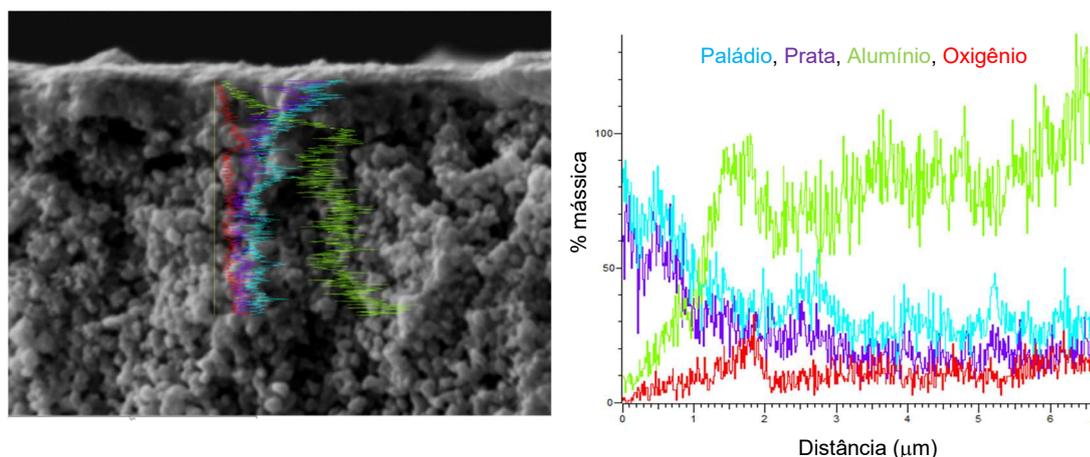
Na Figura 21 observa-se que as curvas de fluxo de hidrogênio permeado variaram proporcionalmente ao aumento da pressão exercida sobre a membrana e também sofrem influências da temperatura. Percebe-se que a lei de Sievert modificada teve um bom ajuste, com coeficientes de correlação maiores que 0,99, mas esse comportamento pode ter sido mais influenciado pelas pequenas aberturas decorrentes de imperfeições existentes na membrana, do que por fenômenos de transferência de massa na superfície. As aberturas permitiram a passagem de grande fluxo de nitrogênio levando a uma seletividade média da membrana de 4,79. A Figura 22 mostra detalhes da camada metálica formada e sua superfície. Por meio dela se observa que houve variações na espessura ao longo da membrana e também se observam furos existentes na camada metálica, o que indica que a aplicação de vácuo durante a deposição, conforme relatado por Okazaki et al. (2006), não foi suficiente para garantir a inexistência de pequenas falhas de recobrimento.

Figura 22- Imagens de MEV da parte superior da seção transversal da membrana e da superfície, com as circunferências em vermelho indicando os furos observados e as setas mostrando a espessura da camada metálica.



A Figura 23 apresenta a análise de composição elementar de uma parte da membrana M4 próxima à superfície metálica, em que se observa uma camada fina formada sobre o suporte cerâmico, de aproximadamente 1 μm. Também se observa que o metal se aprofunda na camada esponjosa, o que pode ter consumido metal suficiente para impedir a cobertura completa da superfície porosa. Vale ressaltar que Okazaki et al. (2006) ao utilizarem esse método de deposição, realizaram a ativação do suporte utilizando acetato de paládio, que disponibiliza maior número de sítios catalíticos para que a deposição ocorra. Além disso, esses autores utilizaram um suporte com diâmetro de poro duas vezes menor do que o que foi utilizado neste trabalho. Assim, a deposição aqui realizada pode ter sido afetada pela menor disponibilidade de sítios catalíticos para a deposição de paládio somada à competição da prata presente no meio reacional e à abertura dos poros do suporte, permitindo a infiltração dos metais e a diminuição do material disponível para formar uma camada consistente e livre de defeitos e descontinuidades.

Figura 23 - Composição química elementar da camada mais externa na membrana M4.



Observa-se também que as quantidades dos dois metais na camada metálica foram quase equivalentes, embora a solução de deposição contivesse 77% de paládio e apenas 23% de prata. O que indica que o longo tempo de deposição, 12 h, favoreceu apenas a deposição da prata, uma vez que esta, ao ocupar os sítios de paládio, impede a deposição deste mas continua possibilitando a sua própria.

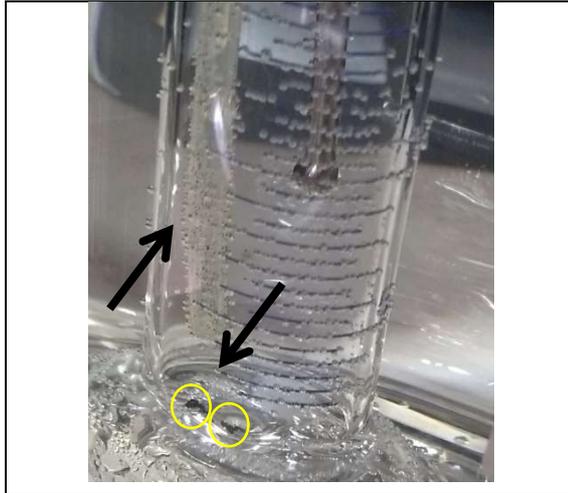
#### **4.2.5 Membrana com uma camada de paládio e prata, variando a taxa de adição de prata**

A membrana M5 foi preparada após ativação da fibra cerâmica com oito ciclos de ativação com  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$  e a deposição de acordo com a metodologia de Zeng et al. (2014). Esse método consiste na deposição simultânea de paládio e prata, com a adição gradativa da prata, variando a taxa de adição ao longo do tempo de reação, para que esta não ocupe muitos núcleos de paládio desde o início prejudicando a deposição deste metal.

A Figura 24 mostra imagens do banho térmico utilizado para essa deposição. Nela se pode observar que se formaram, com o tempo da reação, películas pretas no fundo do tubo de ensaio e na superfície do vaso usado para a injeção da solução de prata. Esse fenômeno é uma evidência de um excesso de hidrazina. Esta, por sua vez, favorece a deposição da prata e assim afeta a deposição do paládio, fazendo-o precipitar na solução, e conseqüentemente reduz a seletividade da membrana. De fato, para fabricação desta membrana foi preparada uma nova solução estoque de hidrazina com concentração de 1 mol/L e, neste caso, considerou-se uma pureza de 50% do reagente utilizado tendo em vista o tempo de estoque deste reagente (hidrazina monoidratada). Esta consideração pode ter levado ao excesso de hidrazina

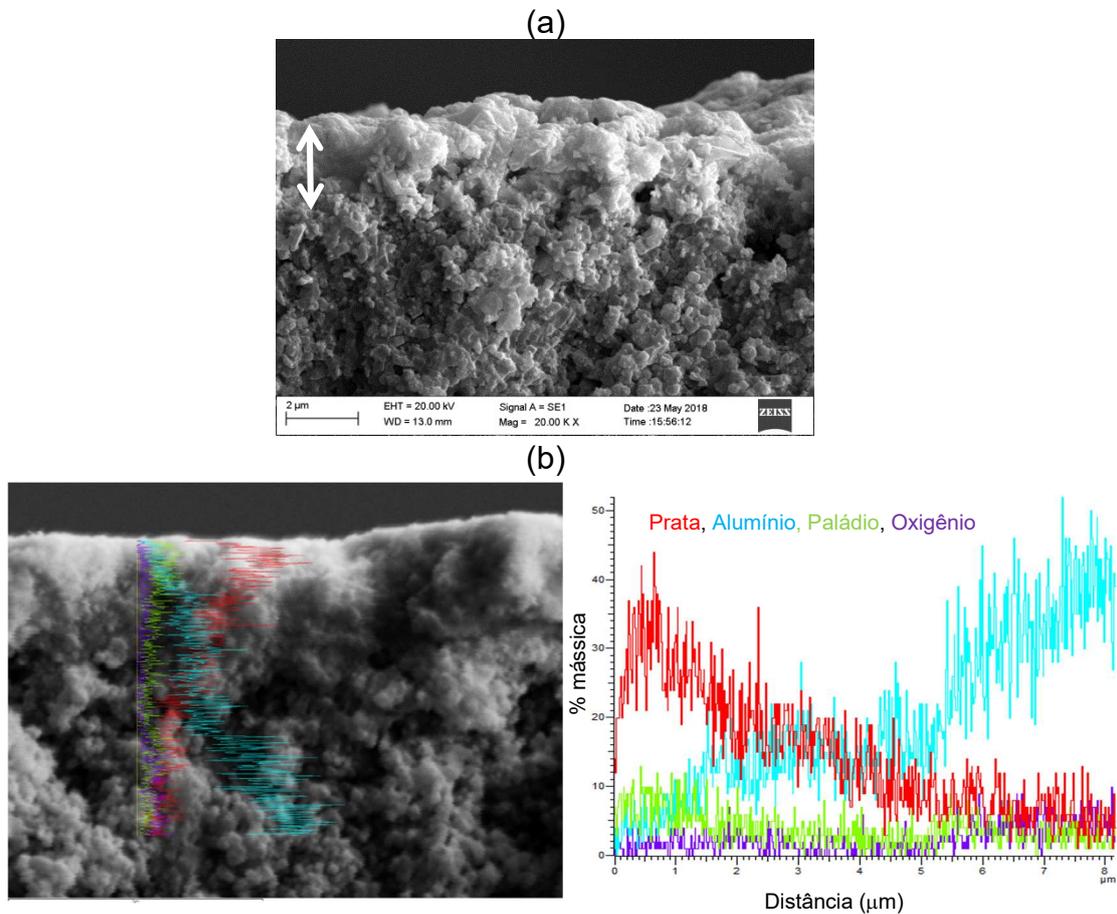
adicionado. Posteriormente, a pureza do reagente foi analisada e verificou-se que seu real teor era de 88%. Esta quantificação foi realizada utilizando-se um analisador de nitrogênio total (Shimadzu, modelo TNM-L). Com isso a concentração da solução utilizada foi de 1,76 mol/L, ou seja, 76% maior do que deveria ser segundo a metodologia seguida.

Figura 24 - Banho térmico utilizado para a deposição metálica da membrana com as circunferências amarelas e as setas indicando as películas formadas.



A Figura 25 apresenta as análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia de raios X. Por meio dessas análises, é possível visualizar a camada metálica formada sobre o suporte poroso e a composição elementar desta.

Figura 25- (a) Imagens de MEV da parte superior da seção transversal e (b) análise de composição elemental da membrana M5, com a seta indicando a camada metálica depositada.



As análises da Figura 25 mostram que houve a formação de uma camada metálica de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ , composta majoritariamente por prata. Observou-se que a deposição de paládio foi mínima, apesar de se ter partido de uma solução de deposição em que este se encontrava em maior quantidade. Isso mostra que embora a prata tenha sido adicionada aos poucos e lentamente durante a deposição, ela se sobressaiu na reação de redução ocupando os sítios de paládio disponíveis por ter sido favorecida pela elevada concentração de hidrazina adicionada.

A membrana obtida foi colada e instalada no módulo de permeação para ser testada. Como à temperatura ambiente apresentou elevada permeabilidade ao nitrogênio, foi retirada do módulo e imersa em água sob pressão de nitrogênio para a visualização de furos existentes. Foi observada a existência de um único furo ao se realizar este procedimento. Dessa forma, a passagem de nitrogênio pode ter sido devida, além do furo existente, à própria composição da membrana. Devido a isso, essa membrana não foi testada com hidrogênio.

#### 4.2.6 Comparação das membranas produzidas

A Tabela 17 sumariza as principais características acerca da produção das membranas M1 a M5 e dos resultados obtidos para cada uma delas. A partir dessa tabela pode-se realizar uma rápida comparação entre as quantidades de reagentes utilizados em cada reação, as condições operacionais e principalmente, entre os resultados de cada combinação.

Tabela 17 – Comparação das condições experimentais de deposição das membranas M1, M2, M3, M4 e M5 e dos principais resultados obtidos.

Membrana	M1	M2	M3	M4	M5
			(1º /2º banho)		
<b>Pd (g/L)</b>	2,10	1,11	2,10/1,11	1,73	0,42
<b>Ag (g/L)</b>	-	0,28	0/0,28	0,25	0,55
<b>Na<sub>2</sub>EDTA 2H<sub>2</sub>O (g/L)</b>	30	16,14	30/16,14	55,84	44,67
<b>NH<sub>4</sub>OH (28%) (mL/L)</b>	210,48	184,28	210,48/184,28	70,16	70,16
<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O (1 M)( mL/L)</b>	16	13,26	16/13,26	13	6 (1,76M)
<b>Temperatura de reação (°C)</b>	45	50	45/50	60	60
<b>Tempo de reação</b>	60 min	60 min	60 min/ 60 min	12 h	5 h
<b>Nº de ciclos de ativação</b>	5	11	6	6	8
<b>Espessura (µm)</b>	1,3	-	2,4	~1	~2
<b>Permeabilidade do H<sub>2</sub> (mol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>)*</b>	3,69.10 <sup>-6</sup>	-	2,07.10 <sup>-6</sup>	9,97.10 <sup>-7</sup>	-
<b>Seletividade (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	35	-	∞	4,79	-
<b>Particularidades</b>			Dois banhos de deposição (Pd+PdAg)	Adição da prata em porções; vácuo	Adição da prata em taxas variáveis
<b>Observações</b>	Passou a permear N <sub>2</sub> após ser aquecida	Não formou uma camada contínua	Formou uma camada densa livre de defeitos	Foram identificados vários furos na superfície	Foi identificado um furo na superfície

\*Medidas a 450°C e 100 kPa

Observa-se que para as membranas M1 e M3, que foram as que apresentaram melhores resultados quanto à permeabilidade e seletividade do hidrogênio, foram utilizadas soluções com maior concentração de paládio e de agentes estabilizantes

(EDTA e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), o que possivelmente foi o que levou a melhores deposições. Mesmo com um tempo de reação de 5 a 12 vezes maior, em relação às primeiras, para as membranas M4 e M5, não foi suficiente para uma deposição bem-sucedida. Outro fator que pode ter também influenciado negativamente é o número de ciclos de ativação, que em excesso pode se ter prejudicado a deposição.

### 4.3 Resultados da Simulação da permeação de hidrogênio

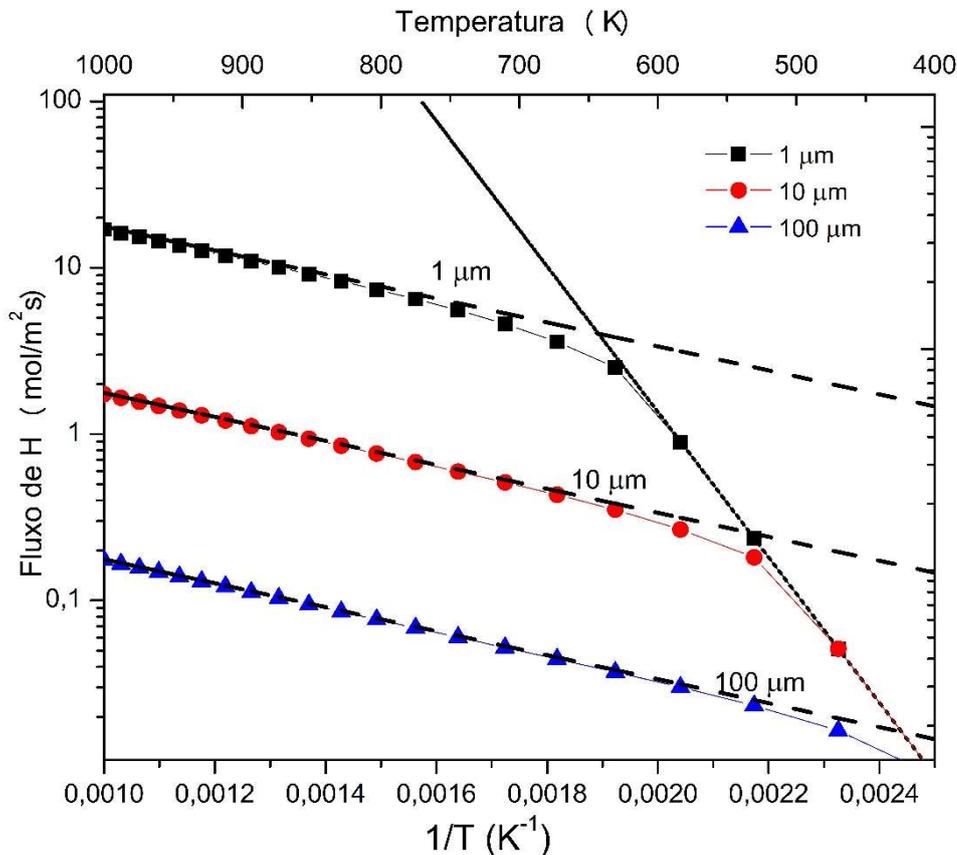
Nesta seção é apresentada a validação da programação elaborada mediante a comparação com os resultados de Ward e Dao (1999). Também se apresenta uma discussão acerca das características dos fluxos permeados e das influências sobre esses. Realiza-se também uma análise dos efeitos de resistência à transferência de massa dos dois lados da membrana simultaneamente e ainda o efeito da adição de um suporte poroso para a membrana de paládio. Validada a programação e adicionadas as equações que descrevem a permeação gasosa no suporte, foi realizada uma comparação entre dados experimentais e dados simulados.

#### 4.3.1 Fluxo de hidrogênio permeado obtido pelo modelo de Ward e Dao (1999).

A solução do sistema de equações algébricas não lineares, gerado pelo balanço de massa das etapas de permeação, permitiu calcular os fluxos de hidrogênio através da membrana de paládio. Para verificar se a programação elaborada estava correta, foi realizada uma reprodução do modelo de Ward e Dao (1999) para observar se os resultados seriam compatíveis. Foram utilizados os valores dos parâmetros e constantes apresentados na Tabela 12.

A primeira simulação com o modelo de Ward e Dao (1999) foi executada para diferentes temperaturas de operação, de 400 a 1000 K, e diferentes espessuras de membrana, conforme apresentado na Figura 26. Os cálculos de fluxo de hidrogênio foram realizados desconsiderando a resistência à transferência de massa externa, com  $E_d = 10 \text{ kcal/mol}$ ,  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0 \text{ atm}$ , que foram as condições avaliadas por Ward e Dao (1999). Os resultados obtidos foram semelhantes, possibilitando a validação do código computacional elaborado para esta análise.

Figura 26 - Fluxo atômico de hidrogênio *versus* o inverso da temperatura para membrana de paládio de 1, 10 e 100  $\mu\text{m}$  de espessura, com a resistência à transferência de massa negligenciada para condições operacionais da membrana de  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0$ .

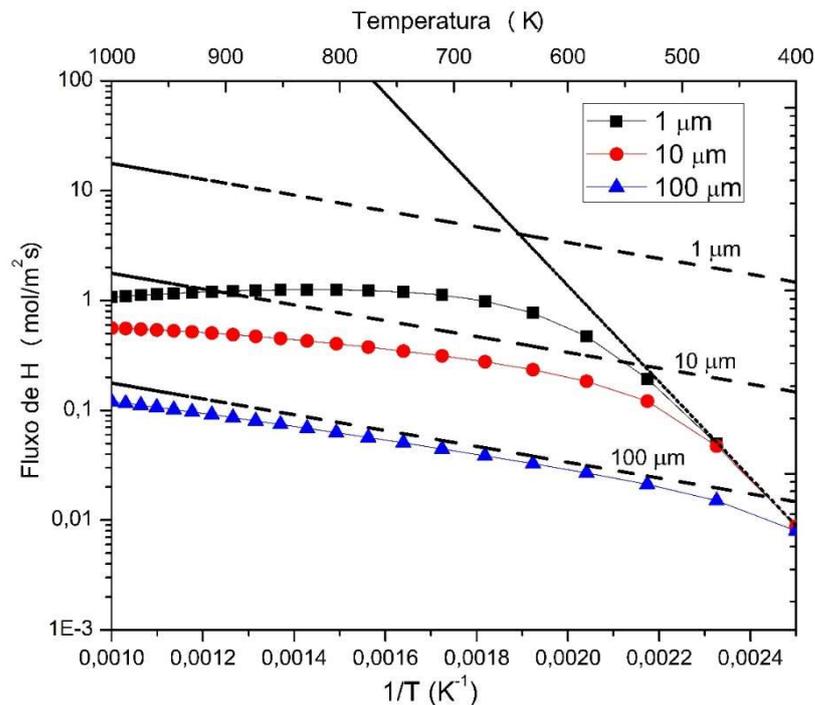


As linhas tracejadas paralelas na Figura 26 representam os fluxos, para cada espessura, quando a permeação do hidrogênio é limitada pela difusão com equilíbrio interfacial. A outra linha tracejada inclinada representa os fluxos de hidrogênio quando a dessorção é a etapa limitante. A taxa de dessorção é dada pela Equação 27 e torna-se a etapa limitante quando a fração de cobertura da superfície é igual à unidade,  $\theta = 1$ . Isto é, quando existem átomos de hidrogênio suficientes para que todos os sítios estejam ocupados, e os átomos prontos a dessorverem se recombinando em hidrogênio molecular, a dessorção é a etapa limitante, controlando o fluxo de permeação pela membrana. Observa-se que na ausência de resistência à transferência de massa externa, os fluxos modelados são limitados pela dessorção a temperaturas mais baixas. Com aumento da temperatura o fluxo passa por uma fase de transição até ser limitado pela difusão. Para a maior espessura, 100  $\mu\text{m}$ , a difusão torna-se limitante a partir de aproximadamente 162°C, para a espessura de 10  $\mu\text{m}$  isso só acontece com temperaturas superiores a 203°C e para 1  $\mu\text{m}$  acima de 282°C.

Assim, nota-se que a difusão exerce maior influência sobre o fluxo permeado quanto maior é a espessura, como era de se esperar. E a desorção exerce maior controle sobre o fluxo permeado a temperaturas mais baixas e principalmente para espessuras menores. Estas observações estão de acordo com o apresentado por Ward e Dao (1999).

Outra configuração foi usada por Ward e Dao (1999) para cálculo do fluxo permeado de hidrogênio, a consideração de resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão, com coeficiente de transferência de massa ( $h_i$ ) igual a 0,05 m/s. Reproduzindo o modelo de Ward e Dao (1999) para tal configuração, obteve-se a Figura 27, que é equivalente à original e dessa forma, válida a programação.

Figura 27 - Fluxo atômico de hidrogênio *versus* o inverso da temperatura para membrana de 1, 10 e 100  $\mu\text{m}$  de paládio considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão (permeado) com  $h_2 = 0,05$  m/s para condições operacionais da membrana de  $P_1=1$  atm e  $P_2=0$ .

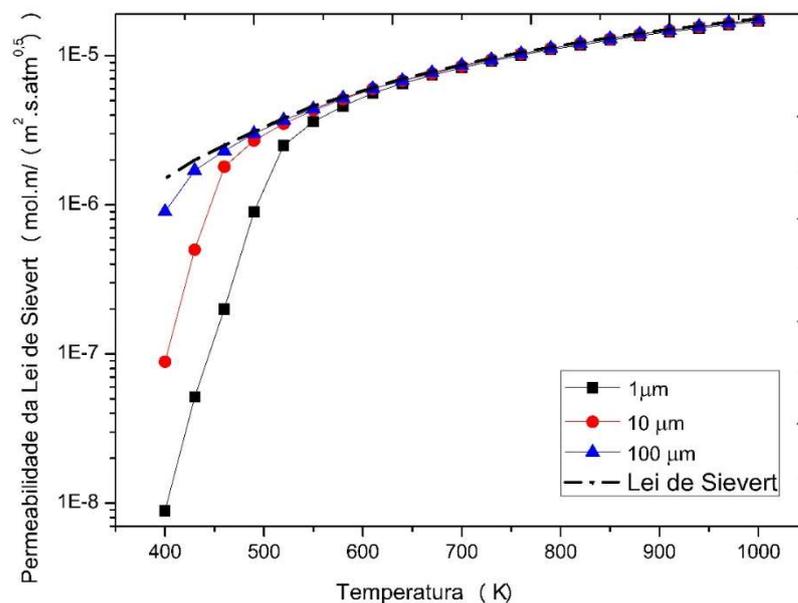


Observa-se na Figura 27 que a resistência à transferência de massa externa no lado de maior pressão, teve maior influência quanto mais fina a membrana. Para a membrana de 100  $\mu\text{m}$  houve apenas uma pequena diminuição do fluxo, menos de 2%, que continuou próximo dos valores quando a difusão é limitante. Sobre as membranas de 1 e 10  $\mu\text{m}$  houve uma influência maior, causando uma redução do

fluxo em mais de 15 vezes nas temperaturas mais altas avaliadas para 1  $\mu\text{m}$  e de mais de 3 vezes para 10  $\mu\text{m}$ , em relação aos fluxos sem resistência à transferência de massa externa.

O modelo de permeação de hidrogênio proposto por Ward e Dao (1999) permite examinar os desvios do comportamento da lei de Sievert, levando a uma possível avaliação das causas. Pela Equação 34 é possível se obter a permeabilidade do hidrogênio, como o lado esquerdo da equação deve estar de acordo com o que é predito pelo lado direito, ela permite relacionar a permeabilidade do modelo de Sievert com a do modelo de Ward e Dao (1999). A Figura 28 mostra a permeabilidade como função da temperatura para membranas de 1, 10 e 100  $\mu\text{m}$  de espessura com  $P_1=1$  atm e  $P_2=0$ , negligenciando transferências de massa externas e calculando de duas formas. A Figura 28 obtida pela programação elaborada é igual à do trabalho de Ward e Dao (1999) de forma que pode-se considerar que a programação foi validada.

Figura 28 - Permeabilidade da lei de Sievert como uma função da temperatura para membranas de paládio de diferentes espessuras sem resistência à transferência de massa externa para condições operacionais da membrana de  $P_1=1$  atm e  $P_2=0$  atm.

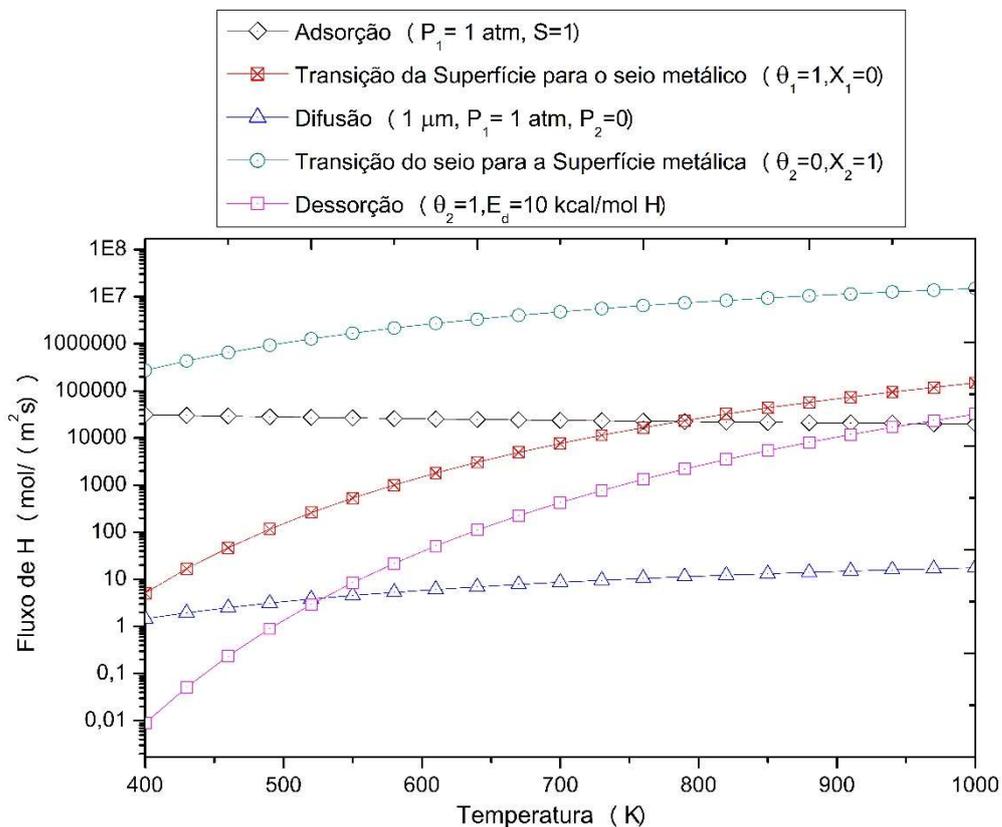


Como pode ser observado na Figura 28, o desvio do comportamento da lei de Sievert em relação ao modelo de Ward e Dao (1999) torna-se mais aparente a temperaturas inferiores a 300°C para a espessura da membrana de 1  $\mu\text{m}$ , para as membranas mais espessas ele ocorre a temperaturas mais baixas. Isto é, para membranas mais espessas o comportamento da lei de Sievert é observado em uma faixa maior de temperaturas pois a difusão limita a permeação mesmo a temperaturas

mais reduzidas. Quando, com a diminuição da temperatura, a difusão passa a não ser mais a etapa limitante, a dessorção é quem atua como limitante da permeação, na ausência de resistências à transferência de massa externa, e então ocorrem os desvios observados.

Por meio desta metodologia proposta por Ward e Dao (1999) também pode-se realizar uma análise do fluxo de hidrogênio predito por cada uma das etapas de permeação isoladamente, e assim, compreender a prevalência de cada mecanismo sobre o fluxo permeado. A Figura 29 mostra o fluxo de hidrogênio para cada etapa de permeação pela membrana de paládio de  $1 \mu\text{m}$ , considerando  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0$ .

Figura 29 - Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação em função da temperatura para condições operacionais de uma membrana (de  $1 \mu\text{m}$ ) de  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0 \text{ atm}$ .



Observa-se no gráfico da Figura 29 que a partir de  $252^\circ\text{C}$  ( $525 \text{ K}$ ) ocorre uma mudança de etapa limitante, deixando de ser a dessorção passando a ser a difusão. Com isso, para a membrana de  $1 \mu\text{m}$  de espessura, com  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0$ , o processo de permeação, segundo o modelo de Ward e Dao (1999) só não é limitado pela difusão em temperaturas inferiores a  $525 \text{ K}$ . Porém, vale ressaltar que neste caso não estão sendo consideradas as resistências à transferência de massa externa que,

como visto anteriormente, exercem grande influência sobre o fluxo permeado, principalmente para membranas mais finas, como as de 1  $\mu\text{m}$ . A obtenção da Figura 29 também possibilitou a validação da programação elaborada, por ser idêntica à obtida pelos autores originais.

Com isso, nesta primeira etapa foi possível compreender o comportamento do fluxo de hidrogênio em membranas de paládio predito pelo modelo de Ward e Dao (1999) em função da temperatura e da espessura da membrana. Além disso, a reprodução dos resultados obtidos por Ward e Dao (1999) com a programação elaborada, nas mesmas condições, permitiu inferir que a programação elaborada está coerente e pode ser utilizada perfeitamente para fins de análises adicionais em diferentes condições operacionais, como veremos nas próximas seções.

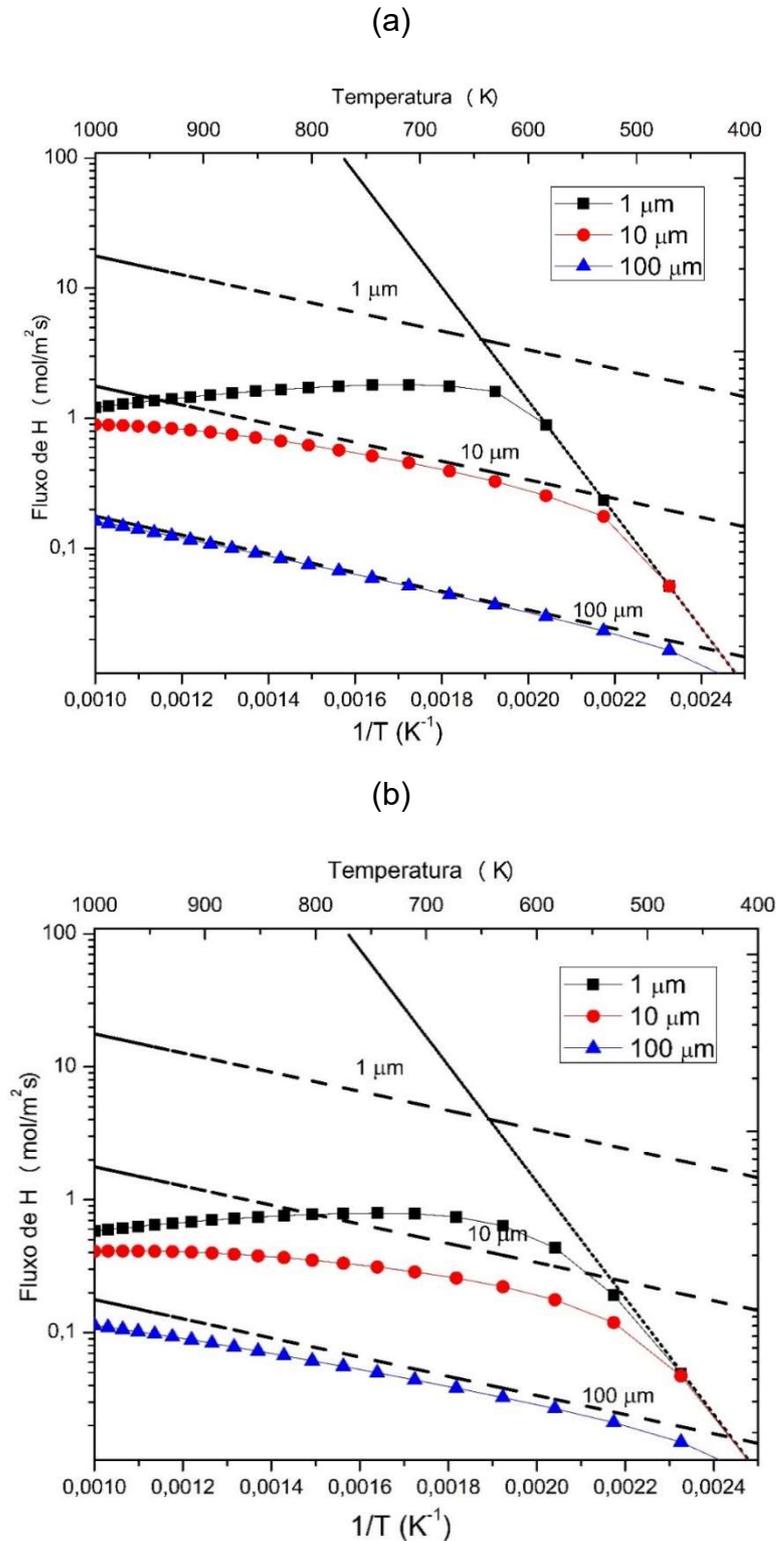
#### **4.3.2 Análise do efeito de resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana**

Tendo sido a programação elaborada validada pela reprodução dos gráficos do modelo de Ward e Dao (1999), conforme apresentado anteriormente, foram realizadas novas análises a serem apresentadas nesta seção. Nelas se inclui à modelagem de Ward e Dao (1999) o suporte poroso e a resistência à transferência de massa externa simultânea nos dois lados do sistema de permeação.

Os valores dos parâmetros utilizados foram os já apresentados na Tabela 12 e são os mesmos que foram utilizados por Ward e Dao (1999).

A Figura 30 mostra o fluxo de hidrogênio através da membrana de paládio, para diferentes espessuras, tal como feito por Ward e Dao, mas com considerações diferentes. Na Figura 30(a) é considerada a resistência à transferência de massa externa no lado de maior pressão e na Figura 30(b) nos dois lados da membrana de paládio, com  $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ . Foram utilizadas as condições operacionais  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0$ . As linhas tracejadas paralelas representam o valor de fluxo limitado pela difusão para cada espessura e a linha pontilhada, o valor limitado pela dessorção.

Figura 30 - Fluxo atômico de H versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa externa (a) no lado de maior pressão e (b) nos dois lados da membrana de paládio com  $h_i = 0,05$  m/s para condições operacionais da membrana de  $P_1 = 1$  atm e  $P_2 = 0$ .



Pela Figura 30 observa-se que há maior influência da resistência à transferência de massa externa sobre os fluxos de membranas mais finas. Como já

foi discutido, isso ocorre porque quanto maior a espessura, maior a tendência ao controle do fluxo permeado pela difusão. A Tabela 18 mostra de quanto foi a redução no fluxo de hidrogênio permeado para algumas temperaturas nas membranas de diferentes espessuras ao se considerar a resistência à transferência de massa (RTME) no lado de maior pressão, o da alimentação, e em ambos os lados em relação aos valores de quando tal resistência é desconsiderada.

Tabela 18 – Reduções observadas nos fluxos de hidrogênio ao se considerar a RTME no lado da alimentação e nos dois lados de membranas de 1, 10 e 100  $\mu\text{m}$  em relação aos fluxos negligenciando a RTME.

	Lado em que a RTME foi considerada	1 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
723°C (1000 K)	Alimentação	14 x	1,93 x	~1%
	Ambos	30 x	4,24 x	~60%
~450°C	Alimentação	5,7 x	1,3 x	1 x
	Ambos	12 x	2,5 x	1 x
~300°C	Alimentação	2,5 x	1,1 x	1 x
	Ambos	5,9 x	1,75	1,2 x

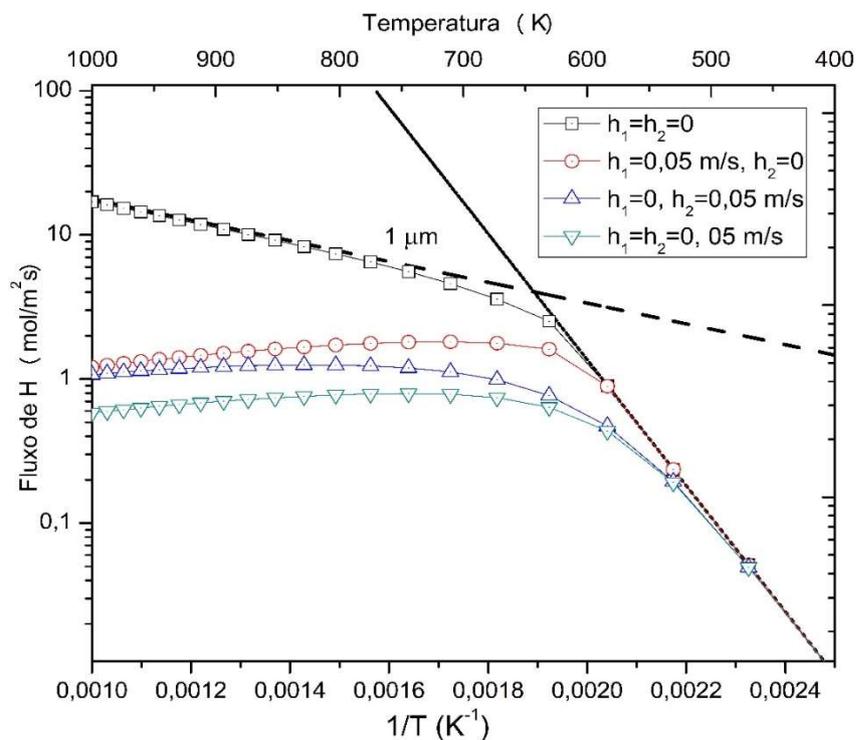
Observa-se que a resistência oferecida à transferência de massa externa, especialmente quando existente em ambos os lados da membrana, pode reduzir os fluxos de membranas finas a elevadas temperaturas em até 30 vezes. Isso demonstra a importância de se levar em consideração este efeito para os cálculos de fluxo de hidrogênio permeado por meio de simulações matemáticas. Uma vez que tal negligência pode levar a valores calculados muito superiores aos valores reais em membranas de espessuras reduzidas.

Para uma melhor visualização dos efeitos da resistência à transferência de massa externa sobre uma membrana fina, são mostrados na Figura 31 os fluxos de hidrogênio permeado para uma membrana de paládio de 1  $\mu\text{m}$  de espessura como função da temperatura, com  $P_1 = 1 \text{ atm}$  e  $P_2 = 0$  nas seguintes situações:

- 1) Resistência à transferência de massa externa completamente negligenciada;

- 2)  $h_2 = 0,05 \text{ m/s}$  (lado de menor pressão parcial) e sem resistência à transferência de massa externa no lado de maior pressão;
- 3)  $h_1 = 0,05 \text{ m/s}$  (lado de maior pressão parcial) e sem resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão;
- 4)  $h_1 = 0,05 \text{ m/s}$  (lado de maior pressão parcial) e  $h_2 = 0,05 \text{ m/s}$  (lado de menor pressão parcial).

Figura 31 - Análise da influência da resistência à transferência de massa externa ( $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ ) no fluxo atômico de H como função da temperatura para membrana de paládio de  $1 \mu\text{m}$  para condições operacionais da membrana de  $P_1=1 \text{ atm}$  e  $P_2=0$ .



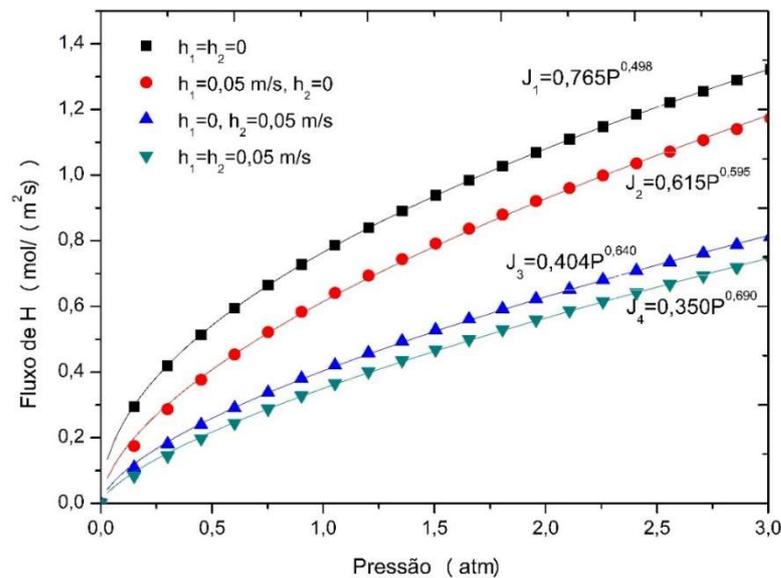
Na Figura 31, bem como na Tabela 18, uma diferença significativa na ordem de grandeza do fluxo de hidrogênio é observada ao se negligenciar ou considerar a resistência à transferência de massa externa, exceto para temperaturas abaixo de  $180^\circ\text{C}$ . Nessa Figura são observados três comportamentos quando os efeitos de transferência de massa externa são negligenciados: para temperaturas elevadas (aproximadamente  $T > 579 \text{ K}$ ) o fluxo permeado é limitado pela difusão e pode ser descrito pela lei de Sievert; para temperaturas baixas (aproximadamente  $T < 521 \text{ K}$ ) o fluxo é limitado pela dessorção e pode ser descrito pela lei de Arrhenius; para a faixa intermediária de temperatura há uma transição entre valores limitados pela dessorção e valores limitados pela difusão no seio do metal. Ao considerar a transferência de

massa externa no lado de maior pressão nota-se que o seu efeito é maior a temperaturas elevadas, havendo uma significativa diminuição do fluxo em relação àquele limitado pela difusão. Para as temperaturas mais baixas pouca influência é observada e o fluxo permanece limitado pela dessorção. Quando a transferência de massa é considerada apenas no lado de menor pressão observa-se mais ainda uma redução do fluxo em relação às considerações anteriores, principalmente para temperaturas intermediárias e baixas, havendo uma redução da faixa de temperatura em que o fluxo é limitado pela dessorção. Ao levar em consideração a transferência de massa nos dois lados observa-se que o fluxo é ainda mais reduzido, exceto para as temperaturas mais baixas em que a redução é pouco notável.

Com isso, nota-se que a resistência à transferência de massa externa teve grande influência para temperaturas acima de 463 K no fluxo permeado através da membrana de 1  $\mu\text{m}$ , reduzindo-o em mais de dez vezes mantidas as condições externas de pressão. Também se observa que os maiores fluxos permeados passaram a ser a temperaturas intermediárias, entre 500 e 637 K, quando levado em consideração qualquer efeito de transferência de massa externa.

A transferência de massa externa pode ter um efeito significativo sobre o comportamento da lei de Sievert e esses efeitos podem ser erroneamente atribuídos aos processos de superfície (Ward e Dao, 1999). Isto é demonstrado na Figura 32, em que o fluxo de hidrogênio é apresentado em função da pressão parcial de hidrogênio no lado de alta pressão, com  $P_1$  variando de 0 a 3 atm e  $P_2=0$ , para uma membrana de 10  $\mu\text{m}$  a 673 K.

Figura 32 - Dependência do fluxo de H atômico com a pressão parcial do H<sub>2</sub> na alimentação sob condições de nenhuma resistência à transferência de massa externa e com  $h=0,05$  m/s em cada lado da membrana.



As curvas da Figura 32 foram ajustadas pelo *Origin*, (fluxo  $J$  em função da pressão  $P$ ), e todas apresentaram coeficiente de correlação ( $R^2$ ) maiores que 0,999. As três primeiras curvas também foram ajustadas por Ward e Dao (1999), mas eles utilizaram apenas 5 pontos e neste trabalho foram utilizados 20, por isso os valores foram um pouco diferentes.

Pode-se observar na Figura 32 que o fluxo de hidrogênio permeado ao se negligenciarem as resistências à transferência de massa externa se aproxima da lei de Sievert,  $n \cong 0,5$ . Conforme foram incrementadas as resistências à transferência de massa externa, houve uma redução do fluxo e também um distanciamento do comportamento em relação a tal lei. O que indica que para uma membrana de  $10 \mu\text{m}$  a  $400^\circ\text{C}$  ( $673 \text{ K}$ ), havendo condições externas de transferência de massa com coeficientes convectivos de  $0,05 \text{ m/s}$ , a difusão deixa de ser a etapa limitante e a transferência de massa externa atua na redução do fluxo permeado.

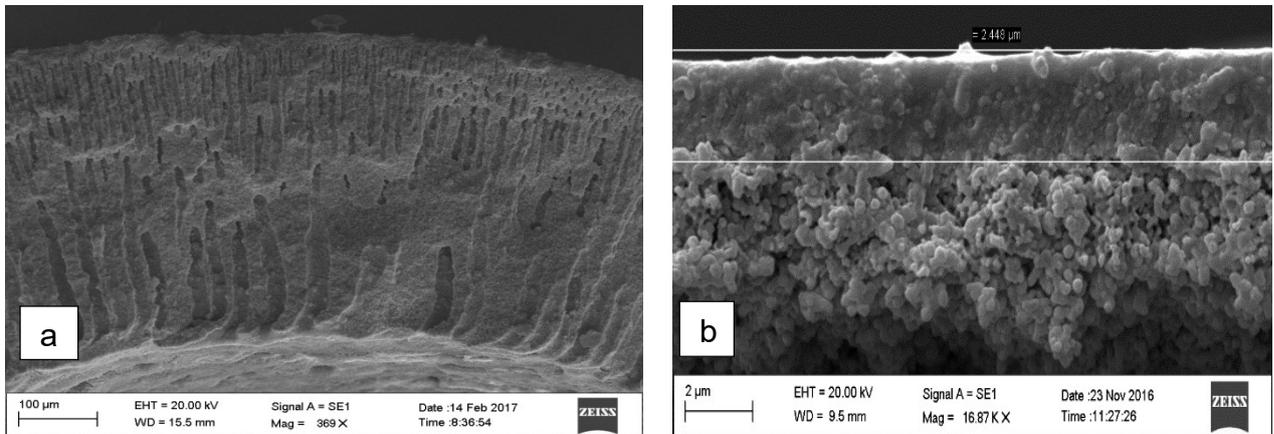
Quando considerada a resistência à transferência de massa externa em apenas um dos lados da membrana, o fluxo de hidrogênio predito é maior quando a resistência no lado de alta pressão é considerada do que no de baixa pressão. Isto é, há maior influência da resistência à transferência de massa externa do lado do permeado do que apenas no lado da alimentação para um distanciamento da lei de Sievert. O que significa que existem mais efeitos cinéticos e de superfície atuando sobre a permeação além da difusão. Essa característica fica ainda mais evidente

quando essa resistência é considerada dos dois lados. Isto evidencia a importância de serem feitas essas inclusões nos cálculos de fluxo de hidrogênio permeado por membranas para que os valores calculados se tornem mais próximos dos valores reais.

#### **4.3.3 Comparação com os dados experimentais e efeito do suporte poroso**

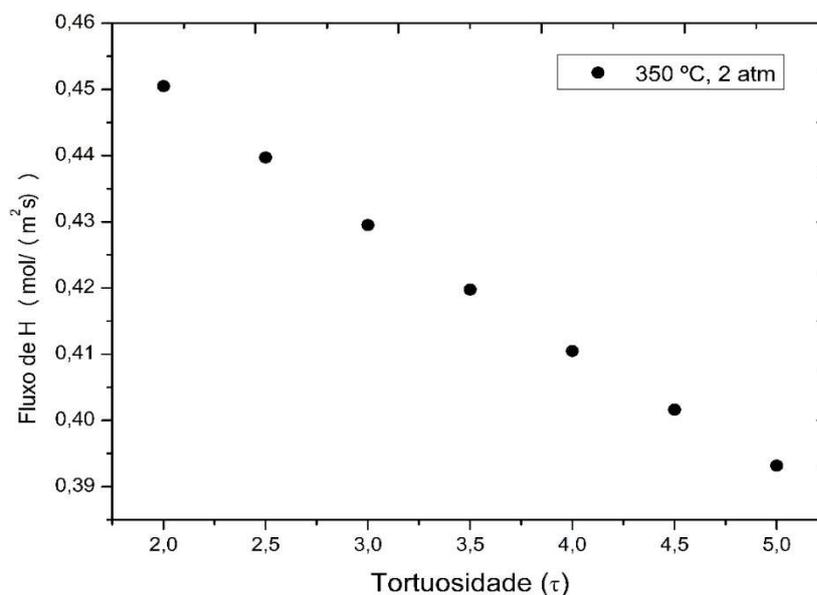
Partindo do modelo proposto por Ward e Dao (1999) foi possível realizar o cálculo dos fluxos permeados ao negligenciar a resistência à transferência de massa externa (RTME) em ambos os lados da membrana e em cada um deles separadamente, como já havia sido feito por esses autores. Além disso, introduziu-se a consideração das resistências à transferência de massa externa simultaneamente nos dois lados da membrana. E ainda, uma nova resistência foi adicionada ao modelo de permeação do hidrogênio que leva em conta o efeito do suporte poroso para uma membrana compósita. Os valores obtidos pela simulação computacional foram comparados a valores obtidos experimentalmente por Terra et al. (2017), do grupo de pesquisa da autora deste trabalho. Experimentalmente, foram utilizadas membranas compósitas de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com estrutura assimétrica e geometria na forma de fibra oca. A fibra oca de alumina de aproximadamente 0,4 mm de espessura, com diâmetro externo de 4mm, porosidade de 40,9% e diâmetro médio de poro de 0,303 μm na camada mais externa, recebeu uma camada de paládio de 2,4 μm por meio de deposição eletroquímica. A imagem da seção transversal da membrana pode ser visualizada na Figura 33.

Figura 33 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma seção transversal da fibra oca recoberta com paládio. (a) Estrutura assimétrica da fibra oca. (b) Camada metálica sobre a superfície cerâmica da fibra.



Para a avaliação do efeito do suporte sobre o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana, primeiramente foi construído o gráfico da Figura 34 que apresenta o fluxo permeado, calculado pelo modelo aqui proposto a 350°C (623 K),  $P_1 = 2$  atm (que foi a maior pressão testada),  $P_2 = 0$  atm e os parâmetros da membrana experimental anteriormente citados, em função da tortuosidade ( $\tau$ ) do material poroso. Foram utilizados os valores de  $\tau$  encontrados na literatura, que vão de 2 a 5.

Figura 34 - Fluxo permeado de H atômico em função da tortuosidade do material poroso a 350 °C, a  $P_1=0,4$  atm e  $P_2=1$  atm.



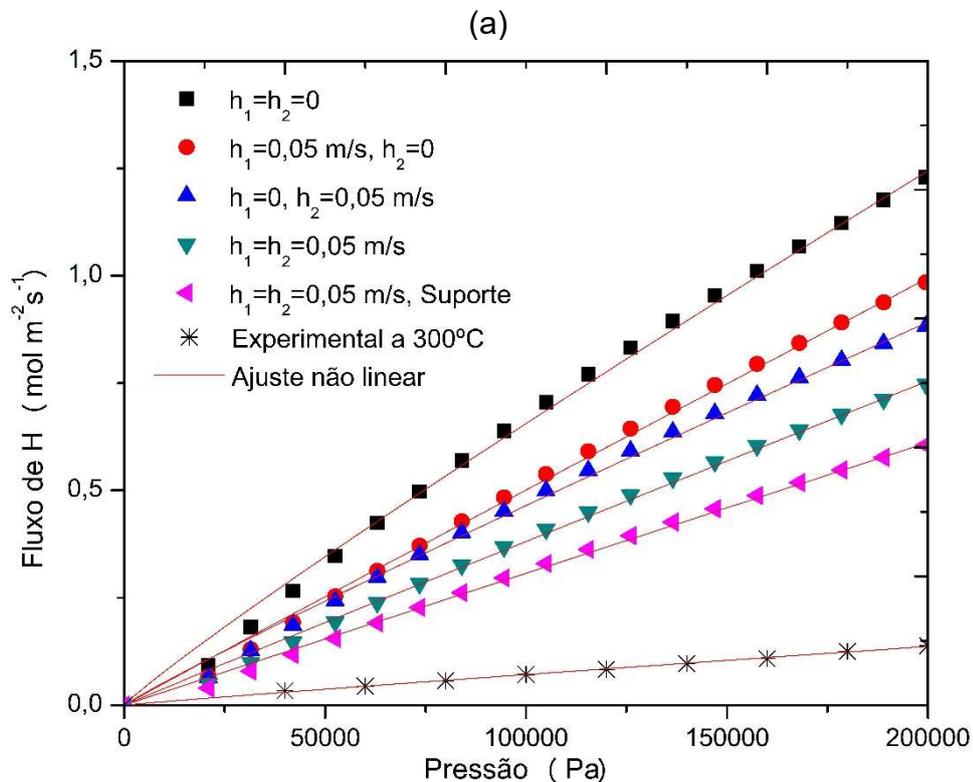
A observação da Figura 34 permite afirmar que o fluxo permeado é inversamente proporcional à tortuosidade do material poroso. Ou seja, quanto maior a tortuosidade do suporte, maior a resistência oferecida ao transporte gasoso e com

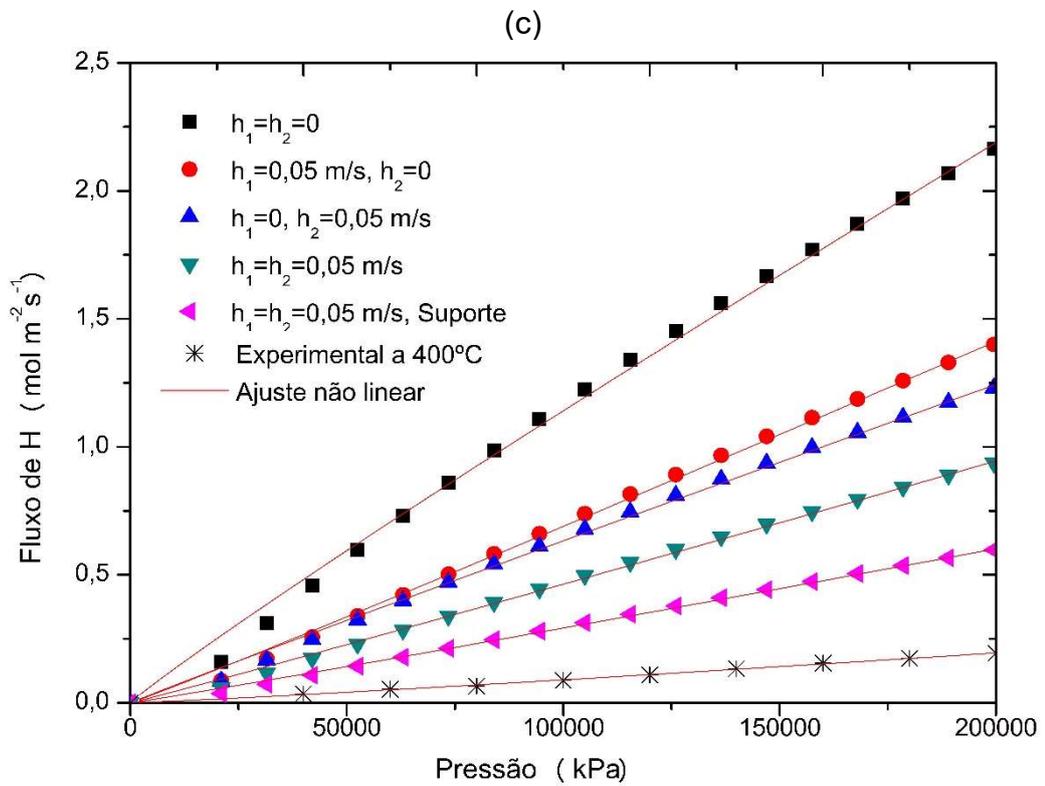
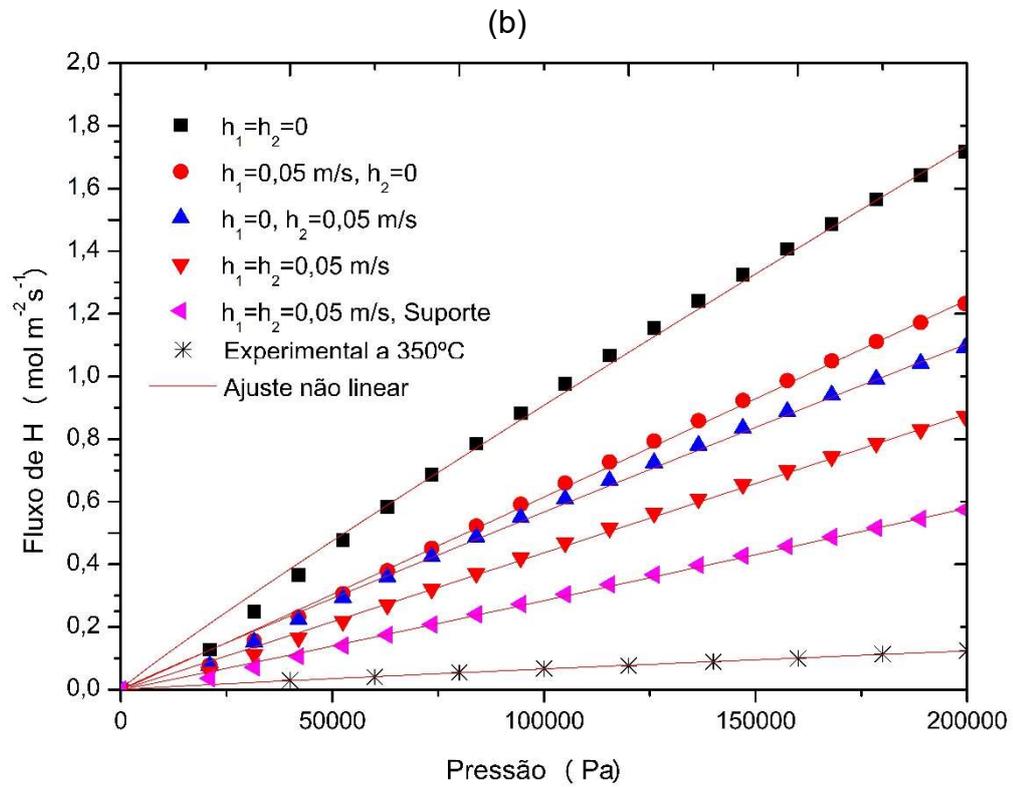
isso menor o fluxo permeado por ele. Por ter sido  $\tau=5$  o que proporcionou maior proximidade com os dados experimentais em testes preliminares ele foi o valor adotado neste modelo.

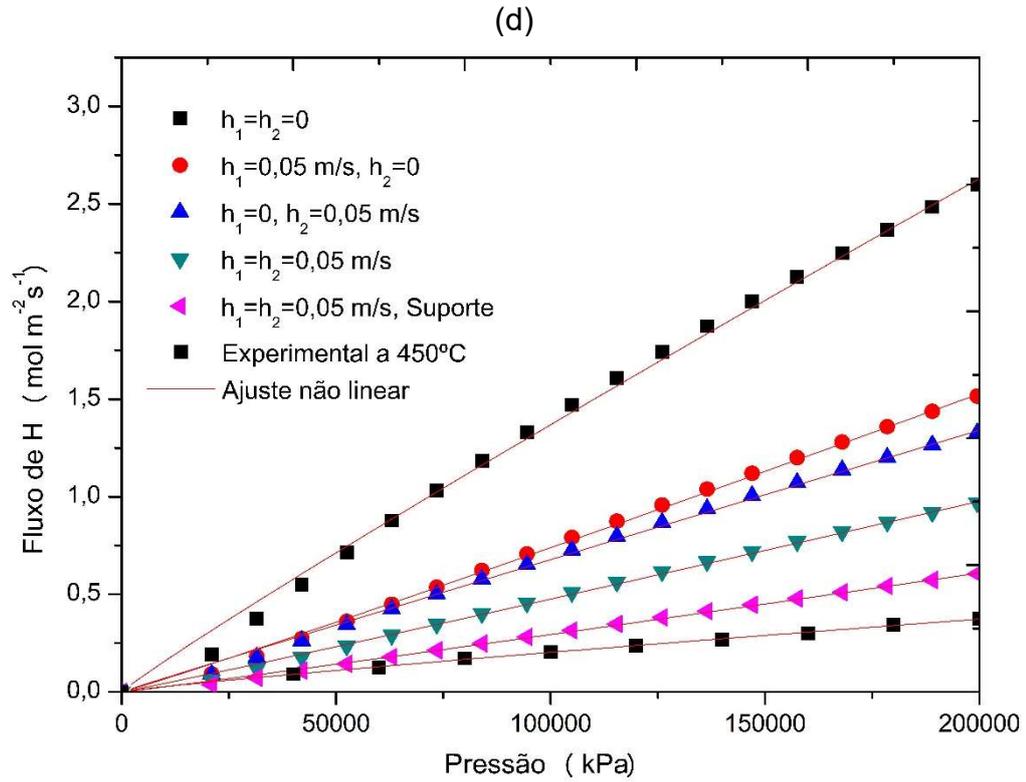
Escolhido o  $\tau$  mais adequado, foram calculados os fluxos permeados em razão da diferença de pressão da alimentação, que foi variada de 0 até 2 atm (aproximadamente), e do permeado, que foi sempre mantida nula manometricamente. Foram calculados fluxos para temperaturas de 300, 350, 400 e 450°C.

Os resultados experimentais foram comparados como mostra a Figura 35(a)-(d). Foram testados 6 tipos de ajustes: sem considerar a RTME, considerando a RTME apenas no lado de maior pressão, considerando a RTME apenas no lado de menor pressão, fazendo essas duas considerações simultaneamente e uma outra em que além disso considera-se o suporte poroso.

Figura 35 - Fluxos de hidrogênio atômico permeado a (a) 573 K, (b) 623 K, (c) 673 K e (d) 723 K em função do gradiente de pressão aplicado sobre a membrana de acordo com o modelo de Sievert, com o modelo de Ward e Dao (sem TME e com TME), com o modelo proposto e com os dados experimentais.







Também foram feitos os ajustes não lineares das curvas de Fluxo de hidrogênio atômico permeado em função da pressão para cada temperatura e condição avaliada. Os resultados obtidos no *Origin* estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Equações ajustadas aos valores de fluxo de hidrogênio permeado em função da pressão para temperaturas de 300 a 450°C.

Temperatura	Equação ajustada (J em mol.m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ; P em Pa)	Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )
300°C	J <sub>1</sub> =1,57E-5P <sup>0,924</sup>	0,996
	J <sub>2</sub> =5,7E-6P <sup>0,989</sup>	0,997
	J <sub>3</sub> =9,28E-6P <sup>0,940</sup>	0,996
	J <sub>4</sub> =4,5E-6P <sup>0,986</sup>	0,997
	J <sub>5</sub> =3,29E-6P <sup>0,994</sup>	0,997
	J <sub>6</sub> =1,43E-6P <sup>0,940</sup>	0,997
350°C	J <sub>1</sub> =1,9E-5P <sup>0,936</sup>	0,996
	J <sub>2</sub> =5,1E-6P <sup>1,02</sup>	0,998
	J <sub>3</sub> =8,85E-6P <sup>0,961</sup>	0,997
	J <sub>4</sub> =3,82E-6P <sup>1,01</sup>	0,998
	J <sub>5</sub> =2,74E-6P <sup>1,02</sup>	0,998
	J <sub>6</sub> =1,94E-6P <sup>0,906</sup>	0,998
400°C	J <sub>1</sub> =2,27E-5P <sup>0,940</sup>	0,996
	J <sub>2</sub> =4,61E-6P <sup>1,035</sup>	0,998
	J <sub>3</sub> =8,46E-6P <sup>0,975</sup>	0,997
	J <sub>4</sub> =3,38E-6P <sup>1,027</sup>	0,998
	J <sub>5</sub> =1,77E-6P <sup>1,043</sup>	0,998
	J <sub>6</sub> =2,33E-7P <sup>1,117</sup>	0,997
450°C	J <sub>1</sub> =2,67E-5P <sup>0,942</sup>	0,996
	J <sub>2</sub> =4,21E-6P <sup>1,05</sup>	0,998
	J <sub>3</sub> =8,0E-6P <sup>0,985</sup>	0,997
	J <sub>4</sub> =3,03E-6P <sup>1,04</sup>	0,998
	J <sub>5</sub> =2,18E-6P <sup>1,05</sup>	0,998
	J <sub>6</sub> =7,89E-6P <sup>0,882</sup>	0,999

Os índices representam: 1- sem RTME; 2 – com RTME na alimentação; 3 – com RTME no permeado; 4 – com RTME em ambos os lados; 5 – com RTME e suporte; 6 – resultados experimentais.

As equações da Tabela 19 mostram que os fluxos tiveram um comportamento modificado em relação ao proposto por Sievert, que pode ser verificado pelos expoentes maiores que 0,5. Isto confirma que não se trata, como era de se esperar, de um processo no qual a difusão é a etapa controladora. Assim, o modelo de Sievert não seria adequado para representar essa permeação. Os expoentes, neste caso, são uma evidência de que existem outras influências sobre a permeação, além da etapa de difusão e que controlam o fluxo permeado. O modelo de Ward e Dao (1999), por não levar em consideração a resistência em ambos os lados da membrana e não

incorporar a resistência do suporte não abrange suficientemente as influências existentes no processo.

A partir dos gráficos da Figura 35 nota-se que, como já havia sido observado, a resistência à transferência de massa externa pode ocasionar grandes reduções nos valores de fluxo permeado quando comparados a situações em que ela não existe ou não é considerada. Mais uma vez foi observada maior influência da resistência à transferência de massa externa no lado do permeado do que no lado da alimentação, e mais ainda, dos dois lados ao mesmo tempo. Além disso, outra redução no fluxo é observada quando se leva em consideração a existência de um suporte. Isto ocorre porque negligenciando a existência deste, uma resistência à permeação também é negligenciada e com isso são previstos fluxos maiores do que aqueles que de fato permeiam uma membrana compósita. Dessa forma, se observa que a cada consideração acrescentada ao modelo da permeação para a obtenção dos fluxos, houve uma maior aproximação dos valores simulados matematicamente com os valores obtidos experimentalmente. A Tabela 20 mostra a relação entre os valores obtidos pelo modelo aqui proposto, que foi o que melhor descreveu a permeação, e os valores experimentais para cada temperatura avaliada, a 100 kPa.

Tabela 20 – Razão entre o fluxo permeado obtido matematicamente e o resultado experimental a 100 kPa para as temperaturas avaliadas.

Temperatura (°C)	300	350	400	450
Razão	3,91	4,53	3,58	1,55

Nota-se que apesar de o modelo proposto ter sido o que mais se aproximou dos resultados experimentais, houve uma discrepância de até quatro vezes e meia entre eles, a 100 kPa. Para a maior temperatura em que a permeação foi avaliada, 450°C, houve maior aproximação entre os valores calculados e os experimentais, sendo o primeiro 55% maior que este último. Na literatura (HURLBERT; KONECNY, 1961; ANTONIAZZI et al., 1989; COLLINS; WAY, 1993; IWUCHUKWU; SHETH, 2008) são encontradas como justificativas para os desvios dos resultados simulados e os experimentais o envenenamento da superfície do metal e mudanças consideráveis na estrutura do paládio após vários ciclos de adsorção/dessorção do hidrogênio, visto que durante esses deslocamentos transformações das fases  $\alpha \rightarrow \beta$  e  $\beta \rightarrow \alpha$  ocorrem continuamente. Isto é, na prática pode ter ocorrido de alguns compostos terem aderido

sobre a superfície da membrana, ocupando sítios que poderiam ser utilizados para a adsorção do hidrogênio. Com esses sítios ocupados por outros compostos, há uma diminuição da taxa de adsorção do hidrogênio podendo resultar na redução do fluxo permeado. Como essa situação não é abrangida matematicamente, ocorre o distanciamento dos valores calculados e valores experimentais. De igual modo, para os cálculos, são considerados apenas os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ , tal como feito por Ward e Dao (1999), havendo mudanças para a fase  $\beta$ , a mudança de parâmetro faz com que os resultados simulados destoem do fluxo real.

---

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Este capítulo apresenta as conclusões obtidas nesse trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Com relação aos experimentos para a produção de membranas de paládio e de paládio com prata, conclui-se que foram encontradas muitas dificuldades relacionadas ao processo de deposição de camadas metálicas finas sobre suporte poroso para a formação de membranas com elevadas permeabilidade e seletividade.

A membrana M1, de paládio puro, com 1,3  $\mu\text{m}$  apresentou uma seletividade (de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) de 35, que apesar de ser baixa é maior do que a que foi obtida por Zhao et al (1998). O fluxo permeado por essa membrana foi de 0,389  $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , que é maior que os valores reportados por Pacheco Tanaka et al. (2005) e por Guo et al. (2017). Quando testada à temperatura ambiente essa membrana apresentou-se livre de defeitos, não permitindo a passagem de nitrogênio, porém, após ser aquecida, passou a permitir a permeação desse gás. O que indica que o aumento da temperatura levou à ocorrência de fenômenos que modificaram a estrutura metálica, causando defeitos por onde o nitrogênio pudesse permear, possivelmente associados a defeitos na superfície do suporte.

A membrana M2, em que foram depositados paládio e prata simultaneamente, não se mostrou seletiva permitindo a passagem de nitrogênio à temperatura. Durante a codeposição a presença da prata atrapalhou a deposição do paládio, impedindo a formação de uma camada contínua livre de defeitos, levando à uma membrana que não foi seletiva ao hidrogênio.

A membrana M3, com uma camada de paládio e outra de Pd-Ag, apresentou seletividade infinita com cerca de 2,4  $\mu\text{m}$  de espessura e permeabilidade de  $2,04 \cdot 10^{-4} \text{mol}/(\text{m}^2\text{sPa})$  a 450°C e 100 kPa. A deposição de uma camada de paládio antes da deposição simultânea de Pd e Ag permitiu que se formasse uma camada contínua livre de defeitos. Apesar de ter apresentado seletividade infinita, quando comparada

com a literatura sua permeabilidade ainda pode ser aumentada, e um dos meios de se obter esse aumento é elevando da porcentagem mássica de prata até 23%.

A membrana M4, de uma camada de Pd-Ag depositada com adição da prata aos poucos, de modo a se evitar a deposição preferencial da prata, apresentou vários furos na camada metálica e uma seletividade inferior a 5. A aplicação de vácuo sobre a fibra para o preenchimento de pequenos furos, impedindo a formação de defeitos na camada, não se mostrou eficiente, provavelmente por defeitos (aberturas) presentes na superfície do substrato que não puderam ser completamente recobertos.

A membrana M5, de Pd-Ag com controle da taxa de adição de prata, mostrou-se permeável ao nitrogênio à temperatura ambiente e não foi testada com hidrogênio. Um excesso de hidrazina levou à deposição majoritária de prata, que era prevista para ser apenas 23% da composição desejada, com isso a formação de uma camada seletiva ao hidrogênio foi drasticamente afetada.

Dessa forma, sugere-se que em trabalhos futuros seja realizada uma modificação da superfície cerâmica, de modo a reduzir a formação de defeitos na camada metálica. Também se sugere que sejam utilizadas outras formas de ativação livres de estanho, para impedir a redução dos núcleos de paládio disponíveis e o controle acurado da concentração de hidrazina.

Quanto à parte computacional, o modelo proposto para a descrição da permeação de hidrogênio em uma fibra-oca de alumina revestida de paládio levou em consideração todas as etapas de permeação que já haviam sido descritas por Ward e Dao (1999), a transferência de massa externa, a adsorção e dessorção nas superfícies metálicas, a transição atômica para e do interior do metal, a difusão no metal, e além disso a inclusão da permeação no suporte e a transferência de massa externa na camada adjacente ao suporte. Utilizou-se a difusão de Knudsen e o escoamento viscoso de Poiseuille para a descrição da permeação no meio poroso. A comparação dos dados simulados com dados experimentais mostrou maior proximidade do que os outros modelos pré-existentes a que foram comparados. Mas ainda foi observado um desvio entre os valores preditos e os obtidos experimentalmente. Para a maior temperatura avaliada, 450°C, houve melhor ajuste, tendo sido o valor simulado cerca de 55% maior que o valor experimental a 100 kPa. A discrepância entre os resultados calculados e experimentais pode ser devido a contaminação do metal, ou por mudanças na estrutura deste que fazem com que as suposições adotadas deixem de ser adequadas e provocam esses distanciamentos.

Assim, sugere-se que os parâmetros utilizados para a descrição matemática sejam ajustados de forma a compreender tais distanciamentos. Um deles que pode ter exercido grande influência sobre os resultados obtidos é a tortuosidade da membrana.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

ALIQUE, D. et al. Review of supported pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production. **Membranes (Basel)**. v. 8. n.1 <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>

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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.062>

BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>

BASILE, A., et al. Pd-based Selective Membrane State-of-the-Art. **Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes**, M. De Falco et al. (eds.), Springer-Verlag London, 2011. [https://doi.org/10.1007/978-0-85729-151-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-85729-151-6_2)

BAYKARA, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10605–10614, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>

BENTO, P. Modelação da reformação catalítica de metano em reactor de membrana. Universidade de Aveiro, (Dissertação de Mestrado) 2008. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10773/3037>, acessado em 15 de dezembro de 2017.

BHARGAV, A. et al. Model development and validation of hydrogen transport through supported palladium membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 356, n. 1–2, p. 123–132, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.041>

BOON, J. et al. Modelling and systematic experimental investigation of mass transfer in supported palladium-based membrane separators. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 11, Suplemento, p. S122–S129, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.09.014>

BOSKO, M. L.; LOMBARDO, E. A.; CORNAGLIA, L. M. The effect of electroless plating time on the morphology, alloy formation and H<sub>2</sub> transport properties of Pd-Ag composite membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 6, p. 4068–4078, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.056>

BURGGRAAF, A. J. Chapter 8 Fundamentals of membrane top-layer synthesis and processing. **Membrane Science and Technology**, v. 4, n. C, p. 259–329, 1996a. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80011-8](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80011-8)

BURGGRAAF, A. J. Chapter 9 Transport and separation properties of membranes with gases and vapours. **Membrane Science and Technology**, v. 4, n. C, p. 331–433,

1996b. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80012-X)

CARAVELLA, A.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 8, p. 2149–2160, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.009>

CATALANO, J.; GIACINTI BASCHETTI, M.; SARTI, G. C. Hydrogen permeation in palladium-based membranes in the presence of carbon monoxide. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1–2, p. 221–233, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.055>

CHENG, Y. S.; YEUNG, K. L. Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique. **Journal of Membrane Science**, v. 158, n. 1–2, p. 127–141, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00009-5)

COLLINS, J. P.; WAY, J. D. Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 12, p. 3006–3013, 1993. <https://doi.org/10.1021/ie00024a008>

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. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>

FERNANDEZ, E. et al. Preparation and characterization of metallic supported thin Pd–Ag membranes for hydrogen separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 305, p. 182–190, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.119>

FOLETTTO, E. L.; WIRBITZKI DA SILVEIRA, J. V.; Jahn, S. L. Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen permeation. **Latin American Applied Research**, res., Bahía Blanca, v. 38, n. 1, p. 79–84, 2008. Disponível em: [http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0327-07932008000100010&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0327-07932008000100010&lng=es&nrm=iso), acessado em 13 novembro de 2017.

GABITTO, J.; TSOURIS, C. Hydrogen transport in composite inorganic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 312, n. 1–2, p. 132–142, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.061>

GOTO, S. et al. The effect of direction of hydrogen permeation on the rate through a composite palladium membrane. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 19–24, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00405-1)

GRAHAM, T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 96, p. 399–440, 1866. <https://doi.org/10.1098/rstl.1866.0018>

GRUNEWALD, N. et al. The Trade-off Between Income Inequality and Carbon Dioxide Emissions. **Ecological Economics**, v. 142, p. 249–256, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.034>

GRYAZNOV, V. Metal Containing Membranes For The Production Of Ultrapure

Hydrogen And The Recovery. **Separation & Purification Reviews**, v. 29, n. 2, p. 37–41, 2000. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100008>

GUO, X. M. et al. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10660–10673, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.008>

GUO, Y. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.226>

HATLEVIK, Ø. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.020>

HENIS, J. M. S.; TRIPODI, M. K. Multicomponent membranes for gas separation. n. 19, **US Patent** 4,230,463, 1980.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>

HOU, K.; HUGHES, R. Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 214, n. 1, p. 43–55, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00525-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00525-2)

HUANG, T. C.; WEI, M. C.; CHEN, H. I. Preparation of hydrogen-permselective palladium-silver alloy composite membranes by electroless co-deposition. **Separation and Purification Technology**, v. 32, n. 1–3, p. 239–245, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00063-7)

HUANG, Y.; DITTMAYER, R. Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. **Journal of Membrane Science**, v. 282, n. 1–2, p. 296–310, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.032>

HUNTER, J. B. Silver–palladium film for separation and purification of hydrogen. **United States of America Patent** 773, 1956.

IWUCHUKWU, I. J.; SHETH, A. Mathematical modeling of high temperature and high-pressure dense membrane separation of hydrogen from gasification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1298–1310, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.005>

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

JUNGES, A. Estudo da síntese de nanopartículas metálicas de paládio para uso em catálise heterogênea. Universidade Federal de Santa Maria, (Dissertação de

Mestrado) 2011.

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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>

KNAPTON, A. G. Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes. **Platinum Metals Review**, v. 21, n. 2, p. 44–50, 1977.

LEE, M. et al. Formation of micro-channels in ceramic membranes - Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 1–14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>

LEWIS, F. A. The Palladium Hydrogen System, Academic Press, New York, 1967.

LI, H. et al. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation. **Science**, v. 342, n. October, p. 95–98, 2013. <https://doi.org/10.1126/science.1236686>

LI, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. Chichester: **John Wiley and Sons**, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470319475>

LI, P. et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 130–168, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.010>

LIN, Y. S. Microporous and dense inorganic membranes: Current status and prospective. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1–3, p. 39–55, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00089-2)

MARDILOVICH, P. P. et al. Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support. **AIChE Journal**, v. 44, n. 2, p. 310–322, 1998. <https://doi.org/10.1002/aic.690440209>

MEJDELL, A. L. et al. Performance and application of thin Pd-alloy hydrogen separation membranes in different configurations. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 3, p. 253–259, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2008.12.013>

MELENDEZ, J. et al. Preparation and characterization of ceramic supported ultra-thin (~1 mm) Pd-Ag membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 12–23, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.011>

NAIR, B. K. R.; HAROLD, M. P. Experiments and modeling of transport in composite Pd and Pd/Ag coated alumina hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1–2, p. 53–67, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.034>

OCKWIG, N. W. et al. Membranes for Hydrogen Separation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 4078–4110, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>

OKAZAKI, J. et al. Hydrogen permeability study of the thin Pd-Ag alloy membranes in the temperature range across the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition. **Journal of Membrane**

**Science**, v. 282, n. 1–2, p. 370–374, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.042>

OKAZAKI, J. et al. Importance of the support material in thin palladium composite membranes for steady hydrogen permeation at elevated temperatures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 38, p. 8632–8638, 2009. <https://doi.org/10.1039/b909401f>

OKAZAKI, J. et al. An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1–2, p. 212–219, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.011>

PACHECO TANAKA, D. A. et al. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous  $\alpha$ -alumina tube via simultaneous electroless plating. **Journal of Membrane Science**, v. 247, n. 1–2, p. 21–27, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.002>

PACHECO TANAKA, D. A. et al. Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques. **Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications**, p. 83-99, 2015. <https://doi.org/10.1533/9781782422419.1.83>

PAGLIERI, S. N.; WAY, J. D. Innovations In Palladium Membrane Research. **Separation & Purification Reviews**, v. 31, n. November 2012, p. 1–169, 2002. <https://doi.org/10.1081/SPM-120006115>

PETERS, T. A. et al. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. **Journal of Membrane Science**, v. 316, n. 1–2, p. 119–127, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.056>

PETERS, T. A. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.053>

SHU, J. et al. Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating. **Journal of Membrane Science**, v. 77, n. 2–3, p. 181–195, 1993. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85068-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85068-8)

SIEVERTS, A.; KRUMBHAAR, W. Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 43, n. 1, p. 893–900, 1910. <https://doi.org/10.1002/cber.191004301152>

TERRA, N. M. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>

TIEMERSMA, T. P. et al. Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 5, p. 1602–1616, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.004>

UEMIYA, S. et al. A palladium/porous-glass composite membrane for hydrogen separation. **Chemistry Letters**, n. 10, p. 1687–1690, 1988. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.1687>

UEMIYA, S. et al. Separation of Hydrogen Through Palladium Thin Film Ported on a Porous Glass Tube. **Journal of Membrane Science**, v. 56, p. 303–313, 1991. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83040-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83040-9)

UEMIYA, S. State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation. **Separation and Purification Methods**, v. 28, n. 1, p. 51–85, 1999. <https://doi.org/10.1080/03602549909351644>

VADRUCCI, M. et al. Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: Surface effects and Sieverts' law. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 10, p. 4144–4152, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.091>

WARD, T. L.; DAO, T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 153, n. 2, p. 211–231, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)

WU, Y. et al. Synthesis and characterization of nanocomposites with palladium embedded in mesoporous silica. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 1–2, p. 253–263, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00494-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00494-9)

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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>

ZENG, G. et al. A simple approach to uniform PdAg alloy membranes: Comparative study of conventional and silver concentration-controlled co-plating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4427–4436, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.022>

ZHAO, H. B. et al. Preparation of palladium composite membranes by modified electroless plating procedure. **Journal of Membrane Science**, v. 142, n. 2, p. 147–157, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00287-1)

ZHANG, D.H. et al. Recovery of trace hydrogen by cryogenic adsorption. **Separation and Purification Technology** 35(2), 105–112, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00116-3)