



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA COMPÓSITA DE PALÁDIO  
SUPORTADA EM AÇO POROSO INOXIDÁVEL COM CAMADA  
INTERMEDIÁRIA DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA PERMEAÇÃO DE GASES**

Maringá – PR – Brasil  
Março de 2023

**CAMILA PEREIRA GIOTTO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA COMPÓSITA DE PALÁDIO  
SUPPORTADA EM AÇO POROSO INOXIDÁVEL COM CAMADA  
INTERMEDIÁRIA DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA PERMEAÇÃO DE GASES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de Concentração:** Catálise

**Orientador:** Dr. Marcos de Souza

**Orientador:** Dr. Miguel Torres Rodriguez

Maringá – PR – Brasil  
Março de 2023

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

G527s

Giroto, Camila Pereira

Síntese e caracterização de membrana compósita de paládio suportada em aço inoxidável poroso com camada intermediária de óxido de cério para permeação de gases / Camila Pereira Giroto. -- Maringá, PR, 2023.  
136 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Miguel Torres Rodriguez.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.

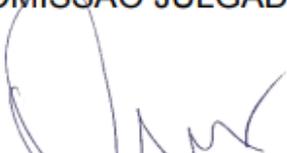
1. Hidrogênio. 2. Separação por membranas. 3. Redução metálica. I. Souza, Marcos de , orient. II. Rodriguez, Miguel Torres, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.2993

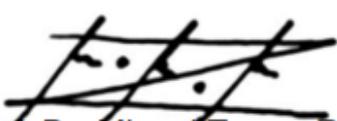
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por **Camila Pereira Giroto** perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química em 31 de março de 2023.

COMISSÃO JULGADORA



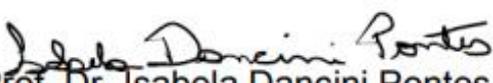
Prof. Dr. Marcos de Souza,  
Presidente/Orientador.



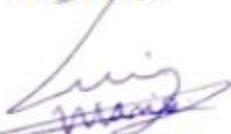
Prof. Dr. Miguel Torres Rodriguez  
Orientador.



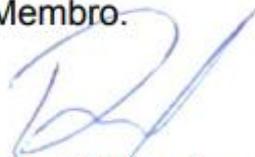
Prof.ª Dr.ª Nádia Regina Camargo Fernandes  
Membro.



Prof. Dr. Isabela Dancini Pontes  
Membro.



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge  
Membro.



Prof. Dr. Rafael Aislán Amaral  
Membro.

## Agradecimentos

- ✓ A Deus pela vida, pelo conhecimento e pela oportunidade de todo esse sonho ter se concretizado.
- ✓ Às duas pessoas que mais admiro, meus pais, Paulo e Adenir, por me incentivarem a estudar desde criança e por me ensinarem a lutar por meus objetivos e por todo amor, carinho, apoio e por não me deixarem desistir;
- ✓ Ao meu marido Tiago por ter me encorajado a seguir me aperfeiçoando e por me apoiar e me compreender em todos os momentos;
- ✓ Ao meu irmão Paulo Vinícius e família pelo apoio e incentivo;
- ✓ Aos professores Marcos e Miguel por terem me orientado desde 2019;
- ✓ À Aline por ter me ensinado os primeiros passos no laboratório, sua ajuda, sugestões e amizade;
- ✓ Aos colegas de laboratório pela ajuda, opiniões, sugestões, conselhos e apoio moral, em especial à Aline, ao Ramiro, à Débora, à Daiane, à Paula e ao Rodrigo;
- ✓ Ao Comcap pelas análises de MEV-EDX, MFA e DRX;
- ✓ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA COMPÓSITA DE PALÁDIO SUPPORTADA EM AÇO POROSO INOXIDÁVEL COM CAMADA INTERMEDIÁRIA DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA PERMEAÇÃO DE GASES

**AUTORA: CAMILA PEREIRA GIROTTO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS DE SOUZA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MIGUEL TORRES RODRÍGUEZ**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;  
Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo, 5790, BL E46 – 09, CEP:  
87020-900, Maringá – PR.

## RESUMO

O hidrogênio se destaca como uma fonte de combustível renovável, pois praticamente não emite poluentes em sua combustão e possui elevado poder calorífico. O  $H_2$  pode ser obtido a partir de reações de reforma, porém este processo pode gerar subprodutos indesejáveis que “contaminam” o hidrogênio. Com isso, para a utilização do hidrogênio em outros processos, este deve estar ultrapuro (livre de CO). A purificação do  $H_2$  pode ser feita por membranas compósitas de paládio, que consistem em uma fina camada de paládio suportada em outro material. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar uma membrana compósita de paládio suportada em aço inoxidável (PSS) poroso com camada intermediária de óxido de cério. Para o preparo da membrana foram utilizados suportes de aço inoxidável poroso (PSS) em forma de discos, os quais foram lavados e calcinados a 500 °C em atmosfera de nitrogênio. Foram testados dois tipos de suspensões (com PVA e sem PVA) e dois métodos de incorporação de  $CeO_2$  ao suporte PSS: Método 1 (*dip-coating* por filtração) e Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo). Também foram testadas 3 temperaturas diferentes para a calcinação: 450, 600 e 850 °C. Pela pesagem dos suportes antes e após as incorporações notou-se que o uso da suspensão sem PVA, o Método 2 e a calcinação a 600 °C promoveram melhor aderência do  $CeO_2$  ao PSS-oxi, além de diminuir a rugosidade do material e tornar o suporte mais adequado para a deposição do paládio. Foram feitas deposições de cobre nos suportes PSS, PSS-oxi e PSS-oxi- $CeO_2$  por *Electroless Plating* e só houve uniformidade na deposição neste último suporte, o qual foi selecionado para o preparo da membrana de paládio. Foram testados diferentes reagentes para a

deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. A condição que apresentou melhor uniformidade na deposição a partir da análise das micrografias foi com a solução de ativação contendo HCl e PdCl<sub>2</sub> e a solução de deposição com NH<sub>4</sub>Cl e NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. As micrografias dos suportes evidenciaram que houve o recobrimento dos poros do PSS com a camada intermediária de CeO<sub>2</sub> e da mesma forma ocorreu deposição de paládio em toda superfície pelo método aplicado. A análise qualitativa da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foi feita pelo EDX acoplado ao MEV, que apresentou em sua composição 72% de paládio e outros metais como ferro e níquel advindos do PSS. A análise cristalina da membrana foi feita por DRX, cujo difratograma apresentou picos característicos do Pd, do CeO<sub>2</sub> e do PSS. Para testar a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foi projetado e construído um módulo de permeação de membranas planas, contendo orifícios para uso de gás de arraste, espaço para o encaixe da membrana e vedações. Os testes de permeação de nitrogênio evidenciaram que após oito ciclos de incorporação de CeO<sub>2</sub> pelo Método 2 houve diminuição no fluxo de N<sub>2</sub> que partiu de 0,084 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para 0,019 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Não ocorreu passagem de N<sub>2</sub> pela membrana de paládio, o que indica que a mesma estava densa. No teste de permeação de hidrogênio com a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, o fluxo ficou em torno de 0,08 mol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Posteriormente foi feito outro teste de permeação de nitrogênio e não houve permeação de N<sub>2</sub>, o que evidencia que a membrana sintetizada neste trabalho possui seletividade infinita para o hidrogênio sob as condições de permeação testadas (temperatura de 25 °C e diferença de pressão de 100 kPa).

**Palavras-chave:** *Electroless Plating*; Permeação; Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>; Gás hidrogênio; CeO<sub>2</sub>

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALLADIUM COMPOSITE  
MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS STAINLESS STEEL WITH  
INTERMEDIATE CERYUM OXIDE LAYER FOR GAS PERMEATION**

**AUTHOR: CAMILA PEREIRA GIROTTO**

**ADVISOR: PROF. DR. MIGUEL TORRES RODRÍGUEZ**

**ADVISOR: PROF. DR. MARCOS DE SOUZA**

Doctoral thesis; Graduate Program in Chemical Engineering; State University of Maringá; Avenida Colombo, 5790, BL E46 – 09, CEP: 87020-900, Maringá – PR.

**ABSTRACT**

Hydrogen stands out as a renewable fuel source, as it practically does not emit pollutants in its combustion and has a high calorific value. H<sub>2</sub> can be obtained from reforming reactions, but this process can generate by-products that “contaminate” the hydrogen. Therefore, for the use of hydrogen in other processes, it must be ultrapure (CO free). Purification of H<sub>2</sub> can be done by membranes composed of palladium, which consist of a thin layer of palladium supported on another material. In this context, the objective of this work was to synthesize a membrane composed of palladium supported on porous stainless steel (PSS) with a preserved layer of cerium oxide. To prepare the membrane, disc-shaped porous stainless steel (PSS) supports were used, which were washed and calcined at 500°C in a discharge atmosphere. Two types of suspensions (with and without PVA) and two methods of CeO<sub>2</sub> incorporation to the PSS support were tested: Method 1 (dip-coating by filtration) and Method 2 (dip-coating by filtration assisted by vacuums). 3 different temperatures for calcination were also tested: 450, 600 and 850 °C. By weighing the supports before and after incorporation, it was noted that the use of the suspension without PVA, Method 2 and calcination at 600 °C promoted better adhesion of CeO<sub>2</sub> to PSS-oxy, in addition to reducing the roughness of the material and making the support more suitable for palladium deposition. Copper depositions were made on PSS, PSS-oxy and PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> supports by Electroless Plating and there was only uniformity in the deposition on the latter support, which was selected for the preparation of the palladium membrane. Different reagents were tested for palladium deposition by Electroless Plating on PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> support. The

condition that showed better uniformity in the deposition based on the analysis of the micrographs was with the activation solution containing HCl and PdCl<sub>2</sub> and the deposition solution with NH<sub>4</sub>Cl and NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. The micrographs of the supports showed that the PSS pores were covered with the protected layer of CeO<sub>2</sub> and, likewise, palladium deposition occurred on the entire surface by the applied method. Qualitative analysis of the Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> membrane was performed by EDX coupled to SEM, which showed 72% of palladium and other metals such as iron and nickel from PSS in its composition. The crystalline analysis of the membrane was performed by XRD, whose diffractogram showed characteristic peaks of Pd, CeO<sub>2</sub> and PSS. To test the Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> membrane, a flat membrane permeation module was designed and built, containing holes for the use of carrier gas, space for the membrane fitting and seals. Substance permeation tests showed that after eight cycles of CeO<sub>2</sub> incorporation by Method 2, there was a decrease in the N<sub>2</sub> flux from 0.084 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> to 0.019 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. There was no passage of N<sub>2</sub> through the palladium membrane, which indicates that it was dense. In the hydrogen permeation test with the Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> membrane, the flux was around 0.08 mol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Another test of permeation of admission was later carried out and there was no permeation of N<sub>2</sub>, which shows that the membrane synthesized in this work has infinite selectivity for hydrogen under the permeation conditions tested (temperature of 25 °C and pressure difference of 100 kPa).

**Palavras-chave:** *Electroless Plating*; Permeation; Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>; Hydrogen Gas; CeO<sub>2</sub>.

**SUMÁRIO**

RESUMO	2
ABSTRACT	4
SUMÁRIO	6
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	12
LISTA DE NOMENCLATURA	14
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Gás Hidrogênio	3
2.2. Produção de H <sub>2</sub>	4
2.2.1. Reações de Reforma	5
2.3. Purificação de H <sub>2</sub>	7
2.4. Processo de Separação por Membranas	8
2.4.1. Reatores de membrana	12
2.5. Permeação do hidrogênio nas membranas de Pd	14
2.6. Membranas Compósitas de Pd	18
2.6.1. Suportes	19
2.6.2. Fase ativa	22
2.7. Electroless Plating (ELP)	27
2.7.1. Limpeza e preparação do suporte	28
2.7.2. Sensitização e Ativação	29
2.7.3. Deposição Metálica – Fase Ativa	30
2.8. Considerações Iniciais	33
3. OBJETIVOS	36
3.1. Objetivo Geral	36
3.2. Objetivos Específicos	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Deposição de Cobre em Arruelas	37

4.2. Preparo da membrana compósita de Pd	38
4.2.1. Limpeza e Calcinação dos suportes PSS	39
4.2.2. Incorporação de CeO <sub>2</sub> (camada intermediária)	40
4.2.2.1. Preparação das suspensões de CeO <sub>2</sub>	40
4.2.2.2. Métodos de incorporação de CeO <sub>2</sub>	40
4.2.2.3. Temperatura de Calcinação	41
4.2.3. Avaliação da Melhor Camada Intermediária	42
4.2.4. Deposição de Paládio por Electroless Plating	42
4.3. Caracterização das membranas	43
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)	44
4.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)	44
4.3.3. Oxidação à temperatura programada (OTP)	45
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX)	45
4.3.5. Microscopia de Força Atômica (MFA)	45
4.3.6. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	46
4.3.7. Espessura das Camadas	46
4.4. Construção do Módulo de Permeação	47
4.5. Testes de permeação	47
4.5.1. Permeação de N <sub>2</sub>	48
4.5.2. Permeação de H <sub>2</sub>	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Deposição de cobre em arruelas	50
5.2. Incorporação da(s) camada(s) intermediária(s)	54
5.2.1. Oxidação dos Suportes PSS	54
5.2.2. Incorporação de CeO <sub>2</sub>	55
5.3. Avaliação da camada intermediária	58
5.4. Deposição de Paládio	61
5.4.1. Solução de Ativação	61
5.4.2. Solução de Deposição	62

	8
5.4.3. Cinética da deposição de paládio	64
5.5. Caracterização das membranas	66
5.5.1. Difração de Raios-X	66
5.5.2. Redução a Temperatura Programada (RTP)	69
5.5.3. Oxidação a Temperatura Programada (OTP)	72
5.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
5.5.5. Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (EDX)	77
5.5.6. Microscopia de Força Atômica (MFA)	80
5.5.7. Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	83
5.6. Módulo de Permeação	84
5.6.1. Módulos de permeação de membranas planas	84
5.6.2. Projeto do Módulo de permeação	86
5.6.3. Descrição do Módulo de permeação e operação	87
5.7. Testes de Permeação	90
5.7.1. Permeação de N <sub>2</sub>	90
5.7.2. Permeação de H <sub>2</sub>	93
6. CONCLUSÃO	95
7. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXO A	117
ANEXO B – Publicações	118
Capítulos de Livro	118
Resumos Expandidos publicados em Anais de Eventos	118
Trabalhos completos publicados em Anais de Eventos	118
ANEXO C – Projetos e Orientações vinculados à Tese	120

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema do mecanismo do processo de permeação do hidrogênio na membrana de paládio: (1) adsorção das moléculas de H<sub>2</sub> na superfície da membrana, (2) dissociação das ligações H-H, (3) ionização dos átomos de hidrogênio formando o hidreto de paládio (PdH), (4) difusão do hidrogênio para o lado de menor pressão (permeado), (5) recombinação das ligações de H-H e (6) dessorção das moléculas de H<sub>2</sub>. (Fonte: Adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018)).

14

Figura 2.2. Coeficiente de expansão térmica para alguns materiais utilizados na preparação de membranas compósitas para permeação de hidrogênio. (Fonte: Adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018)).

20

Figura 2.3. Representação das etapas da deposição de paládio por *Electroless Plating*: sensitização, ativação e deposição de Pd.

28

Figura 2.4. Representação de ligas metálicas formadas pelas fases A e B depositadas por (a) codeposição, (b,c) sequencial consecutiva e (d,e) sequencial alternada. Fonte: adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018).

32

Figura 4.1. Representação Esquemática dos métodos de incorporação de CeO<sub>2</sub> (a) Método 1 – *dip coating* por filtração (b) Método 2 – *dip coating* por filtração assistido por vácuo.....40

Figura 5.1. Cinética da deposição de cobre em arruela por *Electroless Plating* Concentração de Cu<sup>2+</sup> versus tempo.....49

Figura 5.2. Fotos das arruelas de aço carbono galvanizado antes e após o processo de deposição de cobre por *Electroless Plating*: (a) arruela e (b) Cu-arruela. 52

Figura 5.3. Fotos dos suportes antes (a) PSS, (b) PSS-oxi e (c) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e após o processo de deposição de cobre por *Electroless Plating* (d) Cu/PSS, (e) Cu/PSS-oxi e (f) Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. 57

Figura 5.4. Fotografias do suporte modificado (a) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e das membranas após a deposição de paládio com Na<sub>2</sub>EDTA (b) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>Cl (c) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. 61

Figura 5.5. Dados cinéticos da Concentração de  $\text{Pd}^{2+}$  versus tempo da Deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  a 25 °C.

63

Figura 5.6. Difratogramas de raio-X entre  $2\theta = 10$  a  $80^\circ$  para (a)  $\text{CeO}_2$  e (b)  $\text{CeO}_2 - 600^\circ\text{C}$ .

65

Figura 5.7. Difratogramas de raio-X entre  $2\theta = 10$  a  $80^\circ$  para (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c)  $\text{CeO}_2$  e (d) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ .

66

Figura 5.8. Perfis de redução em função da temperatura (25 a  $900^\circ\text{C}$ ) para os materiais: (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c)  $\text{CeO}_2$  e (d) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ .

68

Figura 5.9. Perfis de oxidação em função da temperatura (25 a  $800^\circ\text{C}$ ) para os materiais: (a) PSS, (b) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ .

71

Figura 5.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 5000 x do suporte (a) PSS e das membranas (b) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  preparada por ELP com  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  como agente estabilizante e (c) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  preparadas por ELP com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como agente estabilizante.

72

Figura 5.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c) PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  e da membrana (b) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  com aproximação de 2000 x.

73

Figura 5.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  com aproximação de (a) 1000 x, (b) 2000 x e (c) 5000 x.

75

Figura 5.13. Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS: (a) Mapeamento (b) Espectro.

76

Figura 5.14. Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS-oxi: (a) Mapeamento (b) Espectro.

76

Figura 5.15. Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ : (a) Mapeamento total (b) Mapeamento do Cério e (c) Espectro.

77

Figura 5.16. Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ : (a) Mapeamento total (b) Mapeamento do Paládio e (c) Espectro.

78

Figura 5.17. Topografias obtidas por microscopia de força atômica dos suportes (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c) PSS-oxi- $\text{CeO}_2_{1,1}$  e (d) PSS-oxi- $\text{CeO}_2_{2,1}$ .

79

Figura 5.18. Topografia obtida por microscopia de força atômica da membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ .

81

- Figura 5.19. Ilustração do Módulo de permeação de membrana plana presente no estudo de van de Graaf et al. (1998). Fonte: adaptado de van de Graaf et al. (1998). 83
- Figura 5.20. Projeto do Módulo de Permeação de Membranas para fase gasosa. 84
- Figura 5.21. Esquema da configuração de entrada e saída de gases. 85
- Figura 5.22. Representação do Módulo experimental a ser utilizado para os testes reacionais e de permeação. 86
- Figura 5.23. Módulo de Permeação (a) vista interna contendo a membrana e (b) vista externa contendo as tubulações e conexões. 87
- Figura 5.24. Fluxo de permeação de nitrogênio para os suportes PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1 a  $\Delta P = 100$  kPa e a temperatura ambiente (25 °C). 89
- Figura 5.25. Fluxo de permeação de nitrogênio para os suportes PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n a  $\Delta P = 100$  kPa e a temperatura ambiente (25 °C) após 8 ciclos de incorporação de CeO<sub>2</sub> pelo Método 2. 90
- Figura 5.26. Fluxo de permeação de hidrogênio para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> a 100 kPa e em temperatura ambiente. 91
- 
- Figura A.1. Espectro visível Absorbância *versus* Comprimento de Onda da solução de deposição de cobre. 114
- Figura A.2. Curva de Calibração Concentração de Cu<sup>2+</sup> *versus* Absorbância para a solução de deposição de cobre com concentrações entre 8 e 12 g L<sup>-1</sup> de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O. 114

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Estudos de permeação de hidrogênio utilizando membranas compósitas de Pd, Pd-Ag e Pd-Cu.	24
Tabela 2.2. Estudos de preparação de membrana por diferentes métodos.	27
Tabela 4.1. Composição das soluções de sensibilização, ativação e deposição de cobre para a confecção da membrana Cu/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> por <i>Electroless Plating</i> .	37
Tabela 4.2. Nomenclatura utilizada em cada etapa do preparo das membranas do suporte PSS, calcinação, camada intermediária de CeO <sub>2</sub> e fase ativa composta por Pd.	38
Tabela 4.3. Composição das soluções de sensibilização, ativação e de deposição de paládio para a confecção da membrana Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> por <i>Electroless Plating</i> .	42
Tabela 5.1. Massas da arruela e do cobre obtidas por pesagem e pela medida da absorbância nas etapas de sensibilização, ativação e deposição no processo de <i>Electroless Plating</i> do cobre.	50
Tabela 5.2. Medidas das massas do suporte de PSS antes e após o processo de calcinação.	53
Tabela 5.3. Medidas de massas do suporte PSS no processo de incorporação da camada intermediária CeO <sub>2</sub> pelo Método 1 ( <i>dip-coating</i> por filtração) utilizando as Suspensões 1 (com PVA) e 2 (sem PVA).	54
Tabela 5.4. Medidas de massas do suporte PSS no processo de incorporação da camada intermediária CeO <sub>2</sub> utilizando o Método 1 ( <i>dip-coating</i> por filtração) e o Método 2 ( <i>dip-coating</i> por filtração assistido por vácuo).	55
Tabela 5.5. Massas dos suportes PSS com a camada intermediária de CeO <sub>2</sub> preparados pelo Método 2 com a Suspensão 2 para as temperaturas de calcinação de 450 °C, 600 °C e 800 °C antes e após a lavagem.	56
Tabela 5.6. Medidas de massas dos suportes PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,n no processo de incorporação da camada intermediária CeO <sub>2</sub> utilizando o e o Método 2 (com vácuo) para os 8 ciclos.	56

Tabela 5.7. Massas dos materiais Cu/PSS, Cu/PSS-oxi, Cu/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> e do cobre obtidas por pesagem e pela medida da absorvância antes e após o processo de <i>Electroless Plating</i> do cobre.	58
Tabela 5.8. Massas de paládio obtidas por pesagem e por espectroscopia de absorção atômica do Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> antes e após o processo de deposição por <i>Electroless Plating</i> .	64
Tabela 5.9. Percentuais de redução de H <sub>2</sub> para os materiais PSS, PSS-oxi, CeO <sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi- CeO <sub>2</sub> obtidos na análise de RTP.	69
Tabela 5.10. Valores da Rugosidade Média (R <sub>a</sub> ) para o PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _1,1 e PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,1 obtidos no software Gwyddion.	79
Tabela 5.11. Concentração de Pd, massa de Pd e espessura de Pd obtidas por absorção atômica.	81
Tabela 5.12. Estudos de purificação de gases utilizando módulos de permeação de membranas planas.	83
Tabela 5.13. Estudos de Permeação de hidrogênio com membranas de PSS com camada intermediária de CeO <sub>2</sub> .	92

## LISTA DE NOMENCLATURA

A<sub>deposição</sub>: área de deposição do suporte

ccc: cúbica de corpo centrada

cfc: cúbica de face centrada

CNTP: condições normais de temperatura e pressão

Cu/PSS: Suporte de aço poroso inoxidável com uma camada de cobre depositada por *Electroless Plating*

Cu/PSS-oxi: Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético com uma camada de cobre depositada por *Electroless Plating*

Cu/PSS-oxi: Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e camada intermediária de CeO<sub>2</sub> com uma camada de cobre depositada por *Electroless Plating*

Cu-Arruela: Arruela de aço carbono zincado com uma camada de cobre depositada por *Electroless Plating*

Cu-arruela: cobre depositado em arruela;

DRX: difração de raio-X

DT: deposição térmica

DVF: deposição física de vapor

DVQ: deposição química de vapor

EAA: Espectroscopia de Absorção Atômica

ELP: *Electroless Plating*

ELV: Eletrodeposição a vácuo

MC: membranas cerâmicas

MEV-EDX: microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raio-X

MFA: microscopia de força atômica

MM: membranas metálicas

MP: membranas poliméricas

OTP: Oxidação à Temperatura Programada

Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>: suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério com a fase ativa de paládio;

PSS: do inglês *porous stainless steel* (suporte de aço poroso inoxidável);

PSS-oxi: suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético

PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>: Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério

PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1: Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério pelo Método 1

PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n: Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério pelo Método 2, em que n representa o número incorporações do método

RTP: Redução à Temperatura Programada

RVE: reforma a vapor do etanol

SPM: Sputtering por Magnetron

T: temperatura

V<sub>solução</sub>: volume da solução de deposição

$\Delta P$ : Diferença de Pressão

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia tem aumentado devido ao avanço da ciência e da tecnologia, o que elevou a exploração de combustíveis fósseis como o petróleo. Estes combustíveis aumentam a poluição do meio ambiente, principalmente pela emissão de gases de efeito estufa. Sendo assim, é importante que se faça a substituição de fontes fósseis por fontes renováveis e se busquem tecnologias para produção de energias limpas. Neste ramo, pesquisas têm sido desenvolvidas para a aplicação do hidrogênio ( $H_2$ ) como combustível para geração de energia.

O hidrogênio raramente é encontrado na natureza em sua forma gasosa ( $H_2$ ), por isso geralmente é obtido por processos químicos, tais como as reações de reforma do metano, do metanol ou do etanol. Estas reações podem gerar coprodutos como monóxido de carbono, etano, eteno e coque, que podem “contaminar” o  $H_2$ . Isto requer que o hidrogênio seja purificado antes de ser utilizado como combustível e aplicado como matéria-prima em outros processos. Algumas técnicas têm sido aplicadas para este fim como a destilação criogênica, adsorção e separação por membranas. Esta se destaca por ser um método de barreira e que não envolve mudança de fase.

Especificamente para a purificação de hidrogênio são utilizadas membranas de paládio, pois este metal é naturalmente permeável ao hidrogênio, sendo capaz de formar hidreto de paládio ( $PdH$ ) e se recombinar em  $H_2$ . Por ser um metal de elevado custo, o paládio geralmente não é o único elemento presente nas membranas para purificação de hidrogênio. Na maioria das vezes, o Pd está depositado em um suporte poroso, constituindo uma fina camada de paládio através da qual o hidrogênio irá permear, o que caracteriza as membranas compósitas de paládio.

As membranas compósitas de paládio são constituídas de um suporte contendo paládio depositado (fase ativa) em sua superfície. O suporte geralmente é um material cerâmico ou metálico poroso. A vantagem de se utilizar as cerâmicas está na deposição de paládio que ocorre de maneira mais uniforme. Entretanto as cerâmicas são frágeis e podem ser danificadas quando submetidas a elevadas temperaturas, o que não ocorre para os suportes metálicos. Uma alternativa para a escolha do suporte seria selecionar uma estrutura metálica e incorporar um material

cerâmico, pois assim haveria melhor deposição da fase ativa e uma membrana com maior resistência mecânica.

Há um desafio quanto à incorporação da camada de cerâmica nos metais porosos, principalmente pela diferença do coeficiente de expansão térmica e outras propriedades destes materiais. Por isso, diversas técnicas de incorporação podem ser aplicadas como: sol-gel, *dip-coating*, método assistido por vácuo e oxidação. Geralmente esses métodos são seguidos de uma calcinação para melhorar a aderência entre estes materiais. Com isso é possível agregar as características dos metais e das cerâmicas ao suporte da membrana antes da deposição da fase ativa.

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para o preparo das membranas compósitas de paládio, sendo a deposição por *Electroless Plating* (ELP) a mais aplicada. Neste processo, os suportes previamente ativados ficam imersos em uma solução contendo o metal a ser depositado, um agente redutor e um agente complexante. A ELP de paládio ocorre de forma autocatalítica e sem a presença de eletrodos, podendo ser aplicada para a deposição de outros metais como níquel, cobre, prata e ouro.

Tendo em vista que diferentes tipos de materiais podem ser combinados para a síntese de membranas de paládio e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais para a purificação do hidrogênio, este trabalho possui o objetivo de sintetizar uma membrana compósita de paládio suportada em aço inoxidável poroso com camada intermediária de óxido de cério para a purificação de hidrogênio.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A demanda por energia tem aumentado devido ao avanço da ciência e da tecnologia e ao crescimento exponencial do consumo energético mundial, o que fez os problemas ambientais agravarem-se. A utilização, em grande parte, de combustíveis fósseis (principalmente petróleo e carvão mineral) aumentou a quantidade de gases de efeito estufa, com diversas consequências para a vida na Terra. Sendo assim, é importante que se faça a substituição de fontes fósseis por outras renováveis e que se busque tecnologias para produção de energias limpas. Nesta linha, muitas pesquisas exploram a possibilidade de utilizar o gás hidrogênio ( $H_2$ ) como combustível (ROSMANINHO *et al.*, 2012; WASSIE *et al.*, 2018).

### 2.1. Gás Hidrogênio

O hidrogênio possui a maior relação energia-peso do que os outros combustíveis, constituindo uma elevada eficiência energética (grande poder calorífico). Na CNTP, o  $H_2$  é um gás incolor, inodoro e insípido, além de sua chama ser invisível. Ao reagir com  $O_2$ , os únicos produtos formados serão calor e água; com ar (composto por 71% de  $N_2$  e 29% de  $O_2$ ), serão produzidos óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). Isso evidencia que a queima do hidrogênio gera menos poluentes atmosféricos do que os combustíveis fósseis como o gás natural, a gasolina, o diesel, querosene e gás liquefeito de petróleo (GLP) (CHEN, W. H. *et al.*, 2019; KAYA; HAMES, 2019; MORIARTY; HONNERY, 2019).

Com a crescente preocupação da questão ambiental pelo uso de combustíveis fósseis, a demanda pelo hidrogênio vem crescendo nas refinarias para utilização em diversos processos como: hidrotratamentos, hidrocraqueamento, hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação. Este elemento também é aplicado nas indústrias químicas (produção de amônia, metanol e  $H_2O_2$ ), siderúrgicas, de alimentos (hidrogenação de óleos e gorduras), farmacêuticas, eletrônicas e têxteis, além de ser usado em células a combustíveis para geração de energia (ROSMANINHO *et al.*, 2012; SPALLINA *et al.*, 2018).

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante na natureza, pois está presente em cerca de 70 % da superfície terrestre, fazendo parte da composição da água e de compostos orgânicos. Contudo, o hidrogênio raramente é encontrado

em sua forma molecular ( $H_2$ ) na natureza, tendo que ser produzido industrialmente por processos como reforma e processos biológicos (ROSMANINHO *et al.*, 2012).

Para a aplicação do  $H_2$  em células a combustíveis e em outros processos (produção de amônia e hidrogenação de óleos), este gás deve estar ultrapuro, principalmente livre de monóxido de carbono. Geralmente há a presença do CO em misturas gasosas com o  $H_2$ , porque ocorrem reação paralelas nos processos de produção de hidrogênio que possuem o monóxido de carbono como subproduto. Assim, é de suma importância estudar métodos de produção do  $H_2$  em que se obtenha uma elevada seletividade para este gás.

## 2.2. Produção de $H_2$

A produção do hidrogênio geralmente ocorre a partir de fontes não-renováveis, sendo as principais matérias-primas os combustíveis fósseis como: o gás natural, o carvão e o petróleo. Dentre estes, o que apresenta maior quantidade relativa de hidrogênio é o gás natural, e por isso é o mais utilizado. O  $H_2$  é produzido por processos catalíticos que buscam um maior rendimento para este gás como a oxidação parcial, a reforma autotérmica, a eletrólise da água, a foto-eletrocatalise, a fissão nuclear e a reforma a vapor (MA *et al.*, 2016, 2018).

A reforma é o método mais aplicado industrialmente, podendo fornecer produtos com concentrações de  $H_2$  superiores a 70% (em volume seco). A reforma pode ser definida como a conversão catalítica e endotérmica de uma substância no estado sólido, líquido ou gasoso, em um gás combustível, como o  $H_2$ . A maioria dos processos de reforma utiliza o gás natural como matéria-prima, mas também podem ser aplicados outros hidrocarbonetos leves e álcoois inferiores (etanol e metanol) (MURMURA *et al.*, 2015).

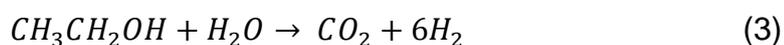
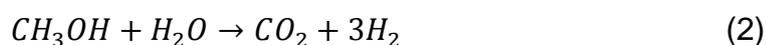
O metanol já é aplicado industrialmente e a reforma do etanol ainda está em fase de estudos. O etanol pode ser o mais promissor devido à sua facilidade de obtenção a partir de biomassa, elevada produção no Brasil, por não ser tóxico como o metanol e outros hidrocarbonetos, apresentar mais átomos de hidrogênio que o metanol e também pela sua facilidade de manuseio e estocagem (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; SPALLINA *et al.*, 2018; TOSTI *et al.*, 2009).

### 2.2.1. Reações de Reforma

As reações de reforma podem ser realizadas de três maneiras, dependendo da matéria-prima: reforma com vapor d'água, oxidação parcial e uma combinação de ambas. Nesses processos, geralmente se utiliza um gás inerte como nitrogênio, argônio ou hélio, que serve como um gás de arraste para que a reação ocorra, de forma a facilitar o controle e a medida da vazão e auxiliar no transporte de reagentes e produtos líquidos (IULIANELLI *et al.*, 2018; IULIANELLI; BASILE, 2011).

A reforma geralmente ocorre em temperaturas superiores a 300 °C, consumindo uma elevada quantidade de energia por ser altamente endotérmica. A eficiência deste processo está relacionada com as propriedades físico-químicas do combustível, pressão e temperatura dos reagentes, reformador, fluxo de operação e propriedades do catalisador (quando utilizado) (DE ANDRADE SCHAFFNER *et al.*, 2017).

As reações de reforma são processos aplicados para gerar hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono como produtos favoráveis, independente se for a vapor ou por oxidação. Contudo, podem ocorrer em diversas etapas, dependendo do catalisador e das condições operacionais utilizadas. Para representar os processos de reforma com diferentes matérias-primas, nas equações 1, 2 e 3 estão apresentadas reações de reforma com vapor de água com metano, metanol e etanol (ALRASHED *et al.*, 2021; HOU *et al.*, 2015).



Conforme as Equações 1, 2 e 3, os únicos produtos desejáveis para as reações de reforma seriam o hidrogênio, o gás carbônico e o CO. Contudo existem diversas rotas que levam à formação de produtos indesejáveis como coque, acetaldeído e acetona que diminuem a formação de H<sub>2</sub> nas reações. Inclusive, para as reações de reforma de álcoois leves, o CO também se enquadra como produto indesejável. Esses subprodutos podem ser armazenados e utilizados em outros

processos em indústrias químicas, mas devem ser separados do hidrogênio para sua aplicação em outros processos (RAHIMPOUR; BAYAT, 2011).

O rendimento do processo das reações de reforma é medido pela conversão dos reagentes e pela seletividade para o hidrogênio. Algumas condições influenciam na eficiência desses fatores como: a concentração dos reagentes, temperatura, pressão, uso do gás de arraste, escolha do reator e principalmente o tipo de catalisador. É importante selecionar o meio catalítico de forma a evitar danos ao sistema reacional, aumentar a seletividade para o hidrogênio e minimizar a formação de produtos indesejáveis (LIN *et al.*, 2008; SAIDI; JAHANGIRI, 2018).

A seleção do catalisador é de fundamental importância para o processo de reforma, pois cabe a este o papel de encaminhar a reação para rotas favoráveis que maximizem a geração de hidrogênio e minimizem a formação de subprodutos, coque e fuligem. O catalisador deve ser estável a altas temperaturas, além de ter elevada resistência mecânica sem que haja sinterização. Diferentes metais como Rh, Ru, Pd, Ni, Pt, Co e Cu suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), magnésia ( $\text{MgO}$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e céria ( $\text{CeO}_2$ ) têm se mostrado catalisadores ativos nas reações de reforma (MIRONOVA *et al.*, 2014; TOSTI *et al.*, 2009).

Apesar das reações de reforma se mostrarem eficientes na produção de hidrogênio, pode ocorrer a formação de diversos subprodutos nas reações reversíveis. Produtos como monóxido de carbono, etileno, carbono (coque), etano e acetaldeído minimizam o rendimento para o hidrogênio, diminuem a velocidade de purificação do  $\text{H}_2$  e consomem energia para sua remoção. Isto faz com que o  $\text{H}_2$  produzido se torne impuro para sua utilização em outros processos, principalmente se houver a presença de CO. Nesta vertente, o estudo de técnicas que permitam realizar a retirada do hidrogênio formado durante a reação é de grande interesse, pois desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, aumentando a eficiência e a seletividade do  $\text{H}_2$ , e principalmente, deixando-o livre de CO (MIRONOVA *et al.*, 2014).

### **2.3. Purificação de $\text{H}_2$**

A separação do hidrogênio é uma operação unitária fundamental que antecede outros processos que requerem que o  $\text{H}_2$  esteja ultrapuro. Dentre estes

pode-se citar a síntese da amônia ( $N_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ ), a hidrogenação de óleos e a utilização do hidrogênio em células a combustível. Sobretudo, um purificador de hidrogênio deve ser econômico, resistente e ter elevada seletividade (DUNBAR; CHU, 2012; SERRA *et al.*, 2017).

A retirada de hidrogênio de correntes gasosas em escala industrial é geralmente realizada por separação por membranas, adsorção de balanço de pressão e destilação criogênica. Este processo se baseia na diferença de temperatura de condensação dos componentes de uma mistura gasosa. Como o  $H_2$  tem alta volatilidade se comparado aos hidrocarbonetos, a destilação criogênica permite atingir um elevado grau de recuperação para o  $H_2$ . Contudo, por ser uma técnica de separação que ocorre baixíssimas temperaturas ( $-250\text{ }^\circ\text{C}$ ), há um elevado consumo de energia (ADHIKARI; FERNANDO, 2006).

O processo de separação de gases por membranas também tem sido muito utilizado na indústria. O avanço deste método ocorreu devido às melhorias alcançadas nas propriedades das membranas e algumas vantagens em relação a outras técnicas de separação como: não envolver mudança de fase, facilidade de operação e possibilidade de funcionamento contínuo. Estas propriedades reduzem o consumo de energia para a separação do  $H_2$  e, conseqüentemente, os custos do processo (HUANG *et al.*, 2017).

Nos estudos de Dunbar e Chu (2012) e Dunbar e Lee (2017), os autores avaliaram a separação do hidrogênio de uma mistura de gases de reforma contendo  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  e vapor de água utilizando uma membrana compósita de Pd. Em ambas pesquisas, os autores obtiveram um aumento na permeação e na seletividade para o hidrogênio com o aumento da temperatura (entre  $230$  a  $360\text{ }^\circ\text{C}$ ). No primeiro estudo o grau de pureza do  $H_2$  chegou a  $100\%$  a  $300$  e  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . A mistura de gases destas pesquisas possui composição similar aos produtos obtidos por processos de reforma, indicando que a utilização de membranas é uma alternativa eficiente para purificar gás hidrogênio obtido pelas reações de reforma, embora seja uma área com poucos estudos no Brasil e que ainda deve ser explorada.

## 2.4. Processo de Separação por Membranas

Membranas são barreiras semipermeáveis, seletivas apenas a algumas espécies, impondo resistência à permeação aos demais componentes de uma mistura. Suas principais características são a seletividade e a permeabilidade, o que depende da estrutura da membrana, da temperatura de operação, do processo de separação, da difusividade das espécies na mistura e outros mecanismos de transporte (GALLUCCI *et al.*, 2013; SUTHERLAND; CHASE, 2008).

A purificação (separação) de gases por membranas está relacionada ao transporte de um gás na corrente de alimentação através desta barreira semipermeável. A eficiência da permeação depende de fatores como o mecanismo de transporte, propriedades do material, da morfologia da membrana e sua afinidade química com os gases que compõem a mistura (QIAO *et al.*, 2010).

A purificação de misturas gasosas nas membranas ocorre por efeito de uma força motriz, que é expressa em termos do gradiente de concentração e/ou pressão. Em 1855, Fick propôs uma equação de difusão em estado estacionário considerando como força motriz a diferença de concentração (FICK, 1855):

$$J_H = -D \frac{dC_H}{dz} \quad (4)$$

Sendo:

$J_H$  = fluxo de hidrogênio através da membrana;

$D$  = coeficiente de difusão;

$C_H$  = concentração de hidrogênio;

$dz$  = espessura da membrana.

O mecanismo de solução-difusão define a permeabilidade ( $P$ ) como o produto da difusividade ( $D$ ), e da solubilidade ( $S$ ), de acordo com a Equação 5.

$$P = D \cdot S \quad (5)$$

As pesquisas envolvendo testes de permeação de  $H_2$  normalmente determinam a permeabilidade, solubilidade e difusividade, considerando que o transporte do hidrogênio é limitado por sua difusão através da membrana e que são

fenômenos termicamente ativos. Neste caso, a permeabilidade pode ser calculada pela Equação 6.

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Em que:

P = coeficiente de permeabilidade;

V = volume;

e = espessura da membrana;

$\Delta P$  = diferença de pressão parcial.

Um fator que deve ser determinado para avaliar a eficiência da membrana é a sua seletividade em relação ao gás de interesse, neste caso: o hidrogênio. Este parâmetro pode ser expresso em função do fator de separação ( $\alpha$ ), conforme a Equação 7 (ALIQUE *et al.*, 2018).

$$\alpha = \frac{P_{H_2}}{P_i} = \frac{J_{H_2}}{J_i} \quad (7)$$

Sendo:

$\alpha$  = fator de separação ou seletividade;

$P_{H_2}$  = Pressão parcial do hidrogênio no permeado;

$P_i$  = Pressão parcial da espécie i no permeado;

$J_{H_2}$  = Fluxo de permeação do hidrogênio no permeado (molar ou volumétrico);

$J_i$  = Fluxo de permeação da espécie i no permeado (molar ou volumétrico).

Quando  $\alpha \rightarrow \infty$ , há apenas passagem de hidrogênio pela membrana, de forma que a mesma é considerada ideal. Se  $\alpha = 0$  significa que não houve separação do hidrogênio ou que todos os gases da mistura permearam livremente pela barreira. Para obter uma membrana seletiva é importante estudar os tipos de materiais para sua preparação com base nas propriedades do gás de interesse ( $H_2$ ) e nas condições operacionais.

As membranas podem assumir diferentes formas como: plana, tubular ou de fibra oca. As membranas planas possuem uma configuração mais simples, são fáceis de manusear e armazenar e requerem menor quantidade de material para sua preparação. Em contrapartida, as membranas tubulares possuem maior área superficial para permeação por volume ocupado, além de serem mais adequadas para realizar reações químicas catalíticas. Por isso, geralmente as membranas planas são aplicadas em pesquisas laboratoriais para o desenvolvimento de novos materiais, estudo das condições operacionais e parâmetros de permeação; enquanto as membranas tubulares são utilizadas em escala industrial (KEIL, 2007; MALLADA; MENÉNDEZ, 2008; RAHIMPOUR; BAYAT, 2011).

As membranas podem ser porosas ou densas e constituídas por diferentes tipos de materiais como polímeros, cerâmicas, metais ou uma combinação entre estes. A escolha da matéria-prima depende do tamanho, composição e da fórmula molecular dos constituintes da mistura gasosa que se pretende purificar e também das condições de permeação (temperatura, pressão e vazão) (ALIQUE *et al.*, 2018; FERNANDEZ *et al.*, 2017; SUTHERLAND; CHASE, 2008).

As membranas poliméricas (MP) e geralmente fabricadas por poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polietersulfona (PES), poli(amida) 6,6 (PA 6,6) e triacetato de celulose (TAC). São utilizadas em processos que envolvem baixas temperaturas (abaixo de 100 °C), pois não possuem elevada resistência à temperatura (baixo ponto de fusão). As MP podem ser empregadas em processos para separação de gases como: nitrogênio e água do ar, dióxido de carbono do metano, hidrogênio do gás de purga da síntese de amônia, aplicações em refinarias e plantas petroquímicas (BAKER, 2012).

As membranas cerâmicas (MC) apresentam uma estrutura porosa, o que acarreta maior permeabilidade e menor seletividade no processo de separação de gases. As cerâmicas possuem elevada resistência térmica, podendo ser utilizadas em temperaturas superiores a 1000 °C. Contudo, possuem baixa resistência mecânica se comparadas aos outros tipos, isto é, são frágeis e podem trincar se submetidas a altas pressões. As MC podem ser aplicadas em processos que envolvem reações químicas, pois também podem atuar como catalisadoras (JULBE *et al.*, 2001).

As membranas metálicas (MM) geralmente são empregadas em processos que envolvem altas pressões e temperaturas, pois os metais possuem elevadas resistências térmica e mecânica, além de boas condutividades térmica e elétrica. Os metais também apresentam propriedades químicas (particularmente catalíticas) que os tornam favoráveis para constituir reatores de membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Metais como o paládio, níquel, platina e outros elementos dos grupos III a V da tabela periódica possuem capacidade de transportar o hidrogênio em sua forma dissociada. O Pd possui uma tolerância a gases contendo hidrocarbonetos, além de outras características favoráveis como: a maior permeabilidade para o hidrogênio e a habilidade de autocatalisar a dissociação das moléculas de H<sub>2</sub>. Estas vantagens fazem com que o Pd seja o material mais utilizado na preparação de membranas metálicas para purificação de hidrogênio (GADE *et al.*, 2009; GALLUCCI *et al.*, 2013).

As membranas compósitas também são uma boa alternativa para a purificação de gases e são constituídas pela combinação de dois ou mais tipos de materiais. Nestas membranas geralmente se utiliza um suporte mais acessível economicamente e se faz a deposição da fase ativa, sendo esta seletiva e permeável ao gás de interesse. Na separação de H<sub>2</sub>, membranas compósitas de metais (fase ativa) suportadas em cerâmicas ou metais porosos têm sido utilizadas (ALIQUE *et al.*, 2018; FURONES; ALIQUE, 2018; MURMURA *et al.*, 2015).

Dentre os tipos de membranas apresentados, as compósitas de paládio têm sido as mais aplicadas em estudos de permeação do hidrogênio. Isso ocorre por este metal ser o elemento mais permeável ao H e pela presença do suporte mais barato. As membranas compósitas de Pd também podem ser utilizadas como reatores de membrana, o que permite purificar o hidrogênio à medida em que é produzido (CALLES *et al.*, 2014).

#### **2.4.1. Reatores de membrana**

O termo *reator de membrana (RM)* se refere a diferentes tipos de configurações de reatores que contém uma membrana. O uso dos RM visa promover reações reversíveis no sentido direto, a fim de aumentar a conversão dos

reagentes. Estas altas conversões podem ser alcançadas difundindo-se um dos produtos para fora do meio reacional, cercado por uma membrana seletivamente permeável (FOGLER, 2005).

Os RM combinam simultaneamente as operações de reação e separação, o que aumenta a capacidade de produtividade e seletividade nos processos. Além disto, contribui de maneira favorável à economia, pois eliminam a etapa de purificação de um produto de interesse e diminui a ocorrência de reações paralelas que formam substâncias indesejadas (BASILE *et al.*, 2011; IULIANELLI; BASILE, 2020).

Quando os RM são utilizados em reações catalíticas, a membrana pode ou não ter função catalisadora. Se a membrana atua como catalisador tem-se um reator com membrana catalítico (RMC), caso contrário, tem-se um reator catalítico com membrana inerte (RCMI) contendo um leito fixo. Além disso, o reator com membrana catalítica pode ter tanto a membrana atuando como único catalisador, ou estar presente com um leito fixo de recheio convencional (HEDAYATI *et al.*, 2016b, 2016a).

Por constituir processos catalíticos, as reações de reforma geralmente ocorrem em reatores de leito fixo empacotados com um catalisador pré-selecionado. Este reator pode ter uma parede permeável (membrana seletiva) a um dos produtos, como o hidrogênio (produto desejável). O emprego dos reatores de membrana na RVE promove o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos, para o caso da retirada do H<sub>2</sub> e também a remoção de CO. Este fato permitiria o uso de H em células a combustível à medida que o hidrogênio fosse produzido e purificado (YU *et al.*, 2009).

Quando as reações de reforma são realizadas em reator de membrana, geralmente se aplica a configuração RMC. Para isto, buscam-se utilizar membranas que contenham materiais que além de proporcionar a separação do hidrogênio, também auxiliem na reação. Como apresentado na seção 2.2.1, metais como o Pd, Ag, Cu e Ni atuam como catalisadores para a RVE e também são empregados na fase ativa para a permeação do H<sub>2</sub> (COMPAGNONI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; WEBER *et al.*, 2020).

Lim e colaboradores (2012) estudaram os efeitos da seletividade e permeabilidade do H<sub>2</sub> em reatores de membrana no processo de reforma do etanol com vapor de água. Os testes foram realizados em membranas compósitas de Pd–Cu/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O uso da membrana promoveu um aumento na conversão do etanol e se mostrou seletiva e permeável ao H<sub>2</sub>. Jia e colaboradores (2020) estudaram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol em reatores de membranas compósitas contendo Pd e Pd-Cu. As membranas foram preparadas a partir do processo de *Electroless Plating*. Em ambos reatores, os autores obtiveram um rendimento de 94 % para o hidrogênio na reação. A pureza de H<sub>2</sub> no permeado ficou em 97 % e 98 % nos reatores de Pd e Pd-Cu, respectivamente. No entanto, o reator de Pd-Cu obteve uma permeação mais estável, sendo esta configuração a mais indicada para o processo estudado.

De acordo com os estudos citados de reações de reforma, percebe-se que os reatores de membrana promovem um aumento no rendimento do processo, além de purificar o hidrogênio. Em ambos trabalhos foram aplicadas membranas compósitas de paládio, que além deste ser o metal mais permeável ao hidrogênio também atua como catalisador. Outro fator importante a se avaliar é o mecanismo de permeação do hidrogênio pelas membranas de paládio, principalmente para avaliar a eficiência da membrana a partir da seletividade e do fluxo de permeação.

## **2.5. Permeação do hidrogênio nas membranas de Pd**

O mecanismo de permeação do hidrogênio na membrana densa de Pd baseia-se no processo de transferência de massa sorção-dessorção, conforme as seguintes etapas: (1) adsorção das moléculas de H<sub>2</sub> na superfície da membrana, (2) dissociação das ligações H-H, (3) ionização dos átomos de hidrogênio formando o hidreto de paládio (PdH), (4) difusão do hidrogênio para o lado de menor pressão (permeado), (5) recombinação das ligações de H-H e (6) dessorção das moléculas de H<sub>2</sub>. As etapas do mecanismo de permeação podem ser visualizadas na Figura 2.1 (ALIQUE *et al.*, 2018; MURMURA *et al.*, 2015).

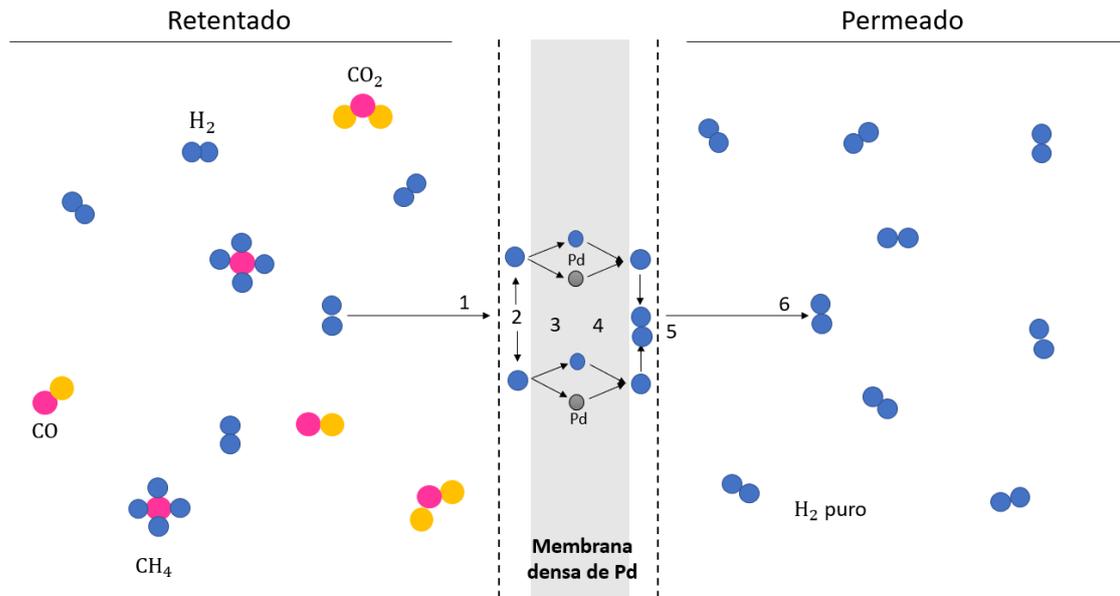


Figura 2.1. Esquema do mecanismo do processo de permeação do hidrogênio na membrana de paládio: (1) adsorção das moléculas de H<sub>2</sub>, (2) dissociação das ligações H-H, (3) ionização dos átomos de hidrogênio, (4) difusão do hidrogênio para o permeado, (5) recombinação das ligações de H-H e (6) desorção das moléculas de H<sub>2</sub>. (Fonte: Adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018)).

A força motriz do fenômeno de permeação consiste na diferença da pressão parcial do hidrogênio entre os dois lados da membrana (retentado e permeado). Para que a permeação ocorra, o retentado deve conter maior pressão parcial de H<sub>2</sub> que o permeado. A medida da quantidade de hidrogênio que atravessa a membrana é realizada a partir do fluxo de permeação, que pode ser expresso em fluxo volumétrico ou fluxo molar, conforme as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (8)$$

Sendo:

$J$  = Fluxo volumétrico de permeação do hidrogênio (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>);

$Q$  = Vazão volumétrica de hidrogênio (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>);

$A$  = Área de permeação da membrana de Pd (m);

$$J = \frac{Q}{0,0224 \cdot A} \quad (9)$$

Sendo:

$J$  = Fluxo molar de permeação do hidrogênio ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ );

$Q$  = Vazão volumétrica de hidrogênio ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ );

$A$  = Área de permeação da membrana de Pd (m);

0,0224 = Volume molar (1 mol de gás = 0,0224  $\text{m}^3$ ).

Para sistemas gasosos é usual expressar o fluxo molar ( $J$ ) em função da permeabilidade ( $Q$ ) e das pressões parciais dos dois lados da (Equação 10), pois é a diferença de pressão que promove a permeação do  $\text{H}_2$ . O valor de  $J$  depende das propriedades da membrana, da composição da mistura a ser separada e principalmente das condições operacionais do processo como: pressão e temperatura (TONG *et al.*, 2005).

$$J = \frac{Q}{l} (P_H^n - P_L^n) \quad (10)$$

Em que:

$J$  = Fluxo de Permeação do Hidrogênio ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ );

$Q$  = Permeabilidade do Hidrogênio ( $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-n}$ );

$l$  = Espessura da membrana de Pd (m);

$P_H$  = Pressão parcial do hidrogênio no lado de maior pressão da membrana (kPa);

$P_L$  = Pressão parcial do hidrogênio no lado de menor pressão da membrana (kPa);

$n$  = fator de pressão exponencial que indica a etapa de controle do processo (adimensional).

O valor de  $n$  pode assumir valores entre 0,5 e 1, dependendo da etapa limitante da velocidade do processo (1-6 da Figura 2.1). Para membranas com camadas finas de Pd, a permeação geralmente é controlada pela etapa de reação na superfície, com valores de  $n$  diferentes de 0,5. Para membranas com camadas espessas de Pd, geralmente o valor de  $n$  obtido é de aproximadamente 0,5, o que indica que a permeação do hidrogênio é controlada pela etapa de difusão na superfície (Etapa 4 – Figura 2.1). Ao considerar o valor de  $n$  para 0,5, o fluxo de

permeação pode ser expresso pela Lei de Sieverts, conforme a Equação 11 (TOSTI *et al.*, 2009; WARD; DAO, [s. d.]; YUN; TED OYAMA, 2011).

$$J = \frac{Q}{l} (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad (11)$$

Para membranas compósitas de Pd, muitas vezes a passagem do hidrogênio no suporte pode ser desprezada, dependendo do tamanho de poros. Nestas condições, a Equação (11) poderia ser aplicada para o cálculo do fluxo de permeação. Se o suporte for micro ou mesoporoso, a resistência à permeação aumenta e pode afetar na purificação do hidrogênio. Nestas condições, deve-se levar em conta a barreira do suporte na interpretação do mecanismo da permeação do H<sub>2</sub> (CHENG; YEUNG, 2001).

A permeabilidade (Q) é um parâmetro intrínseco da membrana, que indica o controle de entrada e saída de espécies químicas que a permeiam. Esta propriedade pode ser definida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece para a passagem do hidrogênio. Os valores de Q dependem das propriedades físicas do fluido que permeado e das características estruturais da membrana (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996; SCOTT, 1995). Para sistemas gasosos, a permeabilidade pode ser obtida a partir de dados experimentais de fluxos de permeação e pressões parciais de H<sub>2</sub> no retentado e permeado, ajustando *J* em função da diferença de pressão à Equação 10. Se *n* for considerado igual a 0,5, a Lei de Sieverts (Equação 11) também pode ser usada.

Para que a permeação do hidrogênio nas membranas de Pd ocorra é necessário alcançar uma energia de ativação mínima (*E<sub>a</sub>*), a qual consiste na energia mínima para a difusão de H<sub>2</sub> (Etapa 4 – Figura 2.1) através da membrana. A *E<sub>a</sub>* é corretamente chamada de energia de ativação aparente porque consiste na soma das energias de ativação das diferentes etapas que ocorrem no processo de permeação (LUO *et al.*, 2010; PATKI *et al.*, 2018). O cálculo da energia de ativação aparente está diretamente relacionado à permeabilidade, podendo ser obtida a partir diferentes valores de permeabilidades (Q) em função da temperatura, e ajustando-se ao modelo de Arrhenius, conforme a Equação 12 (DITTMAYER *et al.*, 2001).

$$\frac{Q}{e} = \frac{Q_0}{e} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

Em que:

$Q$  = Permeação do Hidrogênio ( $\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-n}$ )

$e$  = Espessura da camada de Pd (m)

$Q_0$  = Fator pré-exponencial ( $\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-n}$ )

$E_a$  = Energia de ativação da permeação do hidrogênio pela membrana compósita ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$R$  = Constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  = Temperatura de operação (K)

A energia de ativação aparente não varia com a pressão e a temperatura, mas a composição da membrana de Pd influencia em seu valor. Para membranas compósitas de paládio geralmente os valores de  $E_a$  ficam entre  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (RAHIMPOUR; BAYAT, 2011). Também há uma relação entre a  $E_a$  e a permeabilidade da membrana, conforme descrito nos estudos de (TOSTO *et al.*, 2021). Nesta pesquisa, os autores avaliaram a permeabilidade e a energia de ativação para três membranas diferentes e observaram que a  $E_a$  calculada foi menor para as membranas com valores de permeabilidade maiores. Esse fato ocorre porque quanto maior a permeabilidade, mais facilmente o hidrogênio atravessa a membrana e requer menos energia para que o processo ocorra.

A descrição do mecanismo de permeação para as membranas de paládio é igualmente aplicada para as membranas compósitas de paládio, que se constituem de um suporte contendo paládio (ou suas ligas) depositado em uma das superfícies. Essas membranas vêm sendo estudadas e aplicadas na permeação de hidrogênio com intuito de diminuir os custos em sua purificação pelo valor de mercado do paládio, além de proporcionar maior eficiência no processo.

## 2.6. Membranas Compósitas de Pd

A demanda pelo paládio vem aumentando nos últimos anos para sua utilização em larga escala. Por ser um metal nobre e escasso possui um custo

relativamente elevado. Por isso, é combinado com outros materiais para preparar as membranas de Pd, constituindo, portanto, as membranas compósitas de paládio (CALLES *et al.*, 2014; PINACCI *et al.*, 2010).

As membranas compósitas de Pd estão sendo usadas na produção e purificação do H<sub>2</sub> há décadas e apresentam grande importância na economia da indústria química para processos como: hidrogenação, desidrogenação, reações de reforma e decomposição da amônia. Estas barreiras consistem em uma estrutura microporosa com uma fina camada (fase ativa) de Pd depositada sobre o suporte. A presença do paládio faz com que estas estruturas possuam elevada solubilidade e permeabilidade para o hidrogênio (BOON *et al.*, 2015; CHENG; YEUNG, 2001; PUJARI *et al.*, 2016).

Os suportes podem ser de diferentes tipos de materiais e geralmente são aplicados metais microporosos como aço inoxidável, níquel e hastelloy e cerâmicas como a céria, alumina, sílica e zircônia. Também são utilizados ambos tipos, constituindo um suporte de metal poroso com camada intermediária de cerâmica. Da mesma forma, a fase ativa também pode ser constituída apenas de paládio ou ligas de paládio com cobre, prata, níquel ou ouro (AUGUSTINE *et al.*, 2012; PUJARI *et al.*, 2016).

### **2.6.1. Suportes**

Para a seleção do material para o suporte da membrana deve-se levar em conta que suas propriedades físico-químicas (exemplo: coeficiente de expansão térmico) devem ser similares às da fase ativa (Pd ou ligas de Pd). Caso contrário, pode ocorrer a formação de rupturas e rachaduras na estrutura da membrana. Muitos suportes porosos têm sido utilizados em pesquisas de permeação de H<sub>2</sub> por membranas compósitas de Pd, sendo os mais aplicados: alumina, céria, e o aço inoxidável poroso (*PSS do inglês Porous Stainless Steel*) (AUGUSTINE *et al.*, 2012; MARDILOVICH *et al.*, [s. d.]).

Os suportes cerâmicos possuem menor tamanho de poros e maior rugosidade que os metais porosos, por isso permitem melhor deposição da fase ativa. Contudo possuem baixa resistência mecânica, podendo levar à fragilização da membrana pela utilização de elevadas temperaturas e pressões na permeação

de H<sub>2</sub>. Nesta vertente se destaca o uso de metais como o PSS, que possui algumas vantagens como: coeficiente de expansão térmica similar ao do paládio, resistência térmica, resistência mecânica e maior facilidade de manuseio (ALIQUE *et al.*, 2018; TONG *et al.*, 2005).

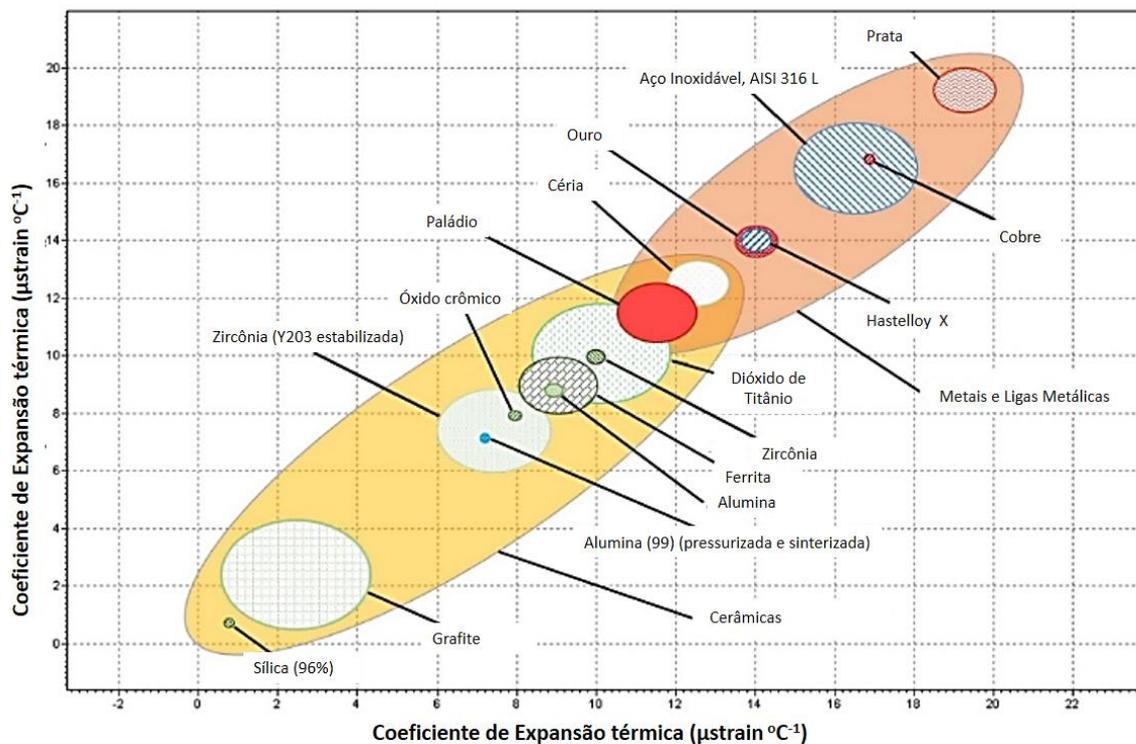
Apesar das características favoráveis do PSS, suas propriedades superficiais são alguns dos fatores que limitam o uso deste material como suporte para membranas de Pd. Tanto a rugosidade quanto o tamanho de poros do PSS são considerados altos se comparados aos das cerâmicas, o que afeta negativamente o processo de deposição do paládio e a permeabilidade da membrana (DEHGHANI KIADEHI *et al.*, 2020; KIADEHI; TAGHIZADEH, 2019).

Nos estudos de permeação de H<sub>2</sub> em membranas de Pd/Ni de Dunbar e Chu (2012) ocorreu a difusão intermetálica entre o suporte (Ni) e a fase ativa (Pd) quando a membrana foi submetida a temperaturas superiores a 360 °C. O mesmo fenômeno foi observado nos estudos de Howard *et al.* (2004) em testes de permeação de H<sub>2</sub> utilizando membrana de Pd-Cu/Hastelloy. Nos experimentos de separação de H<sub>2</sub> desta pesquisa houve difusão metálica entre a fase ativa (Pd-Cu) e o suporte (Hastelloy) a 900 °C. Os autores também testaram outra membrana com a mesma composição, porém com a presença de uma barreira de difusão metálica de alumina (cerâmica), que se mostrou eficiente para evitar o problema.

Os estudos citados no parágrafo anterior relatam sobre o fenômeno de difusão metálica, que pode acontecer quando o suporte e a fase ativa são metálicos. Uma alternativa para evitar este problema é realizar um tratamento no suporte antes da deposição do Pd. Este tratamento consiste em um recobrimento (camada intermediária) que geralmente é feito com um material cerâmico (SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou pela geração de óxidos metálicos na superfície do suporte. O uso de camadas intermediárias também melhora a adesão da fase ativa na superfície do suporte metálico e previne a corrosão deste, além de diminuir o tamanho de poros para a deposição metálica (ALIQUE *et al.*, 2016; CHI *et al.*, 2010; MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2019; SANZ *et al.*, 2011).

A cerâmica a ser utilizada como camada intermediária deve possuir propriedades físicas similares às do suporte e da fase ativa, que seriam materiais

metálicos. Na Figura 2.1 pode ser visualizada uma comparação do coeficiente de expansão térmica do paládio com o das cerâmicas e de outros metais utilizados na fabricação de membranas compósitas de Pd (CALLES *et al.*, 2012).



**Figura 2.2.** Coeficiente de expansão térmica para alguns materiais utilizados na preparação de membranas compósitas para permeação de hidrogênio. (Fonte: Adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018)).

Dentre os materiais cerâmicos presentes na Figura 2.2, a céria ( $\text{CeO}_2$ ) apresenta um valor de coeficiente de expansão térmico mais próximo ao do paládio, o que favorece seu uso como camada intermediária. Além disso, o óxido de cério também possui coeficiente próximo ao de outros metais como o aço inoxidável, que é o mais aplicado como suporte (HAN *et al.*, 2017; RYI *et al.*, 2014).

Tong *et al.* (2005) utilizaram a céria como camada intermediária entre o suporte de PSS e a fase ativa (Pd) para preparar uma membrana compósita por *Electroless Plating* para a permeação de hidrogênio. Os autores obtiveram uma boa estabilidade térmica para a membrana e valores de fluxo de permeação e seletividade para o  $\text{H}_2$  próximos aos de uma membrana de paládio puro. Outros autores como Martinez-Diaz *et al.* (2019) e Qiao *et al.* (2010) também utilizaram o  $\text{CeO}_2$  como camada intermediária para a síntese de membranas compósitas de Pd-Cu/PSS e Pd/PSS, respectivamente. Os pesquisadores relataram que ocorreu uma

boa aderência entre o suporte e a fase ativa, indicando que a céria foi uma barreira eficiente para evitar a difusão metálica.

Métodos como sol-gel, *dip-coating* e método assistido por vácuo têm sido aplicados para incorporar os materiais cerâmicos aos suportes metálicos. De qualquer forma todas as técnicas devem ser finalizadas com a calcinação do suporte-camada intermediária para a aderência e fixação da cerâmica no metal poroso. Dentre os métodos citados, o *dip-coating* é o mais utilizado pela sua facilidade de aplicação, o qual consiste em imergir o suporte em sua suspensão contendo a cerâmica a ser incorporada. Este método também pode ser combinado com o sol-gel e com o uso do vácuo para garantir ainda mais aderência da camada intermediária ao suporte (ALIQUE *et al.*, 2018; QIAO *et al.*, 2010).

Outra maneira de incorporar a camada intermediária no suporte metálico é promover sua oxidação em temperaturas acima de 500 °C. Nessas condições são gerados óxidos metálicos na superfície do suporte, que seria a camada intermediária (MA *et al.*, 2018). Nos estudos de Tosto *et al.* (2020, 2021) foi realizada a calcinação do suporte PSS em atmosfera de oxigênio a 600 °C por 12 horas. Os autores observaram que houve a formação de óxidos metálicos de ferro e cromo na superfície do PSS, formando a camada intermediária desejada.

Apesar da escolha do suporte ser essencial para garantir as características favoráveis da membrana, a parte mais importante é a fase ativa, pois esta é responsável por realizar o transporte do hidrogênio e sua purificação. Geralmente a fase ativa é incorporada à membrana por um método apropriado de deposição metálica e é constituída por paládio e suas ligas.

### **2.6.2. Fase ativa**

A fase ativa da membrana é a camada densa que transporta o hidrogênio para realizar sua purificação. Para compor esta camada geralmente é utilizado o paládio, que é o elemento mais seletivo ao H<sub>2</sub> pela sua capacidade de formar hidretos de paládio (PdH). Assim, em uma separação de uma mistura contendo gases como N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>, apenas o hidrogênio poderá ser transportado através da fase ativa densa (CHOI *et al.*, 2016; WEBER *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2019).

Como descrito na seção 2.5, no mecanismo de permeação do hidrogênio (Figura 2.1) ocorre a separação dos átomos de H-H da molécula de H<sub>2</sub>, depois a formação do PdH para a difusão do hidrogênio no paládio seguido da recombinação dos átomos de hidrogênio. O hidrogênio possui elevada solubilidade no paládio e com o uso de longa duração da membrana pode não ocorrer a difusão do hidrogênio, havendo a formação permanente de hidretos de paládio em sua estrutura. A presença dos hidretos torna a membrana frágil e quebradiça, por isso muitos estudos tratam da combinação do paládio com outros metais para diminuir a solubilidade do hidrogênio na fase ativa e torná-la mais resistente (BAYAT; RAHIMPOUR, 2011; RAHIMPOUR; BAYAT, 2011).

Os metais mais aplicados para compor a fase ativa da membrana juntamente com paládio são o cobre, o ouro, o níquel e a prata. O uso do cobre e do ouro com o paládio, por exemplo, torna a membrana mais resistente ao enxofre quando aplicada na purificação de H<sub>2</sub> contendo H<sub>2</sub>S (CASTRO-DOMINGUEZ *et al.*, 2017; ZHANG; WAY, 2017). A prata permite obter maior seletividade e permeabilidade e torna a membrana mais resistente (CECHETTO *et al.*, 2021; DE NOOIJER *et al.*, 2018). Estes metais também são mais acessíveis economicamente que o paládio, possibilitando obter elevada eficiência na separação do hidrogênio a um menor custo. Na Tabela 2.1 estão presentes estudos de permeação de hidrogênio com membranas compósitas de Pd puro e de Pd com outros metais.

A capacidade de permeação indica o fluxo de hidrogênio de um lado a outro da membrana, o que evidencia que quanto maior a permeação, maior a quantidade de hidrogênio que atravessa a barreira molecular, porém este parâmetro não avalia a pureza do H<sub>2</sub> obtido. Sendo assim, outro fator importante a ser comparado entre os tipos de membranas é a seletividade (fator de separação -  $\alpha$ ), conforme a Equação 7. As membranas de Pd-Ag e Pd-Cu utilizadas nas pesquisas da Tabela 2.1 possuem valores aproximados de  $\alpha$  em comparação às de paládio puro. Este fato evidencia que membranas de ligas metálicas contendo paládio podem obter uma eficiência similar às de Pd puro a um menor custo, dependendo da composição e de suas propriedades físicas.

**Tabela 2.1.** Estudos de permeação de hidrogênio utilizando membranas compósitas de Pd, Pd-Ag e Pd-Cu.

<b>Autores</b>	<b>Mistura Gasosa</b>	<b>Metais da Fase Ativa</b>	<b>Temperatura de Permeação (°C)</b>	<b>Diferença de pressão (kPa)</b>	<b>Fator de separação (<math>\alpha</math>)</b>
(ARRATIBEL <i>et al.</i> , 2018)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Pd-Ag	400 – 500	300	3300
(DE NOOIJER <i>et al.</i> , 2018)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O	Pd-Ag	384-545	100	18000
(QIAO <i>et al.</i> , 2010)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Pd-Cu	450	100	2369
(JIA <i>et al.</i> , 2020)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O	Pd-Cu	400-500	100	1516
(CHI <i>et al.</i> , 2010)	N <sub>2</sub> , He	Pd	450	800	1124
(HUANG <i>et al.</i> , 2020)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Pd	300 – 450	300	3700
(ZHAO <i>et al.</i> , 2020)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Pd-Cu	25	100 – 1000	3382
(ZHAO <i>et al.</i> , 2017)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Pd-Cu	30-500	100	5210

Em relação à Tabela 2.1 percebe-se que poucos estudos de permeação de hidrogênio foram desenvolvidos em temperaturas inferiores a 300 °C. Isso se deve à elevada solubilidade do hidrogênio no paládio abaixo de 300 °C, o que ocasiona a formação de hidretos de paládio na membrana e sua consequente fragilização. Por isso, a principal razão do uso de metais como cobre e prata na composição da fase ativa é diminuir a solubilidade do hidrogênio no paládio e aumentar a resistência mecânica da membrana (BRAUN *et al.*, 2014; PETERS *et al.*, 2017).

Segundo (ZHAO *et al.*, 2017), o uso do cobre na composição da fase ativa diminui a solubilidade do paládio no hidrogênio, reduzindo a formação de hidretos, o que permite realizar a purificação do hidrogênio em temperaturas menores que 350 °C. No trabalho de Zhao *et al.* (2020) estudou-se a estabilidade de uma membrana compósita de Pd-Cu a 25°C. O uso do cobre promoveu maior estabilidade térmica e mecânica para as membranas em comparação às de paládio puro. Também foram obtidos valores de seletividade próximos ou até superiores a testes de purificação de H<sub>2</sub> realizados em temperaturas mais elevadas. Esta combinação também permite tornar a membrana tolerante a gases como sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Pois assim como o hidrogênio, o enxofre também é solúvel no paládio, o que pode levar à formação de sulfetos de paládio (PdS e PdS<sub>2</sub>) (GADE *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2017).

Conforme os estudos de Gade *et al.* (2009) e McKinley e Va (1967) a melhor composição para a membrana de Pd-Cu seria de 60% de Pd e 40% de Cu. Acima de 40% de cobre haveria uma diminuição na permeação de H<sub>2</sub> de uma membrana contendo esta combinação devido à mudança na estrutura cristalina da liga metálica Pd-Cu. Acima de 60%, a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) de Pd-Cu passa para a fase cristalina cúbica de face centrada (cfc), diminuindo a permeação para o H<sub>2</sub>. Por isso é importante selecionar a melhor composição de Pd-Cu para a membrana e, principalmente, a temperatura para promover o tratamento térmico, de forma obter uma camada com liga metálica homogênea, em que a estrutura ccc prevaleça (ZHANG; WAY, 2017).

Além do cobre, também há o melhor percentual de cada metal para compor a fase ativa juntamente com o paládio. Conforme os estudos de (GADE *et al.*, 2009), a melhor composição para o ouro seria entre 10 a 20 % em uma estrutura cristalina de Pd-Au sendo cúbica de face centrada. A incorporação do ouro agrega características similares à adição do cobre, destacando-se a tolerância ao enxofre. A composição ideal para a prata seria entre 10 a 30 %, o que melhora significativamente à resistência mecânica da membrana e aumenta sua permeabilidade (ALIQUE *et al.*, 2018).

O preparo de membranas compósitas tanto de paládio puro quanto de ligas de Pd é um processo complexo, pois exige a combinação de diferentes tipos de materiais. Em todo caso, geralmente se utiliza um suporte poroso metálico (aço inoxidável, níquel) ou cerâmico ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), onde a fase ativa (paládio ou suas ligas) é depositada por um método apropriado (ALIQUE *et al.*, 2016).

Diversas técnicas vêm sendo utilizadas para a deposição de filmes metálicos, dentre as mais comuns têm-se: deposição térmica (DT), deposição por vapor químico (DVQ), deposição por vapor físico (DVF), galvanização, *Sputtering* por magnetron (SPM), eletrodeposição a vácuo (ELV) e *Electroless Plating* (ELP). A deposição por ELP é realizada em uma superfície apropriadamente ativada, que permite o seu recobrimento com uma fina camada de metal sem o uso de eletrodos. Este fato faz com que a ELP se destaque em relação aos outros processos, e por isso é o mais usual, como pode ser visto nos estudos da Tabela 2.2 (GAO *et al.*, 2005; PACHECO TANAKA *et al.*, 2020).

A partir da Tabela 2.2 verifica-se que além do método ELP ser o mais utilizado no preparo de membranas compósitas de paládio, também pode ser empregado na deposição de ligas metálicas de Pd, inclusive Pd-Cu e Pd-Ag. Assim, o ELP é uma alternativa atrativa para a preparação de membranas compósitas contendo Pd, pois permite obter um material resistente para a permeação, visando diminuir o custo das membranas e obter elevada seletividade para o  $\text{H}_2$  (GUO *et al.*, 2014; YLI-PENTTI, 2014).

**Tabela 2.2.** Estudos de preparação de membrana por diferentes métodos.

Autores	Suporte	Método de preparação	Fase Ativa	Capacidade de permeação
(MARDILOVICH <i>et al.</i> , [s. d.])	PSS	ELP	Pd	$3,11 \times 10^{-4}$ (a)
(RYI <i>et al.</i> , 2008)	Ni	ELP	Pd-Cu-Ni	$1,3-3,8 \times 10^{-7}$ (b)
(QIAO <i>et al.</i> , 2010)	PSS	ELP	Pd-Cu	74,00 (a)
(KIADEHI; TAGHIZADEH, 2019)	PSS	ELP	Pd	$6,2 \times 10^{-4}$ (a)
(NAM <i>et al.</i> , [s. d.])	PSS	ELV	Pd-Ni	$5,79 \times 10^{-2}$ (d)
(GADE <i>et al.</i> , 2011)	Pd-Au	SPM	Pd-Au	-
(JUN; LEE, 2000)	Ni ou $Al_2O_3$	DVQ	Pd-Ni	$5,0 \times 10^{-2}$ (d)

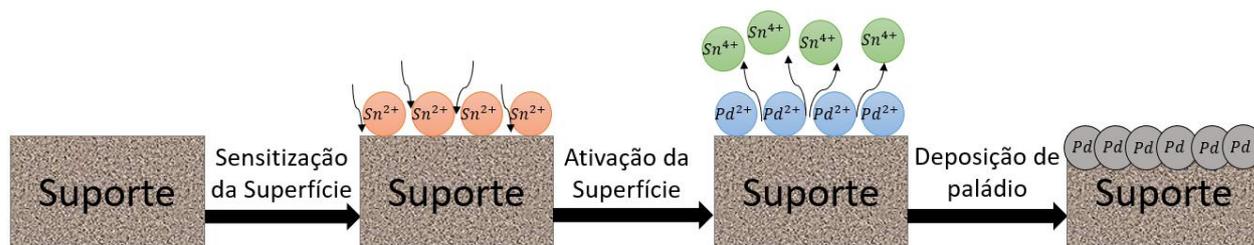
\*Capacidade de permeação: (a) Permeação ( $mol.m^{-2}s^{-1}Pa^{-0,5}$ ), (b) Permeação ( $mol.m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$ ), (c) Fluxo de Permeação ( $mol.m^{-2}s^{-1}$ ), (d) Permeação ( $cm^3 cm^{-2} cmHg^{-1} s^{-1}$ ).

### 2.7. *Electroless Plating* (ELP)

O método ELP vêm sendo o mais utilizado no preparo de membranas compósitas de paládio. Esta técnica é muito aplicada por ser de baixo custo, de fácil operação, garantir a uniformidade da deposição em peças de qualquer formato e poder ser aplicada em superfícies: condutoras (metálicas) e não-condutoras (cerâmicas e polímeros). As membranas produzidas por ELP apresentam maior permeabilidade e seletividade ao  $H_2$  em comparação a outros métodos como deposição química de vapor e pulverização (GOUVEIA GIL *et al.*, 2015; RYI *et al.*, 2014).

A ELP é um processo de redução autocatalítico que utiliza sais de complexos metálicos. Na deposição do paládio podem ser utilizados complexos amoníacos como  $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ ,  $Pd(NH_3)_4Br_2$  ou  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  na presença de um agente redutor como a hidrazina ( $N_2H_4$ ), o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) ou o hipofosfito de sódio ( $NaPO_2H_2$ ) (SHU *et al.*, 1993).

Esta técnica é realizada em três etapas: (i) limpeza e preparação do suporte, (ii) sensibilização-ativação e (iii) deposição metálica da fase ativa. Além destas, é importante selecionar o suporte que será utilizado no preparo da membrana, considerando as condições operacionais do processo de permeação. As etapas ii e iii da deposição por ELP estão representadas esquematicamente na Figura 2.3 (PINACCI *et al.*, 2010).



**Figura 2.3.** Representação das etapas da deposição de paládio por *Electroless Plating*: sensibilização, ativação e deposição de Pd.

### 2.7.1. Limpeza e preparação do suporte

Antes de iniciar o processo de deposição metálica, deve ser feita a seleção do suporte. Dentre os que já foram citados tem-se os metais porosos, as cerâmicas ou os polímeros. Independente da escolha, o suporte deve passar pela etapa de limpeza para remoção de qualquer de impureza ou contaminante.

Para a limpeza, podem ser utilizadas soluções alcalinas de carbonato de sódio ou potássio com algum agente limpante (detergente) e outros solventes, desde que não alterem as características desejáveis do suporte. Na limpeza também deve ser utilizado algum solvente orgânico como acetona ou álcool isopropílico para a remoção de óleos e graxas dos suportes (CALLES *et al.*, 2012; DAVID; KOPAC, 2011).

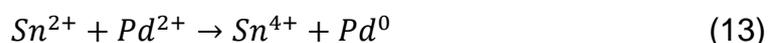
Se o suporte for um metal poroso, o mesmo deve passar por outra (s) etapa (s) de preparação além da limpeza. Geralmente é realizada sua calcinação utilizando atmosfera de oxigênio em temperaturas acima de 500 °C para gerar óxidos metálicos em sua superfície. Este processo evita que ocorra a difusão metálica entre o suporte e a fase ativa que será depositada posteriormente (MAROÑO *et al.*, 2020).

Além da calcinação, também podem ser incorporadas camadas intermediárias de cerâmica por *dip-coating* para diminuir o tamanho de poros do suporte metálico e melhorar a rugosidade de sua superfície. Para que haja efetividade na incorporação da camada intermediária é necessário realizar a calcinação para haver aderência da cerâmica no metal poroso. A seleção da temperatura para o tratamento térmico depende das propriedades físicas do metal escolhido para o suporte e da cerâmica para a camada intermediária (CHEN, B. *et al.*, 2019; CONTARDI *et al.*, 2017; TOUYERAS *et al.*, 2003).

### 2.7.2. Sensitização e Ativação

As etapas de sensitização-ativação ocorrem de forma simultânea e é de suma importância para que a deposição do paládio por ELP aconteça. Por ser um processo autocatalítico, a superfície do suporte deve ser sensitizada e ativada com soluções específicas, visto que a ELP não utiliza eletrodos como outros métodos mencionados (TOUYERAS *et al.*, 2003).

A princípio o suporte passa pela sensitização com uma solução ácida contendo cloreto de estanho II ( $\text{SnCl}_2$ ), em seguida é ativado com uma solução ácida de cloreto de paládio II ( $\text{PdCl}_2$ ). Neste processo os átomos de  $\text{Pd}^0$  são formados na redução de  $\text{Pd}^{2+}$ , juntamente com a oxidação do  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^{4+}$ , conforme a reação representada pela Equação 13 abaixo (DAVID; KOPAC, 2011).



A ativação ocorre com a deposição de cristais do metal (Pd) na superfície do suporte, o que garante o recobrimento e a aderência do filme. Os sítios de nucleação do metal iniciam a reação *Electroless Plating* por catálise e decomposição (oxidação) de um agente redutor em solução, sendo a ativação utilizada para catalisar a reação de deposição metálica de paládio (BASILE *et al.*, 2008; YLI-PENTTI, 2014).

A solução de estanho é necessária para “ancorar” o paládio na superfície, formando a liga Pd-Sn na superfície do suporte. O Sn pode ressolubilizar na solução de ativação como também depositar sobre a superfície de paládio. A efetividade da etapa (ii) depende da razão de Sn/Pd depositados, porém se o estanho estiver presente em excesso pode bloquear a oxidação do agente redutor na etapa de deposição (ALRASHED *et al.*, 2021; GADE *et al.*, 2011).

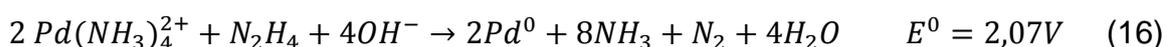
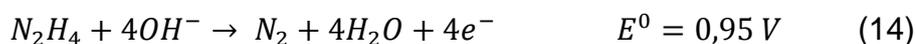
A sensitização-ativação pode ser realizada de duas maneiras: utilizando soluções de cloreto de estanho e paládio de forma sequencial ou misturada. No método sequencial, são aplicadas duas soluções e o suporte é imergido em cada uma separadamente. No método de mistura, os sais de Sn e Pd estão presentes em uma única solução. Dentre estes, o primeiro é mais indicado por permitir maior cobertura de Pd no suporte e, conseqüentemente, menor deposição de estanho.

Após a ativação, o processo segue para a etapa de deposição metálica da fase ativa (CHENG; YEUNG, 2001; LUO *et al.*, 2014).

### 2.7.3. Deposição Metálica – Fase Ativa

A deposição da fase ativa (Pd) no suporte por *Electroless Plating* é uma espécie de processo autocatalítico que ocorre na interface sólido-líquido entre a superfície do suporte e a solução de deposição. Nesta etapa ocorrem reações de oxidação e redução, com transferência de elétrons na interface (SHU *et al.*, 1993; TOUYERAS *et al.*, 2003).

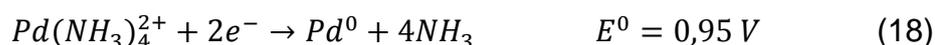
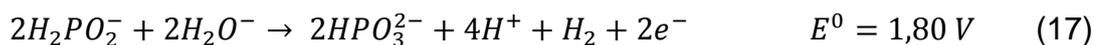
O banho de deposição é constituído de uma solução aquosa de íons do metal a ser depositado, um agente redutor e um agente complexante. Para o recobrimento utilizando paládio, a solução será composta basicamente de algum sal de Pd<sup>2+</sup> (PdCl<sub>2</sub>, PdSO<sub>4</sub> ou Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), um agente redutor (hidrazina ou hifosfito de sódio) e hidróxido de amônia (agente complexante). Se o agente redutor for a hidrazina, o processo ocorre de maneira simultânea conforme as seguintes reações: reação anódica, reação catódica e reação autocatalítica, representadas pelas Equações 14, 15 e 16, respectivamente (SHU *et al.*, 1993; ZHANG *et al.*, 2008).



Embora a hidrazina seja o agente redutor mais aplicado, a redução do paládio quando esta é utilizada ocorre muito rapidamente, por isso deve ser adicionada em pequenas quantidades durante o processo. Além disso, seu uso é regulado pela Polícia Civil e pelo Exército no Brasil, o que dificulta o acesso a este reagente no país. O borohidreto de sódio é um forte agente redutor que promove a redução de metais de forma instantânea, fazendo com que o metal reduza na própria solução ao invés de depositar na superfície do suporte, por isso é o menos aplicado para reações de ELP (CHENG; YEUNG, 2001).

O hipofosfito de sódio é um agente redutor moderado que também pode ser aplicado na deposição de paládio e outros metais. As vantagens do uso do

$\text{NaPO}_2\text{H}_2$  é que este não é regulamento por nenhum órgão brasileiro, é de fácil acesso e não possui periculosidade para ser manuseado. Além disso, promove uma redução mais lenta e uniforme do paládio, o que faz com que este seja depositado apenas na superfície do suporte (CHENG; YEUNG, 2001). As reações anódica, catódica e autocatalítica de deposição de paládio utilizando o  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$  estão representadas nas Equações 17, 18 e 19, respectivamente.



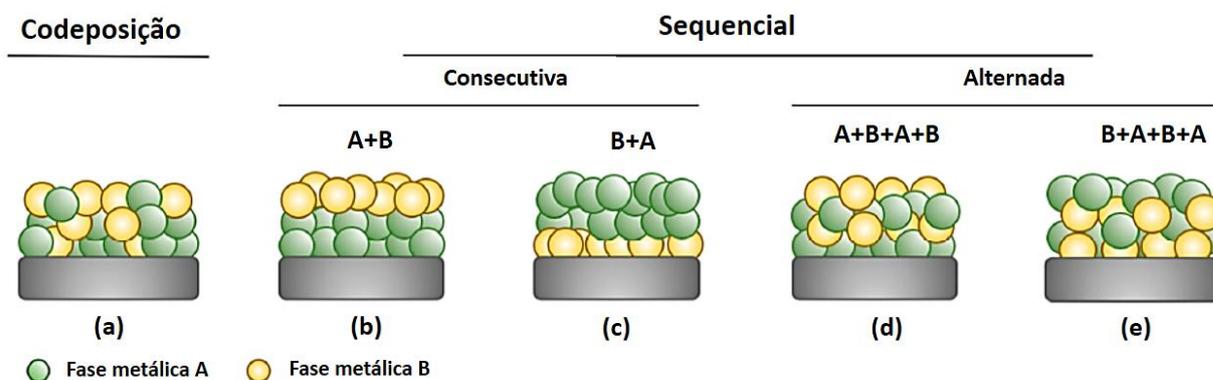
A quantidade depositada de paládio aumenta de forma linear com a temperatura entre 40 e 80 °C e envolve toda a superfície do suporte, apresentando uma espessura uniforme. Contudo, para temperaturas superiores a 70 °C, pode ocorrer a decomposição na solução, e conseqüentemente, a precipitação do Pd. Por isto, muitas vezes é necessário utilizar o  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  como um agente complexante a mais para garantir a estabilidade do complexo metálico formado (ALIQUE *et al.*, 2018; LI *et al.*, [s. d.]

A fase ativa também pode ser composta por ligas metálicas de paládio, combinando este metal com quantidades adequadas de outros como cobre e prata. Esta associação entre os metais melhora a capacidade de permeação da membrana, aumenta sua estabilidade térmica e mecânica e também diminui o seu custo, obtendo uma eficiência no processo de purificação do  $\text{H}_2$  similar ou superior ao de uma membrana de Pd puro (HUANG *et al.*, 2017; JIA *et al.*, 2019).

A deposição de ligas metálicas de Pd por ELP pode ser feita de diferentes maneiras após a etapa de sensibilização-ativação do suporte. A primeira seria por codeposição (Figura 2.4.a), na qual as duas espécies metálicas estão presentes na mesma solução e a deposição no suporte ocorre simultaneamente. Neste caso, os constituintes da liga metálica ficam distribuídos aleatoriamente, possuindo composições similares em todas as direções da estrutura (BRAUN *et al.*, 2014).

Uma possibilidade distinta de fazer a deposição seria a forma sequencial consecutiva (Figura 2.4 b,c), em que se deposita inicialmente uma fase metálica e

depois se repete o processo para o outro metal. Além desta, outra maneira seria a sequencial alternada (Figura 2.4.d,e), na qual se faz a deposição dos dois metais ao mesmo tempo, porém em soluções diferentes, alternando a imersão do suporte em cada solução contendo o metal a ser depositado (BOSKO *et al.*, 2011).



**Figura 2.4.** Representação de ligas metálicas formadas pelas fases A e B depositadas por (a) codeposição, (b,c) sequencial consecutiva e (d,e) sequencial alternada. Fonte: adaptado de (ALIQUE *et al.*, 2018).

A codeposição permite uma melhor distribuição de ambos metais na membrana, contudo exige que estes materiais tenham propriedades semelhantes para que sejam utilizados em uma única solução de ELP contendo os mesmos reagentes. A forma sequencial possui a vantagem de que a liga metálica pode ser constituída por metais com potencial de redução distintos, porém não garante que estes estejam ordenados de maneira satisfatória na estrutura (BOSKO *et al.*, 2011, 2021).

A solução de deposição do outro metal a ser depositado (Ag, Cu, Ni) para compor a liga metálica da fase ativa deve ter uma composição similar à solução do paládio. O banho se constitui de um agente complexante, um agente redutor e um sal do metal que a ser co-depositado. Para o cobre, por exemplo, geralmente se aplica o tartarato de sódio e potássio ou EDTA dissódico como agente complexante, formaldeído como agente redutor e sais de  $\text{Cu}^{2+}$  como nitrato e sulfato de cobre (PLANA *et al.*, 2010; SHA *et al.*, 2011).

Na seção 2.5.1 abordou-se a respeito da combinação de Pd-Cu, Pd-Ag e Pd-Au para a composição da fase ativa, o que acarreta em uma melhora nas características da membrana e um menor custo na sua preparação. A deposição destas ligas por ELP seria melhor desenvolvida pela forma sequencial consecutiva,

fazendo inicialmente a deposição do paládio seguida da incorporação do outro metal. Esta forma é a mais indicada devido às diferenças nas propriedades destes metais e pelo Pd atuar como catalisador nas duas deposições por ELP (ALIQUE *et al.*, 2018).

Tanto para a fase ativa de paládio puro quanto para as ligas de paládio, é importante realizar a calcinação na membrana após a ELP. Este tratamento térmico deve ser feito com atmosfera de nitrogênio e/ou hidrogênio para promover a total redução dos metais ou a formação das ligas. Com isso, percebe-se que existem diversas maneiras para preparar membranas compósitas de Pd por ELP para a purificação de hidrogênio. Seja combinando o Pd com outro metal, ou utilizando diferentes tipos de reagentes para compor o banho de deposição.

## **2.8. Considerações Iniciais**

A partir da revisão bibliográfica abordada nos itens de 2.1 a 2.7, pode-se verificar que o H<sub>2</sub> obtido por reações de reforma possui um futuro promissor para ser utilizado como combustível, por ser eficiente e poluir menos que os combustíveis fósseis ou de outras fontes. Contudo, nas reações de reforma pode ocorrer a formação produtos indesejáveis que contaminam o hidrogênio para sua aplicação em células a combustíveis.

Uma alternativa para a purificação de hidrogênio é o uso de membranas compósitas de paládio suportadas em cerâmicas ou metais. Como o processo de permeação ocorre em elevadas pressões, o uso de suportes metálicos com camada intermediária de cerâmica torna-se atrativo, pois as cerâmicas são frágeis e podem se danificar mais facilmente. As camadas intermediárias agregam as características favoráveis das cerâmicas aos suportes metálicos, fazendo com que a fase ativa que será depositada fique distribuída uniformemente.

Diversas cerâmicas tem sido aplicadas como camada intermediária de suportes metálicos, contudo a discrepância do coeficiente de expansão térmico destes materiais faz com que a incorporação da cerâmica nos metais se torne um desafio. O uso do óxido de cério como camada intermediária é atrativo, pois possui propriedades similares aos metais como aço inoxidável e paládio, que são os mais aplicados para a preparação das membranas compósitas de Pd. O CeO<sub>2</sub> pode ser

incorporado por *dip-coating*, método assistido por vácuo ou outra técnica que promova a aderência desta cerâmica em um suporte metálico.

O método *Electroless Plating* é o mais eficiente, barato e fácil de implementar para a deposição de paládio e outros metais que constituem a fase ativa da membrana. Embora a hidrazina ainda seja o agente redutor mais aplicado na deposição de paládio por ELP, é importante que se busque utilizar reagentes sustentáveis e que sejam mais acessíveis no Brasil, como é o caso do  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ .

Dentro do contexto que envolve melhorar a aderência das camadas intermediárias de cerâmicas em suportes metálicos, o presente trabalho apresenta um método combinado de *dip-coating* por filtração assistido por vácuo para a incorporação do óxido de cério ao suporte PSS modificado. Outros destaques da tese são a deposição de paládio por meio do  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$  como agente redutor e o módulo de permeação construído para testar os suportes e a membrana sintetizada.

Os pesquisadores do Laboratório de Sistemas e Processos Químicos da UEM (LSPQ-UEM) têm desenvolvido estudos na produção de hidrogênio há mais de 3 décadas, os quais envolvem reações de reforma utilizando etanol e metanol. Como foi visto, o hidrogênio produzido por estes processos geralmente fica contaminado com outros gases, necessitando de purificação. Neste sentido, este trabalho é o pioneiro em estudar a purificação de hidrogênio e desenvolver uma membrana e um módulo de permeação para este fim dentro do grupo de pesquisa.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar uma membrana compósita de paládio suportada em aço inoxidável poroso com camada intermediária de óxido de cério apropriada para realizar a purificação de hidrogênio.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- (a) Promover a geração de óxidos metálicos no suporte PSS por meio da calcinação em atmosfera de oxigênio;
- (b) Definir o melhor método de incorporação de  $\text{CeO}_2$ ;
- (c) Aderir o óxido de cério (camada intermediária) ao suporte de aço inoxidável poroso (PSS);
- (d) Determinar o melhor tempo de deposição de paládio com hipofosfito de sódio;
- (e) Realizar a deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS modificado com  $\text{CeO}_2$ ;
- (f) Obter uma membrana compósita de paládio com uma fase ativa homogênea e uniforme, isto é, livre de defeitos;
- (g) Construir um módulo de permeação de membranas planas com entrada de gás de arraste para purificar  $\text{H}_2$ ;
- (h) Purificar hidrogênio com a membrana compósita de paládio desenvolvida;
- (i) Alcançar a maior seletividade possível na purificação de hidrogênio.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi desenvolvida uma membrana compósita de paládio para purificação de hidrogênio. Como fase preliminar do preparo da membrana de Pd, foram feitos testes de deposição de cobre em arruelas para conhecer o processo *Electroless Plating* e evitar erros experimentais na deposição de paládio.

A primeira etapa da pesquisa consistiu no desenvolvimento da metodologia para o preparo da membrana compósita de Pd suportada em PSS com camada intermediária de CeO<sub>2</sub>, em que foi avaliada a melhor camada intermediária e como realizar a deposição metálica de paládio por *Electroless Plating*. A segunda fase englobou a caracterização dos suportes e das membranas pelas técnicas de difração de Raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia dispersiva de raio-X (MEV-EDX), microscopia de força atômica (MFA), redução à temperatura programada (RTP), oxidação à temperatura programada (OTP) e espectroscopia de absorção atômica (EAA). Na terceira etapa foi desenvolvido um módulo de permeação de membranas planas, englobando: projeto, construção e operação. Na última etapa foram feitos testes de permeação de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para avaliar a eficiência da membrana obtida. As metodologias utilizadas nesta tese estão descritas nos itens de 4.1 a 4.5.

##### 4.1. Deposição de Cobre em Arruelas

Antes de realizar a deposição de paládio nos suportes de aço inoxidável, estudou-se o processo *Electroless Plating* realizando a deposição de cobre. Para isso, foram utilizadas, como suporte, arruelas de aço carbono zincado em formato anelar com diâmetro maior de 3,85 cm e diâmetro menor 0,7 cm.

A deposição de cobre foi realizada conforme a metodologia de Shukla e colaboradores (2002) e ocorreu em 3 etapas: sensitização, ativação e deposição. Inicialmente as arruelas foram imergidas na solução de sensitização (10 g L<sup>-1</sup> de SnCl<sub>2</sub>, 40 mL L<sup>-1</sup> de HCl) por uma hora e lavadas com água deionizada. Em seguida, ficaram imersas na solução de ativação (9 g L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>, 9 mL L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH) por uma hora e foram lavadas com água deionizada. Na terceira etapa, as arruelas ficaram em contato com a solução de deposição (12 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>, 50 g L<sup>-1</sup> KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 10 g L<sup>-1</sup> NaOH, 12 mL L<sup>-1</sup> HCHO) por uma hora. Após a deposição, as arruelas foram secas em estufa a 120 °C por 12 horas e pesadas em balança

analítica para avaliar a massa de cobre depositada. As composições das soluções aplicadas na deposição de cobre constam na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Composição das soluções de sensibilização, ativação e deposição de cobre para a confecção da membrana Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> por *Electroless Plating*.

Reagente	Sensibilização	Ativação	Deposição de Cu
SnCl <sub>2</sub>	10 g L <sup>-1</sup>	-	-
AgNO <sub>3</sub>	-	9 g L <sup>-1</sup>	-
HCl (37%)	40 mL L <sup>-1</sup>	-	-
NH <sub>4</sub> OH (28%)	-	9 mL L <sup>-1</sup>	-
CuSO <sub>4</sub>	-	-	12 g L <sup>-1</sup>
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .(99%)	-	-	50 g L <sup>-1</sup>
NaOH	-	-	10 g L <sup>-1</sup>
HCHO	-	-	12 mL L <sup>-1</sup>
Temperatura (°C)	30	30	30

Obs:  $V_{\text{solução}}/A_{\text{deposição}} \text{ (cm}^3/\text{cm}^2) = 2,47$

Para melhor estudar o processo ELP, fez-se o estudo cinético da deposição de cobre. Foram coletadas alíquotas da solução de deposição a cada 5 minutos durante uma hora e fez-se a análise da concentração de cobre, em triplicata, por espectrofotometria UV-Vis.

#### 4.2. Preparo da membrana compósita de Pd

Para a síntese das membranas foram utilizados suportes de aço inoxidável poroso 316 L em forma de discos (3 mm de espessura, 20 mm de diâmetro e 1  $\mu\text{m}$  de tamanho de poros) adquiridos pela HENGKO, Technology Co., Ltd. Os suportes foram calcinados e revestidos com uma camada intermediária de céria (CeO<sub>2</sub>), onde foi depositada uma camada de fase ativa de paládio por *Electroless Plating*.

A nomenclatura das amostras que será utilizada no decorrer do trabalho em cada etapa de preparo da membrana está presente na Tabela 4.2. As denominações levaram em conta o suporte PSS, suas modificações e o metal presente na fase ativa (Pd).

**Tabela 4. 2.** Nomenclatura utilizada em cada etapa do preparo das membranas do suporte PSS, calcinação, camada intermediária de CeO<sub>2</sub> e fase ativa composta por Pd.

Nome da membrana	Definição
PSS	Suporte de aço poroso inoxidável (do inglês: <i>porous stainless steel</i> – PSS)
PSS-oxi	Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético
PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _1	Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério pelo Método 1
PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2, n	Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério pelo Método 2, em que n representa o número incorporações do método
PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério
Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	Suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério com a fase ativa de paládio

#### 4.2.1. Limpeza e Calcinação dos suportes PSS

Foi feita a limpeza dos suportes para remoção de óleos, graxas e outras impurezas, conforme a metodologia de Qiao et al. (2010). Os suportes foram lavados com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M), acetona e água deionizada em banho ultrassônico por 30 minutos, separadamente. Em seguida, ficaram imersos em água deionizada a 100 °C por 30 min em banho maria e foram secos em estufa a 120 °C por 12 horas. Ao final da limpeza, foram medidas as massas dos suportes em uma balança analítica, os quais foram armazenados em recipientes específicos para evitar contaminações com o meio externo.

Após a limpeza, os discos de PSS foram calcinados utilizando atmosfera de ar sintético a uma vazão de 120 mL min<sup>-1</sup> a 500 °C por dois ciclos sucessivos de 10 horas cada. Esta etapa foi realizada com o intuito de formar óxidos metálicos no suporte para evitar a difusão metálica entre o aço e a fase ativa de Pd após a utilização da membrana. Posteriormente, os discos ficaram imersos em banho

ultrassônico por 30 min para retirar impurezas e foram secos em estufa a 120 °C por 12 horas. Mediu-se a massa dos suportes após a secagem.

#### **4.2.2. Incorporação de CeO<sub>2</sub> (camada intermediária)**

O revestimento do suporte pela camada de CeO<sub>2</sub> é necessário para evitar a difusão metálica do paládio no aço inoxidável e para favorecer o processo de deposição metálica na membrana por *Electroless Plating*. A incorporação do óxido de cério ao suporte foi realizada com base na metodologia de Qiao e colaboradores (2010). Foram testados dois tipos de suspensões, dois métodos de incorporação e três temperaturas de calcinação. A partir destas condições, determinou-se qual seria a melhor para incorporar o CeO<sub>2</sub> ao suporte PSS.

##### **4.2.2.1. Preparação das suspensões de CeO<sub>2</sub>**

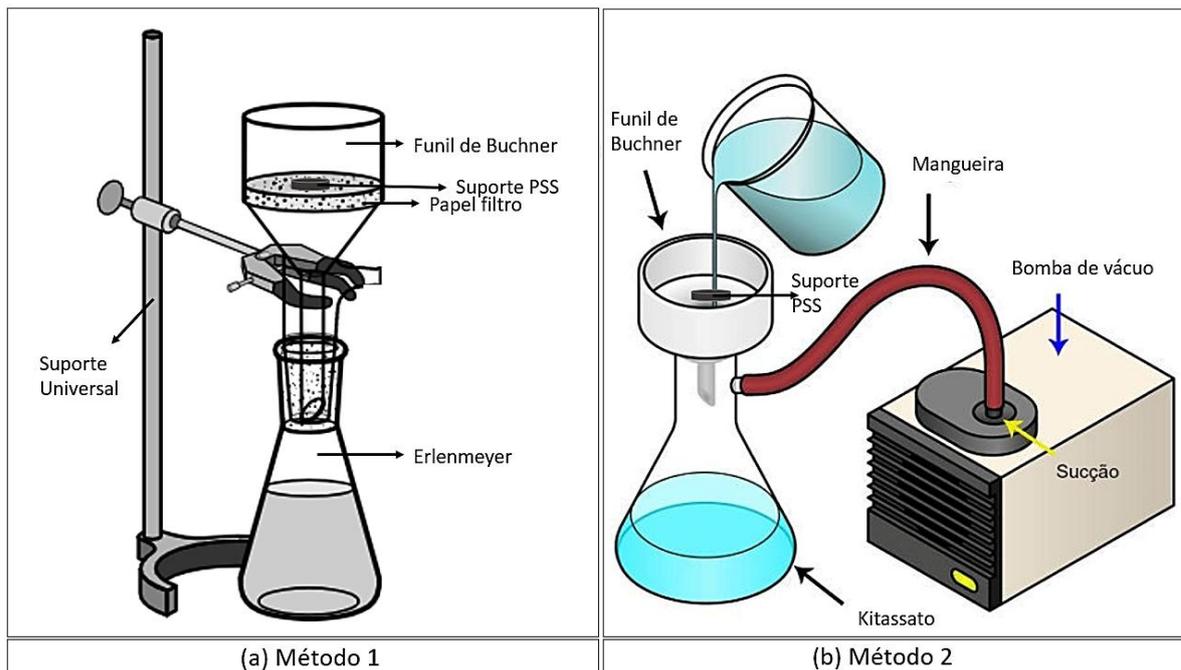
Foram preparadas duas suspensões de óxido de cério para realizar a incorporação, o qual foi previamente peneirado para dispersão e uniformização do pó. A suspensão 1 consistiu de uma mistura de água deionizada, óxido de cério e álcool polivinílico (PVA). A suspensão 2 foi preparada apenas com água deionizada e óxido de cério.

Para o preparo da suspensão 1, pesou-se 0,5 g de PVA e dissolveu-se em 50 mL de água deionizada com auxílio de um agitador magnético. Em seguida, acrescentou-se o óxido de cério à solução de PVA a fim de obter uma suspensão com concentração de 5,7 g L<sup>-1</sup> de CeO<sub>2</sub> e deixou-se no agitador magnético por 20 minutos. A suspensão 2 foi preparada juntando-se 0,57 g de CeO<sub>2</sub> a 50 mL de água deionizada. Este sistema foi levado em banho ultrassônico a 30 °C por 30 min para a dispersão do óxido de cério na água.

##### **4.2.2.2. Métodos de incorporação de CeO<sub>2</sub>**

Foram testados dois métodos de incorporação do óxido de cério por *dip-coating*: Método 1 e Método 2. No Método 1 (*dip-coating* por filtração), o suporte PSS foi colocado sobre um funil de Büchner contendo um papel filtro, onde as suspensões 1 e 2 de CeO<sub>2</sub> escoaram em fluxo descendente. No Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo), utilizou-se um sistema similar ao Método 1, porém o funil de Büchner com o papel foi colocado sobre um kitassato acoplado

a uma bomba de vácuo. As representações esquemáticas dos Métodos 1 e 2 podem ser visualizadas na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Representação Esquemática dos métodos de incorporação de  $\text{CeO}_2$  (a) Método 1 – *dip coating* por filtração (b) Método 2 – *dip coating* por filtração assistido por vácuo.

Após a incorporação do  $\text{CeO}_2$ , os suportes foram secos em estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas e calcinados em mufla. Posteriormente, foi feita a lavagem do suporte com o auxílio de uma pisseta contendo água deionizada e um pincel para retirar o óxido de cério que não ficou aderido na superfície do PSS. Os suportes foram secos novamente em estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas e pesados em balança analítica. Repetiu-se o procedimento de incorporação da camada intermediária até a massa de  $\text{CeO}_2$  praticamente não variar. Após cada etapa de incorporação, foi feito um teste de permeação de  $\text{N}_2$  no PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  obtido na melhor condição (suspensão e método) utilizando o módulo que está descrito na seção 4.4.

#### 4.2.2.3. Temperatura de Calcinação

A calcinação em mufla dos suportes modificados com  $\text{CeO}_2$  foi realizada por 3 horas com uma taxa de aquecimento/resfriamento de  $0,6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Foram testadas 3 temperaturas diferentes (450, 600 e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) a fim de determinar qual seria a mais adequada para a fixação do  $\text{CeO}_2$ . Esta faixa de temperatura foi selecionada com base nos trabalhos de (PINACCI *et al.*, 2010; QIAO *et al.*, 2010),

cujos autores realizaram incorporação de CeO<sub>2</sub> utilizando suspensões de água e álcool polivinílico.

#### **4.2.3. Avaliação da Melhor Camada Intermediária**

Antes de realizar a deposição de paládio avaliou-se qual seria a melhor camada intermediária para o preparo das membranas realizando a deposição de cobre por *Electroless Plating* nos suportes PSS, PSS-oxi e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. A metodologia aplicada na deposição de Cu nos suportes foi a mesma descrita no item 4.1 para as arruelas. A deposição de cobre no suporte modificado com CeO<sub>2</sub> foi realizada apenas na melhor condição obtida no item 4.2.2. Após a deposição, os discos foram lavados com água deionizada, secos em estufa a 120 °C por 12 h e pesados em balança analítica.

#### **4.2.4. Deposição de Paládio por *Electroless Plating***

A deposição de paládio foi realizada por *Electroless Plating* no suporte/camada intermediária selecionado no item 4.2.3. A grande maioria das metodologias de deposição de Pd utilizam a hidrazina como agente redutor, porém pelo seu controle e regulamentação no Brasil, foi selecionada a metodologia de (Cheng & Yeung, 2001), que utilizou hipofosfito de sódio para essa função.

A deposição do Pd se procedeu em três etapas: sensitização, ativação e deposição de Pd em um dos lados do suporte. O outro lado foi recoberto com fita isolante para não ocorrer a redução do paládio. As composições das soluções de sensitização, ativação e deposição de paládio estão presentes na Tabela 4.3. A etapa de sensitização consistiu em imergir o suporte em uma solução contendo os íons Sn<sup>2+</sup> por 10 minutos, seguida da lavagem com água deionizada. Posteriormente, ocorreu a ativação a partir do contato do suporte com uma solução contendo íons de Pd<sup>2+</sup> por 10 minutos e novamente a lavagem com água deionizada. Foram testadas duas soluções de ativação com diferentes reagentes para a dissolução do PdCl<sub>2</sub>: na primeira utilizou-se hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e na segunda ácido clorídrico (HCl). O procedimento sensitização-lavagem-ativação-lavagem foi realizado 5 vezes antes da deposição para as duas soluções de ativação.

Na etapa de deposição, o suporte foi imerso em uma solução com Pd<sup>2+</sup>, um agente complexante, um agente estabilizante e um agente redutor a 25 °C. Foram testadas duas soluções de deposição com composições distintas, variando-se apenas o agente estabilizante: na primeira foi utilizado o cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e na segunda o ácido etilenodiaminotetracético dissódico (Na<sub>2</sub>EDTA). Durante a deposição, foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 2, 4, 8 e 16 horas para analisar a concentração de paládio da solução, em triplicata, no espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA 50B. Após a deposição, foram feitas a lavagem dos suportes com água deionizada e a secagem a 120 °C por 12 horas em estufa. Comparou-se a massa de Pd depositada obtida pela pesagem do suporte antes e após o processo ELP com a calculada pela análise da concentração de paládio.

**Tabela 4.3.** Composição das soluções de sensibilização, ativação e de deposição de paládio para a síntese da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> por *Electroless Plating*.

Reagente	Sensibilização	Ativação	Deposição 1	Deposição 2
SnCl <sub>2</sub>	8,5 g L <sup>-1</sup>	-	-	-
PdCl <sub>2</sub>	-	0,1 g L <sup>-1</sup>	2 g L <sup>-1</sup>	2 g L <sup>-1</sup>
HCl (37%)	1 mL L <sup>-1</sup>	0,5 e 0,1 mL L <sup>-1</sup>	-	-
Na <sub>2</sub> EDTA	-	-	-	25 g L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	15 g L <sup>-1</sup>	-
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	-	-	6 g L <sup>-1</sup>	6 g L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> OH (28%)	-	75 mL L <sup>-1</sup>	75 mL L <sup>-1</sup>	325 mL L <sup>-1</sup>
Temperatura (°C)	30	30	30	30

Obs:  $V_{\text{solução}}/A_{\text{deposição}} \text{ (cm}^3/\text{cm}^2) = 2,47$

### 4.3. Caracterização das membranas

A caracterização das membranas foi realizada para analisar a estrutura, cristalinidade e aparência das seguintes amostras: suporte PSS, suas modificações com a calcinação (PSS-oxi) e o revestimento com CeO<sub>2</sub> (PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>) e a membrana de paládio Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. Para isto, foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de Raio-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Oxidação à Temperatura Programada (OTP), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX), Microscopia de Força Atômica (MFA) e Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

#### 4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada nos suportes PSS e PSS-oxi, no óxido cério e na membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> para avaliar a cristalinidade em cada etapa de preparação. As amostras foram analisadas no difratômetro Bruker D8 Advance do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. Foi utilizada uma fonte de radiação de emissão de cobre (CuK $\alpha$ ), com taxa de 2° min<sup>-1</sup> entre 10° e 80° com tensão de 45 kV e corrente elétrica de 35 mA. Os difratogramas foram interpretados a partir do banco de dados da fonte ICSD acoplada ao software X'Pert HighScore.

#### 4.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)

Esta análise foi utilizada para avaliar se houve a oxidação do suporte PSS no tratamento térmico e para analisar o estado de oxidação do paládio depositado na membrana. Assim, A RTP foi aplicada nos suportes PSS e PSS-oxi, no CeO<sub>2</sub> e na membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

As análises foram feitas com aproximadamente 100 mg de amostra em um reator de quartzo com leito sinterizado. Antes da análise, a amostra foi seca a 300 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> por 1 hora. Posteriormente, o reator foi alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75 % de H<sub>2</sub> e 98,25 % de Ar a uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>. O sistema foi aquecido desde a temperatura ambiente até 1000 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Durante o aquecimento foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, nitrogênio e argônio por meio de medidas de condutividade térmica da vazão do gás depois de passar pela amostra e da temperatura *in situ* em um espectrômetro de massas. O equipamento utilizado nessa análise foi construído no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (LSPQ-DEQ-UEM).

#### 4.3.3. Oxidação à temperatura programada (OTP)

A OTP foi aplicada para avaliar em qual temperatura ocorre a oxidação do suporte PSS e para analisar o estado de oxidação dos metais presentes na fase ativa da membrana. As análises foram feitas com aproximadamente 100 mg de amostra em um reator de quartzo com leito sinterizado, alimentado com uma mistura de gás oxidante contendo 1,75 % de O<sub>2</sub> e 98,25 % de Ar a uma vazão de

30 mL min<sup>-1</sup>. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 800 °C. Durante a análise, foram registrados simultaneamente o consumo de oxigênio, nitrogênio e argônio através de medidas de condutividade térmica da vazão do gás depois de passar pela amostra e da temperatura *in situ* por meio de um espectrômetro de massas. O equipamento utilizado nessa análise foi construído no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (LSPQ-DEQ-UEM).

#### **4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX)**

A análise de MEV-EDX foi realizada para avaliar a estrutura das membranas, aspecto e sua composição de forma qualitativa. As micrografias superficiais do PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da marca Tescan com ampliações de 500 x, 1000 x, 2000 x e 5000 x. O mapeamento do EDX acoplado ao MEV foi feito no equipamento Penta FET Precision da Oxford Instruments, com o auxílio de um detector secundário com tensão HV de 20 kV.

#### **4.3.5. Microscopia de Força Atômica (MFA)**

A microscopia de força atômica foi aplicada para analisar a rugosidade do suporte após a incorporação do óxido de cério pelos Métodos 1 e 2 descritos na seção 4.2.2.2. As microscopias das amostras PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2 e Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foram obtidas no microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9700 do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. As imagens foram tratadas no software Gwyddion para obter a topografia tridimensional, em que também foi possível calcular a rugosidade média de cada amostra.

#### **4.3.6. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

A espectrometria de absorção atômica foi aplicada apenas para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> a fim de quantificar o paládio presente na superfície. Antes de realizar a análise foi preciso digerir a amostra em ácido conforme os seguintes passos apresentados no estudo de (DANCINI-PONTES, 2017):

- 1) Em um recipiente de teflon, pesar 400 mg de amostra;

- 2) Adicionar 0,5 mL de água régia (HNO<sub>3</sub>:HCl a 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico;
- 3) Aquecer o sistema em chapa de aquecimento até o volume do líquido diminuir cerca de 70 %;
- 4) Resfriar o recipiente a temperatura ambiente e adicionar 10 mL de água deionizada, 5 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a 4% e 1 mL de HCl concentrado;
- 5) Aquecer o sistema novamente na chapa de aquecimento para a solução tornar-se límpida;
- 6) Após o resfriamento, transferir para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água deionizada e completar o volume.

Após a digestão da membrana, a concentração de paládio na solução foi analisada no espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA 50B.

#### 4.3.7. Espessura das Camadas

A espessura da camada de paládio na membrana foi estimada pela análise da quantidade de paládio obtida na análise de EAA, conforme a Equação 20. De acordo com David e Kopac (2011), a qualidade da camada da fase ativa obtida pela deposição por ELP depende do tempo (t) e da temperatura (T) de recobrimento. Quanto maiores estas condições (t e T), maior será a espessura da camada e melhor sua uniformidade, mostrando-se mais densa e homogênea.

$$e = \frac{m}{\pi R^2 \rho} \quad (20)$$

Em que:

$e$  = espessura da camada de Pd;

$m$  = massa da camada de Pd;

$\rho$  = massa específica do paládio (12,023 g cm<sup>-3</sup>) (ATKINS; JONES, 2011);

$R$  = Raio do suporte;

Após a caracterização, os suportes e a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foram submetidos a testes de permeação de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) no módulo experimental descrito na seção 4.4.

#### 4.4. Construção do Módulo de Permeação

A construção do módulo de permeação foi dividida em três etapas: pesquisa de módulos de permeação de membranas planas, projeto do módulo e operação. Na etapa 1 foram pesquisados, em artigos originais e de revisão, módulos de permeação de membranas planas aplicadas na purificação de hidrogênio, em que foi selecionado um modelo para realizar o projeto. Na segunda etapa foi feito o projeto do módulo de permeação de acordo com o modelo selecionado na etapa 1, contendo os orifícios para entrada e saída de gases, espaço para o encaixe da membrana e das conexões e também foi feita sua construção. Na terceira etapa, colocou-se o módulo de permeação em operação para testar os suportes e a membrana compósita de paládio preparada.

#### 4.5. Testes de permeação

Os testes de permeação foram realizados utilizando os gases N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> puros como corrente de alimentação armazenados em cilindros específicos. Para medir o fluxo volumétrico de permeação (J) de cada gás, conforme a Equação 21, foi utilizado um cronômetro e um fluxômetro de bolhas (bureta com saída lateral).

$$J = \frac{V}{A.t} \quad (21)$$

Onde:

J = fluxo de permeado (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>);

V = Volume do permeado (m<sup>3</sup>);

A = área de permeação da membrana (m<sup>2</sup>);

t = tempo de permeação (s)

Para testes de permeação em fase gasosa é usual expressar o fluxo de permeação em termos molares. Considerando que os gases N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> comportam-se como gases ideais a temperatura ambiente, o fluxo molar de permeado pode ser determinado pela Equação 22.

$$J = \frac{V}{0,0224.A.t} \quad (22)$$

Em que:

$J$  = fluxo de permeado ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

0,0224 = Volume molar (1 mol de gás = 0,0224  $\text{m}^3$ ).

#### 4.5.1. Permeação de $\text{N}_2$

Os testes de permeação de nitrogênio foram aplicados para avaliar se os Métodos 1 e 2 de incorporação de  $\text{CeO}_2$  foram eficientes para recobrir a superfície do suporte e para verificar se a membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  ficou densa. Foi alimentado apenas  $\text{N}_2$  no módulo de permeação pela entrada da mistura gasosa a 25 °C e diferença de pressão de 100 kPa. Os testes de permeação no suporte PSS e suas modificações PSS-oxi, PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ \_1,n e PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ \_2,n duraram 30 minutos. O teste da membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  foi aplicado para avaliar se a mesma estava densa e durou 60 minutos. Mediram-se as vazões do permeado e do retentado a cada 15 min para calcular o fluxo de permeação de nitrogênio dos materiais desenvolvidos.

#### 4.5.2. Permeação de $\text{H}_2$

O teste de permeação de hidrogênio foi aplicado apenas para a membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  para avaliar se a mesma seria capaz de transportar o  $\text{H}_2$ . De forma similar aos testes de permeação de  $\text{N}_2$ , o sistema foi alimentado apenas com  $\text{H}_2$  pela entrada da mistura gasosa a uma temperatura 25 °C e diferença de pressão de 100 kPa. Este teste durou 60 minutos, em que foi feita a medida do fluxo de  $\text{H}_2$  a cada 15 minutos. Após o teste de permeação de  $\text{H}_2$  foi feito outro teste de permeação de  $\text{N}_2$  na membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  e mediu-se o fluxo de  $\text{N}_2$ . A partir dos valores dos fluxos de permeação de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  foi possível calcular a seletividade da membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  conforme a Equação 23.

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = \frac{J_{\text{H}_2}}{J_{\text{N}_2}} \quad (23)$$

Sendo:

$\alpha_{H_2/N_2}$  = Seletividade (ou fator de separação) da membrana do  $H_2$  em relação ao  $N_2$  para a membrana Pd/PSS-oxi- $CeO_2$ ;

$J_{H_2}$  = Fluxo molar de  $H_2$  no permeado ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ );

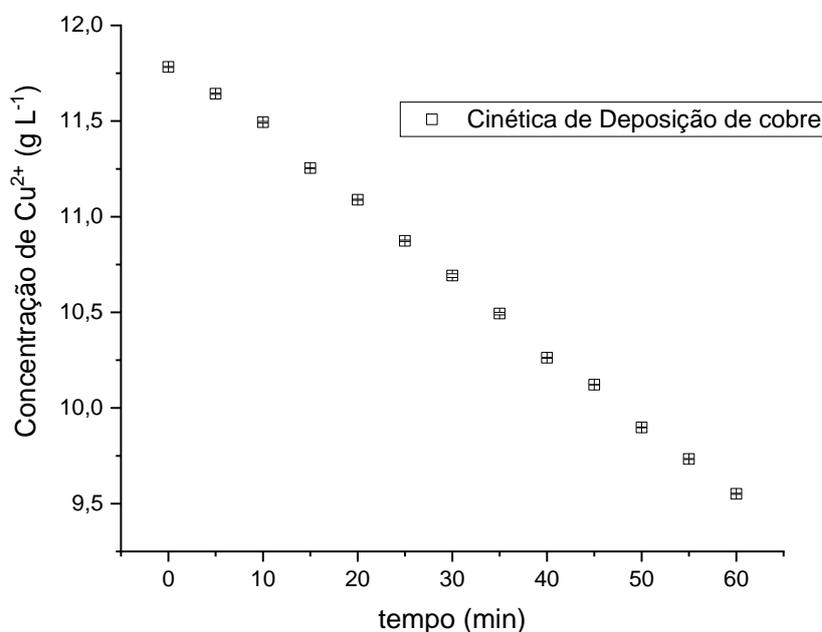
$J_{N_2}$  = Fluxo molar de  $N_2$  no permeado ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Deposição de cobre em arruelas

Antes de proceder com a preparação das membranas nos discos de PSS, realizaram-se testes preliminares de deposição de cobre em arruelas para melhor estudar o processo de deposição por *Electroless Plating*. Os procedimentos de sensibilização, ativação e deposição foram realizados conforme descrito na seção 4.1.

Com o intuito de realizar a cinética da deposição de cobre na superfície da arruela analisou-se a concentração deste metal na solução de deposição em diferentes intervalos de tempo. Para isto, fez-se o *scan* da solução de cobre por espectrofotometria visível entre 400 e 800 nm e, posteriormente, construiu-se a curva de calibração da Absorbância em função da concentração de cobre. O espectro da solução e a curva de calibração estão presentes no Anexo A (Figuras A.1 e A.2). A cinética de deposição foi feita durante 60 minutos, em que foram coletadas alíquotas a cada 5 minutos. Os resultados do estudo cinético estão presentes no gráfico Concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  versus tempo da Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Gráfico Concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  versus tempo da cinética da deposição de cobre em arruela por *Electroless Plating* durante 60 minutos.

Conforme a Figura 5.1, percebe-se que houve um comportamento linear na deposição de cobre, que é característico de reações de ordem zero e ordem um em relação ao cobre. O mesmo comportamento foi observado nos estudos de Shakibhamedan *et al.* (2020), que realizaram a cinética da deposição de cobre em nanotubos de carbono por *Electroless Plating*, indicando que o modelo de primeira ordem em relação ao  $\text{Cu}^{2+}$  foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. As barras de erro presentes nos dados experimentais da Figura 5.1 não ultrapassaram os pontos das medidas das concentrações de cobre para cada tempo, o que indica que houve baixa discrepância entre as análises realizadas em triplicata.

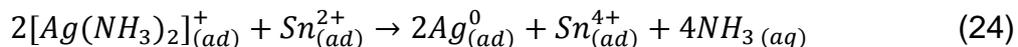
Para acompanhar o processo de deposição de cobre nas arruelas, também foi medida a massa deste material após cada etapa: sensitização, ativação e deposição. Também foi feita a estimativa da massa de cobre depositada pela medida da absorbância em função do tempo (Figura 5.1) e com o volume de solução utilizado. Os valores de massa obtidos em cada uma das etapas do processo estão presentes na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Massas da arruela e do cobre obtidas por pesagem e pela medida da absorbância nas etapas de sensitização, ativação e deposição no processo de *Electroless Plating* do cobre.

Massas	Valores (g)
Massa inicial	16,0089
Massa após a sensitização	15,9715
Massa após a ativação	15,9730
Massa após a deposição de cobre	15,9879
Massa de cobre depositada	0,01490
Massa de cobre obtida pela absorbância	0,01417

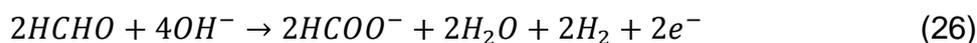
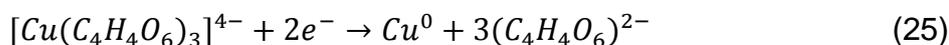
Conforme a Tabela 5.1, após a sensitização houve perda de massa na arruela devido ao desprendimento da camada de zinco advinda do processo de galvanização que ocorreu na fabricação deste material. Nesta etapa, os íons  $\text{Sn}^{2+}$  presentes em solução ficam adsorvidos na superfície do suporte. Na solução de ativação há a formação do íon  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , que reage com os cátions  $\text{Sn}^{2+}$

conforme a reação de oxirredução representada pela Equação (24) (GHOSH, 2019; SHUKLA *et al.*, 2002).



Na etapa de ativação houve aumento de massa na arruela, o que ocorreu devido à redução da prata de  $Ag^{+1}$  para  $Ag^0$  (Equação 24), ficando adsorvida na superfície da arruela. Esta etapa é de suma importância no processo *Electroless Plating* porque a prata é catalisa a reação, que ocorre de forma similar à deposição de paládio, porém quem atua como catalisador é o próprio Pd (SHA *et al.*, 2011).

Na etapa de deposição, os íons  $Cu^{2+}$  em solução formam um complexo com o tartarato de sódio e potássio e reduzem a  $Cu^0$  pela ação do formaldeído, acarretando na deposição deste metal na superfície da arruela e, conseqüentemente, no aumento de sua massa. Este processo ocorre conforme as reações de redução do cobre, oxidação do formaldeído e a reação global, representadas pelas Equações 25, 26 e 27, respectivamente (ACHA *et al.*, 2011; MISHRA; PARAMGURU, [s. d.]



O monitoramento da massa de cobre que estava sendo depositada na arruela foi realizado a partir da análise da concentração de  $Cu^{2+}$  em função do tempo (Figura 5.1). A massa de cobre obtida por pesagem foi de 14,90 mg e pela absorvância foi de 14,17 mg, cujo erro entre essas medidas foi de 4,8 %. Apesar da discrepância, o erro ficou abaixo de 5 % e ambos métodos foram eficientes para determinar a massa de cobre, principalmente pela análise da absorvância que permitiu estudar todo o comportamento da deposição deste metal durante 60 minutos.

A partir da massa de cobre obtida na deposição das arruelas, foi possível calcular a espessura ( $e$ ) da camada de Cu considerando a massa específica do cobre ( $\rho = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$ ) (ATKINS; JONES, 2011), massa de cobre na deposição

( $m = 0,01490 \text{ g}$ ), raio maior da arruela ( $R = 1,91 \text{ cm}$ ), raio menor ( $r = 0,35 \text{ cm}$ ) e  $\pi = 3,14159$ , conforme o cálculo presente na Equação 28. A espessura obtida na deposição das arruelas foi utilizada para comparar com a espessura obtida para o suporte PSS e suas modificações.

$$e = \frac{\frac{m}{\rho}}{\pi.(R^2-r^2)} = \frac{\frac{0,01490\text{g}}{8,93\text{g cm}^{-3}}}{\pi.(1,91^2-0,35^2)\text{cm}^2} \rightarrow e = 0,00016 \text{ cm ou } e = 1,6 \mu\text{m} \quad (28)$$

Na Figura 5.2 estão presentes as fotos da arruela antes e após o processo *Electroless Plating*. Percebe-se que o método de deposição de cobre foi eficaz nos testes preliminares, resultando, aparentemente, em uma camada de cobre uniforme sobre a arruela pela mudança na coloração característica desse metal. Nesta etapa não foram realizadas as caracterizações descritas na seção 4, pois foram ensaios preliminares para verificar se o processo ELP ocorreria efetivamente. Com isso, iniciou-se a etapa posterior do trabalho para modificação do suporte PSS e preparo da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.



**Figura 5.2.** Fotos das arruelas de aço carbono galvanizado antes e após o processo de deposição de cobre por *Electroless Plating*: (a) arruela e (b) Cu-arruela.

## 5.2. Incorporação da(s) camada(s) intermediária(s)

A camada intermediária foi incorporada ao suporte PSS conforme as seguintes etapas: oxidação, incorporação de CeO<sub>2</sub> e calcinação. Foram testados diferentes métodos de incorporação, tipos de suspensões e temperatura para a calcinação para determinar a melhor condição para obter o suporte modificado PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. Também foi feita a deposição de cobre nestas estruturas para

avaliar qual seria a mais adequada para prosseguir com a deposição de paládio e preparar a membrana compósita de Pd.

### 5.2.1. Oxidação dos Suportes PSS

Foi feita a pesagem do PSS antes e após a calcinação com atmosfera de ar sintético (20% O<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub>) a 500 °C. Os valores das massas do PSS antes e após o processo (PSS-oxi) estão presentes na Tabela 5.2. Percebeu-se que houve aumento na massa do suporte, o que evidencia que óxidos metálicos podem ter sido formados durante a calcinação. Esta hipótese será confirmada após a caracterização do PSS e do PSS-oxi (item 5.5).

**Tabela 5.2.** Medidas das massas do suporte de PSS antes e após o processo de calcinação.

Massas	Valores (g)
Massa inicial (PSS)	4,9430
Massa após a calcinação (PSS-oxi)	4,9594
Ganho de massa	0,0164

A formação de óxidos metálicos na superfície do PSS contribui para a diminuição do tamanho de poros, evita o fenômeno de difusão metálica com a fase ativa e promove uma diminuição na rugosidade da superfície. Estas características tornam o suporte PSS mais adequado para a incorporação do CeO<sub>2</sub> e para a deposição de paládio (PINACCI *et al.*, 2010).

### 5.2.2. Incorporação de CeO<sub>2</sub>

Foram testadas duas suspensões para a incorporação do óxido de cério no PSS-oxi pelo Método 1 e calcinação a 450 °C. A camada de CeO<sub>2</sub> formada no PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> após a incorporação pela Suspensão 1 (PVA, água deionizada e óxido de cério) apresentou rachaduras visíveis a olho nu após a etapa de calcinação. Durante a lavagem, praticamente todo o CeO<sub>2</sub> se despreendeu do PSS-oxi (Tabela 5.3), o que evidencia que não houve aderência do óxido de cério no suporte utilizando a Suspensão 1.

O PVA é utilizado no preparo de suspensões para aplicação em *dip-coating* porque eleva a viscosidade da suspensão, o que aumenta o tempo de decantação

das partículas dispersas no líquido. Isso permite um maior tempo contato do suporte com a cerâmica, e conseqüentemente, melhor aderência da camada intermediária ao suporte (LUAN *et al.*, 2021; WIŚNIEWSKA *et al.*, 2015). Contudo, neste trabalho, o aumento na viscosidade fez com que a suspensão, e conseqüentemente o óxido de cério, não penetrassem efetivamente nos poros do PSS-oxi, por mais que houvesse o escoamento da suspensão pelo papel filtro (TONG *et al.*, 2005).

Também foi feita a incorporação do CeO<sub>2</sub> com a Suspensão 2 (água deionizada e óxido de cério) pelo Método 1 e calcinação a 450 °C. Neste caso, não foram observados defeitos, a olho nu, na camada de óxido de cério sobre o PSS-oxi. Durante a lavagem, houve menor quantidade de CeO<sub>2</sub> que se despreendeu do PSS-oxi, como pode ser observado na Tabela 5.3. Com isso, prosseguiu-se com os ensaios de incorporação de CeO<sub>2</sub> utilizando apenas a Suspensão 2.

**Tabela 5.3.** Medidas de massas do suporte PSS no processo de incorporação da camada intermediária CeO<sub>2</sub> pelo Método 1 (*dip-coating* por filtração) utilizando as Suspensões 1 (com PVA) e 2 (sem PVA).

Massas	Suspensão 1	Suspensão 2
Massa inicial (g) – PSS-oxi	4,9755	4,9638
Massa após a calcinação a 450 °C (g)	4,9965	4,9988
Massa após a lavagem (g) – PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	4,9795	4,9803
Massa de CeO <sub>2</sub> (g)	0,004	0,0165

Foram testados dois métodos de incorporação de CeO<sub>2</sub> conforme descrito na seção 4.2.2.2, apenas com a Suspensão 2. No Método 1 foi aplicada a filtração simples para a aderência do CeO<sub>2</sub>; no Método 2 acoplou-se uma bomba de vácuo ao sistema de filtração. Em ambos ensaios, a calcinação dos suportes foi feita a 450 °C e após a limpeza e lavagem foi feita a pesagem dos materiais PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2, conforme a Tabela 5.4.

O uso da bomba de vácuo no Método 2 permitiu que uma maior quantidade de CeO<sub>2</sub> ficasse aderido ao suporte, como pode ser verificado na Tabela 5.4 para a massa de CeO<sub>2</sub>. Esse fato ocorreu devido à sucção realizada pela bomba para promover o escoamento da suspensão, permitindo que o óxido de cério penetrasse

nos poros do PSS-oxi e ficasse mais aderido à sua superfície (CONTARDI *et al.*, 2017).

**Tabela 5.4.** Medidas de massas do suporte PSS no processo de incorporação da camada intermediária CeO<sub>2</sub> utilizando o Método 1 (*dip-coating* por filtração) e o Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo).

<b>Massas</b>	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>
Massa inicial (g) – PSS-oxi	4,9638	4,9411
Massa após a calcinação a 450 °C (g)	4,9988	4,9741
Massa após a lavagem (g)	4,9803	4,9609
Massa de CeO <sub>2</sub> (g)	0,0165	0,0198

Segundo Martinez-Diaz *et al.* (2019), o uso do vácuo no *dip-coating* permite melhor compactação da camada intermediária no suporte e, conseqüentemente, a diminuição do tamanho de poros do PSS. Nos trabalhos de (BRAUN *et al.*, 2014; CONTARDI *et al.*, 2017; MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2019; TARDITI *et al.*, 2013), a incorporação foi assistida por vácuo. Em todas as pesquisas os autores relataram que o uso do vácuo promoveu melhor aderência da camada intermediária ao suporte. Assim, foi selecionada como melhor condição para incorporar o CeO<sub>2</sub> ao suporte PSS-oxi: o Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo) com a Suspensão 2 (água e CeO<sub>2</sub>).

Além das suspensões e dos métodos de incorporação citados, também foram testadas três temperaturas para a calcinação: 450 °C, 600 °C e 800 °C com a melhor condição selecionada (Suspensão 2, Método 2) (PINACCI *et al.*, 2010; QIAO *et al.*, 2010). As massas obtidas antes e após a incorporação de CeO<sub>2</sub> e posteriormente à lavagem para as três temperaturas estão presentes na Tabela 5.5.

A calcinação que mais favoreceu a aderência do CeO<sub>2</sub> no PSS foi a realizada a 600 °C, pois o suporte apresentou a menor perda do óxido de cério após a lavagem. Para a calcinação a 800 °C, a camada de óxido de cério se despreendeu totalmente do suporte, o que ocorreu pela maior dilatação do suporte metálico em comparação ao óxido de cério nesta temperatura (ALIQUE *et al.*, 2018). Sendo

assim, utilizou-se a temperatura de 600 °C para preparar o suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n e realizar as outras incorporações.

**Tabela 5.5.** Massas dos suportes PSS com a camada intermediária de CeO<sub>2</sub> preparados pelo Método 2 com a Suspensão 2 para as temperaturas de calcinação de 450 °C, 600 °C e 800 °C antes e após a lavagem.

Temperatura de Calcinação	450 °C	600 °C	800 °C
Massa inicial (g)	4,9411	4,9513	4,9558 g
Massa após a calcinação (g)	4,9741	4,9863	4,9947 g
Massa após lavagem (g)	4,9609	4,9753	4,9558 g
Massa de CeO <sub>2</sub> (g)	0,0198	0,0240	0 g

O suporte PSS utilizado no preparo das membranas possui um tamanho de poros elevado (1  $\mu\text{m}$ ) para a purificação do hidrogênio (raio atômico de 53 pm). Por isso foram feitos 8 ciclos de incorporação com óxido de cério conforme a melhor condição estabelecida e após cada ciclo foi feito um teste de permeação de nitrogênio. Quando o fluxo de nitrogênio se manteve estável não foram feitas mais incorporações de CeO<sub>2</sub> e o suporte foi aplicado na deposição de cobre e paládio por *Electroless Plating*. As massas de CeO<sub>2</sub> e do suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n obtidas após cada ciclo de incorporação constam na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6.** Medidas de massas dos suportes PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n no processo de incorporação da camada intermediária CeO<sub>2</sub> utilizando o e o Método 2 (com vácuo) para os 8 ciclos.

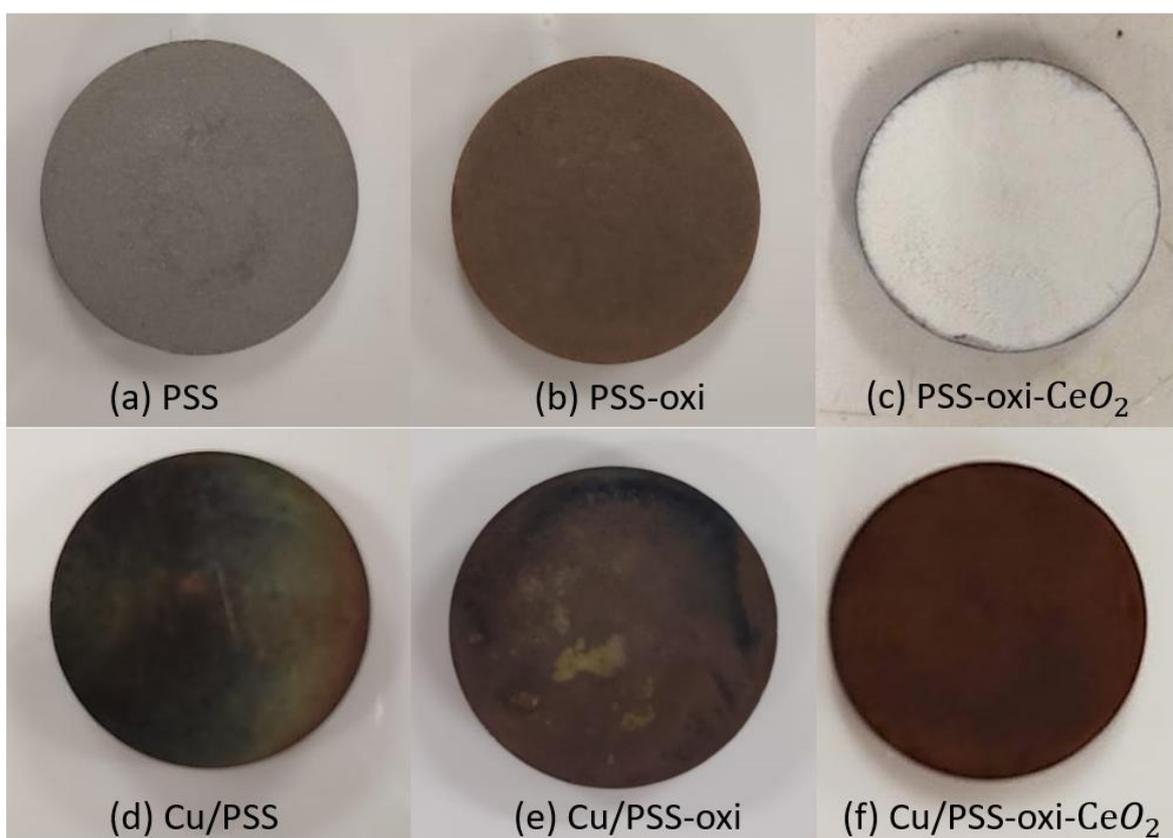
Suporte modificado	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,1	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,2	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,3	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,4	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,5	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,6	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,7	PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,8
Massa inicial (g)	4,9017	4,9238	4,9439	4,9695	4,9898	5,0045	5,0166	5,0289
Massa após a calcinação	4,9352	4,9579	4,9863	5,0023	5,0207	5,033	5,0459	5,0325
Massa após a limpeza/lavagem	4,9238	4,9439	4,9695	4,9898	5,0045	5,0166	5,0289	5,0409
Massa de CeO <sub>2</sub>	0,0221	0,0201	0,0256	0,0203	0,0147	0,0121	0,0123	0,0120

Nos 4 primeiros ciclos houve maior quantidade de óxido de cério incorporada após a lavagem. Após este ciclo a quantidade de CeO<sub>2</sub> diminuiu porque os poros do PSS-oxi já estavam preenchidos, assim menos partículas de céria

ficaram aderidas ao suporte. A fim de determinar qual seria o melhor suporte para preparar a membrana de paládio, foram feitos testes de deposição de cobre por *Electroless Plating* nos materiais PSS, PSS-oxi e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,8.

### 5.3. Avaliação da camada intermediária

Conforme (Dunbar & Lee, 2017), a deposição metálica em suportes como o aço inoxidável poroso pode ocasionar o fenômeno de difusão metálica, o que acarreta em defeitos na fase ativa da membrana e impede a passagem do hidrogênio. Por isso, fez-se a deposição de cobre nos suportes PSS contendo diferentes camadas intermediárias para verificar qual a mais adequada para o preparo da membrana compósita de paládio. A deposição de cobre foi feita no PSS, PSS-oxi e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,8. As imagens contendo as amostras citadas estão presentes na Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Fotos dos suportes antes (a) PSS, (b) PSS-oxi e (c) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e após o processo de deposição de cobre por *Electroless Plating* (d) Cu/PSS, (e) Cu/PSS-oxi e (f) Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

Ao visualizar a Figura 5.3, percebe-se a importância do uso da camada intermediária. O Cu/PSS não apresentou uniformidade na deposição de cobre a

olho nu, pois pelo suporte não possuir nenhuma camada intermediária e ter uma estrutura porosa, a solução de deposição penetrou em seus poros. O Cu/PSS-oxi apresentou melhor uniformidade na deposição de cobre, porém ainda assim não foi suficiente para fazer o recobrimento total da superfície do PSS e obter uma camada intermediária para servir como barreira entre o suporte e a fase ativa. O Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foi o que apresentou melhor uniformidade após a deposição de cobre, pois neste caso houve a presença de duas camadas intermediárias: a gerada pela oxidação do PSS e a obtida na incorporação do CeO<sub>2</sub>, o que já era de se esperar conforme os estudos de (MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2019; QIAO *et al.*, 2010).

Na deposição de cobre mediram-se as massas dos suportes PSS, PSS-oxi e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> antes e após o processo ELP. Assim como foi feito para as arruelas, também foi calculada a massa de cobre depositada nos suportes pelas medidas das absorvâncias inicial e final da solução de deposição por espectrofotometria UV-Vis e pelo seu volume. As massas dos materiais Cu/PSS, Cu/PSS-oxi, Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e do cobre obtidas por pesagem e pela medida da absorvância antes e após a deposição estão presentes na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7.** Massas dos materiais Cu/PSS, Cu/PSS-oxi, Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e do cobre obtidas por pesagem e pela medida da absorvância antes e após o processo de *Electroless Plating* do cobre.

Materiais	Cu/PSS	Cu/PSS-oxi	Cu/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>
Massa inicial (g)	4,9204	4,9803	5,1019
Massa após a deposição (g)	4,9406	5,0011	5,1224
Massa de cobre (pesagem) (g)	0,0202	0,0208	0,0205
Massa de cobre (absorvância)	0,0210	0,0200	0,0192

Assim como para as arruelas, a massa de cobre determinada por pesagem e a massa calculada pela medida da absorvância ficaram próximas, apresentando 3,9 %, 3,8 % e 6,3 % de diferença entre essas medidas para o Cu/PSS, o Cu/PSS-oxi e o Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, respectivamente. Em todos os suportes houve praticamente a mesma quantidade de cobre depositada, o que evidencia a reprodutibilidade e efetividade do método de deposição por *Electroless Plating*. Como foi definido pela Figura 5.3, a melhor camada intermediária para o preparo da membrana foi o suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, assim também foi feito o cálculo da

espessura da camada de cobre no material Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> conforme a Equação 29. Os dados utilizados foram:  $\rho = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$  (ATKINS; JONES, 2011),  $m = 0,0205 \text{ g}$ ,  $R = 2,00 \text{ cm}$  e  $\pi = 3,14159$ .

$$e = \frac{m}{\pi \cdot R^2 \cdot \rho} = \frac{0,0205 \text{ g}}{3,14159 \cdot (2,00 \text{ cm})^2 \cdot 8,93 \text{ g cm}^{-3}} \rightarrow e = 0,00017 \text{ cm ou } e = 1,7 \mu\text{m} \quad (29)$$

Comparando os valores das espessuras calculadas para a Cu-arruela, conforme a Equação 28 ( $e = 1,6 \mu\text{m}$ ), e para o Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, conforme a Equação 29 ( $e = 1,7 \mu\text{m}$ ) percebe-se que os valores ficaram próximos, de forma que a deposição de cobre *Electroless Plating* pode ser aplicada para diferentes tipos de materiais. Com a deposição de cobre também foi possível conhecer o processo ELP e suas etapas: sensitização, ativação e deposição para realizar a deposição de paládio no preparo da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

#### 5.4. Deposição de Paládio

Nos ensaios de deposição de paládio por *Electroless Plating* foram testadas duas soluções de ativação e duas soluções de deposição com composições diferentes. Nas soluções de ativação utilizaram-se PdCl<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>OH e PdCl<sub>2</sub> e HCl; e nas soluções de deposição foram aplicados dois agentes estabilizantes: Na<sub>2</sub>EDTA e NH<sub>4</sub>Cl.

##### 5.4.1. Solução de Ativação

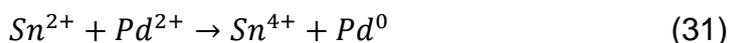
Para a combinação testada na solução de ativação contendo NH<sub>4</sub>OH e PdCl<sub>2</sub>, a camada intermediária de óxido de cério continuou aderida ao suporte PSS-oxi, adquirindo uma coloração alaranjada. A presença do NH<sub>4</sub>OH favoreceu a dissolução do PdCl<sub>2</sub> e a conseqüente formação do complexo  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  que ficou presente na solução (CHENG; YEUNG, 2001).

Na solução de ativação contendo HCl e PdCl<sub>2</sub> a camada intermediária de óxido de cério se despreendeu totalmente do PSS pela interação do CeO<sub>2</sub> com o HCl. Conforme (FAGGION *et al.*, 2016), o uso do ácido clorídrico promove a dissolução do cloreto de paládio por deslocar o equilíbrio da dissociação do PdCl<sub>2</sub> (Equação 30) no sentido direto e pela interação do íon H<sup>+</sup> com o cloreto (Cl<sup>-</sup>). Outra

vantagem do uso do HCl é que não ocorre a formação de complexos de Pd, por isso geralmente é aplicado para compor a solução de ativação juntamente ao PdCl<sub>2</sub>. Contudo, se estiver presente em excesso provoca a descamação da camada intermediária de CeO<sub>2</sub>.



Apesar do uso do NH<sub>4</sub>OH ser eficiente para dissolver o PdCl<sub>2</sub>, o meio reacional se torna básico, o que faz com que a reação de óxido-redução (Equação 31) entre o íon Sn<sup>2+</sup>, presente na solução de sensibilização, e o íon Pd<sup>2+</sup>, presente na solução de ativação, não ocorra. Conforme (ALIQUE *et al.*, 2016; YLI-PENTTI, 2014), é de suma importância que esta reação aconteça para haja a formação de Pd<sup>0</sup> na superfície do suporte antes da deposição, visto que este atua como autocatalisador no processo ELP. Com isso, optou-se por diminuir a quantidade de ácido clorídrico, de 0,5 mL L<sup>-1</sup> para 0,1 mL L<sup>-1</sup>, presente na solução de ativação para avaliar o efeito na camada intermediária de CeO<sub>2</sub>.

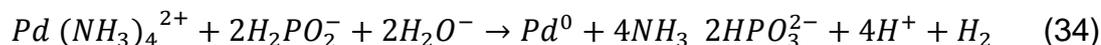
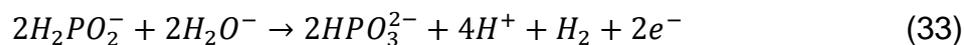


Ao realizar o processo de sensibilização-ativação no suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com a quantidade menor de HCl (0,1 mL L<sup>-1</sup>), o óxido de cério que estava aderido ao PSS-oxi não se despreendeu. Além disso, após o processo de ativação, o suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> adquiriu uma coloração cinza-amarronzada, característica do processo ELP nesta etapa pela redução do paládio na superfície do suporte (CHENG; YEUNG, 2001; PUJARI *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, [s. d.]). Sendo assim, adotou-se este método de sensibilização-ativação (com PdCl<sub>2</sub> e HCl) para prosseguir com a deposição de paládio e testar dois agentes estabilizantes: o NH<sub>4</sub>Cl e o Na<sub>2</sub>EDTA.

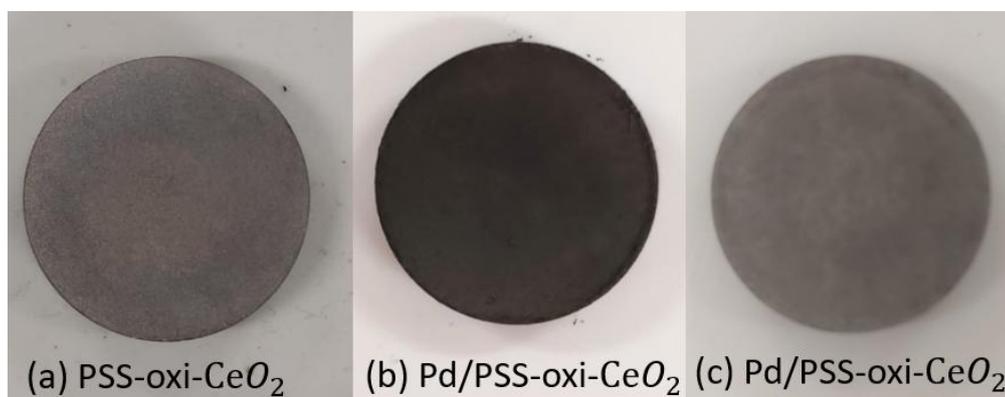
#### 5.4.2. Solução de Deposição

Na solução de deposição foram utilizados dois agentes estabilizantes: o cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e o ácido etilenodiaminotetracético dissódico (Na<sub>2</sub>EDTA). Em ambas soluções, o agente complexante aplicado foi o NH<sub>4</sub>OH, por isso a reação de deposição de paládio no suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> ocorreu conforme as Equações 32, 33 e 34. Nessa etapa os íons Pd<sup>2+</sup> em solução formam um complexo com a amônia e reduzem a Pd<sup>0</sup> pela oxidação do hipofosfito de sódio,

acarretando na deposição deste metal na superfície do suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> (CHENG; YEUNG, 2001).



Na deposição de paládio por *Electroless Plating*, o agente estabilizante é necessário para que não ocorra a redução do metal instantaneamente e que a deposição ocorra de maneira uniforme e apenas na superfície desejada (BASILE *et al.*, 2008). O Na<sub>2</sub>EDTA é um agente estabilizante eficiente que evita que o metal reduza rapidamente durante a deposição, permitindo que este seja depositado apenas no suporte, por isso é o mais aplicado na deposição de Pd por ELP. O NH<sub>4</sub>Cl é um agente estabilizante mais fraco que o Na<sub>2</sub>EDTA, mas também controla a redução do paládio durante a deposição (YEUNG *et al.*, [s. d.]). As fotografias dos testes de deposição de paládio por ELP com ambos agentes estabilizantes Na<sub>2</sub>EDTA e NH<sub>4</sub>Cl estão presentes na Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Fotografias do suporte modificado (a) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e das membranas após a deposição de paládio com Na<sub>2</sub>EDTA (b) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>Cl (c) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

O paládio é um metal de coloração branco-prateada em seu estado de oxidação neutro (Pd<sup>0</sup>), caso apresente coloração marrom ou preta pode estar em estado oxidado Pd<sup>2+</sup> ou Pd<sup>4+</sup> (WOLLASTON, 1805). Pela Figura 5.4 percebe-se nitidamente a diferença da coloração nas membranas preparadas com os dois agentes estabilizantes. Na deposição com Na<sub>2</sub>EDTA a coloração da membrana ficou preto-acinzentada, o que evidencia que não houve a redução completa do

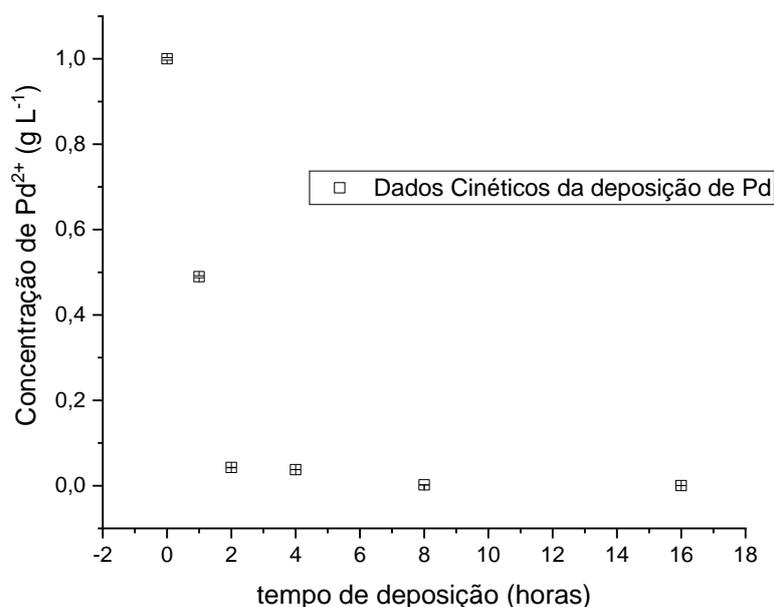
metal. Por outro lado, na deposição com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a coloração da membrana ficou prateada, indicando que houve uma melhor redução do metal.

O hipofosfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{H}_2$ ) é um agente redutor mais fraco que a hidrazina, por isso a deposição por ELP com este reagente é mais demorada. Em ambas deposições foi utilizado o  $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{H}_2$ , porém o  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  geralmente é um agente estabilizante usado juntamente com a hidrazina. Como foi aplicado o  $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{H}_2$  como agente redutor, a combinação de ambos reagentes não promoveu a redução completa do paládio. Por outro lado, como o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é um agente estabilizante mais fraco, promoveu o processo ELP de forma mais eficiente junto com o hipofosfito de sódio (ALIQUE *et al.*, 2018).

O  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  é aplicado com a hidrazina porque este agente redutor é consumido muito rapidamente na reação ELP, fazendo com o paládio deposite em superfícies indesejadas. Sendo assim, o agente estabilizante selecionado para o preparo da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foi o cloreto de amônio, conforme as condições presentes na Tabela 4.3. Para melhor visualização das estruturas destas membranas e para avaliar a redução do Pd, na seção 5.5.4 estão apresentadas suas micrografias realizadas pelo MEV com magnificação de 5000x.

#### **5.4.3. Cinética da deposição de paládio**

A cinética da deposição de paládio foi necessária para analisar em quanto tempo ocorre o consumo total deste metal na solução a fim de determinar o melhor tempo de deposição. Durante a reação foram coletadas alíquotas nos intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 horas e analisou-se a concentração de paládio na solução pela técnica de espectroscopia de absorção atômica. Os dados experimentais de concentração de paládio *versus* tempo estão apresentados na Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Dados cinéticos da Concentração de Pd<sup>2+</sup> versus tempo da deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> a 25 °C durante 16 horas.

Pelo gráfico da Figura 5.5 percebe-se que após 2 horas de deposição a concentração de paládio na solução manteve-se praticamente estável, indicando que praticamente todo Pd<sup>2+</sup> havia sido consumido. As barras de erro presentes nos dados experimentais da Figura 5.5 não ultrapassaram os pontos das medidas das concentrações de paládio para cada tempo, o que indica que houve baixa discrepância entre as análises realizadas em triplicata.

Estimou-se a massa do paládio que foi depositada no PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> pela absorvância medida na análise de EAA durante a cinética e comparou-se com a massa obtida pela pesagem da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> após as 16 horas de reação. Os valores das massas obtidas por pesagem e pela análise da concentração do paládio estão presentes na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8.** Massas de paládio obtidas por pesagem e por espectroscopia de absorção atômica do Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> antes e após o processo de deposição por *Electroless Plating*.

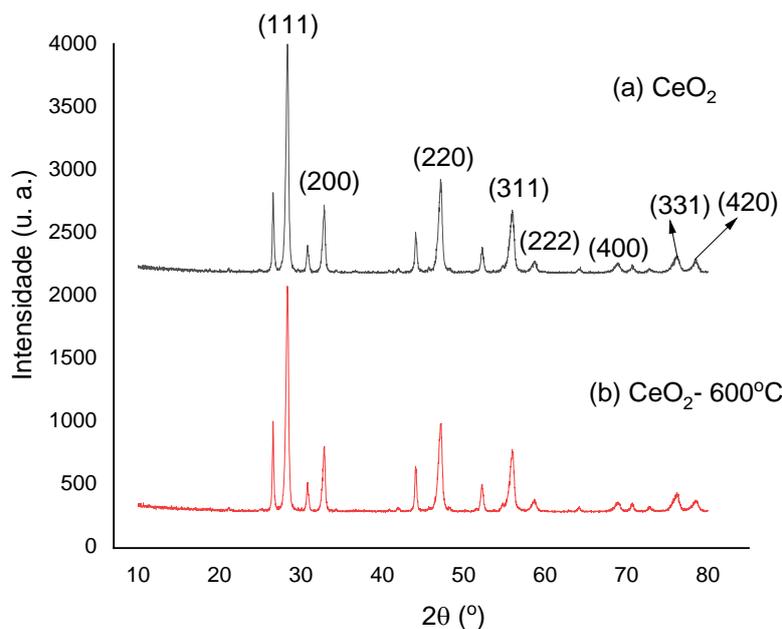
Massas	Valores
Massa inicial – PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	5,0656
Massa após a deposição – Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	5,0868
Massa de paládio (pesagem)	0,0127
Massa de paládio (absorbância)	0,0119

As massas obtidas por pesagem e a calculada pela análise de absorção atômica ficaram próximas, apresentando apenas 6,1 % de erro. A técnica de absorção atômica foi eficiente para analisar a concentração de Pd<sup>2+</sup> na solução devido à proximidade das massas. Ainda que não houvesse variação na massa de paládio após duas horas, a menor concentração de paládio na solução foi em 8 horas de deposição, por isso este tempo foi definido como o melhor para fazer a reação por ELP a 25 °C (temperatura ambiente).

## 5.5. Caracterização das membranas

### 5.5.1. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi aplicada para avaliar a estrutura cristalina e as modificações de cada etapa de preparação da membrana de paládio: PSS, PSS-oxi, CeO<sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> (Figura 5.7). Como foi feita a calcinação da amostra PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> a 600 °C para promover a aderência do CeO<sub>2</sub> ao suporte, foi feita a difração de raio-X no óxido de cério sem calcinar e calcinado a 600 °C (Figura 5.6).



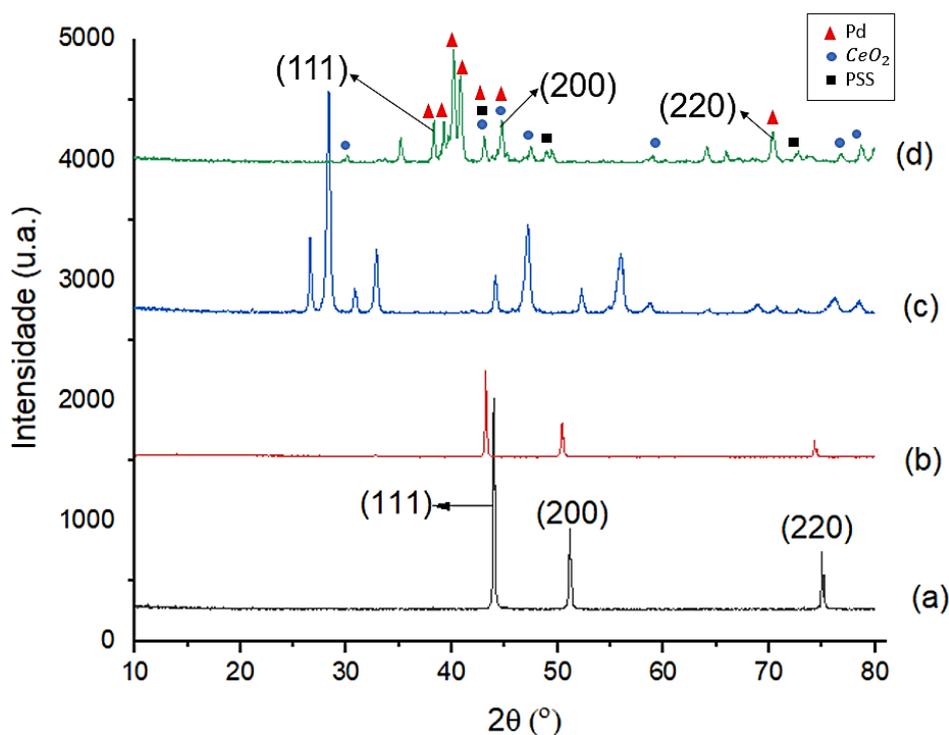
**Figura 5.6.** Difratogramas de raio-X entre  $2\theta = 10$  a  $80^\circ$  para (a)  $\text{CeO}_2$  e (b)  $\text{CeO}_2 - 600^\circ\text{C}$ .

Nos difratogramas da Figura 5.6 há a presença de picos bem definidos em  $2\theta = 25, 27, 28, 31, 33, 42, 44, 47, 52, 54, 56, 58, 64, 69, 70, 72, 76$  e  $78^\circ$ , correspondentes ao óxido de cério. De acordo com os trabalhos de (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; JIA *et al.*, 2019; QIAO *et al.*, 2010), os picos presentes em  $28, 31, 33, 47, 56, 58, 69$  e  $72$  são característicos do  $\text{CeO}_2$  com uma estrutura cristalina do tipo fluorita (cúbica de face centrada). Esses valores correspondem aos obtidos neste trabalho tanto para o  $\text{CeO}_2$  quanto para o  $\text{CeO}_2 - 600^\circ\text{C}$  (calcinado).

Conforme a base de dados ICSD, presente no software X'Pert HighScore Plus, os difratogramas do  $\text{CeO}_2$  apresentaram um conjunto de oito reflexões dos planos cristalográficos 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331 e 420 na faixa de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , que é uma típica estrutura da céria. Após a calcinação, a intensidade dos picos presentes em  $2\theta = 27$  e  $33^\circ$  aumentou, o que indica que a calcinação tornou o  $\text{CeO}_2$  mais cristalino, favorecendo a aderência do  $\text{CeO}_2$  ao suporte PSS-oxi.

Para o difratograma do PSS (Figura 5.7.a) foram identificados picos em  $2\theta = 44^\circ, 51^\circ$  e  $75^\circ$ . Segundo a base de dados ICSD, presente no software X'Pert HighScore Plus, o PSS apresentou três reflexões dos planos cristalográficos (111), (200) e (220), que são resultados coincidentes com o trabalho de (KIADDEHI;

TAGHIZADEH, 2019). Os picos presentes em  $44^\circ$  e  $51^\circ$  correspondem 65% ao mineral Awaruíta, o qual consiste numa liga metálica de ferro e níquel. Os picos presentes em  $44^\circ$ ,  $51^\circ$  e  $75^\circ$  no PSS também correspondem a liga metálica  $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$  presente no mineral austenita. Estes resultados são condizentes com a composição do aço inoxidável poroso, que consiste em uma liga metálica contendo ferro, cromo, níquel e resquícios de outros metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) (AUGUSTINE *et al.*, 2012; CALLES *et al.*, 2014; DEGHANI KIADEHI *et al.*, 2020).



**Figura 5.7.** Difratogramas de raio-X entre  $2\theta = 10$  a  $80^\circ$  para (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c)  $\text{CeO}_2$  e (d) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ .

No difratograma do PSS-oxi (Figura 5.7 – b) foram identificados picos em  $2\theta = 43^\circ$ ,  $51^\circ$  e  $75^\circ$ , correspondentes aos do PSS. Este comportamento já era de se esperar, visto que se trata do mesmo material, porém calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . Houve uma redução nos picos do PSS-oxi em comparação ao do PSS. Também ocorreu um pequeno deslocamento do pico presente em  $43^\circ$  ocasionado pela calcinação do suporte.

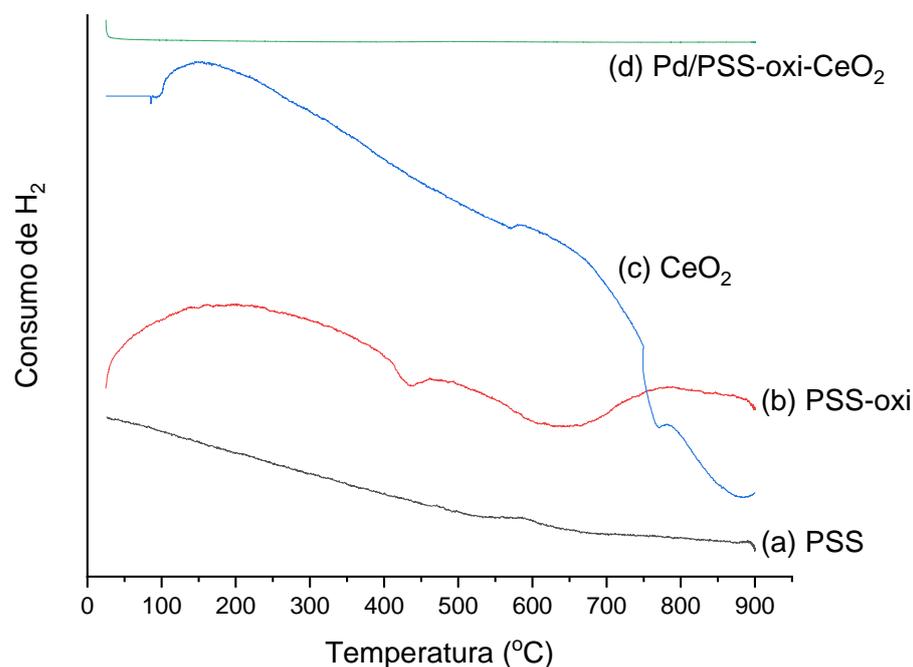
Para o difratograma do Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  (Figura 5.7 – d) observam-se picos em  $2\theta = 30, 33, 35, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 58, 60, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 72, 74, 76$  e  $78^\circ$ . Segundo a base de dados ICSD presente no software X'Pert

HighScore Plus, os picos em  $2\theta = 40, 43, 44, 45, 47, 68$  e  $70^\circ$  correspondem 59 % ao paládio. Já os picos presentes em  $2\theta = 30, 44, 45, 48, 58, 75$  e  $78^\circ$  referem-se 65 % ao óxido de cério. Os picos em  $2\theta = 43, 56$  e  $76^\circ$  condizem com o suporte PSS, em que o paládio está depositado. Esta interpretação está de acordo com os materiais presentes na membrana, pois na superfície do PSS há a camada intermediária de óxido de cério que foi recoberta com paládio.

O difratograma da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> (Figura 5.7 – d) apresentou três reflexões dos planos cristalográficos (111), (200) e (220) referentes à estrutura cristalina do paládio. Nos estudos de (CONTARDI *et al.*, 2017; JO *et al.*, 2018; KIADEHI; TAGHIZADEH, 2019; KIAN *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2021) foram obtidos picos em  $2\theta = 40, 47$  e  $68^\circ$  pela análise de DRX das membranas preparadas pelos autores. Esses resultados correspondem ao difratograma do paládio e se assemelham com os picos obtidos neste trabalho para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, o que sugere que uma fina película de paládio foi depositada.

### **5.5.2. Redução a Temperatura Programada (RTP)**

A redução à temperatura programada foi aplicada em cada uma das etapas de preparação da membrana de paládio: PSS, PSS-oxi, CeO<sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. Os perfis de redução para estes materiais em função da temperatura estão presentes na Figura 5.8. As espécies reduzidas, a temperatura máxima de redução de cada pico, a quantidade de H<sub>2</sub> consumido e o percentual de redução dos materiais constam na Tabela 5.9.



**Figura 5.8.** Perfis de redução em função da temperatura (25 a 900°C) para os materiais: (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c) CeO<sub>2</sub> e (d) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

O perfil de redução para o PSS praticamente não apresentou picos, apenas uma pequena elevação na região entre 550 e 650 °C, que corresponde a temperatura de redução de óxidos de ferro, que é o metal presente em maior quantidade na composição do aço inoxidável (AUGUSTINE *et al.*, 2012). Esta oxidação provavelmente foi gerada pela exposição do PSS a atmosfera ambiente a 25 °C. Assim como o ferro, outros metais como cromo e níquel também constituem o aço inoxidável, contudo estão presentes em menores quantidades e na forma reduzida, por isso não houveram outros picos referentes a esses metais (MAROÑO *et al.*, 2020; PUJARI *et al.*, 2016). Pela Tabela 5.9, houve 0,07 % de oxidação do PSS quando exposto a condições ambientes.

**Tabela 5.9.** Percentuais de redução de H<sub>2</sub> para os materiais PSS, PSS-oxi, CeO<sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi- CeO<sub>2</sub> obtidos na análise de RTP.

Material	Temperatura (°C)	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (mol)	Porcentagem reduzida (%)	
PSS	586	1,26 x 10 <sup>-6</sup>	0,07	0,07
PSS-oxi	200	1,36 x 10 <sup>-4</sup>	7,5	8,5
	493	3,73 x 10 <sup>-6</sup>	0,2	
	788	1,38 x 10 <sup>-5</sup>	0,8	
CeO <sub>2</sub>	154	1,95 x 10 <sup>-5</sup>	3,3	10,8
	676	3,97 x 10 <sup>-5</sup>	6,8	
	791	4,26 x 10 <sup>-6</sup>	0,7	
Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-

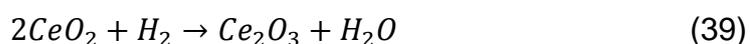
O perfil de redução do PSS-oxi (Figura 5.8 – b) apresentou 3 regiões com picos referentes ao consumo de 1,53 x 10<sup>-4</sup> mol de H<sub>2</sub> (8,5 % de redução do PSS-oxi), o que evidencia que a calcinação a 500 °C promoveu a geração de óxidos na superfície do PSS. Pelos estudos de (XIA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2005), o pico presente entre 25 °C e 400 °C refere-se à decomposição do óxido de níquel (Equação 35) e à redução do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CrO (Equação 36). De acordo com (JI *et al.*, 2005), o pico do PSS-oxi, que está entre 420 °C e 550 °C, indica a decomposição do trióxido de ferro (Equação 37) (JI *et al.*, 2005). O último pico, presente entre 700 °C e 900 °C, refere-se à redução do óxido de ferro (Equação 38) conforme (DA PAZ FIUZA *et al.*, 2010).



Pela análise de RTP no PSS-oxi é possível afirmar que a calcinação a 500 °C promoveu a formação de óxidos metálicos na superfície do PSS, o que explica seu ganho de massa conforme a Tabela 5.2, cujo comportamento está de acordo com os estudos de (MAROÑO *et al.*, 2020). Segundo (PINACCI *et al.*, 2010),

a geração de óxidos metálicos na superfície do suporte melhora sua rugosidade e o torna mais apropriado para a incorporação da camada intermediária de CeO<sub>2</sub>.

O termograma de redução do CeO<sub>2</sub> (Figura 5.8 – c) apresentou três picos referentes ao consumo de  $6,34 \times 10^{-5}$  mol de H<sub>2</sub> (10,8 % de redução do CeO<sub>2</sub>). O pico presente em 200 °C provavelmente se refere às impurezas presentes no óxido de cério como a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), advinda de contaminações do processo de fabricação do CeO<sub>2</sub>. Os outros picos são característicos da redução do óxido de cério (IV) a óxido de cério (III) (Equação 39) (JIA *et al.*, 2019; MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2019).



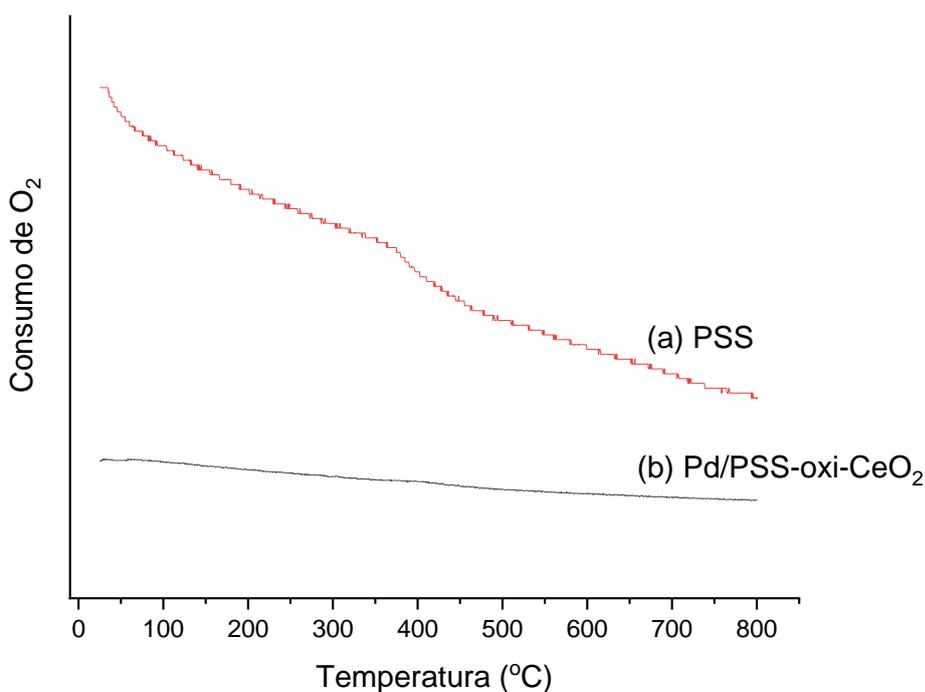
O perfil de redução da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> (Figura 5.8 – d) não apresentou consumo de hidrogênio entre 25 e 900 °C, indicando que todo material presente estava reduzido. A análise por RTP da membrana foi realizada após a ativação a 500 °C por 4 horas com atmosfera de hidrogênio (100 % H<sub>2</sub>), processo que provocou a total redução do material, principalmente do paládio. A quantidade de CeO<sub>2</sub> presente na membrana era muito baixa (cerca de 2%) em comparação aos outros constituintes, e provavelmente não foi suficiente para reduzir com a atmosfera de Ar (97,25 %) e H<sub>2</sub> (2,75%).

### 5.5.3. Oxidação a Temperatura Programada (OTP)

A oxidação a temperatura programada foi aplicada no suporte PSS e na membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, cujos perfis de oxidação em função da temperatura estão presentes na Figura 5.9. Para o suporte PSS (Figura 5.9 - a) houve a formação de um pico no termograma entre 300 e 400 °C, que indica a oxidação de 0,09 % de ferro e níquel presente no suporte.

Por se tratar de aço inoxidável, o PSS praticamente não oxidou quando exposto a atmosfera de Ar (97,25 %) e O<sub>2</sub> (2,75 %). Nesse caso seria necessário maior tempo de calcinação e quantidade de O<sub>2</sub> para promover sua oxidação, como aconteceu para o preparo do PSS-oxi (Figura 5.8 – b), que pelo seu perfil de redução foi verificado que houve maior quantidade de oxidação do PSS (MAROÑO *et al.*, 2020; YEPES *et al.*, 2006).

A membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> (Figura 5.9 – b) não apresentou picos no termograma de oxidação, o que ocorreu porque a membrana ficou exposta ao ambiente antes da análise. Assim a quantidade de material que iria oxidar na OTP, já estava oxidado. Pelo perfil de oxidação do PSS já era de se esperar que não houvessem picos no termograma da membrana referente a este material (MAROÑO *et al.*, 2020). O CeO<sub>2</sub>, por sua vez, já estava na forma oxidada, por isso também não apresentou picos (QIAO *et al.*, 2010). O paládio é um metal nobre com potencial de oxidação elevado se comparado aos componentes do PSS, por isso também não oxidou sob as condições utilizadas para realizar a análise (atmosfera de Ar (97,25 %) e O<sub>2</sub> (2,75 %)) (CHENG; YEUNG, 2001; JIA *et al.*, 2019).



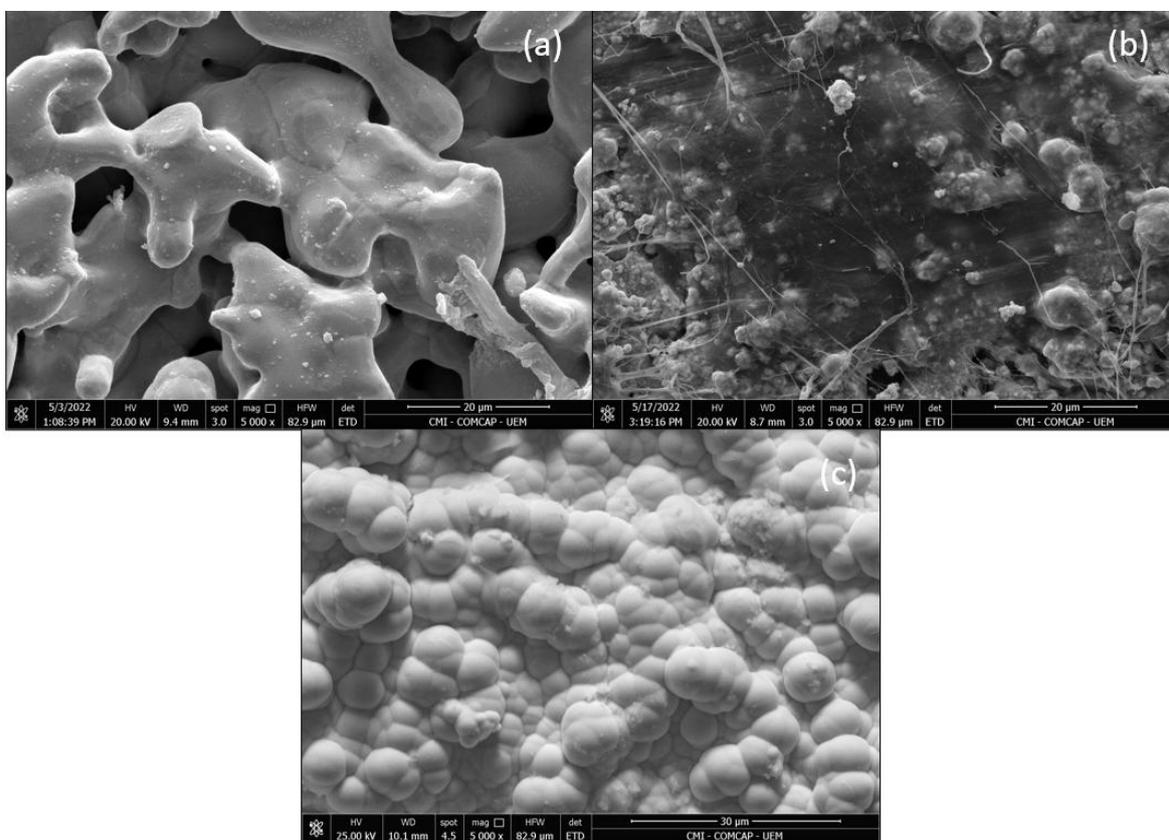
**Figura 5.9.** Perfis de oxidação em função da temperatura (25 a 800°C) para os materiais: (a) PSS, (b) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

#### 5.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram testados dois métodos de deposição de paládio com diferentes agentes estabilizantes: o Na<sub>2</sub>EDTA e o NH<sub>4</sub>Cl. As micrografias das membranas preparadas por estes dois métodos estão presentes na Figura 5.10. A imagem presente na Figura 5.10 (b) remete a uma deposição metálica em que não ocorreu a redução do paládio de maneira eficiente, pois não houve a formação de partículas

esféricas características da deposição deste metal (MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2020; TOSTO *et al.*, 2020).

A micrografia presente na Figura 5.10 (c) apresentou uma estrutura típica de couve-flor, em que partículas esféricas de paládio ficaram aglomeradas após a redução por *Electroless Plating*. A estrutura esférica é característica do recobrimento metálico utilizando a redução química por ELP, que também foi observado nos trabalhos de (CONTARDI *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2021). Com isso, selecionou-se o agente estabilizante  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como a melhor opção para realizar a deposição de Pd por ELP juntamente com o hipofosfito de sódio como agente redutor.

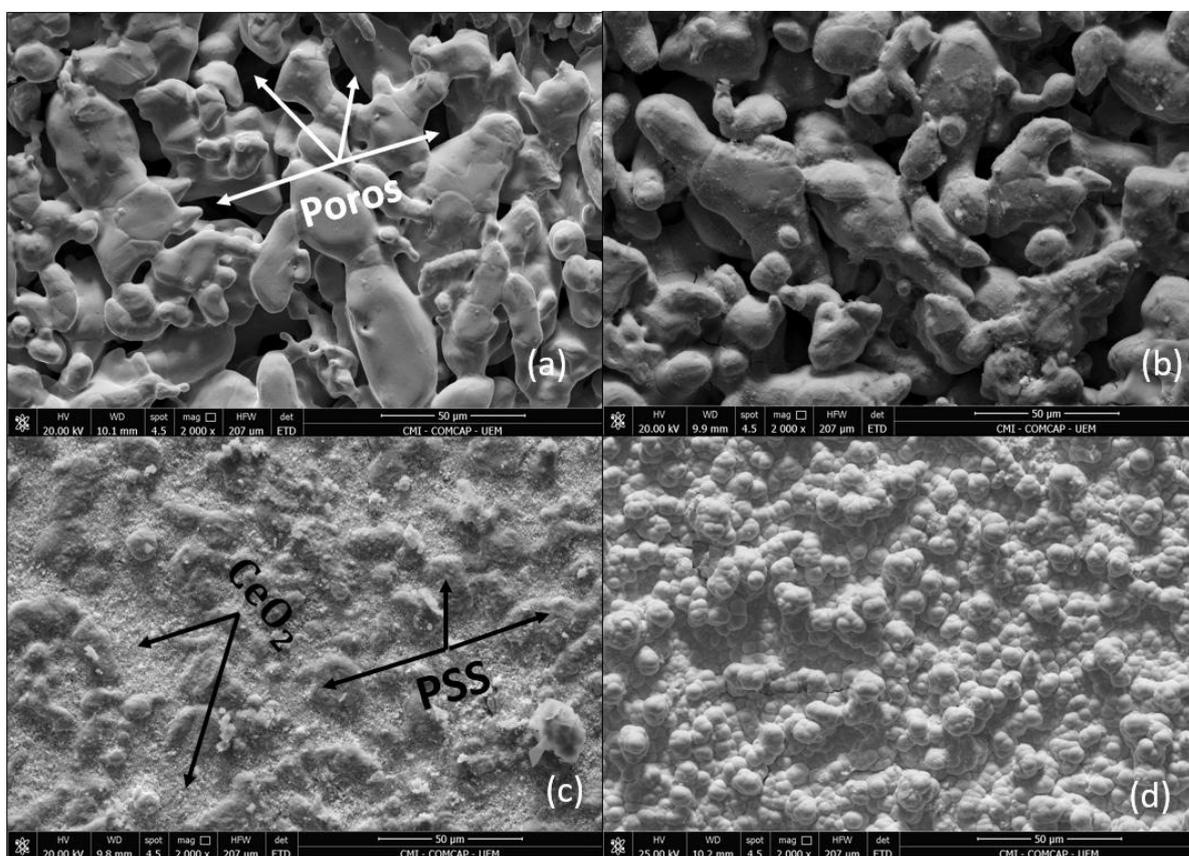


**Figura 5.10.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 x do suporte (a) PSS (b) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> preparada por ELP com Na<sub>2</sub>EDTA como agente estabilizante e (c) Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> preparadas por ELP com NH<sub>4</sub>Cl como agente estabilizante.

As micrografias dos suportes PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com magnificação de 2000x estão presentes na Figura 5.11. Na imagem do PSS (Figura 5.11 – a) observa-se a presença dos poros característicos

do aço inoxidável poroso (tamanho de poros de 1  $\mu\text{m}$ ) e verifica-se a necessidade do recobrimento deste suporte com a camada intermediária para a deposição do Pd (CONTARDI *et al.*, 2017). Sem a incorporação do  $\text{CeO}_2$  ao PSS seria necessária uma elevada quantidade de paládio para recobrir o suporte, tornando-se um processo oneroso e inviável (GAO *et al.*, 2005; TARDITI *et al.*, 2013).

Na micrografia do PSS-oxi (Figura 5.11 – b) também é possível observar os poros, já que o suporte PSS passou apenas por uma calcinação com atmosfera de ar sintético. Na imagem deste material, percebe-se a formação de pequenos cristais que foram originados na calcinação, permitindo melhor aderência da camada intermediária de  $\text{CeO}_2$  no suporte PSS.

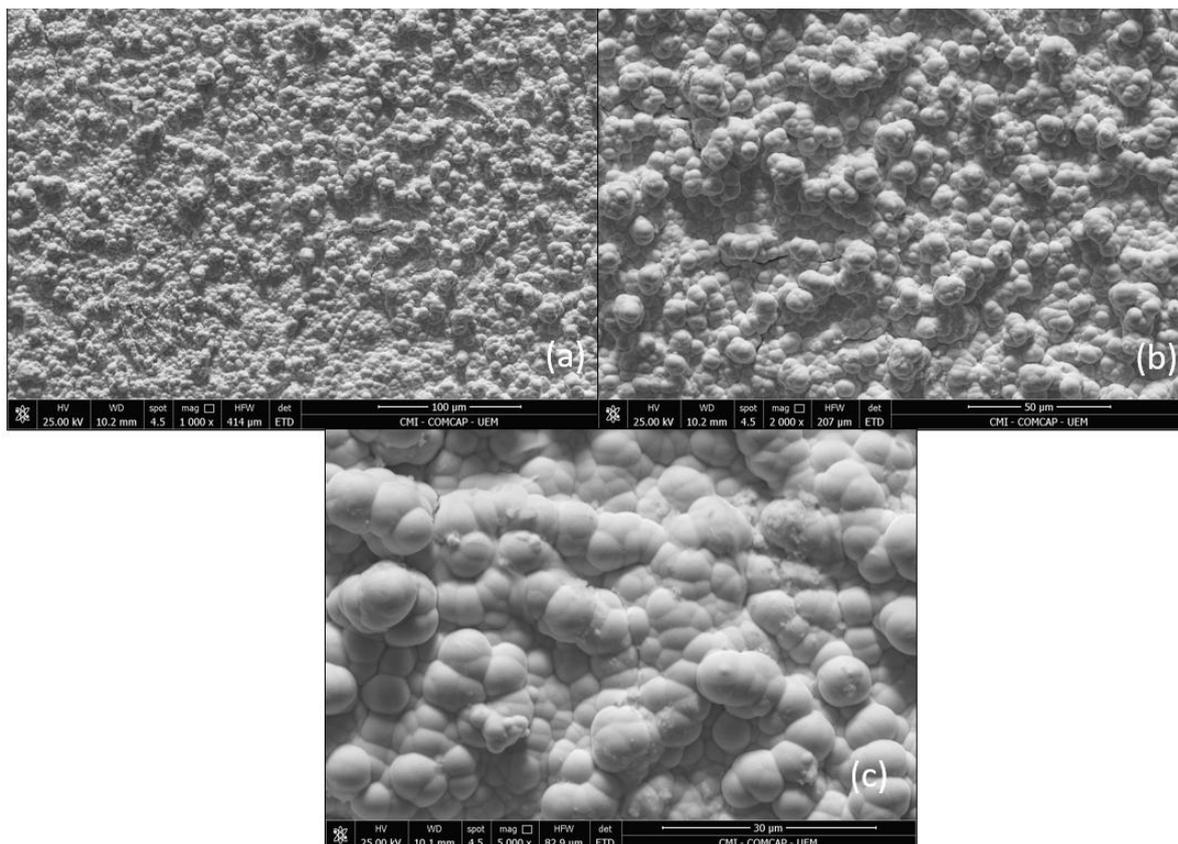


**Figura 5.11.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c) PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  e da membrana (d) Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  com magnificação de 2000 x.

Pela imagem do PSS-oxi- $\text{CeO}_2$ \_2,8 (Figura 5.11 – c) verifica-se que o  $\text{CeO}_2$  penetrou nos poros do PSS, os quais ficaram recobertos após os 8 ciclos de incorporação realizados pelo Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo), o que tornou o suporte adequado para a posterior deposição do paládio por

*Electroless Plating*. Nos estudos de Qiao e colaboradores (2010) foi incorporado óxido de cério como camada intermediária ao suporte PSS por *dip-coating*, o suporte ficou totalmente recoberto com as camadas de CeO<sub>2</sub> após 2 ou 3 ciclos conforme as micrografias dos materiais. Isso evidencia que o método aplicado neste trabalho para promover o recobrimento do PSS mostrou-se adequado para a incorporação do óxido de cério e está de acordo com outras pesquisas.

Na Figura 5.12 estão presentes as micrografias da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com magnificações de 1000x, 2000x e 5000x. Nas três imagens nota-se o contorno de grãos de paládio, não havendo uniformidade na distribuição destes grãos pela presença do CeO<sub>2</sub> na camada abaixo. Contudo houve a deposição de uma camada de paládio densa e livre de defeitos devido ao recobrimento do PSS com o CeO<sub>2</sub>, o que contribui para a obtenção de uma membrana seletiva ao H<sub>2</sub>. Resultados semelhantes foram obtidos nos estudos de (KIADEHI; TAGHIZADEH, 2019), em que a camada intermediária aplicada foi a zeólita SAPO-34, porém a deposição ocorreu com Na<sub>2</sub>EDTA como agente estabilizante e hidrazina como agente redutor.

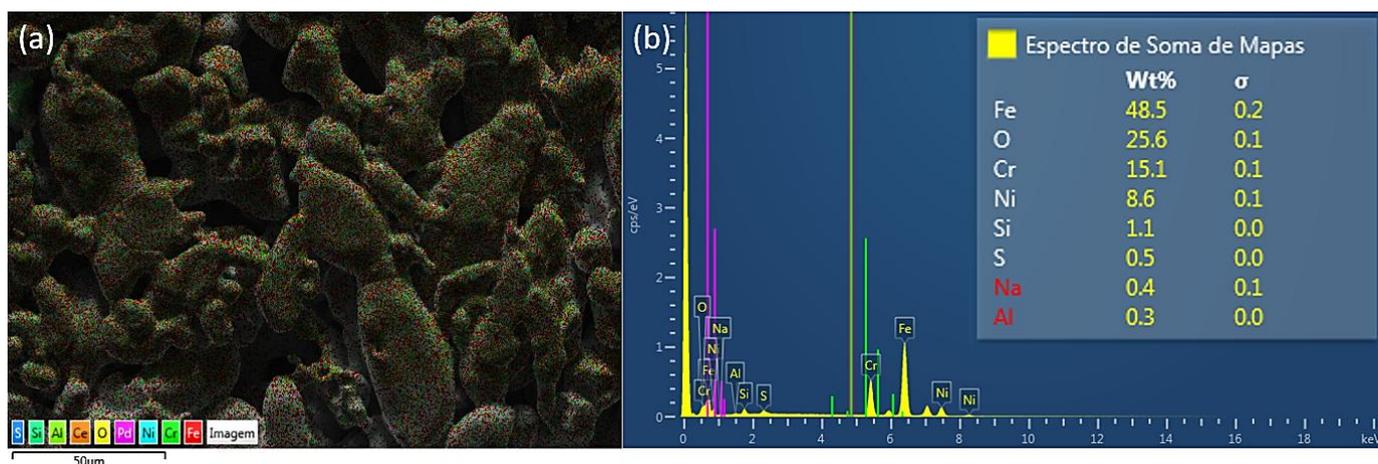


**Figura 5.12.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com magnificação de (a) 1000 x, (b) 2000 x e (c) 5000 x.

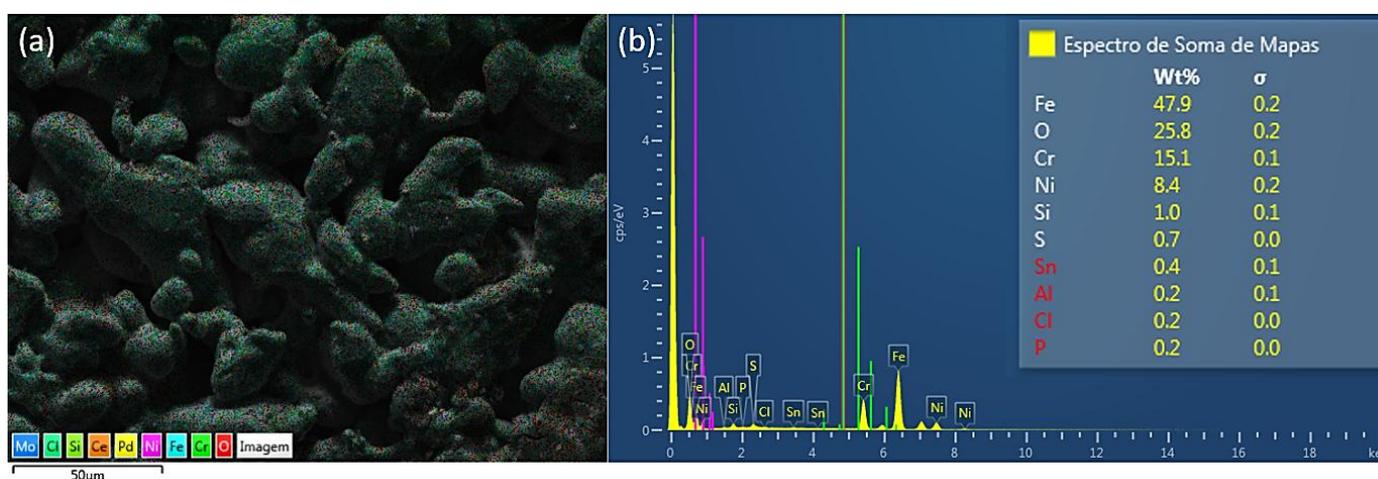
### 5.5.5. Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Os mapeamentos das amostras PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> juntamente com os espectros obtidos pela espectroscopia dispersiva de raio-X estão presentes nas Figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente. Esta técnica foi realizada acoplada à microscopia eletrônica de varredura para analisar qualitativamente os elementos presentes nos materiais.

Pela Figura 5.13 (b) é possível analisar a composição do PSS na região selecionada. O ferro é o elemento que obteve maior percentual na composição do PSS, justamente por constituir maior parte do aço inoxidável (AUGUSTINE *et al.*, 2012). Outros metais característicos deste material, que também estão presentes no espectro, são o cromo e o níquel. A presença do oxigênio se deve à exposição do PSS ao ar ambiente que ocasionou a oxidação dos metais. Na Figura 5.14 (b), espectro do PSS-oxi, nota-se uma composição similar à do PSS mesmo que este material tenha sido calcinado a 500°C.

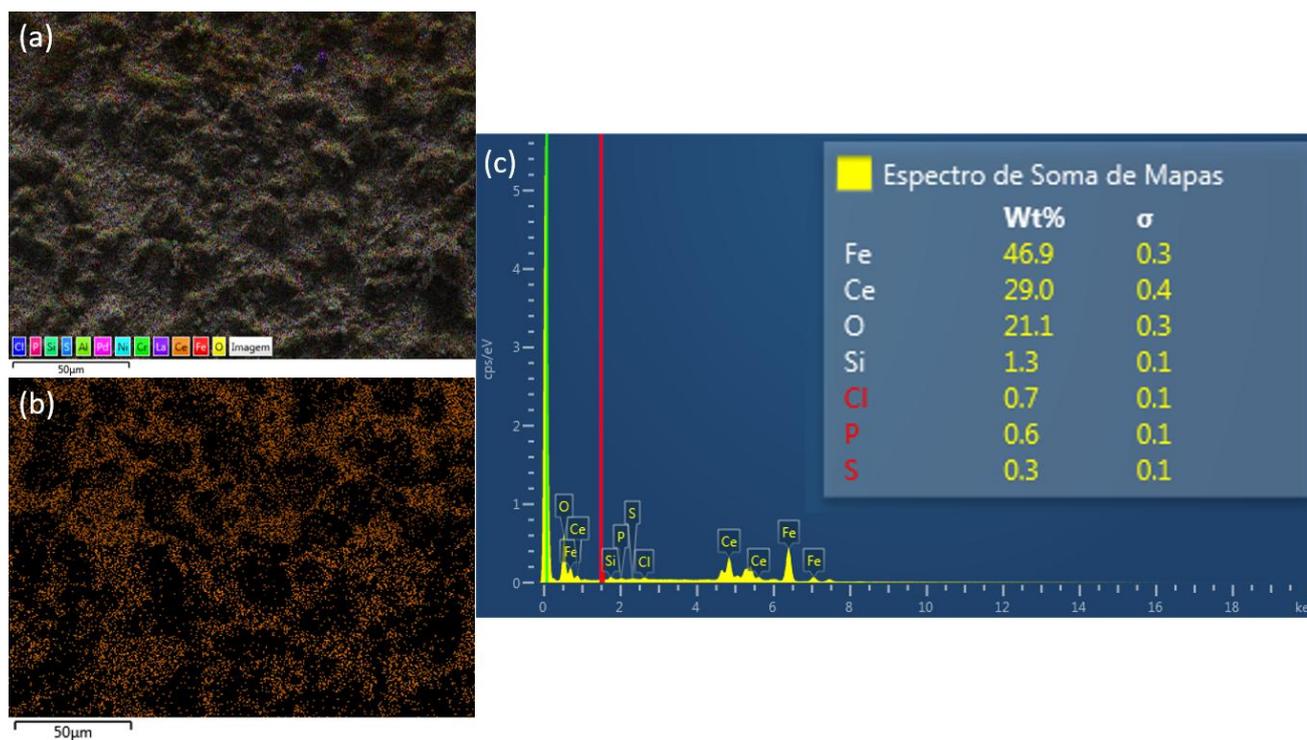


**Figura 5.13.** Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS: (a) Mapeamento (b) Espectro.



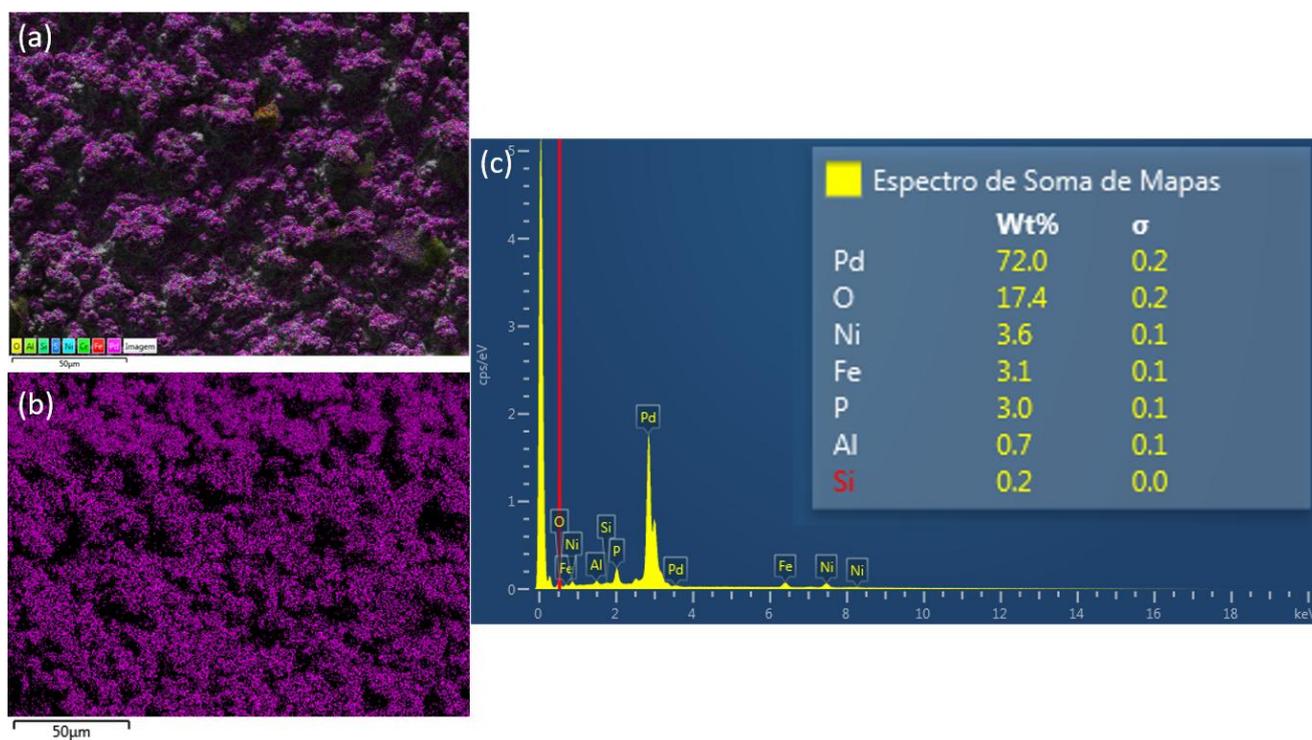
**Figura 5.14.** Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS-oxi: (a) Mapeamento (b) Espectro.

Na Figura 5.15 estão presentes os mapeamentos de todos os elementos do PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e apenas o mapeamento do cério. Na Figura 5.15-b verifica-se a presença do Ce justamente nos poros do PSS, os quais foram recobertos na incorporação da camada intermediária com CeO<sub>2</sub>. Diferente dos suportes PSS e PSS-oxi, no espectro do PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> há a presença do cério, compondo 29% da amostra. Mesmo com a incorporação do CeO<sub>2</sub>, a maior parte da superfície do material é constituída pelo ferro advindo do PSS.



**Figura 5.15.** Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>: (a) Mapeamento total (b) Mapeamento do Cério e (c) Espectro.

Na Figura 5.16 (b) está presente o mapeamento do paládio na membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, em que são notados os formatos dos grãos de paládio característicos da amostra e que também foram observados nas micrografias das Figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Pelo espectro verifica-se a presença de 72 % de paládio na amostra advindo da deposição por *Electroless Plating*. Também há resquícios de ferro e níquel do PSS e oxigênio pela exposição do material ao ar ambiente.

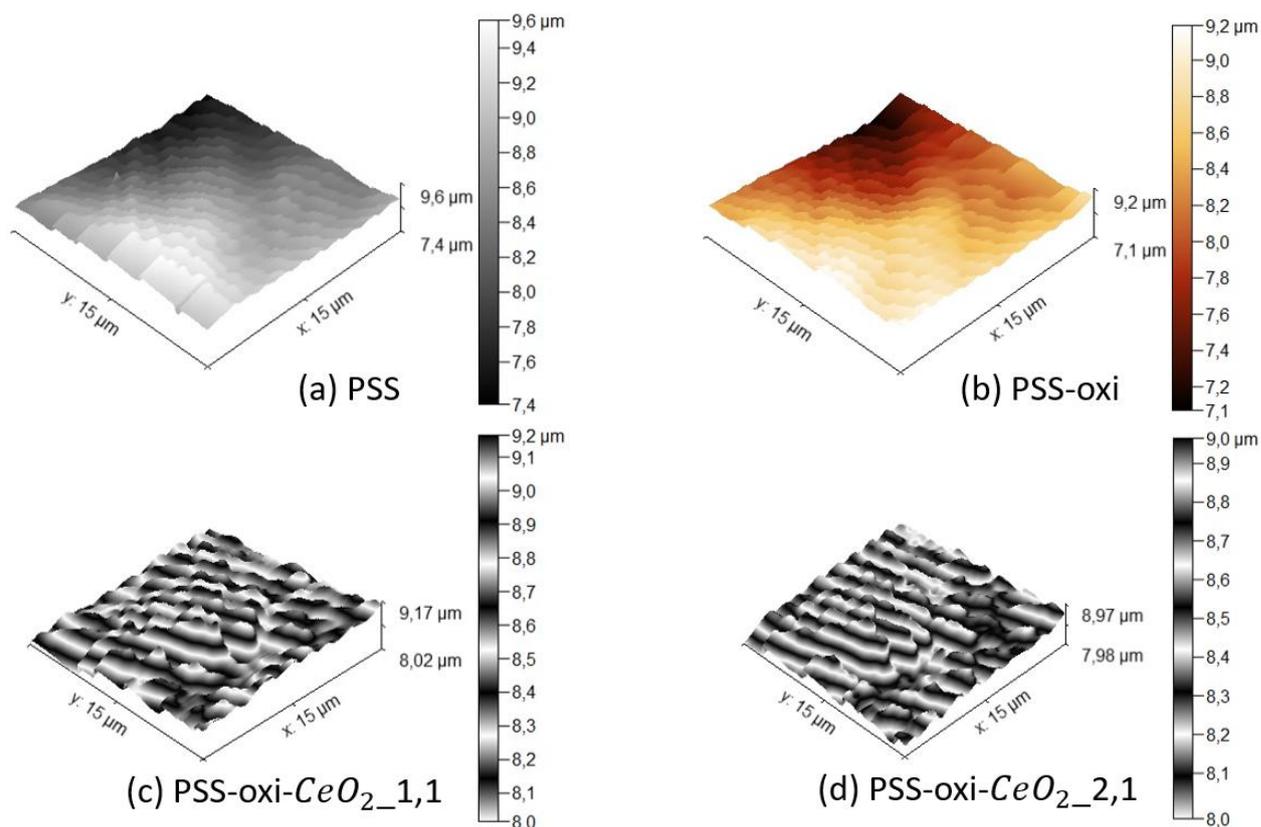


**Figura 5.16.** Imagens da análise de espectroscopia dispersiva de raio-X para o Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>: (a) Mapeamento total (b) Mapeamento do Paládio e (c) Espectro.

### 5.5.6. Microscopia de Força Atômica (MFA)

As topografias das superfícies dos suportes PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1 obtidas pela microscopia de força atômica estão presentes na Figura 5.17. As imagens de MFA foram tratadas em formato 3D pelo software Gwiddion, onde também foi possível obter os valores de rugosidade média ( $R_a$ ) para cada amostra conforme a Tabela 5.10.

Ao observar a Figura 5.17 verifica-se semelhanças nas topografias dos suportes PSS e PSS-oxi, havendo apenas a oxidação do PSS para a imagem presente na Figura 5.17 (b). Já para as topografias presentes nas Figuras 5.17 (c) e (d) há um perfil mais ondulado em comparação às 5.17 (a) e (b) pela presença da camada intermediária de CeO<sub>2</sub>.



**Figura 5.17.** Topografias obtidas por microscopia de força atômica dos suportes (a) PSS, (b) PSS-oxi, (c) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e (d) PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1.

A rugosidade mede as irregularidades na superfície de um objeto, podendo ser obtida pela microscopia de força atômica. Existem diversos tipos de rugosidade e o mais aplicado é rugosidade média ( $R_a$ ) (NORKUS *et al.*, 2006). Conforme a Tabela 5.10, houve uma diminuição de 4,2 % na rugosidade do PSS após a calcinação a 500 °C devido à oxidação dos metais, como já foi verificado pela análise de RTP (Figura 5.8).

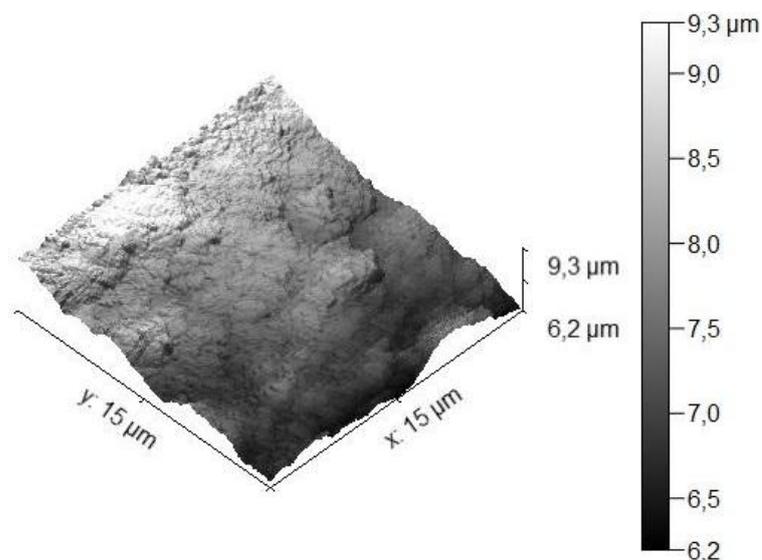
**Tabela 5.10.** Valores da Rugosidade Média ( $R_a$ ) para o PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1 obtidos no software Gwyddion.

Suporte	$R_a$ (nm)
PSS	403,0
PSS-oxi	385,9
PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _1,1	190,5
PSS-oxi-CeO <sub>2</sub> _2,1	116,0
Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	546,3

Comparando-se a  $R_a$  do PSS-oxi e dos suportes PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1 houve uma redução de 50,6 % e 69,9 %, respectivamente, após a incorporação de CeO<sub>2</sub>. Este comportamento ocorreu porque o CeO<sub>2</sub> preencheu os poros do PSS, tornando a superfície mais uniforme, nivelada e com menor tamanho de poros (ADDUCI *et al.*, 2021). Nos estudos de (MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2019) foi feita a incorporação de CeO<sub>2</sub> no PSS-oxi por *dip-coating* assistido por vácuo utilizando três quantidades de céria diferentes. À medida que houve maior quantidade de CeO<sub>2</sub> incorporada ao suporte ocorreu uma diminuição na rugosidade do material, cujo comportamento foi similar ao observado neste trabalho.

A partir da Tabela 5.4 (seção 5.2.2) verificou-se que houve maior quantidade de CeO<sub>2</sub> aderida ao PSS pelo Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo), o que também explica a menor rugosidade do suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1. Com isso, confirmou-se que o Método 2 foi mais eficiente que o Método 1 para a incorporação de CeO<sub>2</sub>, fazendo com que este ficasse melhor aderido ao PSS-oxi. Por isso o Método 2 foi selecionado para o preparo da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

A topografia da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> apresentou aspecto granular, diferente das topografias da Figura 5.17. Este comportamento se deve aos grãos de paládio presentes na membrana após a deposição por *Electroless Plating* e se assemelha às micrografias eletrônicas de varredura das Figuras 5.10 a 5.12. A rugosidade média obtida para a membrana foi de 546,3 nm, que é cerca de 4 vezes maior que a do suporte PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1. Este aumento ocorreu devido à deposição metálica do paládio em formato de grãos, tornando a superfície da membrana irregular e mais rugosa (JO *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2021).



**Figura 5.18.** Topografia obtida por microscopia de força atômica da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

### 5.5.7. Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

Com o intuito de determinar a quantidade de paládio na fase ativa da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>, foi medida a concentração de paládio de uma solução contendo 400 mg da membrana, a qual foi digerida com água-régia, ácido fluorídrico e ácido bórico. A concentração, massa e espessura de paládio presente na membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> constam na Tabela 5.11. A espessura de paládio foi calculada conforme a Equação 20.

**Tabela 5.11.** Concentração de Pd, massa de Pd e espessura de Pd obtidas por absorção atômica.

Parâmetro	Concentração de Pd (mg L <sup>-1</sup> )	Massa de Pd (g)	Espessura de Pd (μm)
Valor	8,53	0,0107	4

A massa de paládio obtida pela digestão da membrana ficou próxima às obtidas por pesagem (Tabela 5.8), apresentando 15,74 % e 10,08 % de diferença em relação à massa de Pd obtida por pesagem e pela cinética, respectivamente. Embora haja semelhança entre as massas de paládio obtidas pelos três métodos, com a digestão da membrana é possível dissolver todo o paládio presente em sua estrutura, sendo uma técnica eficiente para quantificar este metal. Assim, foi estimada a espessura da camada de paládio conforme a massa da Tabela 5.11 e

os seguintes dados: massa específica do paládio ( $\rho = 12,023 \text{ g cm}^{-3}$ ) (ATKINS; JONES, 2011), massa de paládio na deposição ( $m = 0,0107 \text{ g}$ ), raio da membrana ( $R = 2 \text{ cm}$ ).

As membranas compósitas de paládio podem ter espessuras da fase ativa de diferentes tamanhos e geralmente estão na faixa de 0,3 a 30  $\mu\text{m}$ . Quanto mais fina for a camada da fase ativa, mais facilmente ocorrerá a difusão do hidrogênio pela membrana densa (WEI *et al.*, 2013). Contudo a membrana não pode ser muito fina, pois durante o processo de permeação pode ocorrer danificações em sua estrutura pela baixa resistência mecânica, ainda mais se a separação ocorrer a elevadas pressões (RAHIMPOUR *et al.*, 2017; RAHIMPOUR; BAYAT, 2011). A espessura da membrana obtida neste trabalho obteve um valor de 4  $\mu\text{m}$ , que possui um valor baixo, porém suficiente para garantir a resistência mecânica da membrana.

## 5.6. Módulo de Permeação

O projeto, construção e operação do módulo de permeação foi realizado simultaneamente à preparação das membranas e ocorreu em três etapas: revisão da literatura sobre módulos de permeação de membranas planas, projeto e operação do módulo de permeação.

### 5.6.1. Módulos de permeação de membranas planas

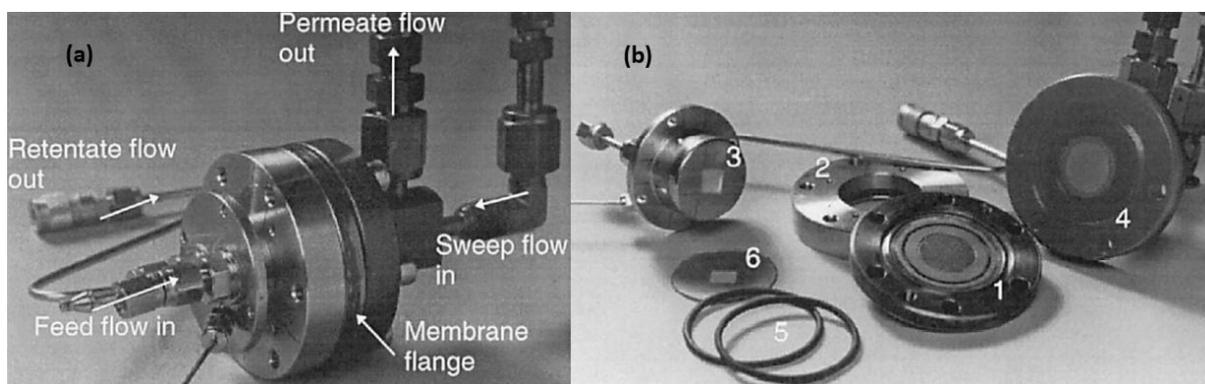
Foram pesquisados, em artigos de revisão e artigos de pesquisa, módulos de permeação de membranas planas para purificação de hidrogênio. Esta busca foi feita com o intuito de encontrar uma estrutura adequada para testar os suportes e a membrana compósita de paládio preparada. Os trabalhos encontrados na literatura envolvendo esse tema estão presentes na Tabela 5.12.

De acordo com os estudos da Tabela 5.12, todos os módulos foram fabricados em materiais metálicos, destacando-se o uso aço inoxidável. Esta liga metálica é mais aplicada por ser resistente à corrosão e à temperatura, principalmente pelos testes de purificação com hidrogênio ocorrerem, geralmente, em temperaturas acima de 300 °C. O gás de arraste foi aplicado em quatro dos cinco estudos mencionados para promover a diferença de pressão entre o retentado e o permeado e o fluxo de permeação de hidrogênio ocorrer.

**Tabela 5.12.** Estudos de purificação de gases utilizando módulos de permeação de membranas planas.

Autor	Membrana	Material do Módulo	Temperatura (°C)	Diferença de Pressão (kPa)	Gás de Arraste
(HOWARD <i>et al.</i> , 2004)	Pd-Cu/Hastelloy	Inconel	283-977	3100	Argônio
(ARSTAD <i>et al.</i> , 2006)	Pd-Ag/Silicone	Metal	190-275	1-2	Nitrogênio
(VAN DE GRAAF <i>et al.</i> , [s. d.])	Não mencionado	Aço inoxidável	20	5-100	Hélio
(VAN DE GRAAF <i>et al.</i> , 1998)	Zeólita/PSS	Aço Inoxidável	270-625	101-310	Hélio ou Argônio
(CHOTIRACH <i>et al.</i> , 2012)	Pd/PSS-ZrO <sub>2</sub> ; Pd/PSS-Zr; Pd/PSS-ZrN	Não mencionado	350-500	101,325 - 303,975	-

Em quase todos os artigos presentes na Tabela 5.12, os módulos de permeação continham quatro orifícios: um para a entrada da mistura gasosa a ser purificada, outro para a entrada do gás de arraste, um para a saída do retentado e outro para a saída do permeado. Dentre os trabalhos citados, o que apresentou a configuração mais simples e eficiente para construção do módulo foi o de (VAN DE GRAAF *et al.*, [s. d.]), conforme a Figura 5.19.



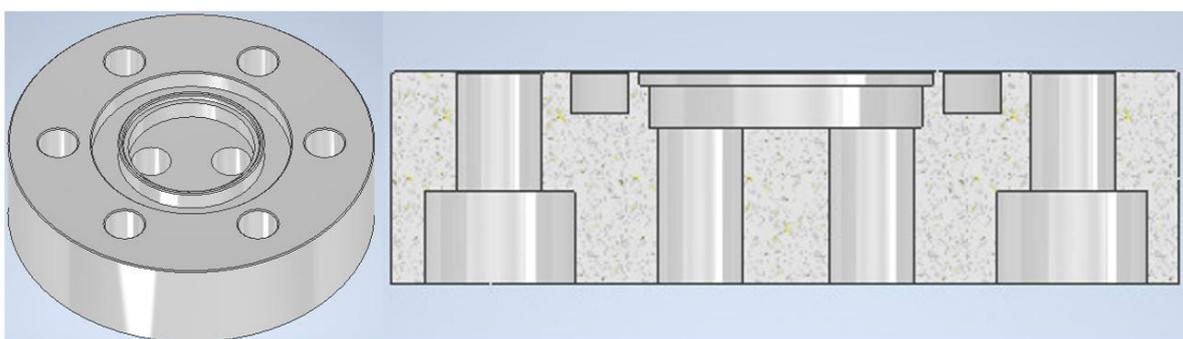
**Figura 5.19.** Ilustração do Módulo de permeação de membrana plana presente no estudo de van de Graaf *et al.* (1998). Fonte: adaptado de van de Graaf *et al.* (1998).

O módulo de permeação (Figura 5.19) utilizado no estudo de (VAN DE GRAAF *et al.*, 1998) era constituído de: 1. flange UHV contendo a membrana; 2. anel para fixação da membrana e vedação; 3. peça de acoplamento contendo entrada de alimentação, saída de retentado e o quadrado para o leito catalítico; 4. peça de acoplamento para entrada do gás de arraste; 5. O-ring para vedação entre as peças 1, 2 e 4; 6. Emenda para proteção da membrana.

Com base no módulo de permeação presente na Figura 5.19, nas condições operacionais aplicadas nos testes de purificação de hidrogênio e nos materiais e recursos disponíveis no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos (LSPQ-DEQ-UEM) foi feito o projeto e construção de um módulo de permeação conforme os itens 5.6.2 e 5.6.3 a seguir.

### 5.6.2. Projeto do Módulo de permeação

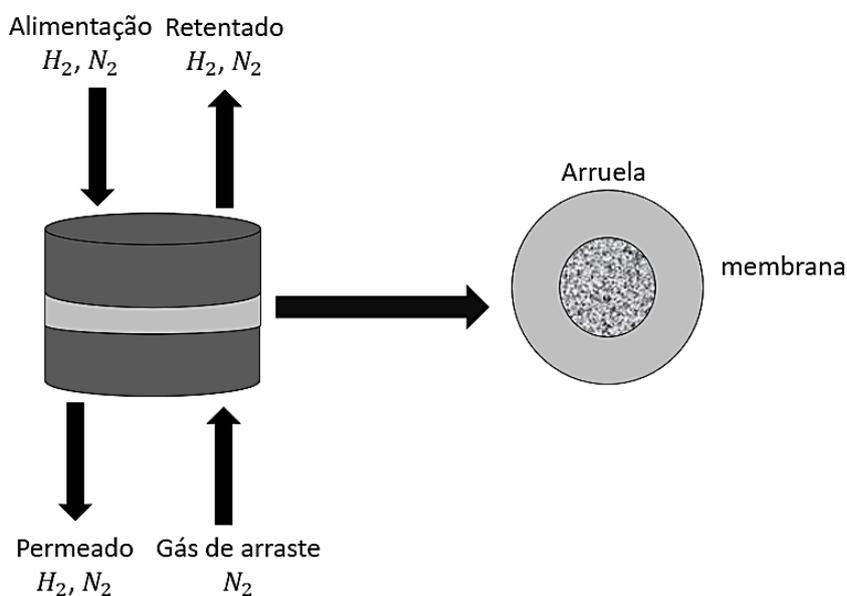
A primeira etapa do projeto do módulo de permeação consistiu em realizar o desenho de uma das peças, presente na Figura 5.20. No desenho há duas entradas na parte central para a passagem de duas correntes gasosas: alimentação e retentado ou gás de arraste e permeado. Estas entradas teriam roscas para aceitar conexões NPT para tubos de 1/8". Também há um espaço de 5 mm acima da membrana para permitir maior tempo de contato com o gás de alimentação. Envolta do encaixe da membrana há um espaço para realizar a vedação. O módulo seria em duas peças como a da Figura 5.20, presas uma à outra com 6 parafusos.



**Figura 5.20.** Projeto do Módulo de Permeação de Membranas para fase gasosa.

Também foi feito outro desenho da configuração do módulo de permeação com as entradas e saídas de gases presentes na Figura 5.21. O fluxo de alimentação contendo a mistura a ser purificada seria em direção descendente para promover maior diferença de pressão. A entrada do gás de arraste seria na parte

inferior do módulo em fluxo ascendente para retirar o hidrogênio purificado. Para o encaixe e vedação da membrana seria utilizado um O-ring (arruela) de alumínio.



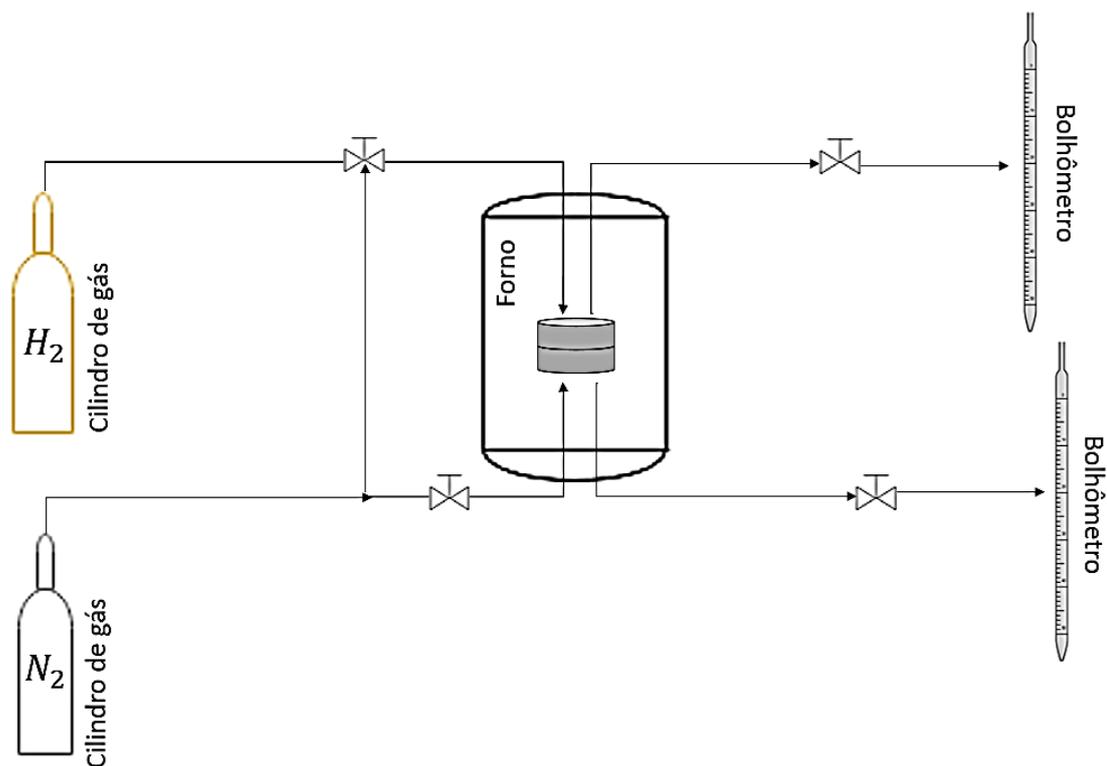
**Figura 5.21.** Esquema da configuração de entrada e saída de gases.

Considerando que os ensaios de permeação de hidrogênio iriam ocorrer em temperatura ambiente e que este seria o primeiro módulo de permeação a ser construído pelo grupo de pesquisa, optou-se por construir o módulo de permeação em alumínio. Este metal possui maior maleabilidade em relação ao aço inoxidável, o que tornaria mais fácil a construção do módulo a um custo inferior.

Além do desenvolvimento do módulo, também foram feitas algumas modificações e adaptações nos módulos de reforma do etanol do LSPQ-DEQ-UEM para proceder com os testes de permeação. Estas mudanças incluem a adição de tubulações para a entrada do gás de arraste e de uma bureta com saída lateral (bolhômetro) para medir a vazão do permeado.

### 5.6.3. Descrição do Módulo de permeação e operação

Os testes de permeação de nitrogênio e hidrogênio foram realizados no módulo experimental de reforma do etanol do Laboratório de Sistemas e Processos Químicos no Departamento de Engenharia Química da UEM com algumas adaptações. O módulo experimental pode ser visualizado, esquematicamente, na Figura 5.22. A descrição dos equipamentos e acessórios que foram utilizados nos ensaios de permeação está descrita a seguir.



**Figura 5.22.** Representação do Módulo experimental a ser utilizado para os testes reacionais e de permeação.

#### Cilindros de gases

Os gases (N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) utilizados estavam contidos em cilindros específicos e foram acionados a partir da abertura destes cilindros até a expansão e, em seguida, até atingir a pressão requerida. Essas substâncias passaram por uma válvula de retenção antes de chegar ao forno para o controle da vazão.

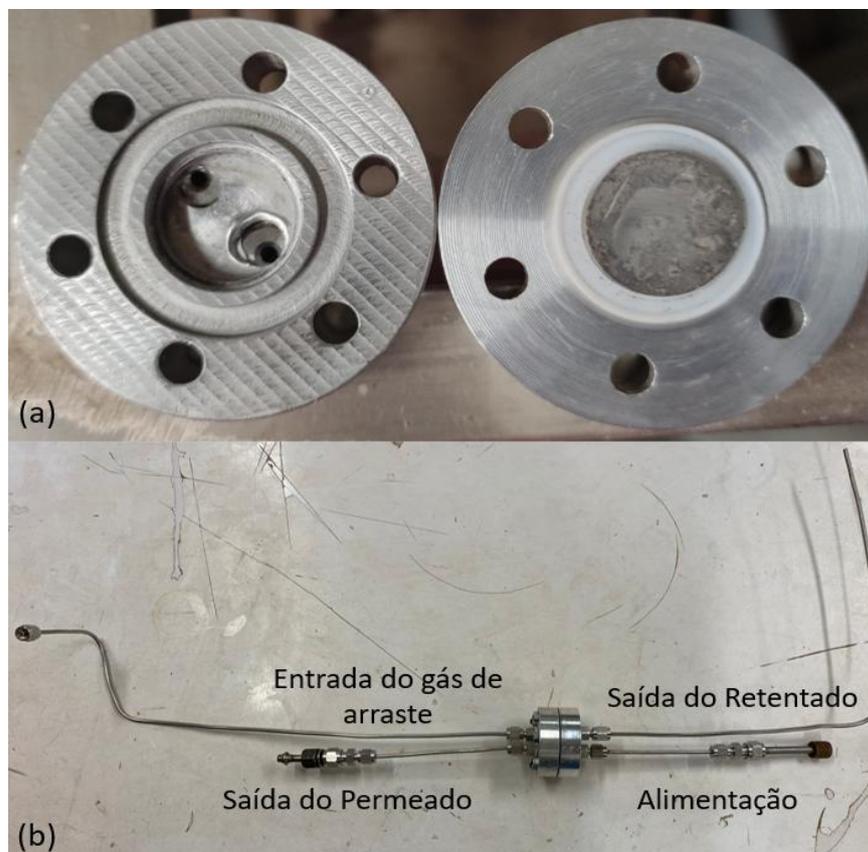
#### Forno

O forno é o local onde o módulo de permeação estava localizado para realizar o aquecimento do processo e controlar a temperatura. Este equipamento é bipartido e possui duas resistências cerâmicas de radiação infravermelha e é isolado por lã de rocha.

#### Módulo de Permeação

O módulo de permeação foi construído conforme o projeto e descrição da seção 5.6.2. O mesmo contém duas conexões na parte superior: uma para a alimentação de gás e outra para a saída do retentado; e duas conexões na parte inferior: uma para entrada do gás de arraste e outra para a saída do permeado. Na

parte interna do módulo há um espaço para o encaixe da membrana contendo uma arruela de alumínio para a vedação. Para o fechamento e união das duas peças utilizaram-se 6 parafusos, conforme a Figura 5.23.



**Figura 5.23.** Módulo de Permeação (a) vista interna contendo a membrana e (b) vista externa contendo as tubulações e conexões.

### Bolhômetro

O bolhômetro, também chamado de fluxômetro de bolhas, é aplicado para medir a vazão e o fluxo dos gases. Consiste em uma bureta de 50 mL com saída lateral contendo uma mangueira. Esta mangueira é acoplada às tubulações de saída do permeado e do retentado para a entrada do gás na bureta contendo água e sabão. Quando o gás entra em contato com esta mistura, formam-se bolhas que vão sendo arrastadas pelo gás por um determinado volume e intervalo de tempo. A partir daí é possível medir a vazão.

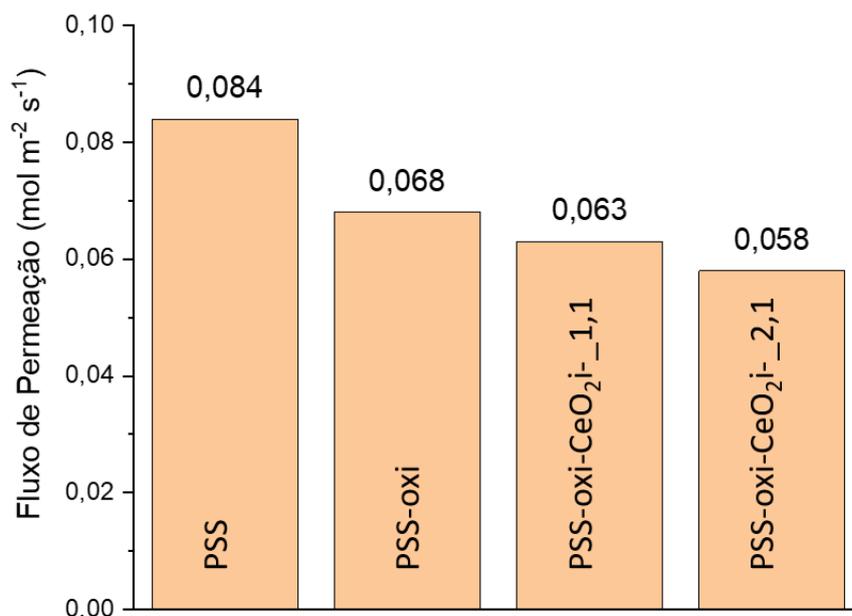
### Operação

Antes de realizar os testes de permeação, verificou-se se haviam vazamentos e se o sistema de vedação estava adequado. Foram feitos dois testes utilizando apenas gás nitrogênio: em um aplicou-se uma membrana porosa e em outro uma peça de 2 cm de diâmetro metálica densa. No primeiro teste, observou-se a passagem de gás nos dois bolômetros, o que já era de se esperar pela estrutura ser porosa. No segundo teste, observou-se a passagem de gás apenas no bolômetro para análise da vazão do retentado, indicando que em estruturas densas não houve a passagem de gás e que a vedação do módulo estava adequada para prosseguir com os testes de permeação.

## **5.7. Testes de Permeação**

### **5.7.1. Permeação de N<sub>2</sub>**

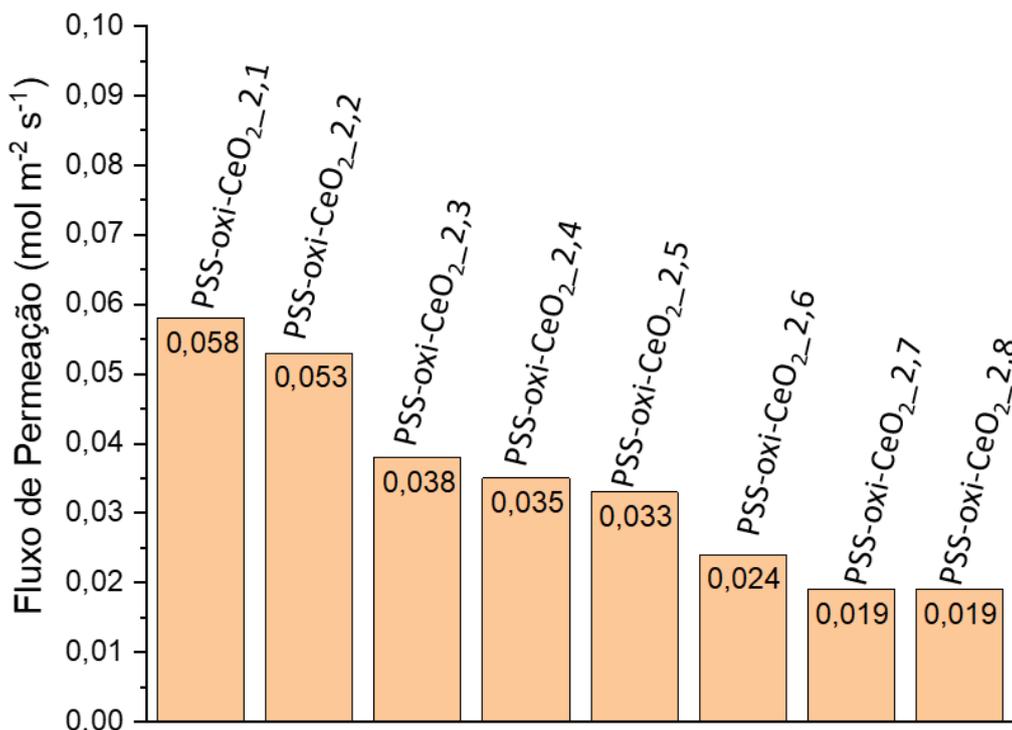
A incorporação de camadas intermediárias ao suporte PSS permite realizar uma posterior deposição de Pd uniforme, mas também pode afetar a resistência mecânica do suporte original. Como o CeO<sub>2</sub> possui um coeficiente de expansão térmica similar ao do paládio e do PSS, a resistência mecânica das membranas compósitas com a céria é garantida desde que seja preparada por um método adequado (LEE *et al.*, 2013; YEPES *et al.*, 2006). Como foram testados dois métodos de incorporação de CeO<sub>2</sub> ao PSS, foi necessário estudar a permeação de nitrogênio nos suportes modificados para confirmar se o Método 2 foi o mais apropriado para incorporar o CeO<sub>2</sub>. Os dados experimentais de fluxo de permeação de N<sub>2</sub> para os suportes PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_1,1 e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,1 estão presentes na Figura 5.24.



**Figura 5.24.** Fluxo de permeação de nitrogênio para os suportes PSS, PSS-oxi, PSS-oxi-CeO<sub>2</sub><sub>1,1</sub> e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub><sub>2,1</sub> a  $\Delta P = 100$  kPa e a temperatura ambiente (25 °C).

Como referência foi utilizado o valor do fluxo de permeação do PSS de  $0,084 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $\Delta P = 100$  kPa. Após a calcinação, o fluxo diminuiu para  $0,068 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  sob as mesmas condições de permeação, pois a oxidação promoveu a diminuição no tamanho de poros do PSS. Dentre os dois suportes contendo a camada intermediária de CeO<sub>2</sub>, o que foi preparado pelo Método 2 (*dip-coating* por filtração assistido por vácuo) apresentou menor fluxo de permeação de N<sub>2</sub> e foi selecionado para prosseguir com as incorporações de óxido de cério ao suporte. Este comportamento já era esperado, pois conforme a Tabela 5.3 houve maior quantidade de CeO<sub>2</sub> aderida ao PSS-oxi quando o Método 2 foi utilizado.

Apesar de ocorrer a diminuição do fluxo de N<sub>2</sub>, o tamanho de poros dos suportes ainda estava elevado, por isso foram feitos outros ciclos de incorporação de óxido de cério pelo Método 2 conforme a Tabela 5.6. Após cada ciclo, foi feito um teste de permeação no PSS-oxi-CeO<sub>2</sub><sub>2,n</sub> para avaliar o comportamento do fluxo de cada suporte, cujos dados experimentais estão presentes na Figura 5.25.



**Figura 5.25.** Fluxo de permeação de nitrogênio para os suportes PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n a  $\Delta P = 100$  kPa e a temperatura ambiente (25 °C) após 8 ciclos de incorporação de CeO<sub>2</sub> pelo Método 2.

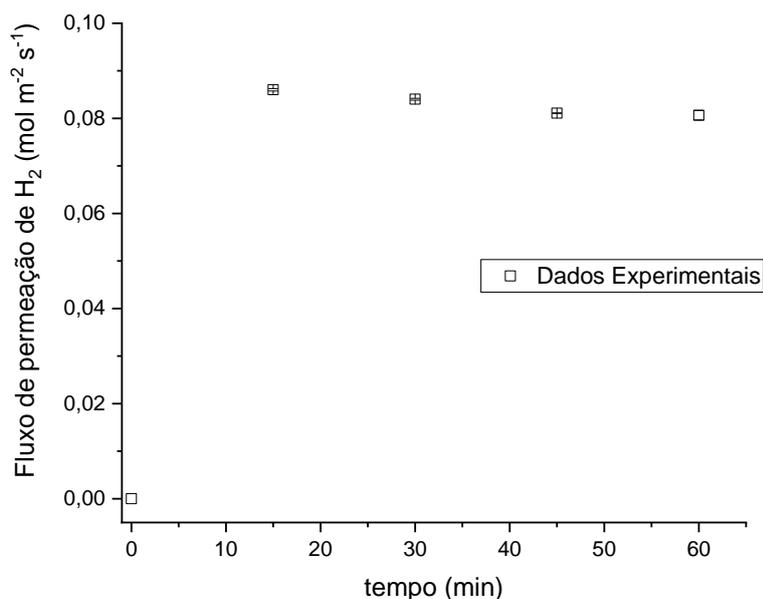
Houve diminuição no fluxo de permeação de N<sub>2</sub> para o PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,n até o ciclo 7, o que indica que estava ocorrendo aderência de CeO<sub>2</sub> até este ciclo. No ciclo 8, o fluxo de permeação foi idêntico ao do ciclo 7 e por isso não foram feitas mais incorporações de óxido de cério e o PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,8 foi aplicado para realizar a deposição de Pd, conforme já foi descrito na seção 5.2.2. Martinez-Diaz e colaboradores (2019) estudaram a incorporação de CeO<sub>2</sub> ao PSS-oxi por *dip-coating* assistido por vácuo com 3 quantidades diferentes. Para cada suporte, os autores fizeram um teste de permeação de N<sub>2</sub> e observaram uma diminuição no fluxo de N<sub>2</sub> com o aumento da quantidade de CeO<sub>2</sub> incorporada ao suporte.

Após a deposição de paládio no PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>\_2,8 para obter a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> foi feito um teste de permeação de N<sub>2</sub> sob as mesmas condições experimentais. O ensaio ocorreu por 1 hora e não houve a passagem de nitrogênio pela membrana, o que evidencia que a membrana desenvolvida neste trabalho ficou densa após a deposição de paládio por *Electroless Plating*.

### 5.7.2. Permeação de H<sub>2</sub>

Um dos principais intuitos deste trabalho era obter a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> densa, como foi verificado para o teste de permeação de N<sub>2</sub>. Com isso foi feito um teste de permeação de hidrogênio durante 60 minutos para a membrana de paládio a 25 °C e  $\Delta P = 100$  kPa, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.26.

O fluxo de permeação para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> ficou em torno de  $0,08 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , que constitui um valor dentro da faixa ( $0,02 - 0,57 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) dos estudos citados na Tabela 5.13. Este valor se manteve constante durante todo o experimento e atingiu o equilíbrio em apenas 15 minutos, o que evidencia a afinidade da membrana com o hidrogênio, pois o teste de permeação com o N<sub>2</sub> também durou 60 min e não houve passagem deste gás.



**Figura 5.26.** Fluxo de permeação de hidrogênio para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> a 100 kPa e em temperatura ambiente (25 °C).

Dos trabalhos citados na Tabela 5.13, os estudos de Qiao e colaboradores (2010) foi o que apresentou fluxo de H<sub>2</sub> mais próximo ao obtido nesta pesquisa sob a mesma diferença de pressão (100 kPa) e com espessura de 8  $\mu\text{m}$ , contudo a temperatura de permeação foi de 450 °C. O fluxo de permeação varia significativamente com a espessura da camada de paládio, com a temperatura e

com a diferença de pressão (RAHIMPOUR; BAYAT, 2011; WEI *et al.*, 2013). Assim, se outras condições de permeação tivessem sido testadas neste trabalho, provavelmente haveria variações no fluxo de H<sub>2</sub> pela membrana sintetizada.

Após o teste de permeação de H<sub>2</sub>, foi feito outro ensaio de permeação de N<sub>2</sub> por 60 min e não ocorreu a passagem de nitrogênio, sendo que o hidrogênio atravessou a membrana por difusão (Etapa 4 – Figura 2.1). Mesmo após os testes de permeação a membrana continuou densa, o que demonstra que a metodologia desenvolvida neste estudo para o seu preparo foi adequada e sob as condições de permeação testadas a membrana atingiu seletividade infinita assim como no trabalho de (TONG *et al.*, 2005).

**Tabela 5.13.** Estudos de Permeação de hidrogênio com membranas de PSS com camada intermediária de CeO<sub>2</sub>.

Autor	Membrana	Temperatura (°C)	Diferença de Pressão (kPa)	Espessura (μm)	Fluxo de Permeação (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Seletividade (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
(TONG <i>et al.</i> , 2005)	Pd/PSS-CeO <sub>2</sub>	500-550	100-200	13	0,127 – 0,275	∞
(QIAO <i>et al.</i> , 2010)	Pd-Cu/PSS-CeO <sub>2</sub>	450	100	8	0,074	2369
(MARTINEZ-DIAZ <i>et al.</i> , 2019)	Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	350-450	100-200	15,4	0,02 – 0,14	>10.000
(MARTINEZ-DIAZ <i>et al.</i> , 2021)	Pd/PSS-CeO <sub>2</sub>	350-450	100-200	10	0,03 – 0,21	24000
(ADDUCI <i>et al.</i> , 2021)	Pd/PSS-CeO <sub>2</sub>	350-450	40-200	15	0,02 – 0,57	Não mencionado
Este trabalho	Pd/PSS-oxi-CeO <sub>2</sub>	25	100	4	0,08	∞

Geralmente a permeação de hidrogênio é realizada acima de 350 °C pela elevada solubilidade do hidrogênio no paládio em temperaturas abaixo de 300 °C. Este trabalho foi o pioneiro em estudar a purificação de hidrogênio por membranas de paládio, por isso o módulo de permeação foi construído em alumínio (espécie de protótipo) para verificar se haveria a passagem de hidrogênio pela membrana sintetizada. Assim, seriam necessários estudos em diferentes temperaturas e pressões para analisar a estabilidade da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> e avaliar o mecanismo de permeação.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho estudaram-se diferentes métodos para a incorporação de camadas intermediárias em suportes PSS. Pelo desenvolvimento da tese notou-se que um dos fatores que mais influenciou na incorporação de CeO<sub>2</sub> foi o uso do vácuo no Método 2, pois permitiu melhor aderência do CeO<sub>2</sub> ao suporte PSS, promovendo a diminuição de seus poros e melhora na rugosidade. Esta modificação tornou a superfície do suporte mais apropriada para a deposição da fase ativa, como foi verificado na deposição de cobre nos suportes PSS, PSS-oxi e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>.

A deposição de paládio utilizando o hiposfítico de sódio foi importante para aplicar reagentes redutores diferentes da hidrazina que promovam a mesma eficiência na deposição, pois o NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> é mais acessível no Brasil e menos agressivo ao ambiente. Neste estudo, a deposição de Pd por *Electroless Plating* com o hiposfítico de sódio gerou uma camada da fase ativa densa e uniforme, principalmente pelo uso do NH<sub>4</sub>Cl como agente estabilizante.

A membrana sintetizada neste trabalho não apresentou defeitos, pois não ocorreu a passagem de gás nitrogênio através desta. A Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> também apresentou valores de fluxo de permeação de H<sub>2</sub> próximos aos de outras membranas com espessuras similares (4  $\mu$ m), além de seletividade infinita dentro das condições de permeação testadas (T = 25 °C e  $\Delta$ P = 100 kPa). Isso evidencia que a membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> desenvolvida neste trabalho é eficiente para a purificação de hidrogênio.

As maiores dificuldades encontradas nas atividades experimentais foram na incorporação de CeO<sub>2</sub>, na deposição de paládio e na construção do módulo de permeação. Os poros do PSS eram muito grandes, por isso foi necessário estudar diferentes maneiras para que o CeO<sub>2</sub> penetrasse no suporte efetivamente. O método ELP é muito sensível à temperatura e aos diferentes reagentes utilizados, o que muitas vezes ocasionava a deposição do metal em superfícies indesejadas ou as quantidades de PdCl<sub>2</sub> e NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> utilizadas não eram suficientes para que o paládio reduzisse. Como o trabalho foi desenvolvido durante a Pandemia da COVID-19, o acesso aos reagentes e materiais, às técnicas de caracterização e aos serviços disponibilizados pelos técnicos da Universidade Estadual de Maringá

foram limitados nos anos de 2020 e 2021. Isso dificultou principalmente o projeto e construção do módulo de permeação.

Este trabalho foi o pioneiro nos estudos de purificação de hidrogênio por membranas compósitas de paládio no grupo de pesquisa do Laboratório de Sistemas e Processos Químicos da UEM. Por isso, foi desenvolvida uma metodologia para o preparo da membrana Pd/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com diferentes condições tanto para a modificação do suporte quanto para a deposição de paládio. Contudo, outros testes de permeação sob diferentes temperaturas e diferenças de pressão devem ser feitos para obter mais informações a respeito do mecanismo de separação, como está mencionado na seção 7 de perspectivas e sugestões.

## 7. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES

- ✓ Utilizar outras cerâmicas juntamente com o  $\text{CeO}_2$  como camada intermediária para o suporte PSS;
- ✓ Projetar e construir um módulo de permeação aço inoxidável a partir do protótipo de alumínio realizado neste trabalho;
- ✓ Estudar a permeação com a membrana Pd/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  em temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$ ;
- ✓ Realizar a cinética da deposição de paládio em diferentes temperaturas e determinar os parâmetros termodinâmicos;
- ✓ Desenvolver membranas com camada da fase ativa com ligas de paládio depositadas por ELP como: Pd-Cu, Pd-Ag e Pd-Ni;
- ✓ Estudar diferentes condições de permeação para uma membrana compósita de Pd preparada pela metodologia deste trabalho;
- ✓ Sintetizar um reator de membrana compósita de Pd tubular com a metodologia desta tese e fazer testes de produção e purificação de hidrogênio nas configurações RMC ou RCMI;
- ✓ Buscar diferentes aplicações para o hidrogênio produzido e purificado em laboratório.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHA, E.; VAN DELFT, Y. C.; OVERBEEK, J.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F. Copper deposition on Pd membranes by electroless plating. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 20, p. 13114–13121, 2011.

ADDUCI, G.; MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ-VILLANUEVA, D.; CARAVELLA, A.; CALLES, J. A.; SANZ, R.; ALIQUÉ, D. Stability of electroless pore-plated Pd-membranes in acetic acid steam membrane-reformers for ultra-pure hydrogen production. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 212, 2021.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. **Hydrogen membrane separation techniques**. [S. l.: s. n.], 2006.

ALIQUÉ, D.; IMPERATORE, M.; SANZ, R.; CALLES, J. A.; GIACINTI BASCHETTI, M. Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 42, p. 19430–19438, 2016.

ALIQUÉ, D.; MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ, R.; CALLES, J. A. **Review of supported pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production**. [S. l.]: MDPI AG, 2018.

ALRASHED, F. S.; PAGLIERI, S. N.; ALISMAIL, Z. S.; KHALAF, H.; HARALE, A.; OVERBEEK, J. P.; VAN VEEN, H. M.; HAKEEM, A. S. Steam reforming of simulated pre-reformed naphtha in a PdAu membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 42, p. 21939–21952, 2021.

ARRATIBEL, A.; PACHECO TANAKA, A.; LASO, I.; VAN SINT ANNALAND, M.; GALLUCCI, F. Development of Pd-based double-skinned membranes for hydrogen production in fluidized bed membrane reactors. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 550, p. 536–544, 2018.

ARSTAD, B.; VENVIK, H.; KLETTE, H.; WALMSLEY, J. C.; TUCHO, W. M.; HOLMESTAD, R.; HOLMEN, A.; BREDESEN, R. Studies of self-supported 1.6  $\mu\text{m}$

Pd/23 wt.% Ag membranes during and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 118, n. 1–2, p. 63–72, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente; 5ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011 7.

AUGUSTINE, A. S.; MARDILOVICH, I. P.; KAZANTZIS, N. K.; HUA MA, Y. Durability of PSS-supported Pd-membranes under mixed gas and water-gas shift conditions. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 415–416, p. 213–220, 2012.

BAKER, R. W. (Richard W. **Membrane technology and applications**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2012. 2012.

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; TOSTI, S. **Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes**. [S. l.: s. n.], 2008.

BASILE, A.; PINACCI, P.; IULIANELLI, A.; BROGLIA, M.; DRAGO, F.; LIGUORI, S.; LONGO, T.; CALABR, V. Ethanol steam reforming reaction in a porous stainless steel supported palladium membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 2029–2037, 2011.

BAYAT, M.; RAHIMPOUR, M. R. Simultaneous utilization of two different membranes for intensification of ultrapure hydrogen production from recuperative coupling autothermal multitubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 7310–7325, 2011.

BOON, J.; PIETERSE, J. A. Z.; VAN BERKEL, F. P. F.; VAN DELFT, Y. C.; VAN SINT ANNALAND, M. Hydrogen permeation through palladium membranes and inhibition by carbon monoxide, carbon dioxide, and steam. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 496, p. 344–358, 2015.

BOSKO, M. L.; DALLA FONTANA, A.; TARDITI, A.; CORNAGLIA, L. **Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

BOSKO, M. L.; MILLER, J. B.; LOMBARDO, E. A.; GELLMAN, A. J.; CORNAGLIA, L. M. Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after

annealing at various temperatures. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 369, n. 1–2, p. 267–276, 2011.

BRAUN, F.; TARDITI, A. M.; MILLER, J. B.; CORNAGLIA, L. M. Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H<sub>2</sub>S. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 450, p. 299–307, 2014.

CALLES, J. A.; SANZ, R.; ALIQUE, D. Influence of the type of siliceous material used as intermediate layer in the preparation of hydrogen selective palladium composite membranes over a porous stainless steel support. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 6030–6042, 2012.

CALLES, J. A.; SANZ, R.; ALIQUE, D.; FURONES, L. Thermal stability and effect of typical water gas shift reactant composition on H<sub>2</sub> permeability through a Pd-YSZ-PSS composite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 1398–1409, 2014.

CASTRO-DOMINGUEZ, B.; MARDILOVICH, I. P.; MA, R.; KAZANTZIS, N. K.; DIXON, A. G.; MA, Y. H. Performance of a pilot-scale multitube membrane module under coal-derived syngas for hydrogen production and separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 523, p. 515–523, 2017.

CECHETTO, V.; DI FELICE, L.; MEDRANO, J. A.; MAKHLOUFI, C.; ZUNIGA, J.; GALLUCCI, F. H<sub>2</sub> production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 216, 2021.

CHEN, W. H.; LIN, S. W.; CHEN, C. Y.; CHI, Y. H.; LIN, Y. L. Impact of vacuum operation on hydrogen permeation through a palladium membrane tube. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 28, p. 14434–14444, 2019.

CHEN, B.; LIU, J.; LI, H.; XU, T.; ZHANG, J.; YU, J.; XU, H. Long-Term Stability against H<sub>2</sub>S Poisoning on Pd Composite Membranes by Thin Zeolite Coatings. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 16, p. 6429–6437, 2019.

CHENG, Y. S.; YEUNG, K. L. **Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes** *Journal of Membrane Science*. [S. l.: s. n.], 2001.

CHI, Y. H.; YEN, P. S.; JENG, M. S.; KO, S. T.; LEE, T. C. Preparation of thin Pd membrane on porous stainless steel tubes modified by a two-step method. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 6303–6310, 2010.

CHOI, J.; CHAN, S.; YIP, G.; JOO, H.; YANG, H.; KO, F. K. Palladium-Zeolite nanofiber as an effective recyclable catalyst membrane for water treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 101, p. 46–54, 2016.

CHOTIRACH, M.; TANTAYANON, S.; TUNGASMITA, S.; KRIAUSAKUL, K. Zr-based intermetallic diffusion barriers for stainless steel supported palladium membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 405–406, p. 92–103, 2012.

COMPAGNONI, M.; TRIPODI, A.; ROSSETTI, I. Parametric study and kinetic testing for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 203, p. 899–909, 2017.

CONTARDI, I.; CORNAGLIA, L.; TARDITI, A. M. Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO<sub>2</sub> deposition by vacuum assisted dip-coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 7986–7996, 2017.

DA PAZ FIUZA, R.; AURÉLIO DA SILVA, M.; BOAVENTURA, J. S. Development of Fe-Ni/YSZ-GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 20, p. 11216–11228, 2010.

DANCINI-PONTES, I. **Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol**. Maringá: [s. n.], 2017.

DANCINI-PONTES, I.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; DE SOUZA, M.; PONTES, R. M. Insights into ethanol decomposition over Pt: A DFT energy decomposition analysis for the reaction mechanism leading to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub>. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 491, p. 86–93, 2015.

DAVID, E.; KOPAC, J. **Development of palladium/ceramic membranes for hydrogen separation**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2011.

DE ANDRADE SCHAFFNER, R.; REGINA, N.; FERNANDES-MACHADO, C.; SILVA, F. A.; LOPES, D. G.; PERES DA SILVA, E.; ALVES, M. A.; ALVES, H. J. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DO CATALISADOR Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DE GLICEROL E ETANOL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE OF THE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST IN THE OBTAINATION OF HYDROGEN BY VAPOR REFORM OF GLYCEROL AND ETHANOL. **Revista Tecnológica Maringá**, v. [s. l.], v. 26, p. 71–82, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4025/revtecnol.v26i1.31573>.

DE NOOIJER, N.; GALLUCCI, F.; PELLIZZARI, E.; MELENDEZ, J.; PACHECO TANAKA, D. A.; MANZOLINI, G.; VAN SINT ANNALAND, M. On concentration polarisation in a fluidized bed membrane reactor for biogas steam reforming: Modelling and experimental validation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 348, p. 232–243, 2018.

DEHGHANI KIADEHI, A.; TAGHIZADEH, M.; RAMI, M. D. Preparation of Pd/SAPO-34/PSS composite membranes for hydrogen separation: Effect of crystallization time on the zeolite growth on PSS support. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 81, p. 206–218, 2020.

DITTMAYER, R.; HÖLLEIN, V.; DAUB, K. **Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium** **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. [S. l.: s. n.], 2001.

DUNBAR, Z. W.; CHU, D. Thin palladium membranes supported on microstructured nickel for purification of reformat gases. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 217, p. 47–53, 2012.

DUNBAR, Z. W.; LEE, I. C. Effects of elevated temperatures and contaminated hydrogen gas mixtures on novel ultrathin palladium composite membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 49, p. 29310–29319, 2017.

FAGGION, D.; HADDAD, R.; GIROUD, F.; HOLZINGER, M.; MADURO DE CAMPOS, C. E.; ACUÑA, J. J. S.; DOMINGOS, J. B.; COSNIER, S. Cubic PdNP-based air-breathing cathodes integrated in glucose hybrid biofuel cells. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 19, p. 10433–10440, 2016.

FERNANDEZ, E.; HELMI, A.; MEDRANO, J. A.; COENEN, K.; ARRATIBEL, A.; MELENDEZ, J.; DE NOOIJER, N. C. A.; SPALLINA, V.; VIVIENTE, J. L.; ZUÑIGA, J.; VAN SINT ANNALAND, M.; PACHECO TANAKA, D. A.; GALLUCCI, F. Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 19, p. 13763–13776, 2017.

FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik and Chemie**, [s. l.], v. 170, n. 1, p. 59–86, 1855.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4. ed. [S. l.]: Prentice Hall, 2005. 2005.

FURONES, L.; ALIQUÉ, D. Interlayer properties of in-situ oxidized porous stainless steel for preparation of composite pd membranes. **ChemEngineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–14, 2018.

GADE, S. K.; DEVOSS, S. J.; COULTER, K. E.; PAGLIERI, S. N.; ALPTEKIN, G. O.; WAY, J. D. Palladium-gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 378, n. 1–2, p. 35–41, 2011.

GADE, S. K.; KEELING, M. K.; DAVIDSON, A. P.; HATLEVIK, O.; WAY, J. D. Palladium-ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 6484–6491, 2009a.

GADE, S. K.; PAYZANT, E. A.; PARK, H. J.; THOEN, P. M.; WAY, J. D. The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of Pd-Au binary alloy membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 340, n. 1–2, p. 227–233, 2009b.

GALLUCCI, F.; FERNANDEZ, E.; CORENGIA, P.; VAN SINT ANNALAND, M. **Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013.

GAO, H.; LIN, J. Y. S.; LI, Y.; ZHANG, B. Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of Pd-Cu membranes supported on ZrO<sub>2</sub> modified porous stainless steel. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 265, n. 1–2, p. 142–152, 2005.

GHOSH, S. **Electroless copper deposition: A critical review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2019.

GOUVEIA GIL, A.; REIS, M. H. M.; CHADWICK, D.; WU, Z.; LI, K. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes in hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 3249–3258, 2015.

GUO, Y.; ZOU, H.; WU, H.; ZHOU, L.; LIU, H.; ZHANG, X. Preparation of palladium membrane by bio-membrane assisted electroless plating for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 13, p. 7069–7076, 2014.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. [S. l.]: E-papers, 2006. 2006.

HAN, J. Y.; KIM, C. H.; LIM, H.; LEE, K. Y.; RYI, S. K. Diffusion barrier coating using a newly developed blowing coating method for a thermally stable Pd membrane deposited on porous stainless-steel support. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 17, p. 12310–12319, 2017.

HEDAYATI, A.; LE CORRE, O.; LACARRIÈRE, B.; LLORCA, J. Dynamic simulation of pure hydrogen production via ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. **Energy**, [s. l.], v. 117, p. 316–324, 2016a.

HEDAYATI, A.; LE CORRE, O.; LACARRIÈRE, B.; LLORCA, J. Experimental and exergy evaluation of ethanol catalytic steam reforming in a membrane reactor. *Em: CATALYSIS TODAY*, 2016b, [s. l.], . **Anais** [...]. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 68–78.

HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. **Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015.

HOWARD, B. H.; KILLMEYER, R. P.; ROTHENBERGER, K. S.; CUGINI, A. v.; MORREALE, B. D.; ENICK, R. M.; BUSTAMANTE, F. Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 241, n. 2, p. 207–218, 2004.

HUANG, Y.; LIU, Q.; JIN, X.; DING, W.; HU, X.; LI, H. Coating the porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate with a natural mineral of Nontronite-15A for fabrication of hydrogen-permeable palladium membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 7412–7422, 2020.

HUANG, K.; YUAN, J.; SHEN, G.; LIU, G.; JIN, W. Graphene oxide membranes supported on the ceramic hollow fibre for efficient H<sub>2</sub> recovery. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 752–759, 2017.

IULIANELLI, A.; BASILE, A. Development of membrane reactor technology for H<sub>2</sub> production in reforming process for low-temperature fuel cells. *Em: CURRENT TRENDS AND FUTURE DEVELOPMENTS ON (BIO-) MEMBRANES*. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 287–305.

IULIANELLI, A.; BASILE, A. **Hydrogen production from ethanol via inorganic membrane reactors technology: A review**. [S. l.: s. n.], 2011.

IULIANELLI, A.; PALMA, V.; BAGNATO, G.; RUOCCO, C.; HUANG, Y.; VEZIROĞLU, N. T.; BASILE, A. From bioethanol exploitation to high grade

hydrogen generation: Steam reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 119, p. 834–843, 2018.

JI, H.; WANG, T.; ZHANG, M.; SHE, Y.; WANG, L. Simple fabrication of nano-sized NiO<sub>2</sub> powder and its application to oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 282, n. 1–2, p. 25–30, 2005.

JIA, H.; XU, H.; SHENG, X.; YANG, X.; SHEN, W.; GOLDBACH, A. High-temperature ethanol steam reforming in PdCu membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 605, 2020.

JIA, H.; ZHANG, J.; YU, J.; YANG, X.; SHENG, X.; XU, H.; SUN, C.; SHEN, W.; GOLDBACH, A. Efficient H<sub>2</sub> production via membrane-assisted ethanol steam reforming over Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 45, p. 24733–24745, 2019.

JO, Y. S.; CHA, J.; LEE, C. H.; JEONG, H.; YOON, C. W.; NAM, S. W.; HAN, J. A viable membrane reactor option for sustainable hydrogen production from ammonia. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 400, p. 518–526, 2018.

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. **Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas** *Journal of Membrane Science*. [S. l.: s. n.], 2001.

JUN, C.-S.; LEE, K.-H. **Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall)** *Journal of Membrane Science*. [S. l.: s. n.], 2000.

KAYA, K.; HAMES, Y. Two new control strategies: For hydrogen fuel saving and extend the life cycle in the hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 34, p. 18967–18980, 2019.

KEIL, F. J. **Modeling of Process Intensification**. 1. ed. [S. l.]: Wiley-Vch, 2007. 2007.

KIADDEHI, A. D.; TAGHIZADEH, M. Fabrication, characterization, and application of palladium composite membrane on porous stainless steel substrate

with NaY zeolite as an intermediate layer for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 2889–2904, 2019.

KIAN, K.; LIGUORI, S.; PILORGE, H.; CRAWFORD, J. M.; CARREON, M. A.; MARTIN, J. L.; GRIMM, R. L.; WILCOX, J. Prospects of CO<sub>2</sub> capture via 13X for low-carbon hydrogen production using a Pd-based metallic membrane reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 407, 2021.

LEE, G.; EASA, J.; JIN, R.; BOOTH, A.; O'BRIEN, C. P. Enhancing the surface sensitivity of in-situ/operando characterization of palladium membranes through polarization modulation and synthesis of optically smooth palladium thin films. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 637, 2021.

LEE, C. B.; LEE, S. W.; PARK, J. S.; RYI, S. K.; LEE, D. W.; HWANG, K. R.; KIM, S. H. **Ceramics used as intermetallic diffusion barriers in Pd-based composite membranes sputtered on porous nickel supports**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013.

LI, A.; LIANG, W.; HUGHES, R. **Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

LIM, H.; GU, Y.; OYAMA, S. T. Studies of the effect of pressure and hydrogen permeance on the ethanol steam reforming reaction with palladium- and silica-based membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 396, p. 119–127, 2012.

LIN, W. H.; LIU, Y. C.; CHANG, H. F. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol in a palladium-Silver alloy composite membrane reactor. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 435–440, 2008.

LIU, Z.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A. Catalysts for the steam reforming of ethanol and other alcohols. *Em: ETHANOL: SCIENCE AND ENGINEERING*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 133–158.

LUAN, W.; WANG, C.; ZENG, Z.; XUE, W.; LIANG, F.; BAI, Y. **Effects of temperature and solvent composition on the intrinsic viscosity of polyvinyl butyral in ethanol/water solutions.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.

LUO, L. M.; LU, Z. L.; HUANG, X. M.; TAN, X. Y.; DING, X. Y.; CHENG, J. G.; ZHU, L.; WU, Y. C. Electroless copper plating on PC engineering plastic with a novel palladium-free surface activation process. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 251, p. 69–73, 2014.

LUO, S.; WANG, D.; FLANAGAN, T. B. Thermodynamics of Hydrogen in fcc Pd-Au Alloys. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 114, n. 18, p. 6117–6125, 2010.

MA, R.; CASTRO-DOMINGUEZ, B.; DIXON, A. G.; MA, Y. H. CFD study of heat and mass transfer in ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 7662–7674, 2018.

MA, R.; CASTRO-DOMINGUEZ, B.; MARDILOVICH, I. P.; DIXON, A. G.; MA, Y. H. Experimental and simulation studies of the production of renewable hydrogen through ethanol steam reforming in a large-scale catalytic membrane reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 303, p. 302–313, 2016.

MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications.** 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2008. 2008.v. 13.

MARDILOVICH, P. P.; SHE, Y.; MA, Y. H.; REI, M.-H. **Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support.** [S. l.: s. n.], [s. d.].

MAROÑO, M.; DALESSANDRO, G.; MORALES, A.; MARTINEZ-DIAZ, D.; ALIQUE, D.; SÁNCHEZ, J. M. Influence of Si and Fe/Cr oxides as intermediate layers in the fabrication of supported Pd membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 234, 2020.

MARTINEZ-DIAZ, D.; ALIQUE, D.; CALLES, J. A.; SANZ, R. Pd-thickness reduction in electroless pore-plated membranes by using doped-ceria as interlayer.

**International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 7278–7289, 2020.

MARTINEZ-DIAZ, D.; MARTÍNEZ DEL MONTE, D.; GARCÍA-ROJAS, E.; ALIQUÉ, D.; CALLES, J. A.; SANZ, R. Comprehensive permeation analysis and mechanical resistance of electroless pore-plated Pd-membranes with ordered mesoporous ceria as intermediate layer. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 258, 2021.

MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ, R.; CALLES, J. A.; ALIQUÉ, D. H<sub>2</sub> permeation increase of electroless pore-plated Pd/PSS membranes with CeO<sub>2</sub> intermediate barriers. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 216, p. 16–24, 2019.

MCKINLEY, D. L.; VA, N. W. **Metal alloy for hydrogen separation and purification**. Depósito: 1967. Concessão: 1967.

MIRONOVA, E. Y.; ERMILOVA, M. M.; OREKHOVA, N. v.; MURAVIEV, D. N.; YAROSLAVTSEV, A. B. Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 236, n. PART A, p. 64–69, 2014.

MISHRA, K. G.; PARAMGURU, R. K. **Kinetics and Mechanism of Electroless Deposition of Copper**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

MORIARTY, P.; HONNERY, D. Prospects for hydrogen as a transport fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 31, p. 16029–16037, 2019.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. [S. l.]: Kluwer Academic, 1996. 1996.

MURMURA, M. A.; PATRASCU, M.; ANNESINI, M. C.; PALMA, V.; RUOCCO, C.; SHEINTUCH, M. Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 17, p. 5837–5848, 2015.

NAM, S.-E.; LEE, S.-H.; LEE, K.-H. **Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition.** [S. l.: s. n.], [s. d.].

NORKUS, E.; VAŠKELIS, A.; JAČIAUSKIENE, J.; STALNIONIENE, I.; STALNIONIS, G. Obtaining of high surface roughness copper deposits by electroless plating technique. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 17, p. 3495–3499, 2006.

PACHECO TANAKA, D. A.; MEDRANO, J. A.; VIVIENTE SOLE, J. L.; GALLUCCI, F. Metallic membranes for hydrogen separation. *Em: CURRENT TRENDS AND FUTURE DEVELOPMENTS ON (BIO-) MEMBRANES: RECENT ADVANCES IN METALLIC MEMBRANES.* [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 1–29.

PATKI, N. S.; LUNDIN, S. T. B.; WAY, J. D. Apparent activation energy for hydrogen permeation and its relation to the composition of homogeneous PdAu alloy thin-film membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 191, p. 370–374, 2018.

PETERS, T. A.; RØRVIK, P. M.; SUNDE, T. O.; STANGE, M.; RONESS, F.; REINERTSEN, T. R.; RÆDER, J. H.; LARRING, Y.; BREDESEN, R. Palladium (Pd) Membranes as Key Enabling Technology for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogen Production. *Em: ENERGY PROCEDIA*, 2017, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017. p. 37–45.

PINACCI, P.; BROGLIA, M.; VALLI, C.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A. Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 156, n. 3–4, p. 165–172, 2010.

PLANA, D.; CAMPBELL, A. I.; PATOLE, S. N.; SHUL, G.; DRYFE, R. A. W. Kinetics of electroless deposition: The copper-dimethylamine borane system. **Langmuir**, [s. l.], v. 26, n. 12, p. 10334–10340, 2010.

PUJARI, M.; AGARWAL, A.; UPPALURI, R.; VERMA, A. Combinatorial Electroless Plating Characteristics for Dense Pd-PSS Composite Membrane Fabrication. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 6–11, 2016.

QIAO, A.; ZHANG, K.; TIAN, Y.; XIE, L.; LUO, H.; LIN, Y. S.; LI, Y. Hydrogen separation through palladium-copper membranes on porous stainless steel with sol-gel derived ceria as diffusion barrier. **Fuel**, [s. l.], v. 89, n. 6, p. 1274–1279, 2010.

RAHIMPOUR, M. R.; BAYAT, M. Production of ultrapure hydrogen via utilizing fluidization concept from coupling of methanol and benzene synthesis in a hydrogen-permselective membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 11, p. 6616–6627, 2011.

RAHIMPOUR, M. R.; SAMIMI, F.; BABAPOOR, A.; TOHIDIAN, T.; MOHEBI, S. **Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2017.

ROSMANINHO, M. G.; MOURA, F. C. C.; SOUZA, L. R.; NOGUEIRA, R. K.; GOMES, G. M.; NASCIMENTO, J. S.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; NAZZARRO, M. S.; SAPAG, K.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. Investigation of iron oxide reduction by ethanol as a potential route to produce hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 115–116, p. 45–52, 2012.

RYI, S. K.; LEE, S. W.; OH, D. K.; SEO, B. S.; PARK, J. W.; PARK, J. S.; LEE, D. W.; KIM, S. S. Electroless plating of Pd after shielding the bottom of planar porous stainless steel for a highly stable hydrogen selective membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 467, p. 93–99, 2014.

RYI, S. K.; PARK, J. S.; KIM, S. H.; KIM, D. W.; CHO, K. il. Formation of a defect-free Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane on a polished porous nickel support (PNS). **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 318, n. 1–2, p. 346–354, 2008.

SAIDI, M.; JAHANGIRI, A. Theoretical study of hydrogen production by ethanol steam reforming: Technical evaluation and performance analysis of catalytic membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 32, p. 15306–15320, 2018.

SANZ, R.; CALLES, J. A.; ALIQUE, D.; FURONES, L.; ORDÓÑEZ, S.; MARÍN, P.; CORENGIA, P.; FERNANDEZ, E. Preparation, testing and modelling of a hydrogen selective Pd/YSZ/SS composite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 24, p. 15783–15793, 2011.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Science, 1995. 1995.

SERRA, M.; OCAMPO-MARTINEZ, C.; LI, M.; LLORCA, J. Model predictive control for ethanol steam reformers with membrane separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 1949–1961, 2017.

SHA, W.; WU, X.; KEONG, K. G. Surface morphology evolution of electroless copper deposits. *Em: ELECTROLESS COPPER AND NICKEL–PHOSPHORUS PLATING*. [S. l.]: Elsevier, 2011. p. 15–36.

SHAKIBHAMEDAN, S.; KIANI, N.; SHEIBANI, S. Kinetic study on the copper electroless coating on carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 108, 2020.

SHU, J.; GRANDJEAN, B.; GHALI, E.; KALIAGUINE, S. **Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating** *Journal of Membrane Science*. [S. l.: s. n.], 1993.

SHUKLA, S.; SEAL, S.; RAHAMAN, Z.; SCAMMON, K. **Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator**. [S. l.: s. n.], 2002. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet).

SPALLINA, V.; MATTURRO, G.; RUOCCO, C.; MELONI, E.; PALMA, V.; FERNANDEZ, E.; MELENDEZ, J.; PACHECO TANAKA, A. D.; VIVIENTE SOLE, J. L.; VAN SINT ANNALAND, M.; GALLUCCI, F. Direct route from ethanol to pure hydrogen through autothermal reforming in a membrane reactor: Experimental demonstration, reactor modelling and design. **Energy**, [s. l.], v. 143, p. 666–681, 2018.

SUTHERLAND, K.; CHASE, G. **Filters and Filtration Handbook**. 5. ed. [S. l.: s. n.], 2008. 2008.v. 1.

TARDITI, A.; GERBONI, C.; CORNAGLIA, L. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO<sub>2</sub>-modified porous stainless steel substrates. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 428, p. 1–10, 2013.

TONG, J.; MATSUMURA, Y.; SUDA, H.; HARAYA, K. Thin and dense Pd/CeO<sub>2</sub>/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 46, n. 1–2, p. 1–10, 2005.

TOSTI, S.; BASILE, A.; BORELLI, R.; BORGOGNONI, F.; CASTELLI, S.; FABBRICINO, M.; GALLUCCI, F.; LICUSATI, C. Ethanol steam reforming kinetics of a Pd-Ag membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 4747–4754, 2009.

TOSTO, E.; ALIQUE, D.; MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ, R.; CALLES, J. A.; CARAVELLA, A.; MEDRANO, J. A.; GALLUCCI, F. Stability of pore-plated membranes for hydrogen production in fluidized-bed membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 7374–7385, 2020.

TOSTO, E.; MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ, R.; AZZATO, G.; CALLES, J. A.; MEDRANO, J. A.; FERNANDEZ, E.; PACHECO TANAKA, D. A.; GALLUCCI, F.; ALIQUE, D.; CARAVELLA, A. Systematic experimental assessment of concentration polarization and inhibition in Pd-based membranes for hydrogen purification. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 213, 2021.

TOUYERAS, F.; HIHN, J. Y.; DELALANDE, S.; VIENNET, R.; DOCHE, M. L. Ultrasound influence on the activation step before electroless coating. *Em: ULTRASONICS SONOCHEMISTRY*, 2003, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Elsevier, 2003. p. 363–368.

VAN DE GRAAF, J. M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. **Methodological and operational aspects of permeation measurements on silicalite-1 membranes**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

VAN DE GRAAF, J. M.; ZWIEP, M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. **Application of a silicalite-1 membrane reactor in metathesis reactions**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

WARD, T. L.; DAO, T. **Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

WASSIE, S. A.; CLOETE, S.; SPALLINA, V.; GALLUCCI, F.; AMINI, S.; VAN SINT ANNALAND, M. Techno-economic assessment of membrane-assisted gas switching reforming for pure H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 72, p. 163–174, 2018.

WEBER, M.; DROBEK, M.; REBIÈRE, B.; CHARMETTE, C.; CARTIER, J.; JULBE, A.; BECHELANY, M. Hydrogen selective palladium-alumina composite membranes prepared by Atomic Layer Deposition. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 596, 2020.

WEI, L.; YU, J.; HUANG, Y. Silver coating on porous stainless steel substrate and preparation of H<sub>2</sub>-permeable palladium membranes. *Em: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 2013, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013. p. 10833–10838.

WIŚNIEWSKA, M.; SZEWCZUK-KARPISZ, K.; OSTOLSKA, I.; URBAN, T.; TERPIŁOWSKI, K.; ZARKO, V. I.; GUN'KO, V. M. Effect of polyvinyl alcohol adsorption on the mixed alumina-silica-titania suspension stability. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 23, p. 265–272, 2015.

WOLLASTON1805. [s. l.],

XIA, P.; ZUO, S.; LIU, F.; QI, C. Ceria modified crystalline mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based nanocomposites supported metal oxide for benzene complete oxidation. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 41, p. 91–95, 2013.

YANG, J.; FAN, W.; BELL, C. M. Effect of calcination atmosphere on microstructure and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation of palladium-doped silica membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 210, p. 659–669, 2019.

YEPES, D.; CORNAGLIA, L. M.; IRUSTA, S.; LOMBARDO, E. A. Different oxides used as diffusion barriers in composite hydrogen permeable membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 274, n. 1–2, p. 92–101, 2006.

YEUNG, K. L.; CHRISTIANSEN, S. C.; VARMA, A. **Palladium composite membranes by electroless plating technique Relationships between plating kinetics, microstructure and membrane performance**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

YLI-PENTTI, A. Electroplating and Electroless Plating. *Em: COMPREHENSIVE MATERIALS PROCESSING*. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2014. v. 4, p. 277–306.

YU, C. Y.; LEE, D. W.; PARK, S. J.; LEE, K. Y.; LEE, K. H. Study on a catalytic membrane reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 2947–2954, 2009.

YUN, S.; TED OYAMA, S. **Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review**. [S. l.: s. n.], 2011.

ZHANG, Y.; LIU, B.; TU, B.; DONG, Y.; CHENG, M. Redox cycling of Ni-YSZ anode investigated by TPR technique. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 176, n. 29–30, p. 2193–2199, 2005.

ZHANG, K.; WAY, J. D. Palladium-copper membranes for hydrogen separation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 186, p. 39–44, 2017.

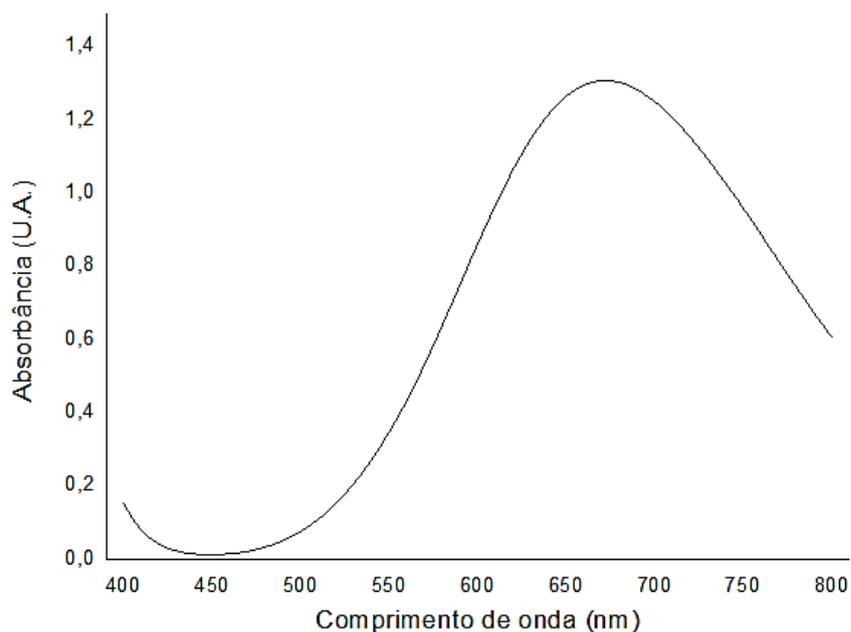
ZHANG, X.; XIONG, G.; YANG, W. A modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhanced stability. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 314, n. 1–2, p. 226–237, 2008.

ZHAO, C.; GOLDBACH, A.; XU, H. Low-temperature stability of body-centered cubic PdCu membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 542, p. 60–67, 2017.

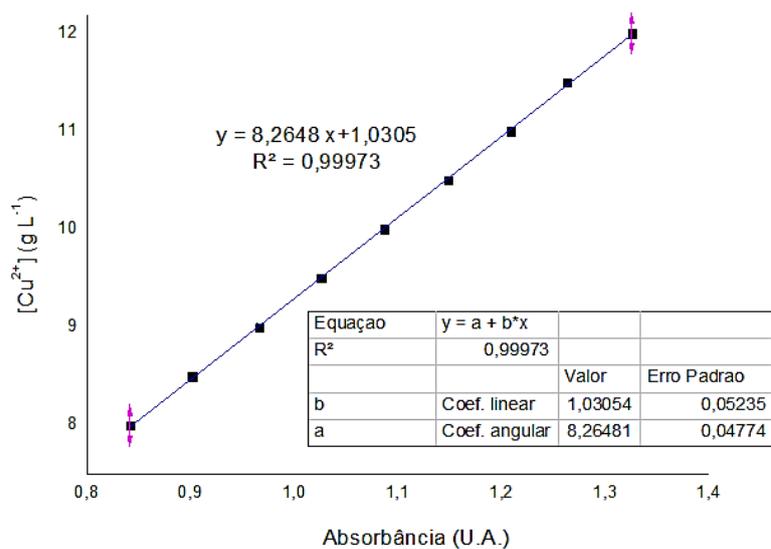
ZHAO, H.-B.; PANZ, K.; GU, J.-H.; LI, A.-W.; STROH, N.; BRUNNER, H.; XIONG, G.-X. **Preparation of palladium composite membranes by modified electroless plating procedure**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

ZHAO, C.; SUN, B.; JIANG, J.; XU, W. H<sub>2</sub> purification process with double layer bcc-PdCu alloy membrane at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 35, p. 17540–17547, 2020.

## ANEXO A



**Figura A.1.** Espectro visível Absorbância versus Comprimento de Onda da solução de deposição de cobre.



**Figura A.2.** Curva de Calibração Concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  versus Absorbância para a solução de deposição de cobre com concentrações entre 8 e 12  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## ANEXO B – Publicações

### Capítulos de Livro

GIROTTTO, C. P.; BASSETTO, C. E. S.; DE SOUZA, M.; RODRÍGUEZ, M. T.; DOS SANTOS, M. E. B.; VILVERT, A. J. **Cinética da Deposição de Cobre em Arruelas de Aço Carbono pelo Método de Redução Química**. *In*: Ciência e Engenharia dos Materiais: Conceitos, Fundamentos e Aplicação. Editora Científica Digital, 2021, p. 147-159. DOI: 10.37885/210705449, Disponível em: <https://www.editoracientifica.com.br/articles/code/210705449>.

### Resumos Expandidos publicados em Anais de Eventos

GIROTTTO, C. P.; DE DOUZA, M. **Produção e Purificação de Gás Hidrogênio: Um Estudo de Revisão**. Anais do VII Encontro de Pesquisa e XI Encontro de Iniciação Científica da FATEB – Telêmaco Borba, p. 302-306, 2020. Disponível em: [https://fatebtb.edu.br/novosite/wp-content/uploads/2016/01/VII-EPIC-Anais\\_Vol-VII.pdf](https://fatebtb.edu.br/novosite/wp-content/uploads/2016/01/VII-EPIC-Anais_Vol-VII.pdf).

DE OLIVEIRA, J. B. N. (EM MEMÓRIA); DOS SANTOS, M. E. B.; BASSETTO, C. E. S.; GIROTTTO, C. P.; DE SOUZA, M. **Avaliação de Camadas Intermediárias para a Deposição de cobre em Suportes de Aço Inoxidável Poroso para o Preparo de Membranas na Purificação de Hidrogênio**. Anais do 30º Encontro Anual de Iniciação Científica e 10º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior, p. 1-4, 2021. Disponível em: <http://www.eaic.uem.br/eaic2021/anais/artigos/5126.pdf>.

DE OLIVEIRA, J. B. N. (EM MEMÓRIA); DE SOUZA, M.; GIROTTTO, C. P. **Caracterização de Membranas Compósitas de Paládio e Cobre suportadas em Aço Inox Poroso para Purificação de Hidrogênio**. Anais do 31º Encontro Anual de Iniciação Científica e 11º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior, p. 1-4, 2022. Disponível em: <http://www.eaic.uem.br/eaic2022/anais/artigos/5810.pdf>.

### Trabalhos completos publicados em Anais de Eventos

BASSETTO, C. E. S.; GIROTTTO, C. P.; GOMES, A. D.; NIPPES, R. P. DE SOUZA, M. **Módulos de Permeação para Purificação de Hidrogênio: Um Estudo de Revisão**. Anais do EPIC - IX Encontro de Pesquisa e XIII Encontro de Iniciação Científica da UNIFATEB., p. 1-17, 2022. Disponível em:

[www.even3.com.br/Anais/epic2022/540094-MODULOS-DE-PERMEACAO-PARA-PURIFICACAO-DE-HIDROGENIO--UM-ESTUDO-DE-REVISAO](http://www.even3.com.br/Anais/epic2022/540094-MODULOS-DE-PERMEACAO-PARA-PURIFICACAO-DE-HIDROGENIO--UM-ESTUDO-DE-REVISAO).

GIROTTO, C. P.; BASSETTO, C. E. S.; DE SOUZA, M.; RODRÍGUEZ, M. T.; DOS SANTOS, M. E. B. **Estudo Cinético da Deposição de Cobre por Redução Química em Arruelas de Aço Carbono**. Anais do I Web Encontro Nacional de Engenharia Química., p. 1-6, 2021. Disponível em: [www.even3.com.br/Anais/wendeq2021/349930-ESTUDO-CINETICO-DA-DEPOSICAO-DE-COBRE-POR-REDUCAO-QUIMICA-EM-ARRUELAS-DE-ACO-CARBONO](http://www.even3.com.br/Anais/wendeq2021/349930-ESTUDO-CINETICO-DA-DEPOSICAO-DE-COBRE-POR-REDUCAO-QUIMICA-EM-ARRUELAS-DE-ACO-CARBONO).

**ANEXO C – Projetos e Orientações vinculados à Tese**

- **Processo:** 2184/ 2020 - PIBIC

**Título:** Obtenção de camadas intermediárias entre o suporte e a fase ativa em membranas de paládio para purificação de hidrogênio

**Situação Atual:** Concluído

**Início:** 01/09/2020 **Término:**31/08/2021

**Lotação:** CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química

**Orientador:** Marcos de Souza

**Coorientadora:** Camila Pereira Giroto

**Participantes:** Julia Bernabé Nobre de Oliveira (EM MEMÓRIA); Maria Eduarda Bogado dos Santos

- **Processo:** 2178/ 2020 – PIC

**Título:** Avaliação do tempo de deposição do paládio por Electroless Plating em suporte de aço inoxidável modificado para a confecção de membranas para purificação de hidrogênio

**Situação Atual:** Concluído

**Início:** 01/09/2020 **Término:** 31/08/2021

**Lotação:** CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química

**Orientador:** Marcelino Luiz Gimenes

**Coorientadora:** Camila Pereira Giroto

**Participante:** Clara Elisa Simões Bassetto

- **Processo:** 2217/ 2021 - PIC

**Título:** Desenvolvimento de um módulo de permeação para purificação de hidrogênio a partir de membranas compósitas de paládio e cobre

**Situação Atual:** Aguardando comprovante de participação em eventos

**Início:**01/08/2021 **Término:**31/07/2022

**Lotação:** CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química

**Orientador:** Marcos de Souza

**Coorientadora:** Camila Pereira Giroto

**Participante:** Clara Elisa Simões Bassetto

- **Processo:** 1676/ 2021 - PIBIC

**Título:** Caracterização de membranas compósitas de paládio e cobre suportadas em aço inox poroso para purificação de hidrogênio

**Situação Atual:** Concluído

**Início:** 01/09/2021 **Término:** 31/08/2022

**Lotação:** CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química

**Orientador:** Marcos de Souza

**Coorientadora:** Camila Pereira Giroto

**Participante:** Julia Bernabe Nobre de Oliveira (EM MEMÓRIA)

- **Processo:** 512/ 2021 – Projeto de Pesquisa Institucional

**Título:** Produção e purificação de gás hidrogênio em reator de membrana de Pd-Cu

**Situação Atual:** Em andamento

**Início:** 06/03/2021 **Término Previsto:** 05/03/2024

**Lotação:** CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química

**Coordenador:** Marcos de Souza

**Participantes Internos:** Camila Pereira Giroto; Isabela Dancini Pontes

**Participante Externo:** Miguel Torres Rodríguez