

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

**MEMBRANAS COMPÓSITAS DE PALÁDIO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Caroline Lacerda de Moura Silva

Uberlândia – MG

2020

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

**MEMBRANAS COMPÓSITAS DE PALÁDIO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Caroline Lacerda de Moura Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol
Miranda Reis

Coorientadora: 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

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2020	<p>Silva, Caroline Lacerda de Moura, 1993- Membranas compósitas de paládio e óxido de grafeno para permeação de hidrogênio [recurso eletrônico] / Caroline Lacerda de Moura Silva. - 2020.</p> <p>Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.102 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 10/2020, PPGEQ				
Data:	28 de fevereiro de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	11812EQU006				
Nome do Discente:	Caroline Lacerda de Moura Silva				
Título do Trabalho:	Membranas compósitas de paládio e óxido de grafeno para permeação de gás hidrogênio				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se na sala 1K216, *Campus* Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Melissa Gurgel Adeodato Vieira - FEQ/UNICAMP; Sarah Arvelos - FEQUI/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata. Ressalta-se que a Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Campinas/SP. Os demais membros da banca e a aluna participaram *in loco*.

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 à 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 o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz 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, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. 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 28/02/2020, às 15:48, 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 28/02/2020, às 15:49, 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 **Sarah Arvelos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 15:50, 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 **Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Usuário Externo**, em 28/02/2020, às 15:50, 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, informando o código verificador **1893323** e o código CRC **F28A9DE8**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por toda força e entendimento, por me fazer enxergar a luz no fim do túnel quando tudo pareceu perdido e por todas as vitórias alcançadas nestes últimos anos.

Aos meus pais José e Maria Izabel e irmãos Filipe e Victor, por todo amor, apoio incondicional, compreensão e por nunca deixarem de acreditar em mim. Devo tudo que sou a vocês. À minha prima Marília por ser minha confidente, inspiração e ombro amigo em todos os momentos da minha vida. À Maria Rita, por ser meu porto seguro, por todo carinho e paciência, pelas palavras de conforto e por ter trilhado esse caminho ao meu lado nos momentos bons e ruins.

À minha orientadora Miria, por todos ensinamentos e direcionamentos durante essa jornada. Obrigada por permitir e me guiar por esse caminho da ciência e por ter acreditado no meu potencial. À minha coorientadora Vicelma, obrigada por todo conhecimento e os valiosos *insights* que foram fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus colegas de laboratório Franz, Stella, Camila, Lidiane, Eduardo, Flávia e Sophia por toda a parceria e amizade e por alegrarem os meus dias mesmo quando tudo dava errado. Em especial, à Natália, que além fazer parte desse grupo incrível, teve a paciência de me ensinar e me auxiliar ao longo deste mestrado. Vocês todos são os melhores!

A todos os funcionários e servidores do NUCBIO, que são peça fundamental para o funcionamento desta instituição.

A todos que ainda lutam pela pesquisa brasileira.

RESUMO

Com o aumento das emissões de gases estufa, combustíveis alternativos como o hidrogênio (H₂) são cada vez mais necessários. O H₂ possui elevado potencial energético, porém, sua obtenção gera subprodutos que necessitam ser separados para alcançar a pureza necessária para sua utilização. A purificação através de membranas de paládio surge como uma alternativa, graças à sua elevada eficiência e baixo consumo de energia. No entanto, o alto custo do metal exige estudos em torno da diminuição da espessura da membrana de paládio, geralmente através da deposição de uma fina camada do metal sobre suportes porosos. A redução da rugosidade das superfícies destes suportes também auxilia na deposição de camadas ultrafinas de paládio, além de diminuir a chance de defeitos que possam reduzir a seletividade. O óxido de grafeno (OG) é um composto carbônico de elevada resistência mecânica capaz de formar filmes de baixa espessura, sendo assim, o presente trabalho realizou o estudo da influência de revestimentos de óxido de grafeno visando reduzir a rugosidade da camada externa de fibras ocas de alumina para a deposição de membranas de paládio seletivas ao H₂. Para isso, foram produzidas fibras ocas de alumina com mesoporosidade controlada, que foram revestidas com camadas óxido de grafeno, produzido através do método de Hummer modificado, seguido da deposição de membranas de paládio através de *electroless plating*. As fibras puras e revestidas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura, permeabilidade de água e nitrogênio e rugosidade de suas superfícies externas. Os testes de permeação de H₂ foram realizados nas temperaturas de 300 a 450 °C em pressões de 40 a 200 kPa. A seletividade foi avaliada através da permeação de nitrogênio (N₂). Para os revestimentos testados, foi observada a diminuição de aproximadamente 13,5% da rugosidade da superfície externa da fibra oca de alumina. A membrana produzida sem camada intermediária de OG (M1) apresentou espessura de 1,56 μm, permeabilidade ao H₂ de $2 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ e seletividade infinita. Entre as membranas produzidas com camada de OG, destacaram-se M3 e M4, com espessuras de cerca de 1 μm e permeabilidades ao H₂ de 24×10^{-7} e $11 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, respectivamente. Através das análises realizadas, foi possível verificar que os revestimentos de óxido de grafeno foram capazes de proporcionar a deposição de camadas ultrafinas de paládio de seletividade infinita, reduzindo o custo de produção.

Palavras-chave: membrana, paládio, revestimento, óxido de grafeno

ABSTRACT

With the increase of greenhouse gases emission, alternative fuels such as hydrogen (H_2) are increasingly needed. H_2 has a high-energy potential; however, its production generates byproducts that need to be separated in order to achieve high purity. Palladium membrane purification is an alternative separation method due to its high efficiency and low energy consumption. However, the high cost of the metal requires studies around the reduction of the palladium membrane thickness, usually by depositing of thin layer of the metal on porous supports. Decreasing surface roughness of these supports also assists the deposition of ultra-thin palladium layers and decreases the chance of defects that may reduce selectivity. Graphene oxide (GO) is a carbonic compound with high mechanical strength capable of forming single layer films with low thickness, in this sense, the present work studied the influence of graphene oxide coatings to reduce the roughness of alumina hollow fibers for the deposition of H_2 selective palladium membranes. For this purpose, alumina hollow fibers with controlled mesoporosity were produced, and were coated with graphene oxide layers, produced by the modified Hummer method, followed by the deposition of palladium membranes by electroless plating technique. The pure and coated fibers were characterized by scanning electron microscopy, water and nitrogen permeability and the roughness of their external surfaces. H_2 permeation tests were performed at temperatures from 300 to 450 °C at pressures from 40 to 200 kPa. For the tested coatings, approximately 13.5% reduction in surface roughness was observed. The membrane produced without intermediate layer of OG (M1) presented a thickness of 1.6 μm , H_2 permeability of $2 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ and infinite selectivity. Among the membranes produced with OG layer, M3 and M4 stood out, with thicknesses of approximately 1.0 μm and H_2 permeabilities of 24×10^{-7} and $11 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, respectively. Through the analyzes carried out, it was verified that the graphene oxide coatings were able to provide the deposition of infinite selectivity palladium ultra-thin layers, reducing the production cost.

Keywords: membrane, palladium, coating, graphene oxide.

SUMÁRIO

1 Introdução	15
2 Revisão bibliográfica	19
2.1 Produção e separação do gás hidrogênio	19
2.2 Processos de separação por membranas	20
2.3 Membranas de paládio	21
2.3.1 Suportes para deposição de membranas metálicas	24
2.3.2 Produção da membrana de paládio	25
2.4 Membranas de óxido de grafeno	26
2.5 Estudo de casos	28
2.5.1 Membranas do tipo fibra oca cerâmica	28
2.5.2 Membranas de óxido de grafeno	31
2.5.3 Membranas de paládio	33
3 Metodologia	37
3.1 Produção das fibras ocas cerâmicas	37
3.2 Preparo e deposição de óxido de grafeno	40
3.3 Produção de membranas de paládio	43
3.3.1 Preparo das fibras ocas de alumina e deposição de paládio	43
3.3.2 Ensaio de permeação de hidrogênio e nitrogênio	47
3.4 Caracterizações	48
4 Resultados e discussões	50
4.1 Fibras ocas de alumina	50
4.2 Deposição do óxido de grafeno	53
4.2.1 Revestimento OG1 (5 min de deposição)	53
4.2.2 Revestimento OG2 (1,25 min de deposição)	54
4.2.3 Revestimento OG3 (1,75 min de deposição)	56
4.2.4 Revestimento OG4 (2,5 min de deposição)	58
4.2.5 Permeabilidades de água e nitrogênio	59
4.3 Membranas de paládio	62
4.3.1 Membrana sem revestimento de óxido de grafeno (M1)	62
4.3.2 Membrana com revestimento OG1 (M2)	66
4.3.3 Membrana com revestimento OG2 (M3)	66

4.3.4 Membrana com revestimento OG3 (M4).....	69
4.3.5 Membrana com revestimento OG4 (M5).....	71
4.3.6 Comparação entre membranas	72
5 Conclusões	75
6 Referências	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de difusão do hidrogênio através de uma membrana densa metálica.....	22
Figura 2 – Diagrama de fases pressão-composição- temperatura (P-C-T) do sistema paládio-hidrogênio.....	24
Figura 3 – Esquema da produção de óxido de grafeno.....	27
Figura 4 – Fluxograma das etapas do processo.....	37
Figura 5 – Rotação da suspensão cerâmica.....	38
Figura 6 – Esquema do processo de extrusão das fibras ocas cerâmicas, evidenciando a estrutura da fieira.....	39
Figura 7 – Fibras ocas de alumina após o processo de sinterização.....	40
Figura 8 – Representação da fibra de alumina após o revestimento com cola cerâmica.....	42
Figura 9 – Esquema do aparato de deposição de óxido de grafeno.....	42
Figura 10 – Fluxograma do processo de preparo e deposição de membranas de paládio.....	43
Figura 11 – Esquematização do processo de ativação.....	44
Figura 12 – Fibra de alumina ativada.....	45
Figura 13 – Esquema do aparato do banho de deposição da membrana de paládio.....	46
Figura 14 – Esquema do aparato de permeação de gás hidrogênio.....	48
Figura 15 – Imagens de MEV de cortes seccionais da fibra de alumina em (a) visão inteira e (b) aproximação.....	50
Figura 16 – Imagens de MEV das superfícies (a) interna e (b) externa da fibra oca de alumina.....	51
Figura 17 – Curva de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) completa e (b) evidenciando o segundo pico com poros de diâmetros entre 4 e 6 µm.....	52
Figura 18 – AFM da superfície externa da fibra de alumina.....	53
Figura 19 – Fibra com revestimento OG1 (a) comparado à fibra pura (b).....	53
Figura 20 – Imagens de MEV do revestimento OG1 (a) corte transversal e (b) superfície externa.....	54
Figura 21 – Revestimento OG2.....	55
Figura 22 – Imagens de MEV do revestimento OG2 (a) corte transversal e (b) superfície externa.....	55
Figura 23 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG2.....	56
Figura 24 – Revestimento OG3.....	56
Figura 25 – Imagens de MEV do revestimento OG3 (a) corte transversal e (b) superfície externa.....	57
Figura 26 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG3.....	57
Figura 27 – Revestimento OG4.....	58
Figura 28 – Imagens de MEV do revestimento OG4 (a) corte transversal e (b) superfície externa.....	58
Figura 29 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG4.....	59
Figura 30 – Curvas de permeabilidade de água, em temperatura ambiente, para amostras de fibra pura e revestidas com OG2, OG3 e OG4.....	60

Figura 31 – Curvas de permeabilidade de N ₂ para amostras de fibra pura e revestidas com OG2, OG3 e OG4.....	62
Figura 32 – Membrana de paládio sem revestimento intermediário de óxido de grafeno.	63
Figura 33 – Fluxo de N ₂ da membrana M1 medido à temperatura ambiente.	63
Figura 34 – Fluxo de H ₂ para a membrana M1 após 2 banhos de deposição de paládio.	64
Figura 35 – Imagens de MEV da membrana M1 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.....	65
Figura 36 – Membranas M2 depositadas sobre revestimento OG1.	66
Figura 37 – Membrana M3 depositada sobre revestimento OG2.	67
Figura 38 – Fluxo de H ₂ através da membrana M3 em diferentes pressões e temperaturas.	68
Figura 39 – Imagens de MEV da membrana M3 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.....	69
Figura 40 – Membrana M4 depositada sobre revestimento OG3.	69
Figura 41 – Fluxo de H ₂ através da membrana M4 em diferentes pressões e temperaturas.	70
Figura 42 – Imagens de MEV da membrana M4 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.....	71
Figura 43 – (a) fibra revestida com OG4 ativada e (b) membrana M5.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das rotas de produção de OG.	27
Tabela 2 – Membranas produzidas por Lee <i>et al.</i> (2014) com os parâmetros variados.	28
Tabela 3 – Resultados obtidos para as membranas produzidas por Lee <i>et al.</i> (2014).	29
Tabela 4 – Resultados de Bessa <i>et al.</i> (2017) para as fibras de dolomita e alumina avaliadas.	30
Tabela 5 – Comparação das membranas produzidas por Zhu <i>et al.</i> (2017).	33
Tabela 6 – Comparação das membranas de Pd e liga de Pd-Ni produzidas por Lu <i>et al.</i> (2015) para permeação de H ₂	35
Tabela 7 – Parâmetros variados por Terra <i>et al.</i> (2016) na produção dos suportes cerâmicos de alumina.	35
Tabela 8 – Comparação do fluxo de H ₂ e da seletividade obtidos por Guo <i>et al.</i> (2017) para as membranas de paládio com e sem revestimento intermediário de PVA.	36
Tabela 9 – Configuração das deposições óxido de grafeno.	42
Tabela 10 - Composição da solução de deposição.	46
Tabela 11 – Membranas produzidas e suas configurações.	47
Tabela 12 – Comparação das permeabilidades de água com Terra <i>et al.</i> (2018).	61
Tabela 13 – Comparação da performance de membranas de paládio para a separação de hidrogênio.	73

1 Introdução

A utilização massiva de combustíveis fósseis teve seu início no século XVIII com o surgimento da revolução industrial e a dependência da sociedade desse tipo de combustível permanece até o século atual. A importância dos combustíveis fósseis é inegável, no entanto, além de ser uma fonte finita, os gases liberados em sua queima trazem riscos não só para a saúde dos seres humanos, mas para o planeta como um todo. Os chamados gases de efeito estufa (GEE), gerados por essa queima, têm sido apontados, desde o século XX, como fontes de destruição da camada de ozônio e da diminuição considerável da qualidade do ar. Todavia, a demanda por energia não diminuiu nas últimas décadas, já que o desenvolvimento econômico do planeta é intimamente atrelado ao uso de combustíveis. Neste sentido, a busca por energias “limpas” e renováveis se torna cada vez mais essencial para atender a necessidade do mercado (Crabtree *et al.*, 2004; Brandon e Kurban, 2017).

Para que ocorra uma substituição efetiva dos combustíveis fósseis, é preciso que a fonte alternativa seja eficiente para a produção de energia e tenha custos competitivos. Diante dessas circunstâncias, na década de 70, surgiu o conceito da “economia do hidrogênio”, que aponta o uso deste gás como uma alternativa promissora para a produção de energia (Moliner *et al.*, 2016). O hidrogênio (H_2), ao reagir com oxigênio (O_2), produz água e energia, que é liberada na forma de calor. Seu potencial energético é cerca de três vezes superior ao de hidrocarbonetos líquidos e o composto pode ser encontrado de forma bem distribuída pelo mundo e em abundância, quebrando possíveis barreiras políticas que possam afetar sua obtenção (Crabtree *et al.*, 2004; Ashik *et al.*, 2015). Entretanto, apesar das vantagens, o hidrogênio não é encontrado na forma H_2 utilizada para sua queima, mas sim em compostos como em hidrocarbonetos ou água e, portanto, deve ser transformado (Abbas e Wan Daud, 2010). Entre os métodos de produção de H_2 , destacam-se a eletrólise da água, gaseificação de biomassa, gaseificação de carvão, oxidação parcial (POX) e reforma a vapor de metano (SRM). O último método, apesar de ser dependente do gás natural como principal matéria-prima e de emitir grandes quantidades de gás carbônico (CO_2) e monóxido de carbono (CO), ainda é o mais utilizado e exige métodos de separação para a obtenção de H_2 puro (Crabtree *et al.*, 2004; Ashik *et al.*, 2015; Brandon e Kurban, 2017).

A separação de hidrogênio pode ocorrer por diferentes técnicas, como destilação criogênica, adsorção por variação de pressão (PSA) e separação por membranas. A última, ainda que menos utilizada que o método PSA, tem mostrado grande potencial por alcançar alto teor de pureza, menor consumo de energia e possibilidade de operação contínua, dependendo da escala de produção (Adhikari e Fernando, 2006; Ockwig e Nenoff, 2007). Nesta categoria, destacam-se as membranas de paládio, que separam H₂ através da dissociação da molécula, impedindo a passagem de outros gases, podendo alcançar seletividade infinita. O estudo dessas membranas foi iniciado na década de 50 e até hoje desperta o interesse por conta de sua alta atividade catalítica na etapa de dissociação e elevada permeabilidade (Conde *et al.*, 2017; Alique *et al.*, 2018). Porém, o custo do metal é elevado e os estudos mais recentes envolvem o aumento da viabilidade econômica através da diminuição da quantidade de paládio requerida para a formação de uma camada densa seletiva (Guo *et al.*, 2017; Alique *et al.*, 2018).

A obtenção de membranas de paládio ultrafinas (0,9 a 5 µm) de seletividade infinita enfrenta duas principais dificuldades: alcançar uma camada livre de defeitos e a possibilidade de limitação da resistência mecânica do filme depositado, diminuindo seu tempo de vida (Alique *et al.*, 2018). Uma das formas de contornar esses problemas é a utilização de suportes porosos (poliméricos, cerâmicos, vítreos, entre outros) para a deposição dessas membranas. Suportes cerâmicos de geometria tubular do tipo fibra oca, em particular, oferecem uma estrutura que permite uma elevada razão entre área superficial e volume, além de possuírem altos valores de resistências mecânica, térmica e química (Terra *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2017).

Gil *et al.* (2015) e Terra *et al.* (2016) produziram suportes cerâmicos de alumina de geometria do tipo fibra oca através da técnica de inversão de fases obtendo porosidade e morfologia adequadas para a deposição de paládio através de *electroless plating*. Os primeiros autores observaram que a permeação de hidrogênio de 0,87 mol s⁻¹m⁻² pode ser alcançada a 450 °C e 165 kPa, além de estudarem a permeação de hidrogênio em membranas compostas com diferentes espessuras de paládio e diferentes substratos sinterizados em diferentes temperaturas. Além disso, verificaram que uma camada intermediária formada no processo de *electroless plating* apresenta um efeito adverso na permeação de hidrogênio, principalmente quando a membrana de Pd é muito fina. O segundo grupo de autores realizaram

caracterizações de fibras ocas preparadas com diferentes coagulantes internos e em diferentes temperaturas de sinterização. Nestas fibras foi depositada uma membrana de paládio a fim de determinar as permeabilidades de hidrogênio através dela. Foram obtidos mais filamentos quando utilizado como coagulante interno, uma mistura de água e solvente, em vez de água pura. Na mesma temperatura de sinterização, a permeabilidade de nitrogênio através da fibra foi aumentada 5 vezes quando uma mistura de solvente e água foi usada como coagulante interno em vez de solvente puro, e o fluxo de água aumentou 7 vezes. A diminuição da temperatura de sinterização aumentou a permeabilidade à água através da fibra, mas diminuiu sua resistência mecânica. A permeabilidade ao hidrogênio a 450 ° C foi aumentada de $5,54 \times 10^{-5}$ para $3,06 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ao usar uma fibra oca mais permeável como substrato.

É ideal que os suportes cerâmicos utilizados na deposição possuam superfície porosa, porém mais densa e lisa para evitar defeitos na membrana de paládio depositada. Para controlar este parâmetro, muitas das vezes são depositadas camadas intermediárias de diferentes materiais. Wei *et al.* (2012) depositaram uma camada de grafite intermediária num suporte de aço inoxidável, obtendo uma maior seletividade para a camada de paládio. Guo *et al.* (2017) recobriram um suporte de alumina com uma solução de álcool polivinílico (PVA) antes da deposição da membrana a fim de comparar a performance com uma membrana sem camada intermediária, verificando um aumento da seletividade de H₂ para o suporte recoberto. Já Terra *et al.* (2018) compararam permeabilidade e seletividade de membranas produzidas sobre suportes de alumina puro e recoberto com grafite, obtendo, para o suporte dotado de camada intermediária, seletividade infinita, porém redução significativa do fluxo de H₂ pela membrana.

O óxido de grafeno (OG) é um material que vem ganhando destaque nos últimos anos por conta de sua estrutura organizada em uma rede bidimensional 2D que permite a formação de filmes finos (em média 0,5 nm) e flexíveis com possibilidade de aplicação para separação de compostos (Ma *et al.*, 2017). Até então, sua utilização para a separação de H₂ se dá através de peneiramento molecular através da deposição de camadas de OG que barrem a passagem de outros gases. No entanto, a seletividade destas membranas não é muito elevada. Huang *et al.* (2017) avaliaram a seletividade H₂/CO₂ de membranas de OG depositadas sobre suportes cerâmicos,

observando valores entre 10 e 15. Zhu *et al.* (2017) obtiveram seletividade máxima de 64 para membranas de OG também depositadas sobre suportes cerâmicos. Já Aba *et al.* (2015) observaram a instabilidade das membranas de OG produzidas quando secas, e não conseguiram obter seletividade para a separação de gases.

Diante destas informações, o presente trabalho teve como objetivo principal produzir membranas de paládio e óxido de grafeno 100% seletivas ao hidrogênio. Além de produzir e caracterizar suportes cerâmicos do tipo fibra oca e avaliar a eficiência de revestimentos de óxido de grafeno como camada intermediária para a redução da rugosidade da superfície externa de suportes de alumina.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Produção e separação do gás hidrogênio

Diminuir as emissões de gases do efeito estufa (GEE) se tornou o objetivo primário de inúmeros países que se uniram em um esforço de manter o aquecimento global sob controle. Segundo dados de Allen e Solecki (2018), através do relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), o aquecimento do globo deve ser mantido abaixo de 1,5 °C para que as mudanças climáticas não sejam catastróficas para a vida na Terra. Em dezembro de 2018, países se reuniram para firmar acordos durante a Conferência das Partes 24 (COP 24), onde foi estipulado, no relatório de saúde e mudanças climáticas da Organização Mundial da Saúde, seguindo as análises já evidenciadas durante a COP 21 de Paris, que as emissões de GEE devem ser reduzidas em cerca de 85% até 2050 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2018).

Segundo Keipi *et al.* (2018), relatórios mostram a estimativa de que até 2040 haverá um aumento de 30% na demanda energética mundial, implicando diretamente no aumento na emissão de gases como CO₂. Desta forma, as drásticas reduções exigidas necessitam de mudanças imediatas dos sistemas de energia, sem deixar de perder o crescimento e a competitividade industrial. De acordo com o relatório de 2018 da Agência Internacional de Energia, é prevista a redução da emissão de CO₂, caso o uso de energias renováveis seja efetivado. O gás hidrogênio surge então como uma alternativa promissora para o suprimento da necessidade de fontes de energia limpas e eficientes. Trata-se de um elemento simples, leve e abundante no universo e, quando submetido a combustão, fornece o triplo da quantidade de energia se comparado aos hidrocarbonetos líquidos (Ashik *et al.*, 2015).

O hidrogênio (H₂) pode ser extraído a partir de diversas fontes primárias de energia, utilizando diferentes metodologias. Numa análise global, estima-se que 48% do H₂ é produzido via gás natural, 30% via petróleo, 18% via carvão e 4% por meio de eletrólise da água (Ashik *et al.*, 2015). Anualmente, são emitidas cerca de 500 milhões de toneladas de CO₂ no processo de produção de H₂, o que corresponde a 2% das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia (Keipi *et al.*, 2018).

O crescente número de relatórios envolvendo a utilização do H₂ mostra sua participação em vários setores de energia. Em 2003, por iniciativa dos Estados Unidos, foi estabelecida a *International Partnership for the Hydrogen Economy* (IPHE),

parceria entre países que visa acelerar a transição para a economia do hidrogênio, fornecendo mecanismos para que pesquisas sejam intensificadas, além de ditar normas técnicas, códigos e políticas de uso (Brandon e Kurban, 2017). Diante da intensificação de pesquisas, métodos de produção, separação e purificação deste gás vêm sendo desenvolvidos e melhorados (Adhikari e Fernando, 2006).

Entre os métodos de produção de H₂ estão a reforma a vapor do metano, gaseificação de carvão, oxidação parcial, eletrólise, gaseificação de biomassa e processos termoquímicos. Uma comparação entre os custos de produção mostra que as rotas de obtenção mais viáveis economicamente ainda são as que utilizam combustíveis fósseis como matéria-prima, como o gás natural (Abbas e Wan Daud, 2010).

Processos termoquímicos como SRM e POX são as técnicas atuais de produção de H₂ a partir do metano (Ashik *et al.*, 2015). O processo SRM tem sido a técnica mais utilizada nos últimos anos, porém, apesar de sua alta eficiência (50%) e baixo custo, o processo requer mais energia e gera grandes quantidades de CO₂, assim como a rota POX (Abbas e Wan Daud, 2010). De maneira geral, na rota termoquímica de produção de hidrogênio há formação de subprodutos gasosos, havendo a necessidade da aplicação de técnicas de separação (Adhikari e Fernando, 2006; Huang *et al.*, 2017).

Atualmente, os processos mais utilizados para a separação de hidrogênio são destilação criogênica, adsorção de balanço de pressão (PSA) e a separação por membranas. Esta última vem se destacando entre as demais por conta de seu menor consumo de energia, fácil operação, boa relação custo benefício (mesmo em baixos volumes de gás), possibilidade de operação contínua, alta eficiência de separação e facilidade de *scale-up* (Adhikari e Fernando, 2006; Huang *et al.*, 2017).

2.2 Processos de separação por membranas

Na maior parte dos processos químicos industriais, a obtenção de produtos principais acarreta na formação de subprodutos. Sendo assim, há a necessidade de separar, purificar ou concentrar compostos para alcançar um produto final de qualidade. No entanto, processos de separação podem ser dispendiosos e complexos, encarecendo a produção podendo, inclusive, inviabilizá-la. Em alternativa

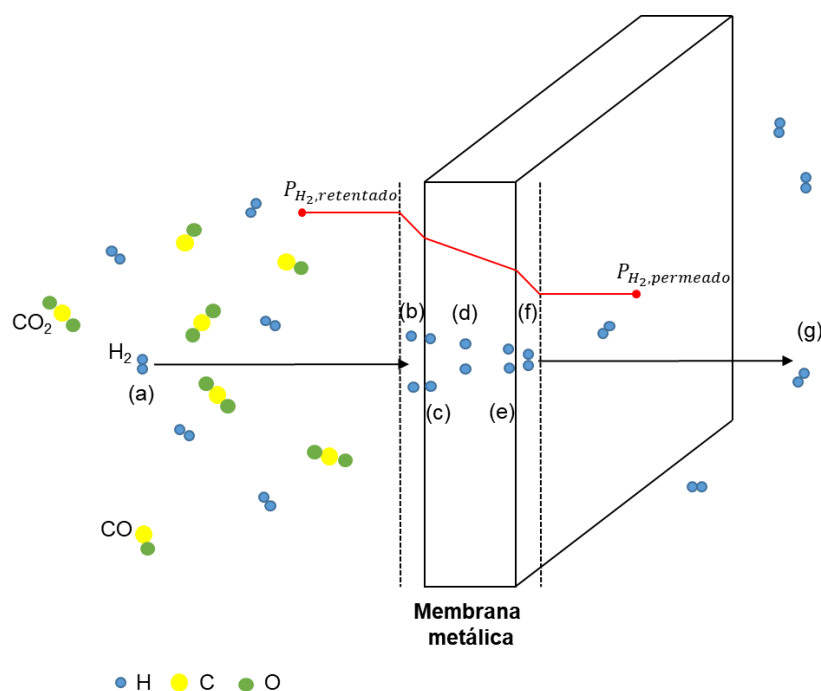
aos processos clássicos, como absorção, destilação, centrifugação, evaporação, surgem os processos de separação por membranas (Habert, 2006).

Membranas são barreiras seletivas entre duas fases que ocasionam a separação por meio da aplicação de uma força motriz. Elas são classificadas de acordo com tipo de material utilizado para sua fabricação (orgânico ou inorgânico), estrutura (simétricas ou assimétricas), configuração (folhas planas, formato cilíndrico, fibra oca etc.), método de produção (deposição de filme fino, laminação, galvanoplastia, inversão de fases, extrusão etc.), regime de separação (gradiente de potencial elétrico, gradiente de concentração transmembrana de espécies permeáveis à membrana e gradiente de pressão transmembrana) e, por fim, aplicação (microfiltração, osmose reversa, separação de gases, diálise etc.) (Habert, 2006; Anadão, 2010).

2.3 Membranas de paládio

Membranas densas metálicas vêm sendo estudadas por conta de seu alto desempenho na separação e purificação de hidrogênio. Metais pertencentes aos grupos III-V, como Pd, Ni, Ag e Pt, são capazes de permitir a difusão do H₂ em suas superfícies e têm o potencial de transportar H₂ dissociado, impedindo a passagem de outras moléculas (Yun e Ted Oyama, 2011; Alique *et al.*, 2018). A Figura 1 ilustra o mecanismo de permeação do hidrogênio em uma membrana metálica, onde ocorrem as etapas de difusão externa (a), dissociação da molécula (b), dissolução na superfície (c), difusão interna no interior da membrana (d), associação das moléculas (e), dessorção (f) e, por fim, difusão externa do H₂ (g).

Figura 1 – Mecanismo de difusão do hidrogênio através de uma membrana densa metálica.



Fonte: Adaptado de Alique *et al.* (2018).

O metal paládio (Pd) é um dos mais estudados para a produção de membranas metálicas (puras ou de ligas), graças a sua elevada atividade catalítica para a dissociação de moléculas de hidrogênio. De acordo com Conde *et al.* (2017), os valores de permeabilidade de uma membrana paládio pura podem alcançar $10^{-8} \text{ mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0,5}$ em temperaturas na faixa de 400 a 500 °C. Atualmente, as pesquisas em torno de membranas de paládio buscam principalmente a diminuição do custo de produção através da diminuição da quantidade de Pd utilizada para alcançar uma camada densa seletiva. Estudos também buscam o aumento da resistência mecânica, da reprodutibilidade e do tempo de vida dessas membranas, que podem sofrer desativação por envenenamento (Alique *et al.*, 2018).

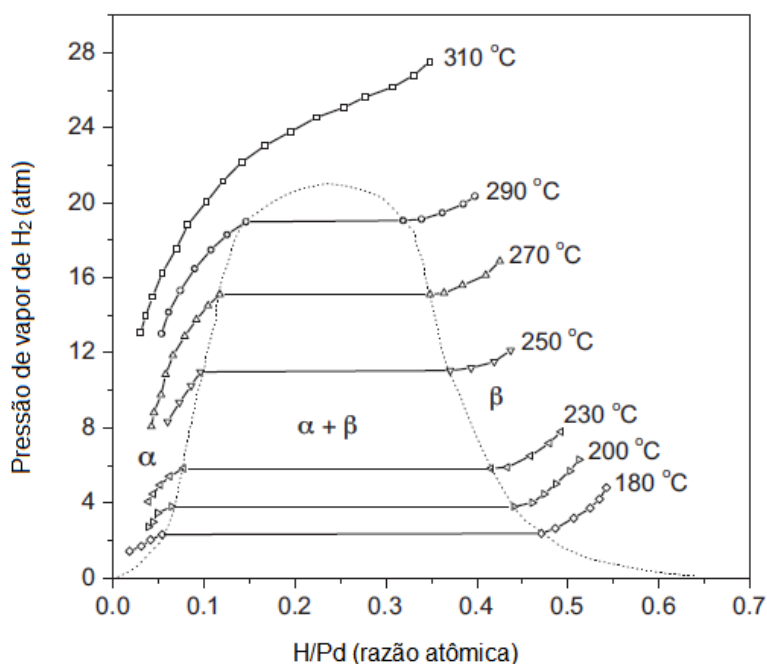
A equação de Sievert (Equação 1) descreve o fluxo de H_2 (J_{H_2}) através de uma membrana de paládio, na qual k é a permeabilidade de hidrogênio, t a espessura da camada metálica, $P_{\text{H}_2,ret}^n$ e $P_{\text{H}_2,per}^n$ são as pressões parciais do retentado e do permeado, respectivamente, e n é o expoente empírico que pode ser estimado através de regressão não-linear (Rahimpour *et al.*, 2017; Alique *et al.*, 2018).

$$J_{H_2} = \frac{k}{t} (P_{H_2,ret}^n - P_{H_2,per}^n) \quad (1)$$

O expoente n pode variar entre 0,5 e 1, indicando como o fluxo se relaciona com o gradiente de pressão. Quando a difusão na camada metálica é a etapa predominante na permeação, o que ocorre em membranas com espessuras maiores que 5 μm , o valor de n é 0,5, já que a taxa de difusão é proporcional à concentração de átomos em lados opostos da superfície da membrana. Quando a dissociação ou associação ou a difusão externa controlam a permeação, o valor esperado de n é 1, já que o processo dependerá linearmente da concentração de hidrogênio (Yun e Ted Oyama, 2011; Conde *et al.*, 2017).

Membranas de paládio, no entanto, ainda sofrem com limitações em sua aplicação. A principal dificuldade encontrada para a execução do processo é a absorção de H_2 abaixo do ponto crítico a 298 °C e 2 MPa, que é responsável pela formação de duas fases (α e β) (Figura 2), ambas com geometria cúbica de face centrada. A fase α possui razão atômica máxima de hidrogênio (H/Pd) de 0,02, enquanto que a fase β apresenta uma razão atômica mínima de 0,06 (Yun e Ted Oyama, 2011). Esta diferença na transição de fases gera uma expansão de volume capaz de causar tensão interna que leva a falhas mecânicas e eventual descamação da membrana metálica (Yun e Ted Oyama, 2011; Conde *et al.*, 2017).

Figura 2 – Diagrama de fases pressão-composição- temperatura (P-C-T) do sistema paládio-hidrogênio.



Fonte: adaptado de Yun e Ted Oyama (2011).

Problemas como as falhas geradas pela interação Pd-H₂ abaixo de 300 °C, envenenamento da membrana e alto custo de produção, podem ser contornados com o uso de ligas de paládio. Para a produção de uma membrana seletiva, é necessário que a liga possua alta permeabilidade, coeficientes de expansão térmica condizentes e elevadas resistências térmica e mecânica. Ligas com prata (Ag), cobre (Cu), níquel (Ni), ferro (Fe) e platina (Pt) geralmente apresentam bons resultados de permeação e são capazes de reduzir consideravelmente a temperatura crítica (Yun e Ted Oyama, 2011; Conde *et al.*, 2017; Alique *et al.*, 2018).

2.3.1 Suportes para deposição de membranas metálicas

As membranas de paládio podem ou não ter suportes para sua deposição. Na ausência do suporte, a camada de paládio ou da liga metálica deve ser relativamente espessa variando entre 50 a 150 μm e na maioria dos casos requer uma geometria tubular. Por conta da espessura elevada, este tipo de membrana se torna custosa, sendo mais viável a deposição de camadas mais finas sobre suportes porosos. É

importante que o suporte tenha propriedades condizentes com as do paládio, tendo poros abundantes e bem distribuídos, elevadas resistências mecânica, térmica e química, além de compatibilidade nos coeficientes de expansão térmica. Diversos materiais porosos podem ser utilizados para a incorporação de membranas de paládio como metais sinterizados, vidros Vycor, polímeros e uma série de membranas cerâmicas (Alique *et al.*, 2018).

Suportes cerâmicos apresentam poros bem distribuídos e superfícies mais uniformes, permitindo a deposição de camadas de paládio ou de liga de paládio mais finas (0,5 a 10 μm) e livres de defeitos. O material cerâmico mais comum para a produção é a alumina (Al_2O_3), geralmente combinando partículas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a obtenção de suportes assimétricos com camadas internas porosas que garantem elevada permeabilidade e superfícies externas ligeiramente mais densas e uniformes (Guo *et al.*, 2017; Rahimpour *et al.*, 2017). Outro material menos utilizado é a zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2\text{-YSZ}$), que possui coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do paládio (Li, 2007; Alique *et al.*, 2018).

As geometrias para os suportes cerâmicos podem variar entre plana, tubular e fibra oca. A última tem atraído interesse por conta de sua versatilidade de aplicação e sua elevada razão entre área superficial e volume (Kingsbury e Li, 2009; Alique *et al.*, 2018). Para a produção de suportes do tipo fibra oca cerâmica, é ideal que a morfologia seja assimétrica: camadas mais densas e outras mais porosas. A técnica de inversão de fases seguida de sinterização em elevadas temperaturas promove esse tipo de morfologia. Uma suspensão cerâmica é produzida contendo o material cerâmico, solvente e polímero aglutinante. O polímero é o responsável pela inversão de fase ao entrar em contato com um banho coagulante, geralmente água. Durante a extrusão da suspensão, as partículas cerâmicas são imobilizadas e diferentes morfologias podem ser formadas variando os parâmetros de extrusão e sinterização (Lee *et al.*, 2014).

2.3.2 Produção da membrana de paládio

Diversos métodos são aplicados para a deposição de membranas de Pd ou ligas de Pd. Entre eles estão deposição eletroquímica (ELP), deposição de vapor químico (CVD), deposição física de vapor (PVD), microemulsão, pirólise, entre outros (Rahimpour *et al.*, 2017).

A técnica de ELP se destaca por conta de sua alta eficiência para a deposição de camadas uniformes de Pd. O método consiste em uma reação de oxirredução heterogênea na interface sólido-líquido sem a necessidade do uso de correntes elétricas. Inicialmente, a superfície do suporte deve passar por um processo de ativação, onde são dispersados núcleos metálicos, geralmente Pd²⁺, que iniciarão a reação e garantirão a aderência da camada de Pd. Para a deposição do paládio é utilizada uma solução de deposição, onde o metal age como catalisador da reação de redução com o auxílio de um agente redutor. Uma das dificuldades encontradas neste método de produção é o controle da espessura da camada de paládio depositada, que é influenciada principalmente pela temperatura e pela superfície do substrato que recebe a membrana (Yun e Ted Oyama, 2011; Rahimpour *et al.*, 2017).

O banho de deposição é geralmente composto por um sal metálico (nitrato de paládio ou cloreto de paládio), um estabilizante (hidróxido de amônio) para controle de pH e um agente complexante (Na₂EDTA). Para a reação de oxirredução, o agente redutor mais utilizado é a hidrazina, que gera apenas nitrogênio como subproduto e possui uma elevada capacidade de redução tanto em meios alcalinos quanto em meios ácidos (Guo *et al.*, 2017; Alique *et al.*, 2018). A reação de oxirredução para um banho de deposição composto por PdCl₂ reduzido por hidrazina é descrita pelas Equações (2) e (3) abaixo.

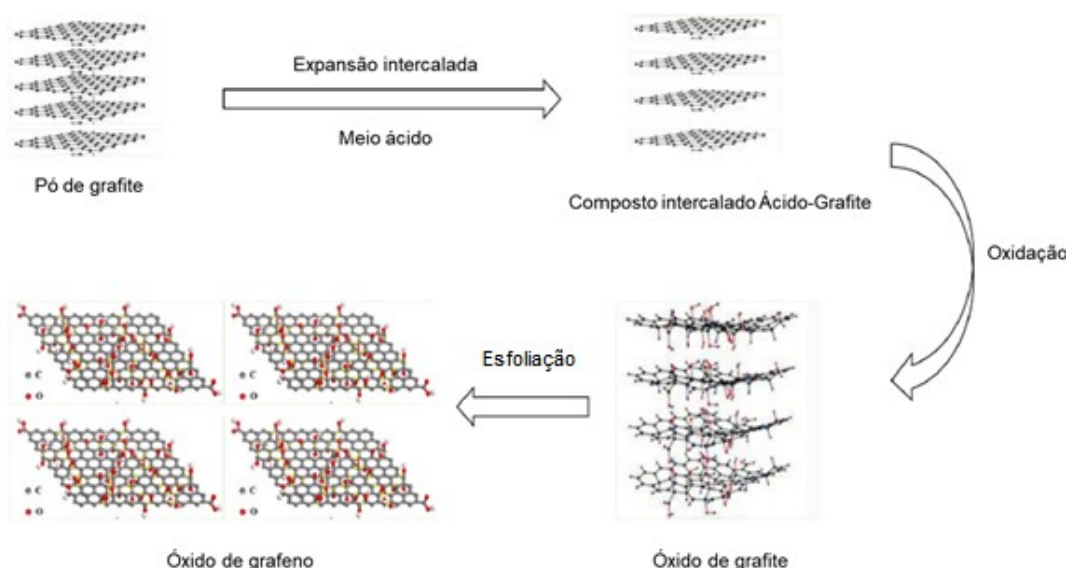


2.4 Membranas de óxido de grafeno

Nos últimos anos, estudos sobre materiais carbonáceos como grafeno, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono têm mostrado resultados promissores para a aplicação em processos de separação por membranas. Estes compostos apresentam elevadas resistências mecânica e química e são facilmente obtidos. O OG se destaca entre os demais por ser um material 2D com capacidade de formar filmes em camadas únicas com espessura de aproximadamente 0,5 nm por camada, além de ser solúvel em água, tornando mais simples o preparo de soluções (Aba *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2017).

De acordo com Ma *et al.* (2017), a produção de OG é realizada em dois passos: oxidação do grafite e esfoliação do óxido de grafite formado, como mostrado na Figura 3. Os métodos mais comuns para a síntese de OG estão resumidos na Tabela 1.

Figura 3 – Esquema da produção de óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado de Ma *et al.* (2017).

Tabela 1 – Resumo das rotas de produção de OG.

Oxidante	Método	Ácido	Tempo de reação	Razão C/O
KClO ₃	Brodie	HNO ₃	3-4 dias	2,16
	Staudenmaier	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	1-10 dias	1,85
	Hofmann	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	4 dias	-
KMnO ₄	Hummer	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	≈ 2 h	2,25
	Hummer Modificado	K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄	8 h	2,3
	Hummer Melhorado	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	≈ 22 h	-
K ₂ FeO ₄	À base de ferro	H ₂ SO ₄	1 h	2,2

Fonte: Adaptado de Aba *et al.* (2015).

Membranas de óxido de grafeno espessas se mostraram impermeáveis para várias substâncias. No entanto, camadas finas depositadas sobre suportes porosos mostraram permeabilidade elevada para certos gases (Aba *et al.*, 2015).

2.5 Estudo de casos

2.5.1 Membranas do tipo fibra oca cerâmica

Diversos são os trabalhos envolvendo a produção e a aplicação de fibras cerâmicas de geometria de fibra oca. Para os fins deste trabalho, destacam-se os trabalhos de Lee *et al.* (2014) e Bessa *et al.* (2017) brevemente descritos a seguir.

Lee *et al.* (2014) analisaram a morfologia de três tipos de membranas de fibra oca de alumina para aplicações de tratamento de rejeitos. Para a síntese da suspensão cerâmica foram utilizados 64,0% em massa de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 1,3% de aditivo Arlacel P135, 6,4% de polietersulfona (PESf) como polímero aglutinante e 28,3% de solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Para a extrusão, foram variados os tipos de fluido coagulante interno (hexano, DMSO e água) e *air-gap* (distância entre a fieira da extrusora e o tanque de coagulação) e as membranas foram classificadas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Membranas produzidas por Lee *et al.* (2014) com os parâmetros variados.

Membrana	Fluido coagulante interno	<i>Air-gap</i> (cm)
I	Hexano	0
II	DMSO	0
III	Água	30

Suspensão e fluido coagulante interno foram extrudados em um banho coagulante de água. As fibras produzidas passaram 48 h em água deionizada para a conclusão da inversão de fases e em seguida foram submetidas ao processo de sinterização a 1342 °C. Através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência mecânica e permeabilidade de água, os autores verificaram a formação de membranas assimétricas com diferentes configurações de estruturas filamentosas e esponjosas. A Tabela 3 mostra os resultados principais obtidos.

Tabela 3 – Resultados obtidos para as membranas produzidas por Lee *et al.* (2014).

Membrana	Características	Permeação de água (L m ⁻² h ⁻¹ a 0,1 MPa)	Resistência mecânica (MPa)
I	Uma camada filamentosa originada da camada externa formada no meio de duas camadas esponjosas.	1069	58,3
II	Uma fina camada esponjosa formada na superfície externa e uma camada filamentosa originada na superfície externa que penetra a região interna.	1874	41,8
II	Uma camada filamentosa originada na superfície interna da fibra localizada entre duas camadas esponjosas de diferentes espessuras nas superfícies exterior e interior.	997	39,7

Para os autores, a membrana II demonstra maior viabilidade para a utilização em tratamento de rejeitos por conta de sua maior permeabilidade. Para estudos de purificação de hidrogênio, a membrana II também oferece vantagens por conta de sua morfologia assimétrica que permite um elevado fluxo de H₂ através dos filamentos e a deposição de uma camada uniforme de Pd na superfície externa mais densa.

Bessa *et al.* (2017), com o objetivo de produzir membranas cerâmicas de baixo custo, realizaram o estudo da influência da temperatura de sinterização (400, 1250 e 1350 °C) na produção de fibras ocas de dolomita (CaMg(CO₃)₂) através da técnica de inversão de fases. Para efeitos de comparação, fibras de alumina também foram fabricadas para a temperatura de sinterização de 1350 °C. Para o preparo das suspensões cerâmicas foram utilizados 60% em massa de dolomita (ou alumina), 33,6% de DMSO, 0,4% de Arlacel e 6% de PESf. As suspensões foram extrudadas através de uma fieira de diâmetro externo de 3 mm e interno de 1,2 mm num tanque de água com 5 cm de *air-gap*. Água pura foi utilizada como líquido coagulante interno e os fluxos da suspensão e do coagulante interno foram de, respectivamente, 7 e 15 mL min⁻¹. Assim como no trabalho anterior, as fibras foram mantidas por 48 h no tanque para a completa remoção do solvente. Após serem cortadas, as membranas foram sinterizadas nas temperaturas citadas. Na Tabela 4 estão os principais resultados obtidos.

Tabela 4 – Resultados de Bessa *et al.* (2017) para as fibras de dolomita e alumina avaliadas.

Material	Temperatura de sinterização (°C)	Características	Permeabilidade de água (L m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	Resistência mecânica (MPa)
Dolomita	400	Densa esponjosa com camada recoberta com polímero derretido	84,7	4,5
Dolomita	1250	Densa esponjosa sem a presença de polímero	-	2,2
Dolomita	1350	Densa esponjosa como poros mais fechados	2219	5,5
Alumina	1350	Morfologia assimétrica com uma fina camada densa na superfície externa. Filamentos prolongados próximo as superfícies interna e externa	14,4	34

Para a temperatura de 400 °C, os autores verificaram que o polímero, apesar de ter atingido seu ponto de fusão, não foi completamente eliminado. Para 1250 °C, o polímero foi completamente liberado, mas a 900 °C, gases gerados pela oxidação da dolomita foram liberados, ocasionando a maior porosidade da fibra comparado à temperatura anterior. Para 1350 °C, foi possível observar uma estrutura mais fechada, mas ainda assim não houve a formação de filamentos. Todas as membranas de dolomita apresentaram superfícies externas com alta porosidade, tornando-a menos viável para o uso como suporte para deposição de membranas metálicas. Já a fibra de alumina, apesar de apresentar regiões esponjosas, teve a formação de filamentos e de uma superfície externa mais lisa. As características observadas nas fibras de dolomita sugerem uso para separação e clarificação de líquidos a baixas pressões.

2.5.2 Membranas de óxido de grafeno

Existem inúmeros trabalhos que realizam o estudo de membranas de óxido de grafeno para separações gasosas e de líquidos. Nesta seção, foram selecionados estudos mais voltados para a separação de hidrogênio que utilizaram suportes semelhantes aos produzidos no presente trabalho.

Aba *et al.* (2015) realizaram a análise da estabilidade microestrutural, do potencial para separação de gases e da performance de nanofiltração para líquidos de membranas de OG depositadas sobre fibras ocas de alumina e YSZ. O óxido de grafeno foi produzido via método de Hummer modificado e a solução aquosa de deposição teve concentração de 0,1 g L⁻¹. A deposição foi realizada por imersão a vácuo e a espessura da camada de OG foi controlada pelo tempo de imersão. Em seguida, membranas foram selecionadas para secagem a vácuo a 40 °C por 4 h antes de serem preparadas para os estudos de permeação gasosa. Outras membranas foram mantidas molhadas e foram imersas em metanol ou acetona e permaneceram assim por 2 dias até o completo deslocamento do solvente, antes de serem secadas no ar por mais de uma semana antes da realização dos testes de permeação de água. Foi observado que as membranas produzidas tiveram baixa adesão à fibra oca e facilmente descamaram. Os testes de permeabilidade de N₂ nas fibras GO-Al₂O₃ mostraram valores baixos e não estabilizados, indicando defeitos na membrana. O mesmo ocorreu para a permeação de oxigênio, mostrando que os defeitos não foram gerados pela passagem de N₂. Análises da morfologia das fibras indicaram que os substratos produzidos possuíam características ideais para a deposição de membranas, portanto os problemas de instabilidade não foram gerados por eles. Os autores concluíram que os defeitos podem ter ocorrido por conta do encolhimento da camada de GO durante os processos de secagem, levando ao rompimento e descamação. As membranas que foram mantidas em solvente apresentaram maior estabilidade e boa performance para processos de separação molhados. Os resultados de nanofiltração indicaram peso molecular abaixo de 300 Da com fluxos de solvente orgânico acima de processos comerciais. O estudo realizado pelos autores mostrou a sensibilidade da membrana de OG para separações gasosas a seco, indicando a necessidade da aplicação de técnicas que estabilizem as camadas de separação.

Em contrapartida, Huang *et al.* (2017) fizeram o estudo da performance da separação de gases de membranas de OG depositadas sobre fibras ocas de alumina. O óxido de grafeno foi produzido através do método de Hummer modificado e a solução de deposição foi preparada diluindo o pó de OG em água deionizada. A solução aquosa foi levada para o sonicador por 1 h para que o pó de OG fosse esfoliado em nanofolhas e em seguida foi centrifugada a 3000 rpm por 10 min para a remoção de impurezas. Na sequência, a solução foi diluída 1000 vezes para alcançar uma concentração em torno de $0,001 \text{ mg mL}^{-1}$. Para a produção da membrana, a fibra oca foi vedada em uma das pontas e mergulhada na solução de OG sob sucção a vácuo. Diferentes tempos de imersão foram utilizados para alcançar diferentes espessuras de membrana. Por fim, a membrana foi seca em um forno a vácuo a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. Através de análises de MEV foi verificado que a espessura da membrana aumentou com o aumento do tempo de deposição, porém não linearmente. Foi observado que quanto menor o tempo de recobrimento, maiores as chances de defeitos e furos na superfície da membrana. Testes de permeabilidade de H_2 e N_2 foram realizados na membrana com tempo de deposição de 30 min, onde foi encontrada uma seletividade de 7,2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Apesar de ser um valor baixo, a simplicidade do método de deposição torna o processo versátil para modificações que possam melhorar a eficiência de separação.

Zhu *et al.* (2017) produziram membranas de OG depositadas sobre fibras ocas cerâmicas de YSZ. O óxido de grafeno foi produzido seguindo o método de Hummer: 3 g de flocos de grafite foram adicionados a 2 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 12 mL de ácido sulfúrico (98%), seguido da adição de 12 g de permanganato de potássio (KMnO_4) em banho gelado. A mistura foi vigorosamente agitada por 90 min e depois aquecida até $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para ser posteriormente diluída gradativamente em água destilada. Em seguida, 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram adicionados em contínua agitação por 10 min até a obtenção de uma suspensão de óxido de grafite que foi coletado, centrifugado e repetidamente lavado com água destilada até a obtenção de um pH próximo de 7. Sonicação foi utilizada para esfoliar o óxido de grafite até a obtenção da suspensão de OG. Para a produção de membranas, o suporte cerâmico foi vedado e submergido em uma solução aquosa de 4 g L^{-1} de OG por 2 minutos sob aplicação de vácuo e a espessura da camada depositada foi controlada pelo tempo de deposição. Em seguida, as fibras foram secas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por

24 h. Testes de permeação de hidrogênio e nitrogênio foram realizados em diferentes temperaturas e o resumo dos resultados está disposto na Tabela 5.

Tabela 5 – Comparação das membranas produzidas por Zhu *et al.* (2017).

Membrana	T (°C)/ P(MPa)	Espessura (μm)	Permeabilidade de H ₂ ($10^{-10} \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$)	Seletividade (H ₂ /N ₂)
1	100/0,1	0,23	1521	38
2	20/0,1	0,23	446	64

As membranas produzidas por Zhu *et al.* (2017) mostraram que o óxido de grafeno demonstra menor seletividade para moléculas de hidrogênio se comparadas às membranas de paládio. No entanto, o processo ocorre a temperaturas relativamente baixas, mostrando um resultado promissor caso sejam realizadas adequações para o aumento da seletividade.

Com base nos trabalhos citados, verifica-se que, apesar de ser um material promissor para a produção de membranas, o óxido de grafeno ainda possui baixos valores de seletividade ao H₂ para ser uma opção competitiva no mercado que tende ao uso de membranas metálicas. Desta forma, neste trabalho foi testada a possibilidade deste composto ser usado como uma camada intermediária a fim de melhorar o desempenho e diminuir custos de produção de membranas seletivas ao H₂.

2.5.3 Membranas de paládio

Hatim *et al.* (2011) avaliaram o efeito de diferentes estruturas de suportes de alumina do tipo fibra oca sobre a permeabilidade de H₂ em membranas de paládio. Para a obtenção de diferentes morfologias, foi variado o *air-gap* (3, 9 e 11 cm) utilizado. Os suportes foram ativados através de imersões sucessivas em banhos ácidos de cloreto de estanho (SnCl₂) e cloreto de paládio (PdCl₂), intercalados com lavagem em água deionizada e em solução 0,01 M de ácido clorídrico (HCl). A membrana de paládio foi produzida através de deposição eletroquímica, na temperatura de 60 °C, utilizando hidrazina como agente redutor. Os testes de permeação de H₂ e seletividade H₂/N₂ foram realizados para temperaturas entre 300 e 450 °C. Os autores verificaram que quanto maior o *air-gap*, maior era camada densa

esponjosa na superfície externa dos suportes e menor era a porosidade efetiva. A partir dos testes de seletividade, foi verificado que o fluxo de H₂ era influenciado tanto pela espessura da camada de paládio, quanto pela estrutura da fibra oca. Quanto menor a porosidade, menor foi o fluxo obtido.

Yun *et al.* (2011) verificaram a eficiência de membranas ultrafinas de paládio depositadas sobre suportes de α -Al₂O₃, através de um campo elétrico. Na etapa de ativação química da superfície, o suporte foi conectado verticalmente a um fio de platina, que passava por seu interior, servindo de ânodo. Um tubo cilíndrico de platina foi colocado por fora do suporte, agindo como o cátodo, criando um potencial variável de 0-6V. Uma bomba foi utilizada para circular a solução de deposição através da superfície da fibra. O campo elétrico foi aplicado no momento que o agente redutor (hidrazina) foi introduzido no processo. A deposição ocorreu por 10 min em temperatura ambiente. Para comparação, os autores produziram uma membrana de paládio com método convencional de deposição eletrolítica. Permeabilidade de H₂ e seletividade H₂/N₂ foram avaliados para a temperatura de 460 °C. Os autores verificaram que a deposição através de campo elétrico foi capaz de produzir membranas de espessura 0,9 μ m, de elevada permeabilidade ao hidrogênio (40×10^{-7} mol⁻¹m⁻²Pa⁻¹) e seletividade 9200. Também foi possível verificar uma maior estabilidade térmica da membrana, comparada à produzida por deposição eletrolítica.

Lu *et al.* (2015) produziram membranas compósitas de paládio e liga de paládio-níquel depositadas em fibras ocas de α -Al₂O₃. O substrato de alumina, de porosidade média de 0,3 μ m, teve a rugosidade de sua superfície reduzida através da imersão em sol-gel (γ -AlOOH). Em seguida, o suporte foi ativado através de imersões em soluções ácidas de SnCl₂ e PdCl₂, intercalados com lavagens em água deionizada e em solução 0,1 M HC até alcançar uma coloração marrom escuro. Após secagem a 110 °C, membranas de Pd e liga Pd-Ni foram depositadas nos substratos ativados através deposição eletroquímica por 3 h. Para análises de permeabilidade e seletividade, foram realizados ensaios de permeação de H₂ puro e de mistura H₂/N₂, mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação das membranas de Pd e liga de Pd-Ni produzidas por Lu *et al.* (2015) para permeação de H₂.

Membrana	Espessura (µm)	Temperatura (°C)	Permeabilidade de H ₂ (x10 ⁻⁷ mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)	Seletividade (H ₂ /N ₂)
Pd	5	500	35,1	730
Pd-Ni	7	500	36,1	640

Os autores obtiveram membranas com elevadas seletividade e permeabilidade, mostrando resultados promissores para a produção de membranas compósitas de Pd e liga de Pd.

Terra *et al.* (2016) fabricaram membranas compósitas de paládio depositadas em diferentes suportes assimétricos de alumina. As fibras ocas cerâmicas foram produzidas variando composição do coagulante interno, *air-gap* e temperatura de sinterização, como descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros variados por Terra *et al.* (2016) na produção dos suportes cerâmicos de alumina.

Fibra	Coagulante interno	<i>Air-gap</i> (cm)	Temperatura de Sinterização (°C)
1	Água	3	1400
2	DMSO	0	1300
3	Água + DMSO	0	1300
4	Água + DMSO	0	1400

Através de caracterização por MEV foi possível observar que as fibras 1 e 2 apresentaram filamentos originados nas superfícies internas, enquanto que nas superfícies externas foram formadas camadas esponjosas. Já as fibras 3 e 4 apresentaram longos filamentos formados na superfície interna que se prolongam até a superfície externa. As membranas de paládio foram produzidas através do método ELP, e os substratos foram ativados com 8 ciclos de deposições sucessivas seguindo a mesma metodologia utilizada por Lu *et al.* (2015). A deposição da membrana de paládio ocorreu a 60 °C por 1 h, utilizando uma solução contendo Pd(NH₃)₄Cl₂-H₂O (4 g L⁻¹), Na₂EDTA-2H₂O (40,1 g L⁻¹), NH₃-H₂O (28%, 198 mL L⁻¹) e N₂H₄ (1M, 5,6 mL L⁻¹). Todas as fibras produzidas apresentaram superfícies externas uniformes, filamentos prolongados, alta porosidade e elevadas permeabilidades de água e nitrogênio. Nas fibras sinterizadas a 1300 °C foi observado que as permeabilidades foram mais altas, no entanto a resistência mecânica diminuiu com a diminuição da

temperatura de sinterização. Testes de permeabilidade de hidrogênio foram realizados nas membranas depositadas sobre as fibras 1 e 4. Os resultados mostraram que a permeabilidade obtida pela membrana 4 ($3,1 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$) foi cerca de 55 vezes maior que a encontrada para a membrana 1 ($5,5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$), indicando que o substrato influencia diretamente na capacidade de separação da membrana.

Guo *et al.* (2017) analisaram a permeabilidade de H_2 e a seletividade (H_2/N_2) em membranas de compósitas de paládio depositadas sobre tubos de alumina. O suporte cerâmico foi recoberto com uma camada de álcool polivinílico (PVA) por imersão na solução durante 5 s. O substrato foi então secado em temperatura ambiente por 6 h e posteriormente foi ativado por banhos sucessivos em soluções ácidas de SnCl_2 (2 g L^{-1}) e PdCl_2 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$). Em seguida, a membrana de Pd foi produzida em uma solução de deposição contendo PdCl_2 ($3,5 \text{ g L}^{-1}$), Na_2EDTA (30 g L^{-1}), NH_4OH (15 M , 101 mL L^{-1}) e N_2H_4 (1 M , 16 mL L^{-1}). A reação foi realizada a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h e a membrana produzida foi levada ao forno a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h para a retirada da camada de PVA. Durante o processo de aquecimento, gás nitrogênio foi introduzido no forno para evitar a oxidação da membrana de paládio. Após o resfriamento, a membrana recebeu outra camada de paládio por ELP durante 2 h para cobrir eventuais furos produzidos durante o processo de aquecimento. Permeabilidade e seletividade foram avaliadas e os resultados, comparados aos de uma membrana sem PVA, estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Comparação do fluxo de H_2 e da seletividade obtidos por Guo *et al.* (2017) para as membranas de paládio com e sem revestimento intermediário de PVA.

Membrana	Espessura (μm)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$P_r - P_p$ (kPa)	Fluxo de H_2 ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	Seletividade (H_2/N_2)
Pd c/ PVA	6	500	100	0,238	956
Pd	6	500	100	0,265	58

Os resultados mostram que o substrato melhorado através do revestimento de PVA apresenta seletividade cerca de 16 vezes maior comparado ao substrato sem revestimento, indicando que a presença de uma camada intermediária, que é facilmente retirada por tratamento térmico, aumenta a eficiência de separação de H_2 .

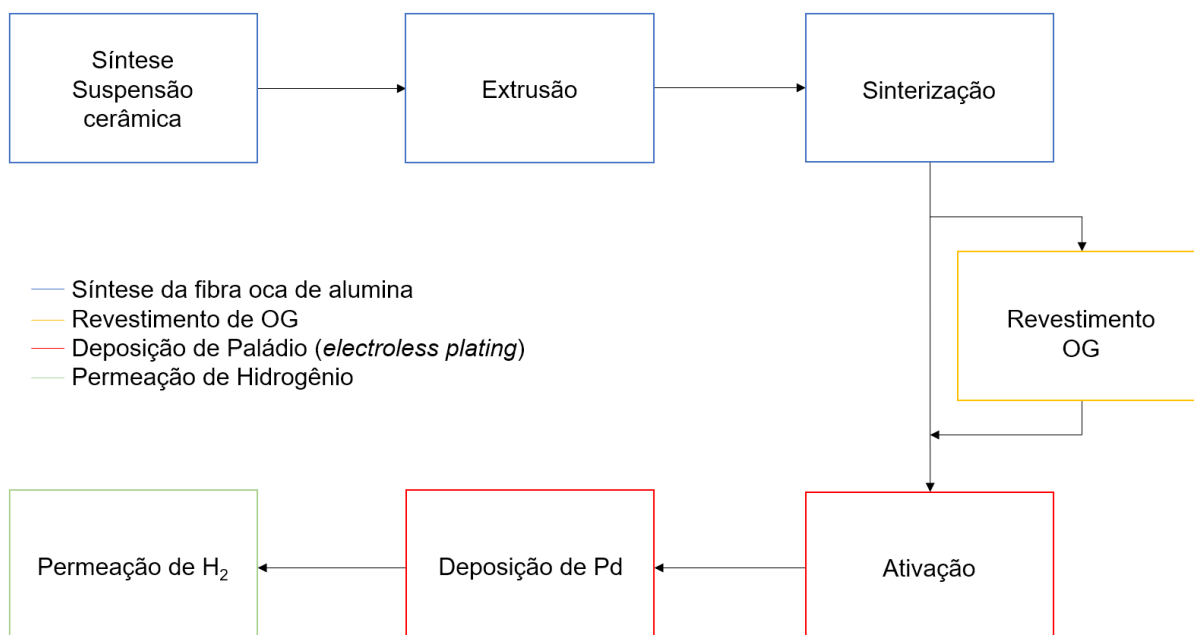
Levando em consideração os estudos apresentados, este trabalho avaliou unir as características promissoras da geometria tipo fibra oca para os suportes de

alumina, do óxido de grafeno como uma possível camada intermediária para alisamento da superfície e das membranas de paládio como uma forma altamente eficiente para a separação de gás hidrogênio.

3 Metodologia

Nesta seção são apresentados os materiais e as metodologias para a produção das fibras ocas cerâmicas, membranas de paládio e de paládio e óxido de grafeno, assim como as caracterizações e testes de permeação hidrogênio. Na Figura 4 é mostrado um esquema sequencial das etapas do processo.

Figura 4 – Fluxograma das etapas do processo.



Fonte: a autora.

3.1 Produção das fibras ocas cerâmicas

Para a produção da suspensão cerâmica foram utilizados alumina (fase alfa, 99,9%, área superficial de 2-4 m² g⁻¹, < 1,0 μm – Alfa Aersar®), o aditivo Arlacel (Cithrol DPHS, Croda do Brasil Ltda), polietersulfona (PESf, Verdal 3000 P, Solvay) como polímero aglutinante e o solvente dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec). A suspensão foi preparada baseando-se nos métodos utilizados por Lee *et al.* (2014) com as

proporções, em porcentagem mássica, de 60,66% de Al_2O_3 , 32,04% de DMSO, 6,07% de PESf e 1,23% de Arlcel.

Para o preparo da suspensão, o Arlcel foi primeiramente dissolvido no solvente em um frasco com o auxílio de agitação magnética. Em seguida, a alumina foi adicionada e a solução Arlcel + Solvente + Alumina foi transferida para um frasco vedado com bolas de moagem que foi levado para a rotação em rolos de movimentação (Figura 5). Após 48 h, o polímero de aglutinação foi adicionado à suspensão e o frasco voltou novamente para a rotação por mais 48 h.

Figura 5 – Rotação da suspensão cerâmica.

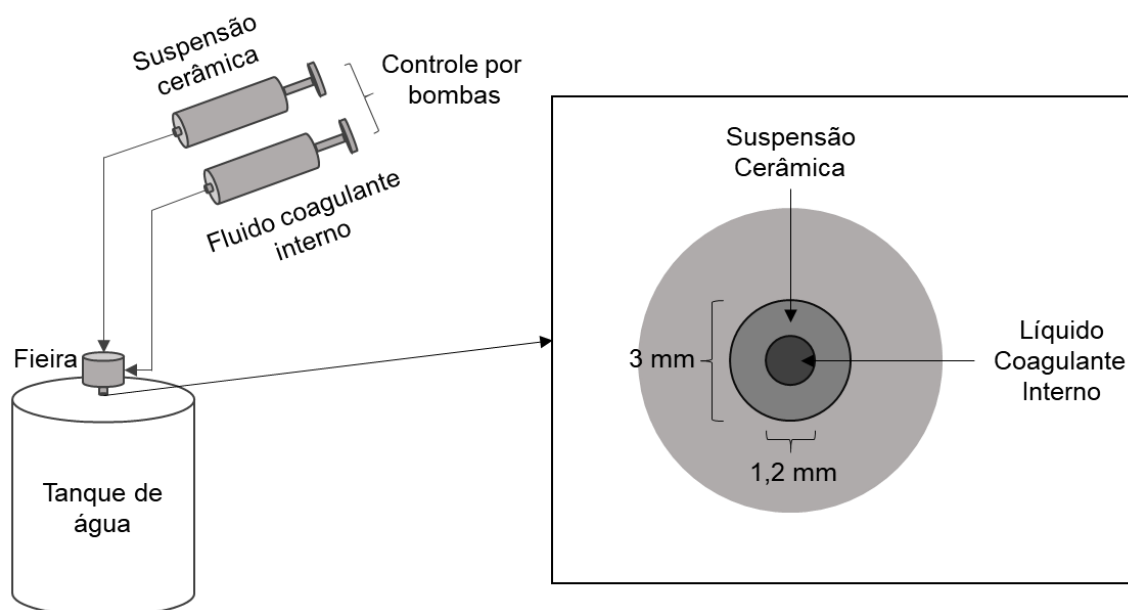


Fonte: a autora.

Finalizada a mistura, a suspensão foi então desgaseificada por cerca de 2 h, até o desaparecimento completo de bolhas, com o auxílio de uma bomba de vácuo Primatec 122-BCP. A suspensão foi então transferida para uma seringa de aço inoxidável *Harvard Apparatus*. A princípio, em outra seringa de aço inoxidável *Harvard Apparatus*, foram adicionados 200 mL de uma mistura de 70% em volume de DMSO e 30% de álcool etílico. A suspensão e o líquido coagulante interno foram então extrudados em um tanque de água sem *air-gap*, através de uma fieira, conforme o esquema apresentado na Figura 6. Os fluxos foram controlados através de duas bombas *PHD Ultra™ Harvard Apparatus* com vazões de 10 mL min^{-1} e 15 mL min^{-1} para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente. Tanto a composição do líquido coagulante interno quanto as vazões adotadas foram baseadas no trabalho realizado previamente por Terra (2018), que obteve uma morfologia

assimétrica de superfície externa lisa propícia para a posterior deposição de membranas de paládio.

Figura 6 – Esquema do processo de extrusão das fibras ocas cerâmicas, evidenciando a estrutura da fieira.



Fonte: a autora.

Após o processo de extrusão, as fibras foram mantidas no tanque de água por 24 h para a conclusão do processo de inversão de fases. Em seguida, foram cortadas manualmente em pedaços de aproximadamente 21 cm de comprimento, secas à temperatura ambiente (24 °C) de um dia para o outro e, por fim, levadas para um forno do tipo mufla (Jung, modelo LF00614) para sinterização à 1350 °C, seguindo o método descrito por Terra (2018). Nesta etapa, as fibras foram inicialmente levadas de 30 a 300 °C com taxa de subida de temperatura de 2°C/min, depois, 1°C/min até 600 °C, temperatura que foi mantida por 60 min para eliminação completa do polímero. Depois, de 600 a 1350 °C a 10°C/min, sendo a última temperatura mantida por 5 h, reduzindo-se, em seguida, à temperatura ambiente com taxa de 3 °C/min. A Figura 7 mostra as fibras cortadas e sinterizadas que foram utilizadas para a posterior deposição de membranas de paládio.

Figura 7 – Fibras ocas de alumina após o processo de sinterização.



Fonte: a autora.

3.2 Preparo e deposição de óxido de grafeno

O óxido de grafeno utilizado nesta etapa foi produzido e cedido pelo Núcleo de Pesquisa em Processos de Separação por Membranas da FEQ/UFU e o método de produção adotado foi Hummer modificado, adaptado de Hummers e Offeman (1958). Para a síntese, foram adicionados 140 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 98%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) e 6 g de pó de grafite comercial (Vonder) em um béquer. A mistura foi agitada até alcançar homogeneidade e em seguida foi recoberta com plástico filme e levada para resfriamento até 0 °C. Após resfriada, a mistura foi mantida em banho de gelo com temperatura medida através de um termômetro e com auxílio de agitação mecânica, foram adicionados 3 g de nitrato de sódio (NaNO_3 , 85%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) para início do processo oxidativo. Em seguida, 18 g de permanganato de potássio (KMnO_4 , PA, Vetec) foram adicionados lentamente para que a temperatura fosse mantida abaixo de 20 °C. Agitação foi mantida por mais 1 h em banho de gelo e 30 min fora dele até que a mistura alcançasse 40 °C. Posteriormente, 250 mL de água destilada foram adicionados até a temperatura de 95 °C. A mistura foi novamente resfriada e, a temperatura ambiente, foram adicionados mais 500 mL de água destilada seguidos de adição lenta de 50 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Vetec). Foi

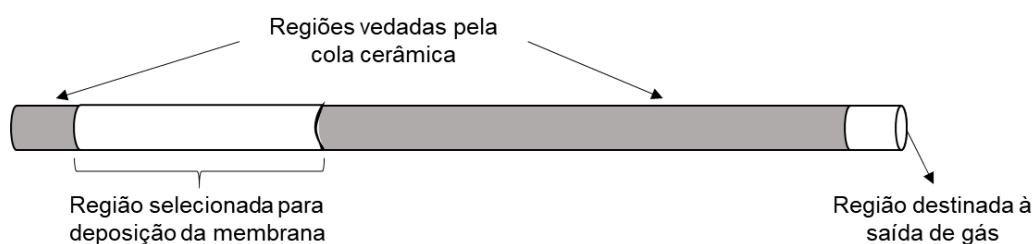
observada mudança de coloração de castanho escuro para amarelado e a agitação foi mantida por mais 30 min. Para a purificação, a mistura foi decantada por 12 h e foi retirado o produto sobrenadante. Em seguida, foi adicionado 1 L de ácido clorídrico (HCl, 5%, Vetec) e mais uma vez a solução foi decantada por mais 12h, onde o processo foi repetido mais duas vezes. A solução final foi então para o sonificador por 1 h para o processo de esfoliação.

Para a utilização do óxido de grafeno nas deposições, a solução inicial foi seca a 80 °C de um dia para o outro e a partir do produto seco, foram feitas soluções aquosas de concentrações 0,1 e 0,01 g L⁻¹. Para o preparo, água deionizada foi adicionada ao óxido de grafeno seguido por 30 min de agitação ultrassônica. A concentração utilizada foi inicialmente baseada no estudo de *Aba et al.* (2015) e depois de resultados, foi diminuída para adequação ao propósito do presente trabalho.

Antes da deposição, as fibras foram preparadas com uma vedação chamada de *glazing*, que consiste na impermeabilização das regiões da fibra (Figura 8) que não são recobertas pelo revestimento de óxido de grafeno e pela posterior deposição de membrana metálica, garantindo que durante os testes de permeação gasosa, apenas a área da membrana seja disponibilizada para a passagem dos gases. Para isso, um comprimento de 4 cm de fibra foi selecionado e protegido com fita PTFE (Teflon), o mesmo foi feito para a região de saída do gás. Em seguida, as fibras foram imersas em um esmalte cerâmico líquido incolor (GEL TAC017 – Triarte Produtos). Após a secagem, as fitas de Teflon foram retiradas e as fibras foram levadas à mufla (Jung, modelo LF00614), onde permaneceram a 950 °C por 5 min, com taxa de subida de temperatura de 5 °C/min.

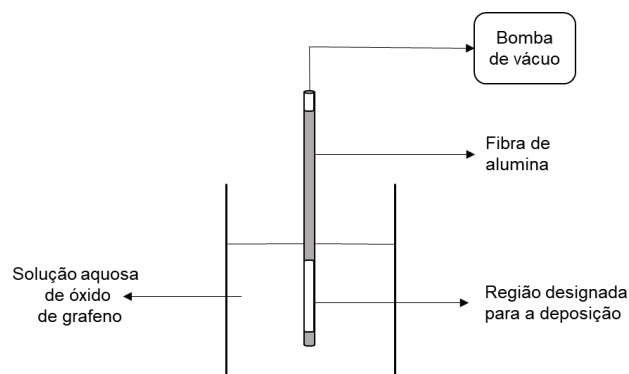
Após a impermeabilização, as fibras foram lavadas mergulhando-as em álcool isopropílico por 10 min e água deionizada por 10 min. Em seguida, foram secas de um dia para o outro a 80 °C em uma estufa (Biomatic). Para a deposição do óxido de grafeno, a ponta não vedada da fibra foi conectada à uma bomba de vácuo (Primatec) e a região de 4 cm livre foi mergulhada na solução de óxido de grafeno (Figura 9). O tempo de deposição e a intensidade do vácuo aplicado foram variados de acordo com a camada observada e as configurações utilizadas estão descritas na Tabela 9. Inicialmente foi aplicado vácuo de 0 mmHg para que a deposição fosse lenta e controlada, em seguida foi elevado para 50 mmHg, de modo a aumentar a espessura da camada.

Figura 8 – Representação da fibra de alumina após o revestimento com cola cerâmica.



Fonte: a autora.

Figura 9 – Esquema do aparato de deposição de óxido de grafeno.



Fonte: a autora.

Tabela 9 – Configuração das deposições óxido de grafeno.

Fibra	Concentração da solução de OG (g L^{-1})	Tempo de vácuo 0 mmHg na solução (s)	Tempo de vácuo 50 mmHg na solução (s)
OG1	0,1	60	240
OG2	0,01	30	45
OG3	0,01	30	75
OG4	0,01	30	120

Após o revestimento, as fibras foram mantidas no vácuo por mais 15 min fora da solução para a fixação da camada e foram secas a 80 °C em uma estufa de um dia para o outro.

3.3 Produção de membranas de paládio

Para a deposição de membranas de paládio, é necessário que inicialmente seja feito o preparo das fibras ocas assimétricas que serão utilizadas como suporte. A Figura 10 apresenta o fluxograma das etapas necessárias para o processo.

Figura 10 – Fluxograma do processo de preparo e deposição de membranas de paládio.



Fonte: a autora.

3.3.1 Preparo das fibras ocas de alumina e deposição de paládio

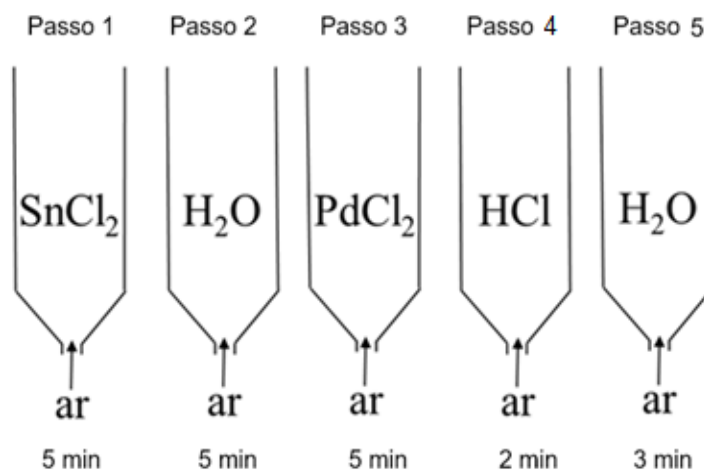
Glazing: etapa descrita no tópico de deposição de óxido de grafeno.

Lavagem: após a impermeabilização, é necessário que a área do suporte destinada à membrana metálica esteja limpa e livre de impurezas que possam danificar a deposição. Desta forma, as fibras foram lavadas em álcool isopropílico durante 10 min, seguidas de uma lavagem em água deionizada por mais 10 min. Em seguida, as fibras foram secas na estufa (Biomatic) a 80 °C por aproximadamente 12 h.

Ativação: nesta etapa, a superfície da fibra oca de alumina foi sensibilizada e ativada para o aumento da atividade química da superfície para o início do processo de oxidação na etapa de deposição. O procedimento adotado foi baseado no método descrito por Mardilovich (1998), que utiliza ciclos de 5 passos de banhos sequenciais

em soluções ácidas de SnCl_2 e PdCl_2 , intercaladas com banhos em água deionizada e em solução de HCl . As soluções foram colocadas em seringas conectadas a uma mangueira de ar como mostrado no esquema da Figura 11. Ao fim de cada ciclo, as soluções eram descartadas e trocadas por novas.

Figura 11 – Esquemática do processo de ativação.



Fonte: a autora.

Primeiro passo: no primeiro passo, chamado de sensibilização, a fibra foi mergulhada na solução ácida de SnCl_2 II (*Sigma-Aldrich*, 99,99%, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e HCl 1 mL L^{-1}), onde ocorreu a adesão dos íons Sn^{2+} dissociados na superfície externa do suporte de alumina.

Segundo passo: nesta etapa os íons Cl^- presentes na superfície foram removidos através do banho em água deionizada.

Terceiro passo: em seguida, a fibra foi mergulhada em uma solução ácida de PdCl_2 (*Sigma-Aldrich*, 99,9%, $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e HCl 1 mL L^{-1}), onde os íons de estanho foram oxidados e substituídos por Pd^0 , permitindo a aderência das sementes de paládio na superfície do suporte.



Quarto passo: no quarto passo, por meio de uma solução 0,01 M de ácido clorídrico, houve a dissolução do dióxido de estanho (SnO_2) formado na superfície por conta da reação entre íons Sn^{2+} e O_2 presente no ar.



Quinto passo: por fim, no quinto passo, a superfície foi lavada com água deionizada.

O ciclo de banhos foi repetido, em torno de 7 a 8 vezes para fibra sem revestimento e 6 a 7 vezes para fibras revestidas com óxido de grafeno, até que o suporte atingisse uma coloração marrom acinzentada como mostrado na Figura 12. Em seguida, a fibra ativada foi levada ao forno para secagem a 80°C por 2 h.

Figura 12 – Fibra de alumina ativada.



Fonte: a autora.

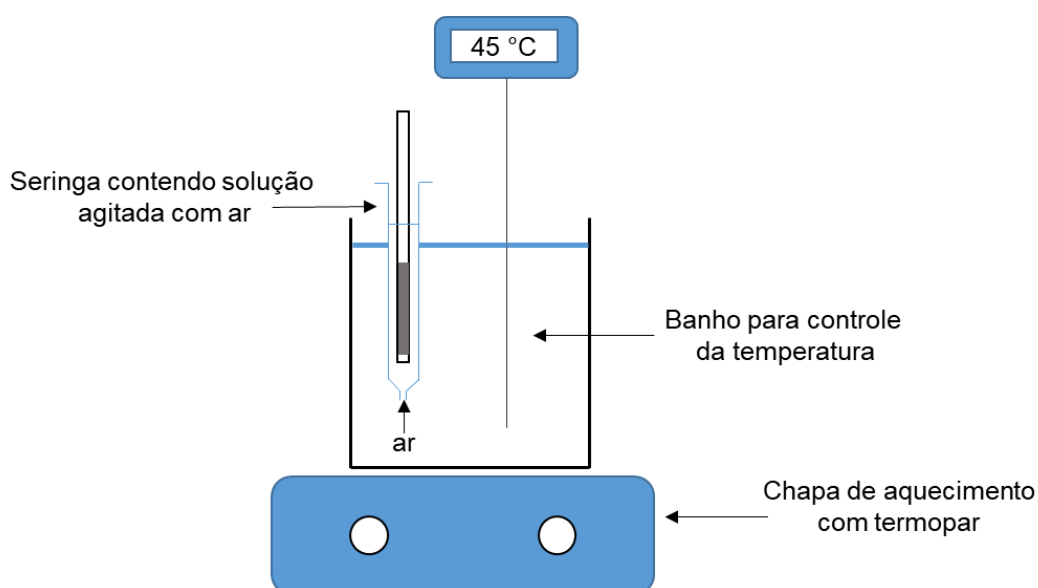
Deposição de paládio: a deposição da membrana de paládio foi realizada através da técnica de deposição eletroquímica, baseada no método descrito por Guo *et al.* (2017). A solução de *plating*, de composição mostrada na Tabela 10, foi preparada com 16 h de antecedência da deposição. O volume de solução para cada banho seguiu a relação descrita por Guo *et al.* (2017), de 3,7 mL de *plating* para cada cm^2 de superfície do suporte cerâmico, assim como volume do agente redutor hidrazina (N_2H_4 , $5,6 \text{ mL L}^{-1}$, 87%) de 0,0053 mL para cada mL de *plating*.

Tabela 10 - Composição da solução de deposição.

Composto	Concentração (g L ⁻¹)
PdCl ₂	3,5
Na ₂ EDTA.2H ₂ O	30
NH ₃ H ₂ O (28%)	194

O aparato montado para a deposição é mostrado no esquema da Figura 13. Uma seringa foi posicionada em um banho a 45 °C e em sua ponta, foi conectada uma entrada de ar. A solução foi então colocada na seringa com agitação por bolhas de ar. As fibras foram então submergidas na solução, com suas extremidades livres conectadas à bomba de vácuo e em seguida a hidrazina foi adicionada para o início da reação. Foram realizados de 1 a 2 banhos de deposição de até 120 min de duração cada. O tempo adotado seguiu a adição controlada de hidrazina para garantir que a reação fosse completa. Após o fim do processo, as membranas foram lavadas com água deionizada e colocadas para secar na estufa a 80 °C por aproximadamente 12 h.

Figura 13 – Esquema do aparato do banho de deposição da membrana de paládio.



Fonte: a autora.

Foram produzidas membranas sobre o suporte de alumina puro e revestido com óxido de grafeno para avaliar a influência do revestimento sobre a eficiência da membrana. Houve alteração na deposição de paládio sobre as fibras revestidas, onde a hidrazina foi adicionada com média de 1 gota a cada 5 min para controle da velocidade de reação. As configurações utilizadas estão descritas na Tabela 11.

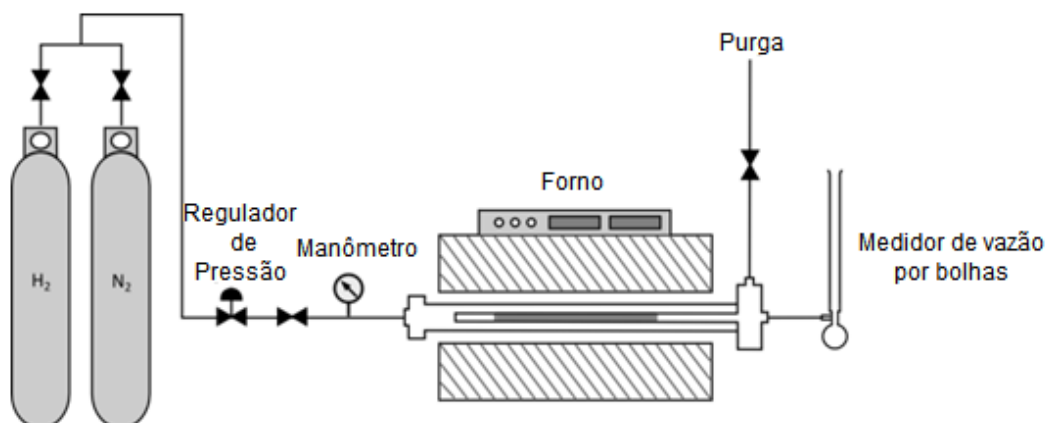
Tabela 11 – Membranas produzidas e suas configurações.

Membrana	Revestimento de óxido de grafeno	Ciclos de deposição de Pd	Controle da vazão de N₂H₄
M1	-	2 ciclos de 120 min cada	Não
M2	OG1	1 ciclo de 30 min	Não
M3	OG2	1 ciclo de 120 min	Sim
M4	OG3	1 ciclo de 120 min	Sim
M5	OG4	1 ciclo de 60 min	Sim

3.3.2 Ensaio de permeação de hidrogênio e nitrogênio

Para os testes permeação de gás hidrogênio, a membrana foi colada em um tubo de aço inoxidável com cola epóxi Araldite®. O módulo foi então posicionado na zona de aquecimento de um forno (Carbolite MTF 1200). Tanto a permeação de hidrogênio, quanto os testes de seletividade de hidrogênio/nitrogênio foram realizados no aparato mostrado na Figura 14 para temperaturas variando entre 300 e 450°C e pressões, para efetuar o arraste do gás, entre 40 a 200 kPa. Uma purga de nitrogênio foi utilizada durante os estágios de aquecimento e resfriamento, com taxas de 3 °C min⁻¹. O gás nitrogênio foi utilizado como gás inerte para avaliar a seletividade da membrana para hidrogênio. O volume de gás que passou pela membrana foi medido através de um medidor de vazão por bolhas.

Figura 14 – Esquema do aparato de permeação de gás hidrogênio.



Fonte: a autora.

3.4 Caracterizações

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as fibras puras e revestidas com óxido de grafeno e as membranas de paládio produzidas foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss Modelo EVO MA 10) multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizada voltagem acelerada de 20 kV e uma corrente de 3 nA. Todas amostras foram recobertas com uma camada de ouro através de um metalizador (LEICA Metallizer EM SCD 050) sob vácuo por 120 s.

Microscopia de força atômica (AFM): a rugosidade da superfície externa das fibras puras e revestidas por óxido de grafeno foi medida através de um microscópio de varredura por sonda (Shimadzu SPM – 9600, multiusuário do Instituto de Física da UFU) com ponteira Tap 300 para uma região de 4x4 μm. A rugosidade média foi avaliada através do *software* Gwyddion 2.53.

Porosimetria: a porosidade das fibras puras foi medida pela técnica de intrusão de mercúrio através do equipamento *Micrometrics AutoPore IV* no laboratório de Engenharia Química da UNICAMP para pressões entre 0,5 e 6,0 x 10⁴ psia.

Permeabilidade de água: as fibras puras e revestidas foram caracterizadas em relação à sua permeabilidade de água em temperatura ambiente. Para isso, fibras foram coladas em mangueiras com cola a base de resina epóxi (Araldite®) e tiveram

uma das extremidades seladas. O fluxo de água foi medido através de uma bomba de deslocamento positivo (OSMO) para a elevação da pressão na transmembrana e a massa de água permeada foi medida em intervalos regulares de tempo. O cálculo do fluxo foi realizado através da Equação (6), onde J é fluxo dado em $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$, m é a massa de permeado em kg, A é a área superficial da fibra em m^2 e t , o tempo de coleta do permeado em s.

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

A área superficial da fibra foi calculada de acordo com a Equação (7) sugerida por Tan *et al.* (2005):

$$A = \frac{2\pi L(r_e - r_i)}{\ln(r_e / r_i)} \quad (7)$$

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

Resistência mecânica: a resistência das fibras puras foi medida através do teste de flexão em três pontos utilizando o equipamento *Instron Phase 4* modelo 9600 dotado de uma célula de 5kN, disponível pela Faculdade de Engenharia Civil da UFU. A Equação (8), descrita por Liu *et al.* (2003), foi utilizada para o cálculo da resistência à flexão (σ_F) de cada fibra oca.

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

Na qual F é a força do momento da fratura (N), L o comprimento da fibra (m) e D e d os diâmetros (m) externo e interno, respectivamente.

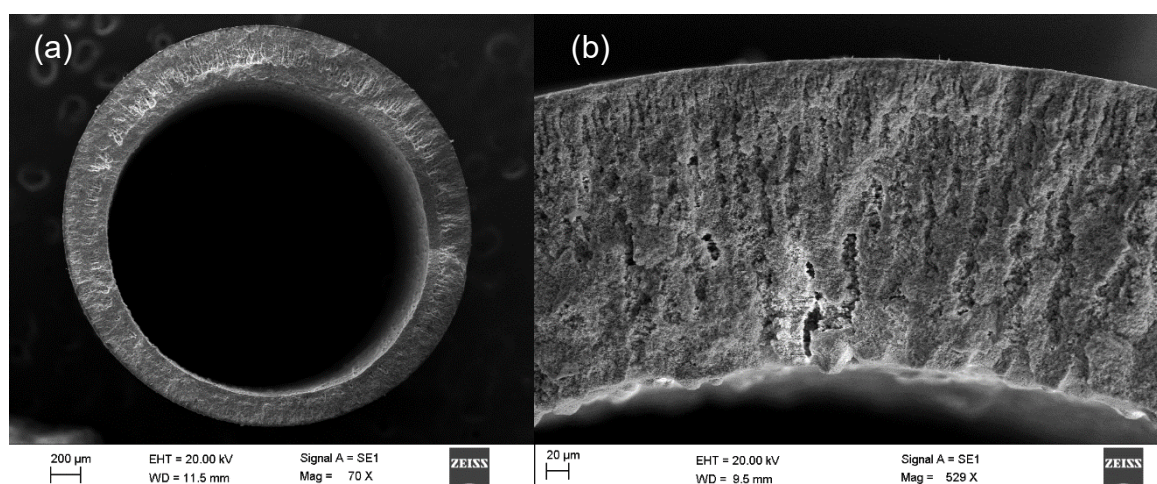
Permeabilidade de Nitrogênio: a permeabilidade de nitrogênio das fibras puras e revestidas foi medida em temperatura ambiente para pressões de 10 a 100 kPa, colando a fibra vedada em uma das pontas com cola epóxi Araldite® em um tubo de aço inoxidável. A vazão do nitrogênio foi verificada através de um medidor de fluxo de bolhas.

4 Resultados e discussões

4.1 Fibras ocas de alumina

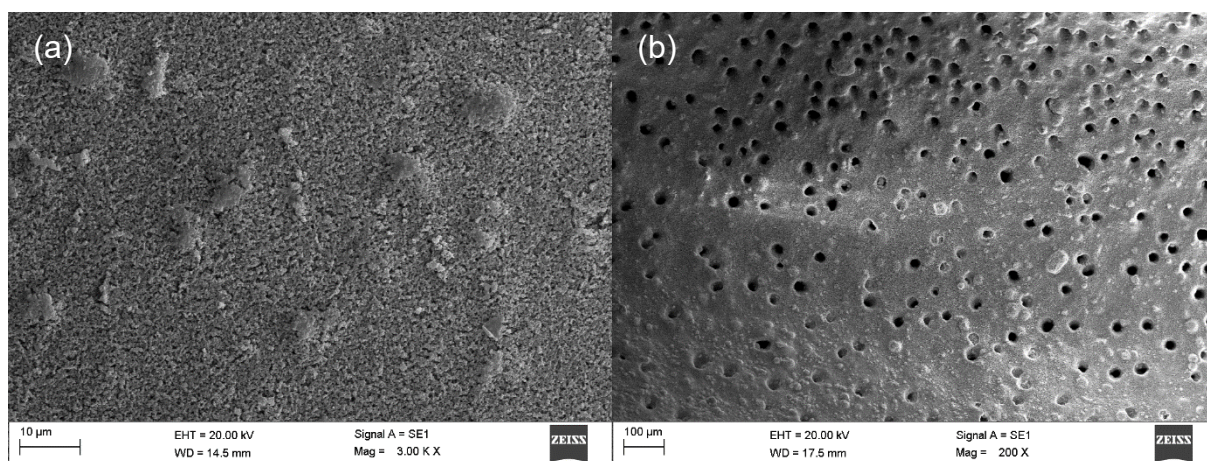
A partir das imagens obtidas de MEV foi possível verificar a morfologia das fibras produzidas. Os diâmetros externo e interno da fibra foram de $2,65 \pm 0,05$ mm e $2,08 \pm 0,04$ mm, respectivamente, medidos através do *software* ImageJ. A Figura 15 (a-b) mostra o corte seccional das fibras. Observa-se a formação de uma estrutura com distribuição de poros assimétrica com filamentos ao longo da estrutura da fibra. Estes filamentos foram formados devido à precipitação do polímero contido na suspensão cerâmica. O processo de inversão de fases do polímero ocorreu devido ao deslocamento do solvente para a água, que é um não-solvente para o polímero. Para a produção destas fibras, utilizou-se solvente misturado com álcool como fluido coagulante interno. Assim, o processo de inversão de fases do polímero ocorreu pela superfície externa da fibra, que no processo de extrusão entrou em contato direto (sem *air-gap*) com a água do banho de coagulação externo. Os filamentos formados a partir da superfície externa estenderam-se ao longo da espessura da fibra até um comprimento de $0,44 \pm 0,05$ mm. Na superfície externa é possível verificar uma fina camada esponjosa.

Figura 15 – Imagens de MEV de cortes seccionais da fibra de alumina em (a) visão inteira e (b) aproximação.



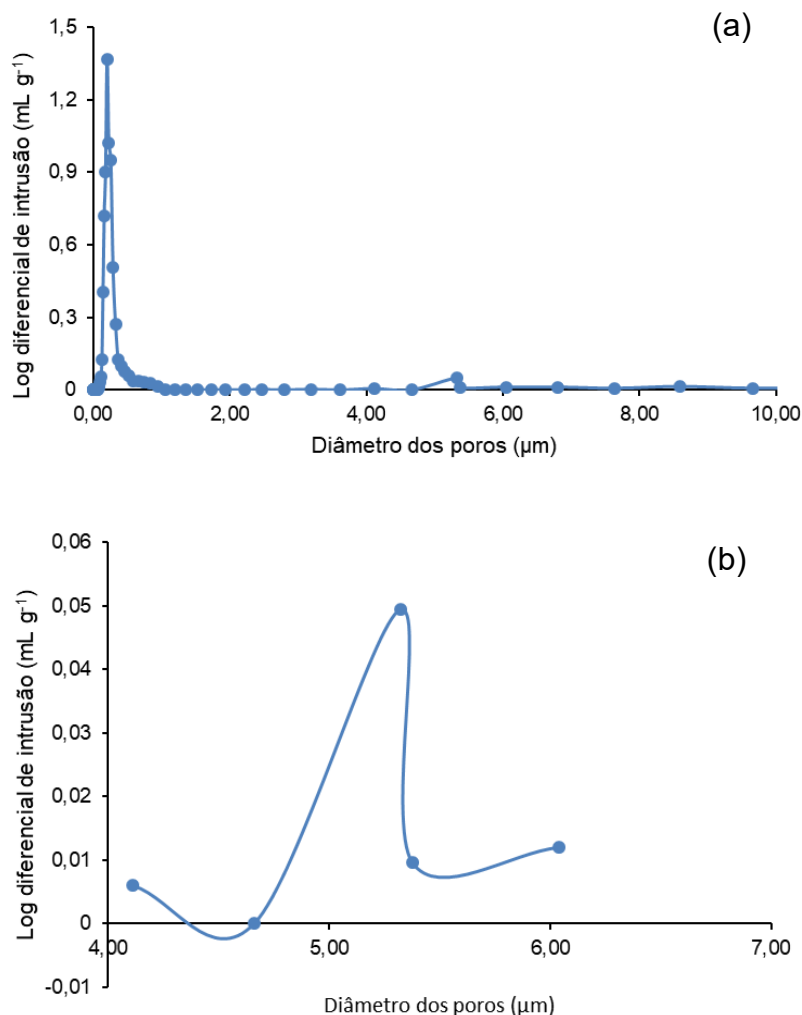
Na Figura 16 (a) é possível observar as superfícies interna e externa da fibra. Comparada a superfície externa (a) com a superfície interna (b), verifica-se que há uma maior abertura de poros na última, evidenciando o prolongamento dos filamentos até a região interior do suporte. Esta estrutura de poros assimétrica confere ao suporte uma característica ideal para a deposição de membranas seletivas. A camada interna filamentosa diminui a resistência à transferência de massa e possibilita fluxos de permeado satisfatórios. A camada mais externa, por sua vez, é mais lisa para a deposição de uma membrana seletiva.

Figura 16 – Imagens de MEV das superfícies (a) interna e (b) externa da fibra oca de alumina.



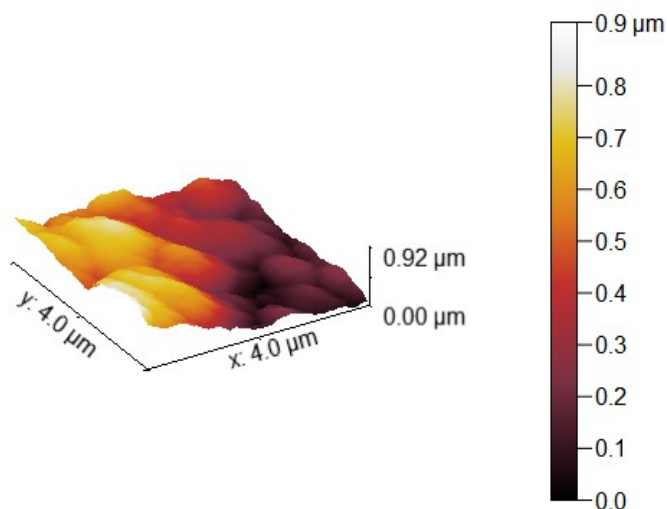
Pelos dados obtidos no teste de intrusão de mercúrio (Figura 17), foi verificada uma distribuição de poros bimodal, com um pico referente aos poros de diâmetro 0,20 µm e outro referente a poros com diâmetros entre 4 e 6 µm. Os poros maiores, em menor quantidade, pertencem à região filamentosa, enquanto que os poros menores, em maior quantidade, pertencem à região esponjosa.

Figura 17 – Curva de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) completa e (b) evidenciando o segundo pico com poros de diâmetros entre 4 e 6 μm .



Os testes de flexão de três pontos indicaram uma resistência mecânica de 55,26 MPa, que é um pouco superior ao valor encontrado por Lee *et al.* (2014) de 41,8 MPa para uma fibra de alumina produzida com DMSO como líquido coagulante interno. Já a rugosidades média e média quadrática da superfície externa avaliada (Figura 18) foram de 185,2 e 210,9 ηm . O valor encontrado foi próximo ao valor de rugosidade média encontrado por Terra *et al.* (2018), que foi de 120,13 ηm para uma área de 9 μm^2 .

Figura 18 – AFM da superfície externa da fibra de alumina.

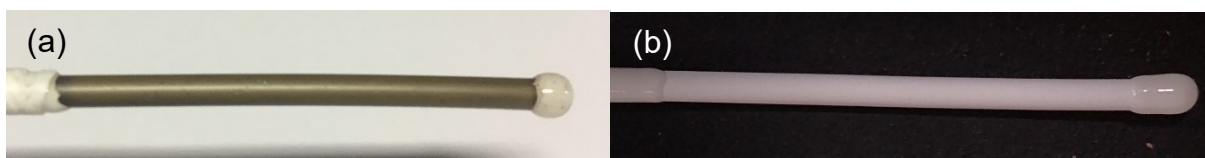


4.2 Deposição do óxido de grafeno

4.2.1 Revestimento OG1 (5 min de deposição)

A Figura 19 (a) mostra a fibra revestida com a deposição de óxido de grafeno OG1 e é possível verificar uma camada escura e homogênea, comparado à uma fibra sem revestimento (Figura 19 (b)). Foi também observado que o recobrimento era sensível a mudanças bruscas de temperatura, ocasionando a ruptura e a falha mecânica do revestimento, por conta do encolhimento da camada diante da temperatura. Para contornar as falhas, a membrana passou a ser seca com uma rampa de aquecimento e resfriamento de 3°C/min.

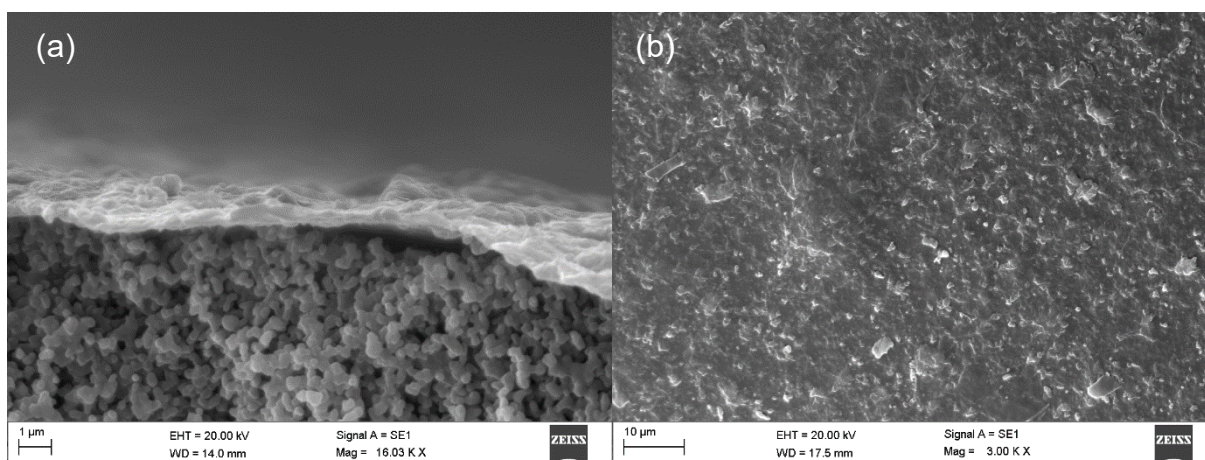
Figura 19 – Fibra com revestimento OG1 (a) comparado à fibra pura (b).



Fonte: a autora.

A partir das imagens obtidas por MEV (Figura 20 (a-b)), foi possível verificar uma espessura média da camada de $358,73 \text{ nm} \pm 85,55 \text{ nm}$, sendo avaliados cerca de 5 pontos diferentes na secção transversal da fibra revestida. Na Figura 20 (b), observa-se um recobrimento completo e homogêneo da fibra de alumina.

Figura 20 – Imagens de MEV do revestimento OG1 (a) corte transversal e (b) superfície externa.

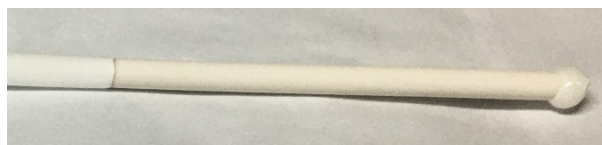


Graças às suas rupturas, o revestimento OG1 apresentou dificuldades para o uso como camada intermediária para a deposição de membranas de paládio. Desta forma, não foram realizadas análises de rugosidade, já que o uso desta camada foi descartado ao longo dos resultados obtidos pelos testes deposição.

4.2.2 Revestimento OG2 (1,25 min de deposição)

Por conta da instabilidade da camada do revestimento OG1, a concentração da solução de óxido de grafeno foi reduzida, assim como seu tempo de deposição. A Figura 21 mostra o revestimento OG2, visivelmente mais claro que o primeiro.

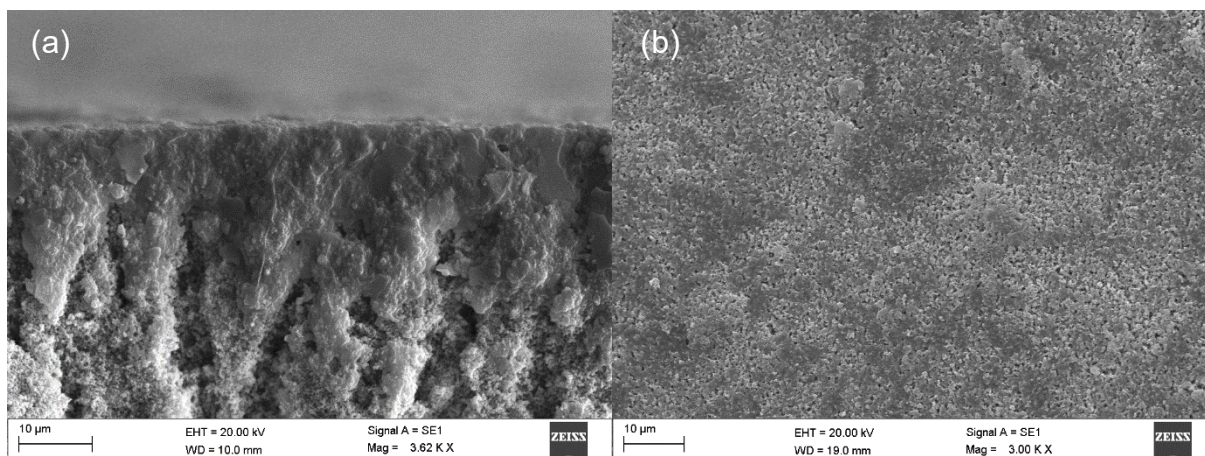
Figura 21 – Revestimento OG2.



Fonte: a autora.

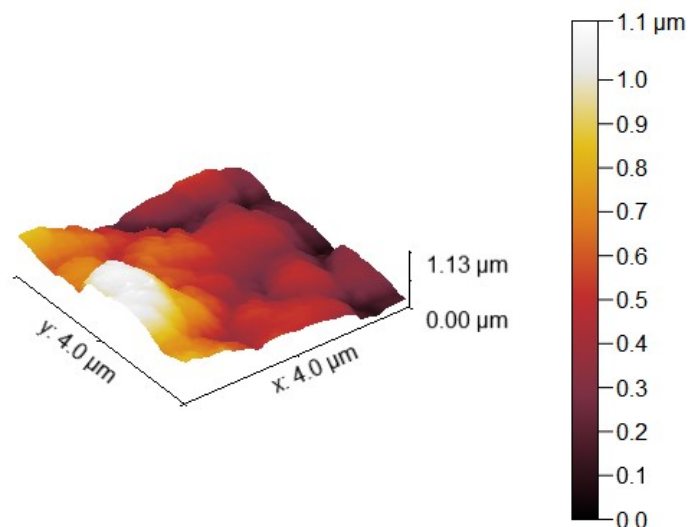
Pelas imagens obtidas por MEV (Figura 22 (a-b)), verificou-se uma camada fina e bem aderida à superfície da fibra (Figura 22 (a)), não sendo possível fazer medidas confiáveis de espessura. Através da imagem da superfície externa (Figura 22 (b)), observou-se um recobrimento bem menos homogêneo comparado com OG1, sendo possível verificar furos.

Figura 22 – Imagens de MEV do revestimento OG2 (a) corte transversal e (b) superfície externa.



O revestimento OG2 foi suficiente para cobrir imperfeições do suporte puro, mas não foi capaz de recobrir e alisar completamente a superfície. No entanto, a análise de AFM (Figura 23) indicou rugosidades média e média quadrática da superfície de 174,3 e 224,8 nm, respectivamente, apontando uma ligeira diminuição comparada à superfície sem revestimento.

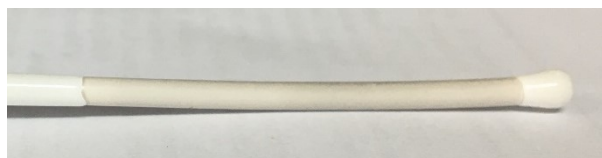
Figura 23 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG2.



4.2.3 Revestimento OG3 (1,75 min de deposição)

Para obter uma maior cobertura da fibra, foi feito o revestimento OG3. Pela Figura 24 verifica-se uma camada homogênea e pouco mais escura comparada à OG2.

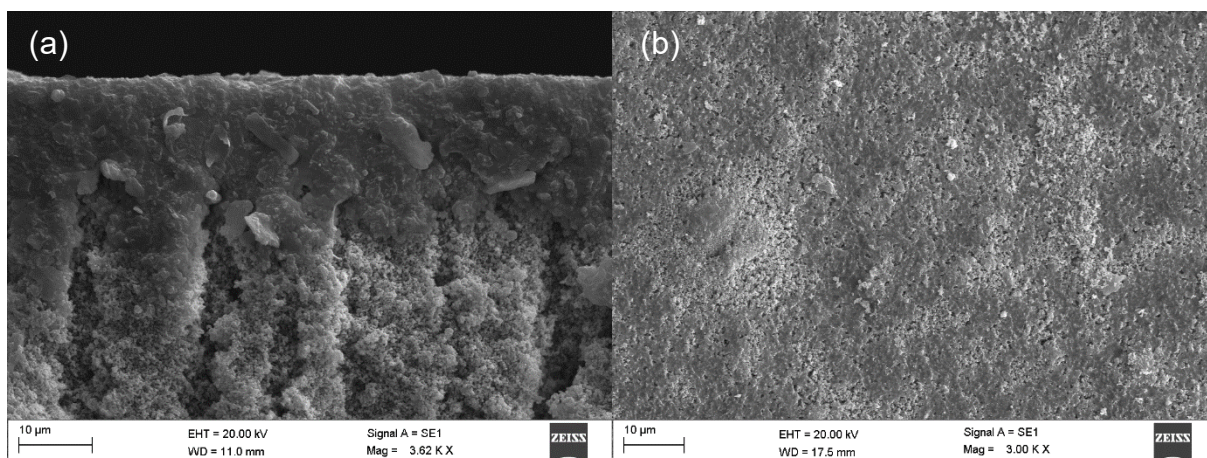
Figura 24 – Revestimento OG3.



Fonte: a autora.

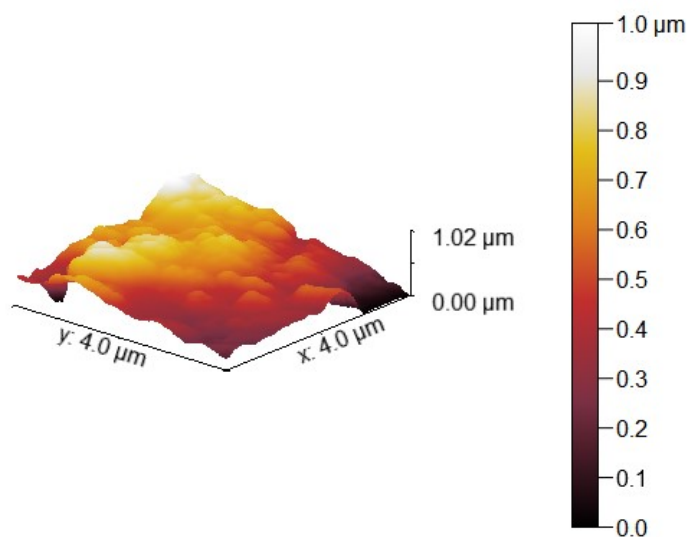
Ao analisar a secção transversal da fibra (Figura 25 (a)), novamente foi possível observar uma camada bem aderida e fina de óxido de grafeno e mais uma vez não houve uma medição precisa de sua espessura. Quanto à superfície externa (Figura 25 (b)), verificou-se um maior recobrimento do suporte, comparado ao revestimento OG2. No entanto, falhas e pequenos buracos no revestimento foram observados.

Figura 25 – Imagens de MEV do revestimento OG3 (a) corte transversal e (b) superfície externa.



Assim como OG2, o revestimento OG3 também foi capaz de cobrir imperfeições do suporte, sendo avaliadas, por AFM (Figura 26), rugosidades média e média quadrática de 160,2 e 190,8 nm, respectivamente.

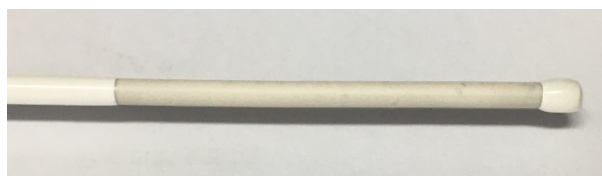
Figura 26 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG3.



4.2.4 Revestimento OG4 (2,5 min de deposição)

A Figura 27 mostra o revestimento OG4, que foi depositado com o objetivo de obter uma camada intermediária entre OG1 e OG3, tendo um recobrimento homogêneo e mais fechado sem perder estabilidade por conta de uma elevada espessura.

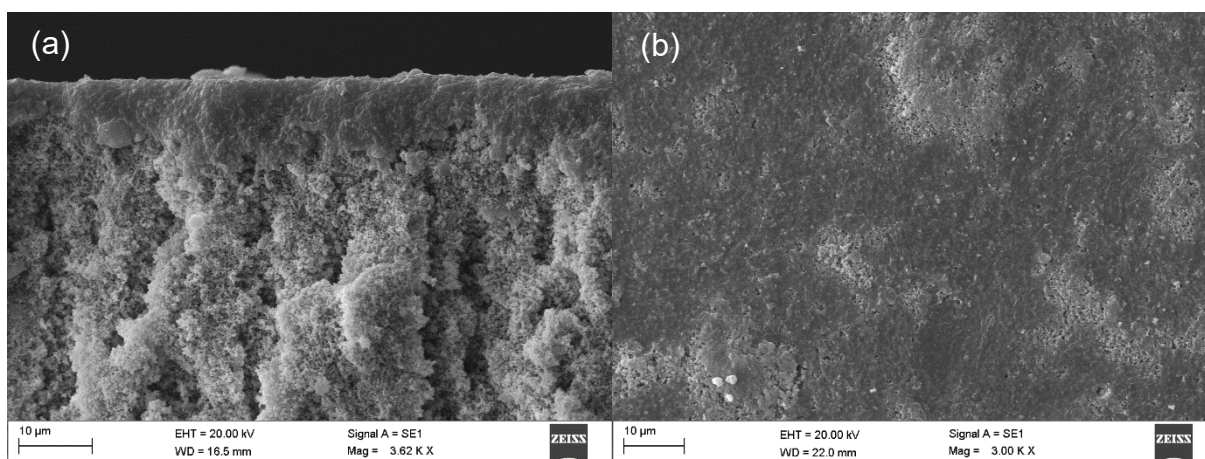
Figura 27 – Revestimento OG4.



Fonte: a autora.

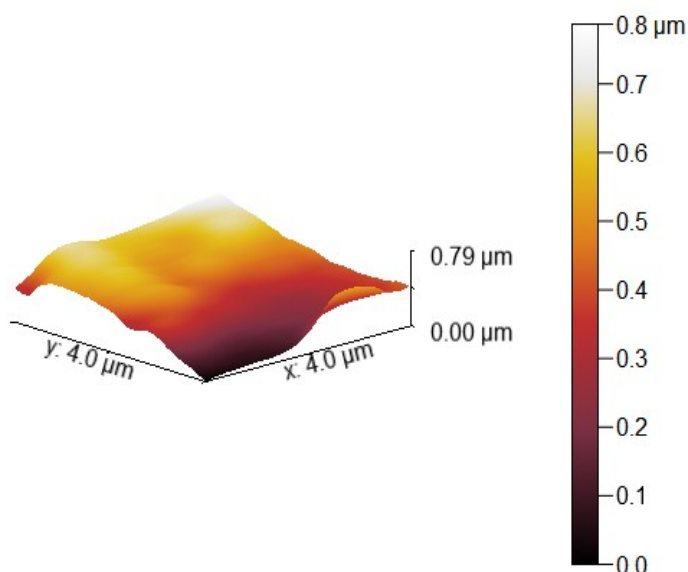
Através das imagens obtidas por MEV (Figura 28 (a-b)), foi observada uma camada bem aderida e ligeiramente mais espessa que a do revestimento OG3. Já na Figura 28 (b), verifica-se um maior recobrimento da superfície comparado à OG3, porém ainda com pequenos defeitos.

Figura 28 – Imagens de MEV do revestimento OG4 (a) corte transversal e (b) superfície externa.



A camada OG4 apresentou as menores rugosidades média (134,8 nm) e média quadrática (159,9 nm) entre as duas anteriores, mostrando que houve um alisamento considerável (Figura 29) comparado aos outros revestimentos e à fibra pura.

Figura 29 – AFM da superfície externa da fibra com revestimento OG4.



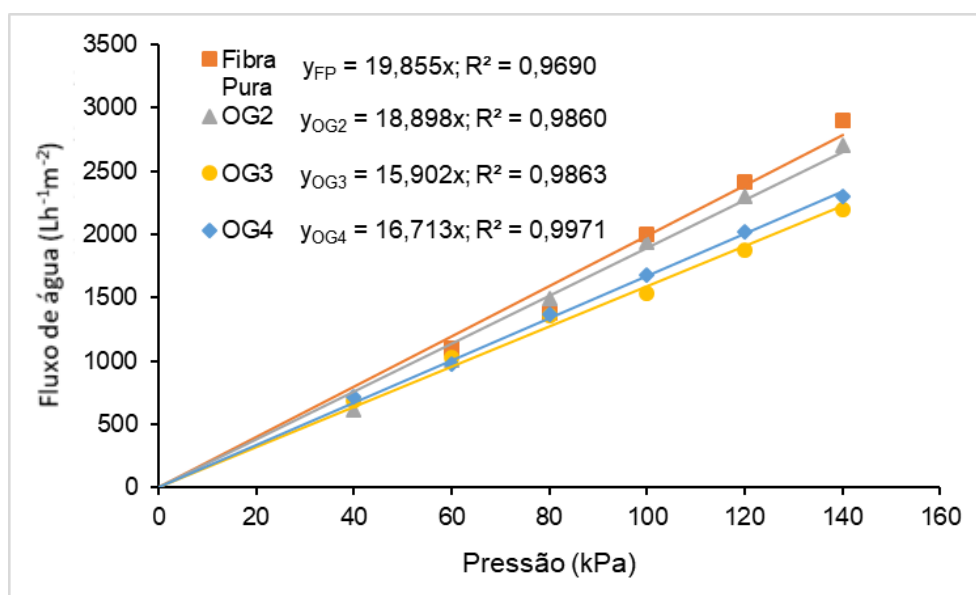
Apesar de haver uma redução de rugosidade média de aproximadamente 30% em relação à fibra pura, o alisamento ainda é amplamente inferior ao encontrado por Terra *et al.* (2018) após a aplicação manual de uma camada de 36,92 μm de espessura de grafite comercial (36,92 nm). A grande diminuição, neste caso, é explicada pela elevada espessura da camada intermediária adotada, que influencia diretamente nos fluxos de água e nitrogênio, como mostrado no tópico seguinte.

4.2.5 Permeabilidades de água e nitrogênio

As caracterizações de permeabilidade foram realizadas, em temperatura ambiente (27 °C), comparando a fibra pura com os revestimentos mais estáveis OG2, OG3 e OG4. Na Figura 30, verifica-se que a permeabilidade de água diminui com o aumento da espessura da camada de óxido de grafeno, com exceção de OG4, que apresentou uma permeabilidade pouco maior que a de OG3. Este resultado pode ser

explicado pela descamação de pontos do revestimento por conta do aumento da pressão transmembrana, fazendo com que pequenos pedaços da fibra apresentassem menor resistência ao fluxo de água.

Figura 30 – Curvas de permeabilidade de água, em temperatura ambiente, para amostras de fibra pura e revestidas com OG2, OG3 e OG4.



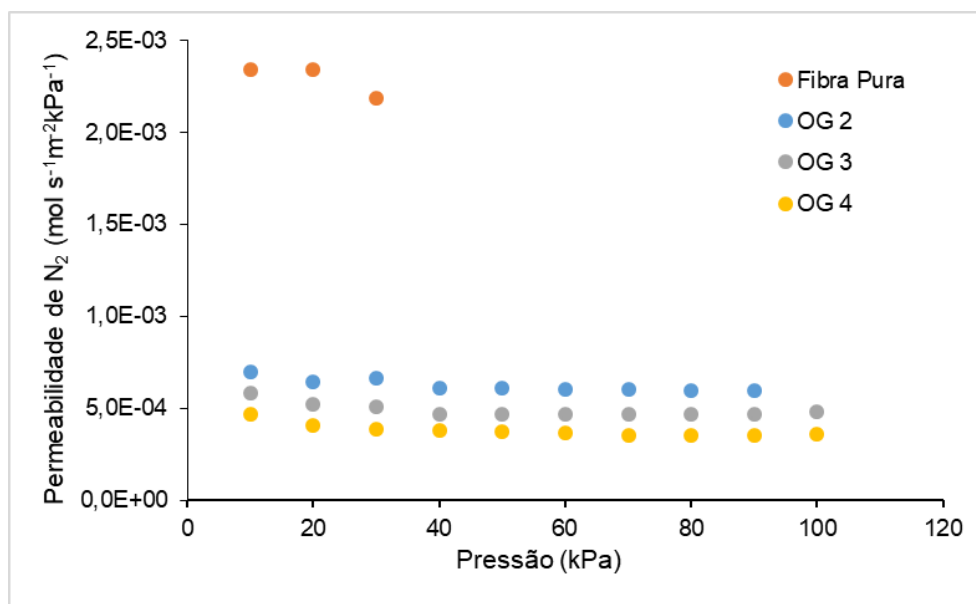
Comparando com o revestimento de grafite feito por Terra *et al.* (2018) aplicado sobre uma fibra de alumina sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 12), é possível verificar que o aumento da espessura do revestimento de óxido de grafeno não diminuiu drasticamente o valor de permeabilidade de água, já que camadas avaliadas não recobriram completamente a fibra, como evidenciado nas análises de MEV, criando caminhos preferenciais para o fluxo de água. O recobrimento de grafite diminuiu a permeabilidade em cerca de 77,6%, enquanto que a menor permeabilidade de água deste trabalho foi cerca 19,9% menor que a permeabilidade de uma fibra sem revestimento.

Tabela 12 – Comparação das permeabilidades de água com Terra *et al.* (2018).

Referência	Revestimento	Permeabilidade de água ($L h^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$) a 27 °C
Este trabalho	Sem	19,85
Este trabalho	OG2	18,90
Este trabalho	OG3	15,90
Este trabalho	OG4	16,71
Terra <i>et al.</i> (2018)	Sem	16,41
Terra <i>et al.</i> (2018)	Grafite	3,67

A Figura 31 mostra as curvas de permeabilidade de nitrogênio. Do mesmo modo que as permeabilidades de água, observa-se uma diminuição da permeabilidade de N_2 com o gradativo aumento da camada de óxido de grafeno, que apesar de não haver um recobrimento completo, representam certa barreira ao fluxo do gás. Aha *et al.* (2015), encontraram, para suas membranas de OG depositadas com solução de $0,1 g L^{-1}$, uma permeabilidade média próxima a $1,0 \times 10^{-5} mol s^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$, que é cerca de 97% inferior ao valor médio ($3,8 \times 10^{-4} mol s^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$) encontrado para a membrana com maior espessura adotada para camada intermediária. Os valores são plausíveis, já que a concentração da solução de OG utilizada no presente trabalho foi 10 vezes menor. Já entre as permeabilidades da fibra pura e da fibra com revestimento mais fino (OG2), houve uma redução em torno de 72%. Também é possível observar que os valores de permeabilidade permanecem quase constantes em diferentes pressões, verificando o comportamento de difusão de Knudsen também observado por Aha *et al.* (2015).

Figura 31 – Curvas de permeabilidade de N₂ para amostras de fibra pura e revestidas com OG2, OG3 e OG4.



Diante da elevada passagem de nitrogênio, foi possível inferir que os recobrimentos de óxido de grafeno utilizados não teriam seletividade relevante para o hidrogênio. Desta forma, testes de permeação de H₂ não foram realizados para fibras apenas recobertas com o óxido de grafeno.

4.3 Membranas de paládio

Foram produzidas diferentes membranas de paládio com diferentes espessuras e foram avaliadas as permeabilidades de H₂ e N₂, assim como sua seletividade ao gás hidrogênio.

4.3.1 Membrana sem revestimento de óxido de grafeno (M1)

A membrana M1 foi produzida sobre a superfície livre de qualquer revestimento. Pela Figura 32 é possível observar que foi formada uma camada metálica brilhante e homogênea, característica alcançada nos 10 primeiros minutos de deposição.

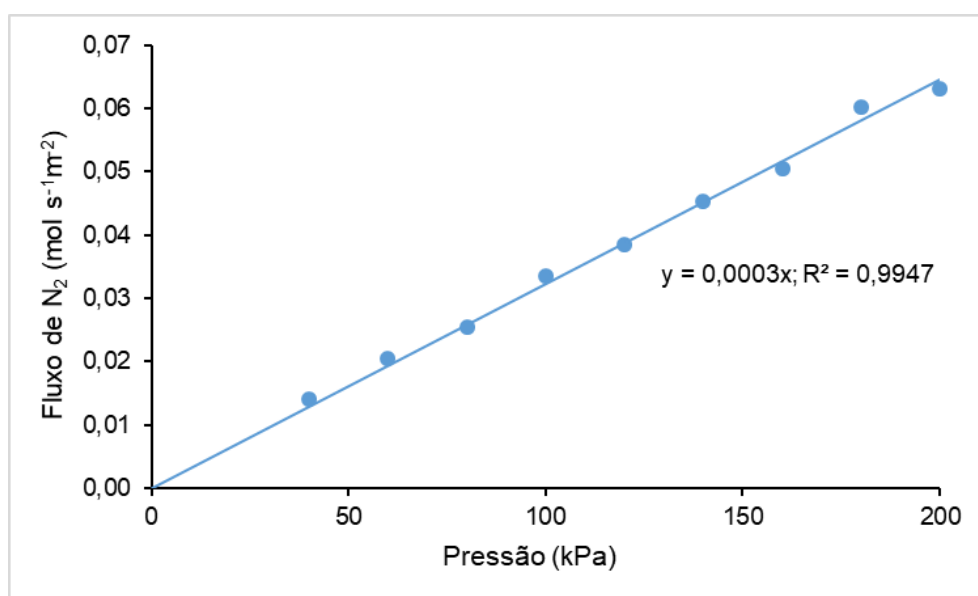
Figura 32 – Membrana de paládio sem revestimento intermediário de óxido de grafeno.



Fonte: a autora.

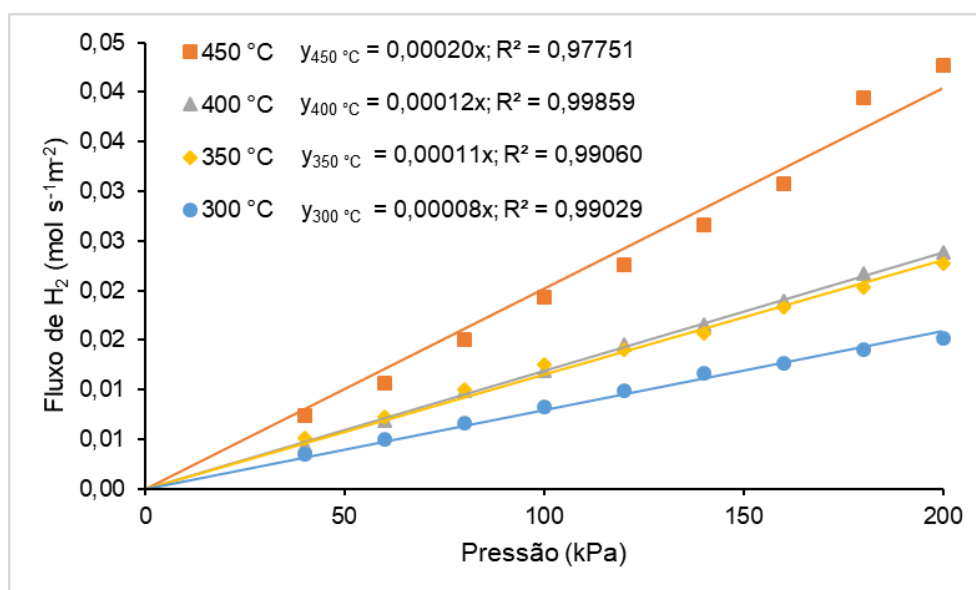
Ao testar a seletividade, foi verificado uma elevada passagem de N_2 à temperatura ambiente. O fluxo de N_2 foi então medido (Figura 33), obtendo uma permeabilidade média de $0,0003 \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{kPa}^{-1}$. Com o aumento da temperatura, o fluxo de nitrogênio tende a aumentar e, portanto, a membrana M1 não foi 100% seletiva ao gás hidrogênio.

Figura 33 – Fluxo de N_2 da membrana M1 medido à temperatura ambiente.



Para a obtenção de uma membrana de seletividade infinita, outro banho de paládio foi feito e a permeabilidade medida é mostrada na Figura 34.

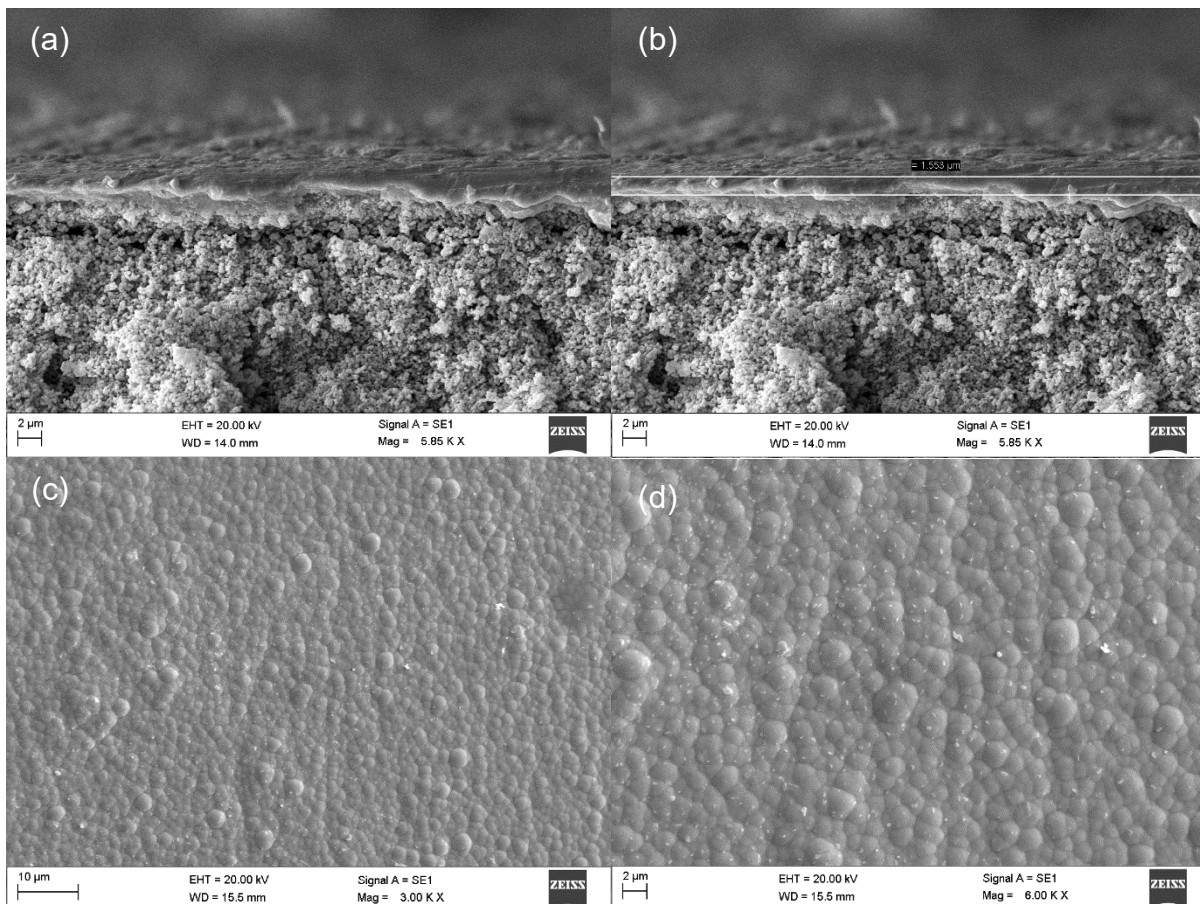
Figura 34 – Fluxo de H₂ para a membrana M1 após 2 banhos de deposição de paládio.



A partir dos dados obtidos, verifica-se que o fluxo de H₂ aumentou com o aumento da temperatura, atingindo seu máximo a 450 °C, onde foi obtida uma baixa permeabilidade ao H₂ ($2 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$), indicando que o segundo banho de paládio, apesar de ter produzido uma camada de seletividade infinita, ocasionou o aumento da espessura da membrana e, conseqüentemente, aumentou a resistência ao fluxo de gás. Observa-se também que o fluxo aumentou linearmente com a pressão, indicando, pela relação de Sievert, que as etapas de dissociação e associação influenciam o processo de permeação, evidenciando um comportamento comum para membranas ultrafinas, onde a espessura da camada metálica não possui a maior influência na permeação.

Imagens de MEV foram obtidas para verificar a espessura da camada de paládio depositada. Na Figura 35 (a) e (b) é mostrada a espessura em um dos 3 pontos medidos, obtendo um valor médio de $1,559 \pm 0,232 \text{ } \mu\text{m}$. Esse resultado confirma a seletividade obtida nos testes de permeação de hidrogênio. Na Figura 35 (c) e (d) são mostradas imagens da superfície externa da membrana, onde é possível verificar uma camada homogênea e sem furos detectáveis.

Figura 35 – Imagens de MEV da membrana M1 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.

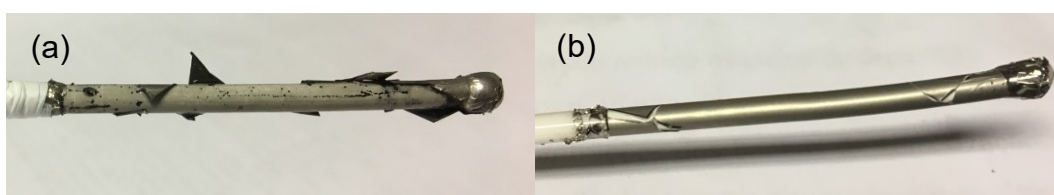


Pela Equação (1), verifica-se que quanto maior a espessura da camada metálica menores são os valores de permeabilidade. Terra *et al.* (2018) obtiveram, para 450 °C, uma membrana 100% seletiva de espessura 2,41 μm, uma permeabilidade ao H₂ de 10x10⁻⁷ mol s⁻¹m⁻²Pa⁻¹. Comparada à membrana M1 (permeabilidade ao H₂ de 2x10⁻⁷ mol s⁻¹m⁻²Pa⁻¹), foi observado um fluxo 5 vezes superior, mesmo M1 tendo espessura menor. Isso indica a possibilidade de o suporte de alumina também ter influenciado na resistência ao fluxo de H₂. Hatim *et al.* (2011) também alcançaram seletividade infinita e maior permeabilidade (7x10⁻⁷ mol s⁻¹m⁻²Pa⁻¹) ao H₂ a 450 °C com uma espessura de paládio de 5 μm, evidenciando que o valor obtido para M1 sofreu influência de uma possível camada mais densa do suporte além da espessura da camada metálica, causando maior resistência ao fluxo de gás.

4.3.2 Membrana com revestimento OG1 (M2)

As deposições de paládio realizadas sobre o recobrimento do tipo OG1 originaram membranas que descamaram com até 30 min de deposição (Figura 36). A camada metálica atingia coloração prateada e brilhante com menos de 5 min de deposição, mas o revestimento não suportava a reação até o fim do tempo de deposição.

Figura 36 – Membranas M2 depositadas sobre revestimento OG1.



Fonte: a autora.

Estima-se que o comportamento da membrana se deve ao alisamento em excesso da superfície, não sendo possível para a camada de paládio ficar aderida por muito tempo sem a ocorrência de uma descamação. Para contornar o problema, a solução de óxido de grafeno teve sua concentração diminuída, assim como o tempo de deposição de modo que o revestimento fosse o suficiente para cobrir defeitos mais graves da superfície da fibra de alumina, sem comprometer a completa aderência da mesma.

Em seu trabalho, Terra (2018) testou a deposição de uma camada intermediária de PVA com o objetivo de diminuir a quantidade de paládio utilizada. Assim como no revestimento OG1 deste trabalho, foi observado que o filme de PVA causou rachaduras na membrana de paládio possivelmente pela baixa aderência da membrana.

4.3.3 Membrana com revestimento OG2 (M3)

Com o intuito de ajustar os defeitos obtidos nas membranas M2, além da diminuição da camada de óxido de grafeno, a velocidade da reação de deposição

também foi ajustada com a adição controlada (1 gota a cada 5 min) do agente redutor, de modo que a membrana fosse formada mais lentamente para maior aderência. O resultado pode ser visto na Figura 37, onde uma camada metálica homogênea e brilhante foi depositada ao longo de 120 min.

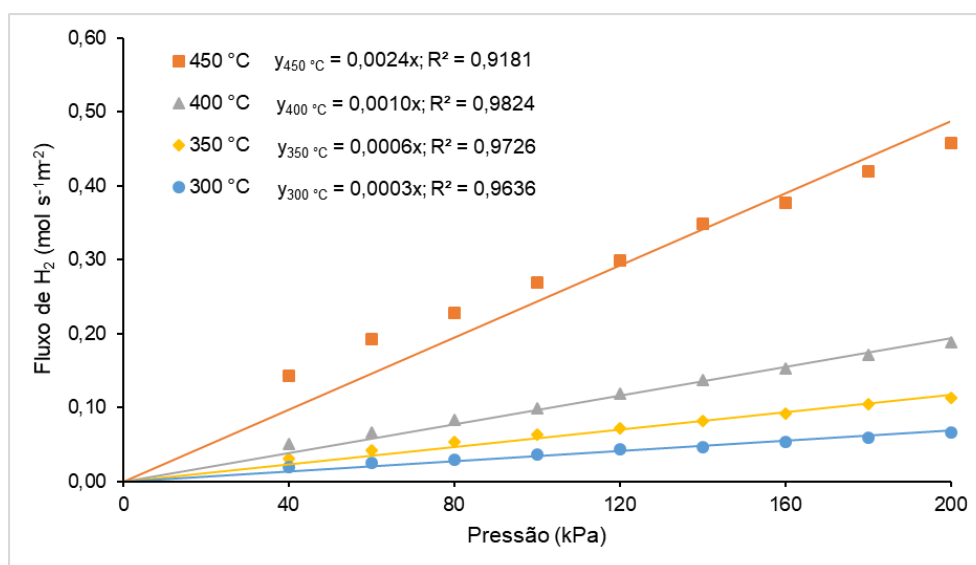
Figura 37 – Membrana M3 depositada sobre revestimento OG2.



Fonte: a autora.

A membrana produzida passou então pelo teste de permeação de hidrogênio e nitrogênio para avaliar sua seletividade. Na Figura 38 são mostrados os valores de fluxo de H_2 para as temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C. Observa-se que o aumento da temperatura resultou no aumento do fluxo de H_2 . Também foi possível verificar que o fluxo aumentou linearmente com o aumento da pressão, comportamento observado em membranas com camadas mais finas onde a adsorção e a dessorção são as etapas controladoras no processo de permeação, com isso, o índice n da Equação (1) foi igual a 1. A permeabilidade máxima de H_2 foi de $24 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ para a temperatura de 450 °C.

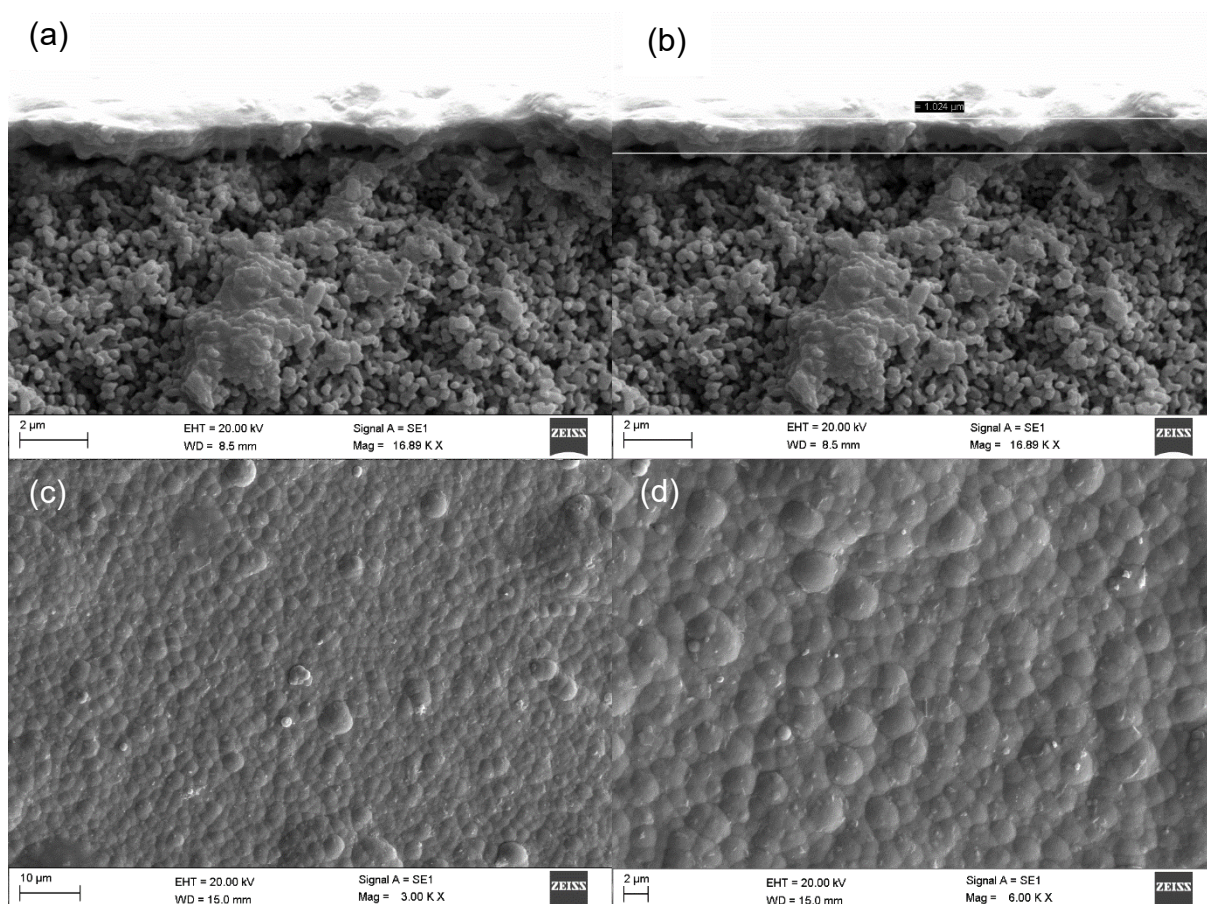
Figura 38 – Fluxo de H₂ através da membrana M3 em diferentes pressões e temperaturas.



Durante o processo de permeação, não foi verificada a passagem de N₂ pela membrana em nenhuma das temperaturas. A seletividade da camada (α_{H_2/N_2}) é dada pela razão entre as permeabilidades de H₂ e N₂, logo a seletividade de M3 tendeu ao infinito, mostrando-se uma membrana 100% seletiva ao gás hidrogênio.

Na Figura 39 (a) e (b) é mostrada a espessura da membrana M3, que foi medida em 3 diferentes pontos, verificando uma espessura média de $0,999 \pm 0,067 \mu\text{m}$. Novamente, a espessura encontrada indica a formação de uma membrana com capacidade de seletividade ao gás hidrogênio. Já as imagens de MEV da superfície externa (Figura 39 (c-d)) evidenciam uma camada homogênea e bem fechada.

Figura 39 – Imagens de MEV da membrana M3 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.



4.3.4 Membrana com revestimento OG3 (M4)

A membrana M3 também teve seu banho de deposição com velocidade de reação ajustada a partir da adição controlada do agente redutor. Pela Figura 40 é possível verificar, que assim como M3, foi formada uma camada de paládio bem homogênea e brilhante.

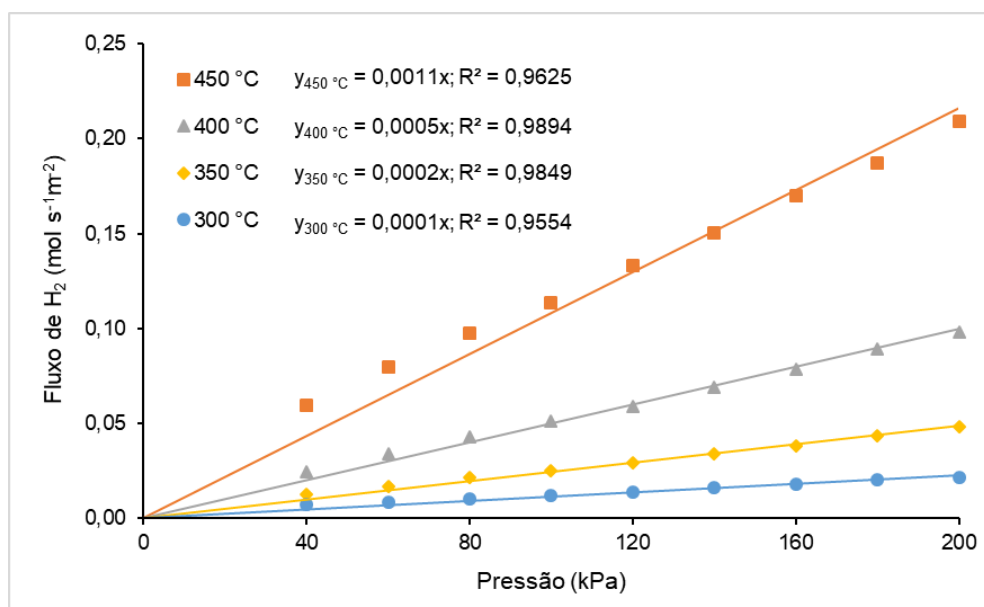
Figura 40 – Membrana M4 depositada sobre revestimento OG3.



Fonte: a autora.

O teste de permeabilidade de H_2/N_2 (Figura 41) evidenciou um fluxo de características parecidas com o da membrana M3. O aumento linear do fluxo de H_2 novamente indica que as etapas controladoras do processo foram a adsorção e dessorção. No entanto, a permeabilidade de H_2 máxima encontrada para M4 foi de $11 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 450°C , indicando uma queda de cerca de 55,17% em relação à permeabilidade de M3 para a mesma temperatura. Este resultado era esperado diante das análises de permeabilidade de água e N_2 para as fibras revestidas. O aumento da camada de óxido de grafeno influencia diretamente no fluxo e na permeabilidade de H_2 . Assim como na membrana M3, não foi verificada a passagem de N_2 na membrana, portanto a seletividade tendeu ao infinito em todas as temperaturas.

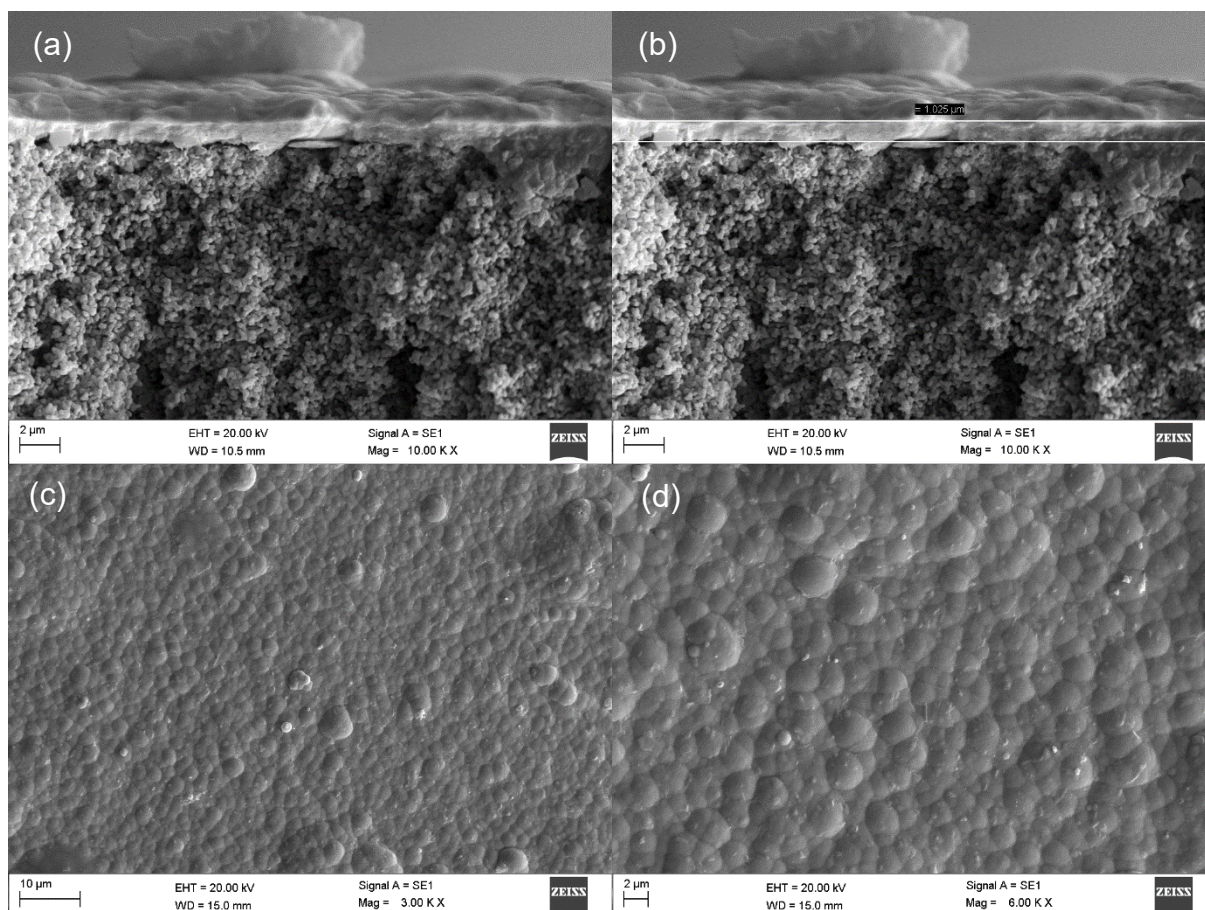
Figura 41 – Fluxo de H_2 através da membrana M4 em diferentes pressões e temperaturas.



Na Figura 42 (a) e (b), verifica-se a espessura da membrana M3, que também foi medida em 3 pontos diferentes. A espessura média encontrada foi de $1,051 \pm 0,037 \mu\text{m}$. Na Figura 42 (c) e (d), é possível observar uma superfície externa homogênea e livre de imperfeições, evidenciando uma camada seletiva como já comprovado pelos testes de permeabilidade. Tanto M3, quanto M4 apresentaram

camadas finas e seletivas de paládio, reduzindo o custo de produção, já que não há a necessidade de deposição de outra camada para alcançar seletividade infinita.

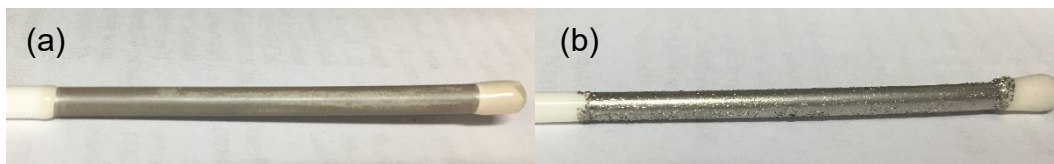
Figura 42 – Imagens de MEV da membrana M4 (a) da vista seccional, (b) espessura e da superfície externa (c) com menor magnificação e (d) maior magnificação.



4.3.5 Membrana com revestimento OG4 (M5)

Para testar a influência de uma camada um pouco mais espessa que OG3 e menos que OG1, o revestimento OG 4 foi aplicado. Na etapa de ativação foi possível verificar que a superfície perdeu pedaços do recobrimento (Figura 43 (a)). No processo de deposição, foi verificado que o defeito do recobrimento ocasionou, após 60 min de deposição, rompimentos na membrana que estava sendo formada (Figura 43 (b)). Isso mostra que o revestimento OG4 também apresentou instabilidades como o OG1, não sendo possível a formação de uma camada metálica seletiva.

Figura 43 – (a) fibra revestida com OG4 ativada e (b) membrana M5.



Fonte: a autora.

4.3.6 Comparação entre membranas

Na Tabela 13 são comparados dados de desempenho de membranas de paládio depositadas sobre suportes do tipo fibra oca de alumina com a presença ou não de revestimentos. Para membranas sem revestimento, Yun *et al.* (2011) alcançaram uma permeabilidade ao hidrogênio de $40 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ para a temperatura de 460 °C. Apesar do elevado fluxo, a espessura de 0,9 μm não foi capaz de tornar a membrana 100% seletiva. Já Hatim *et al.* (2011) obtiveram uma membrana mais espessa (5 μm), de seletividade infinita e permeabilidade superior à membrana M1 produzida no presente trabalho. Chen *et al.* (2005) produziram uma membrana de paládio de 4,5 μm sobre um disco de alumina e alcançaram seletividade infinita e fluxo de $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ para 350 °C. O valor mais baixo obtido se deve não só à espessura da camada metálica, mas como às características do suporte e à temperatura de permeação de H_2 . No caso de M1, como afirmado anteriormente, é possível afirmar que a presença de uma camada mais esponjosa no suporte pode ter influenciado no fluxo obtido, já que a espessura foi inferior comparada aos demais trabalhos que apresentam membranas de seletividade infinita.

Tabela 13 – Comparação da performance de membranas de paládio para a separação de hidrogênio.

Referência	Revestimento	Espessura de Pd (μm)	T (K)	Permeabilidade de H ₂ ($10^{-7}\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$)	Seletividade $\propto_{\text{H}_2/\text{N}_2}$
Chen <i>et al.</i> (2005)	Sem (suporte plano de Al ₂ O ₃)	4,5	623	1,4	∞
Hatim <i>et al.</i> (2011)	Sem	5	723	7	∞
Yun <i>et al.</i> (2011)	Sem	0,9	733	40	9200
Lu <i>et al.</i> (2015)	Sem	5	773	35,1	730
Terra <i>et al.</i> (2018)	Sem	2,41	723	10	∞
Terra <i>et al.</i> (2018)	Grafite	1,81	723	10	∞
Este trabalho	Sem	1,55	723	2	∞
Este trabalho	OG2	0,99	723	24	∞
Este trabalho	OG3	1,05	723	11	∞

Já em relação às membranas dotadas de revestimento (M3 e M4), produzidas neste trabalho, é possível verificar que mesmo que a redução de rugosidade tenha sido baixa, a camada intermediária de óxido de grafeno foi capaz de proporcionar seletividade infinita e alto desempenho. Além disso, ao comparar o revestimento OG2 com o revestimento de grafite realizado por Terra *et al.* (2018), é possível inferir que o óxido de grafeno representa uma menor barreira ao fluxo de H₂. Verificou-se também a formação de uma camada ultrafina de paládio sem defeitos, indicando que o revestimento de OG auxiliou na redução da quantidade de paládio necessária para a formação de uma membrana 100% seletiva. Numa breve avaliação econômica para reagentes de bancada, o grama do composto principal para o banho de deposição, cloreto de paládio II (pureza 99%), tem valor de R\$ 587,00 (Sigma-Aldrich), enquanto que o grama do óxido de grafeno em pasta não esfoliado (Sigma-Aldrich) tem valor de R\$ 30,00. Para a membrana de paládio sem revestimento, foram necessários dois banhos de *plating*, ou seja, o dobro de paládio (0,087 g) utilizado para as membranas revestidas. Houve economia de R\$ 51,36 com o gasto do metal por membrana

revestida. As camadas intermediárias OG2 e OG3 se mostram, então, boas alternativas para a melhoria da produção de membranas de paládio para a separação de hidrogênio.

5 Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que as fibras ocas de alumina produzidas possuem características ideais para o uso como suporte para a deposição de membranas metálicas para separação de hidrogênio. Os suportes produzidos apresentaram morfologia, valores de resistência mecânica, porosidade permeabilidade de água e nitrogênio condizentes com dados encontrados por Lee *et al.* (2014) e Terra *et al.* (2018).

Quanto aos revestimentos de óxido de grafeno, foram produzidas duas membranas (OG1 e OG4) que apresentaram falhas mecânicas por conta da instabilidade causada no aumento da espessura do óxido, tornando-se não ideais para um revestimento prévio à deposição de membranas de paládio. No entanto, as membranas OG2 e OG3 se mostraram promissoras para seu uso como suporte para deposição de paládio. Foi possível verificar que o óxido de grafeno, mesmo com finas camadas, foi capaz de reduzir a rugosidade da superfície da fibra cerâmica em até 13,5%, sendo capaz de cobrir defeitos que poderiam gerar furos em membranas metálicas depositadas.

A membrana M1 produzida sem revestimento de óxido de grafeno apresentou seletividade infinita; no entanto, devido à deposição de duas camadas de paládio, teve sua permeabilidade prejudicada, apresentando valores inferiores comparados aos da literatura. As membranas M2 e M5, por sua vez, apresentaram descamação do filme de paládio depositado por conta das camadas mais grossas de óxido de grafeno, que não permitiram a aderência prolongada das membranas. Já as membranas de paládio produzidas sobre as camadas OG2 e OG3 demonstraram alta performance comparadas aos dados da literatura, apresentando permeabilidade ao H₂ de 24 e 11x10⁻⁷mol s⁻¹m⁻²Pa⁻¹, respectivamente, e seletividade infinita, mostrando que o revestimento de óxido de grafeno foi capaz de recobrir defeitos do suporte, permitindo a deposição de camadas finas e eficientes de paládio, possibilitando a diminuição do custo de produção das membranas.

Sugere-se, para futuros trabalhos, um aprofundamento no estudo das camadas intermediárias de óxido de grafeno, buscando uma deposição ótima que alie elevadas permeabilidades, seletividade infinita e camadas mais finas de paládio, visando a

redução de custo que ainda é uma barreira para a utilização destas membranas em larga escala.

6 Referências

- ABA, N. F. D. *et al.* Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers – Microstructural stability and nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 87-94, 2015. ISSN 0376-7388. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.001>
- ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1160-1190, 2010. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 875-881, 2006. ISSN 0888-5885. <https://doi.org/10.1021/ie050644i>
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2018**. International Energy Agency (IEA). 2018
- ALIQUE, D. *et al.* Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production. **Membranes**, v. 8, n. 1, p. 5, 2018. ISSN 20770375. <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
- ALLEN, M. R. D., O. P.; SOLECKI, W. **Global warming of 1.5 °**. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Paris. 2018
- ANADÃO, P. Ciência e tecnologia de membranas. **Artliber Editora Ltda. São Paulo**, 2010.
- ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 221-256, 2015. ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>
- BESSA, L. P. *et al.* Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16283-16291, 2017. ISSN 0272-8842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.214>
- BRANDON, N. P.; KURBAN, Z. Clean energy and the hydrogen economy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2098, p. 20160400, 2017. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0400>
- CHEN, H. I.; CHU, C. Y.; HUANG, T. C. Comprehensive Characterization and Permeation Analysis of Thin Pd/Al₂O₃ Composite Membranes Prepared by Suction-Assisted Electroless Deposition. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 1461-1483, 2005. ISSN 0149-6395. <https://doi.org/10.1081/SS-120030789>
- CONDE, J. J.; MAROÑO, M.; SÁNCHEZ-HERVÁS, J. M. Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties. **Separation & Purification Reviews**, v. 46, n. 2, p. 152-177, 2017. ISSN 1542-2119. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>

CRABTREE, G. W.; DRESSELHAUS, M. S.; BUCHANAN, M. V. The hydrogen economy. **Physics today**, v. 57, n. 12, p. 39-44, 2004. ISSN 0031-9228. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>

GIL, A. G. *et al.* A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3249-3258, 2015. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>

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. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.226>

HABERT, A. C. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006. ISBN 857650085X.

HATIM, M. I. *et al.* Pd/Al₂O₃ composite hollow fibre membranes: Effect of substrate resistances on H₂ permeation properties. **Chemical engineering science**, v. 66, n. 6, p. 1150-1158, 2011. ISSN 0009-2509. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.021>

HUANG, K. *et al.* Graphene oxide membranes supported on the ceramic hollow fibre for efficient H₂ recovery. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 752-759, 2017. ISSN 1004-9541. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.11.010>

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958/03/01 1958. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

KEIPI, T.; TOLVANEN, H.; KONTTINEN, J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 159, p. 264-273, 2018. ISSN 0196-8904. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>

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

LEE, M. *et al.* Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 39-48, 2014. ISSN 0376-7388. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.044>

LI, K. **Ceramic membranes for separation and reaction**. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0470319461. <https://doi.org/10.1002/9780470319475>

LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al₂O₃) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics international**, v. 29, n. 8, p. 875-881, 2003. ISSN 0272-8842. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00030-0)

LU, H. *et al.* Pd and Pd–Ni alloy composite membranes fabricated by electroless plating method on capillary α -Al₂O₃ substrates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3548-3556, 2015. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.121>

MA, J.; PING, D.; DONG, X. Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. **Membranes**, v. 7, n. 3, 2017. ISSN 2077-0375. <https://doi.org/10.3390/membranes7030052>

MARDILOVICH, P. P. S., YING; MA, YI HUA; REI, MIN-HON. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. **AIChE Journal**, v. 44, n. 2, p. 310-322, 1998. ISSN 0001-1541. Acesso em: 2019/04/13. <https://doi.org/10.1002/aic.690440209>

MOLINER, R.; LÁZARO, M.; SUELVES, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 43, p. 19500-19508, 2016. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.202>

OCKWIG, N. W.; NENOFF, T. M. Membranes for hydrogen separation. **Chemical reviews**, v. 107, n. 10, p. 4078-4110, 2007. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. COP24 special report: health and climate change. 2018. ISSN 9241514973.

RAHIMPOUR, M. R. *et al.* Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 121, p. 24-49, 2017. ISSN 0255-2701. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>

TAN, X.; LIU, Y.; LI, K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 1, p. 61-66, 2005. ISSN 0888-5885. <https://doi.org/10.1021/ie040179c>

TERRA, N. *et al.* Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 567-576, 2016. ISSN 0104-6632. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>

TERRA, N. M. **Membranas compostas de Alumina e Paládio para permeação de Hidrogênio**. 2018. 156 (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.805>

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. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>

WEI, L. *et al.* Fabrication of H₂-permeable palladium membranes based on pencil-coated porous stainless steel substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 13007-13012, 2012. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.064>

YUN, S.; KO, J. H.; OYAMA, S. T. Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation. **Journal of membrane science**, v. 369, n. 1-2, p. 482-489, 2011. ISSN 0376-7388. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.015>

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

ZHU, J. *et al.* Facile hydrogen/nitrogen separation through graphene oxide membranes supported on YSZ ceramic hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 143-150, 2017. ISSN 0376-7388. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.032>