

## INCORPORAÇÃO DE CAMADA INTERMEDIÁRIA DE ÓXIDO DE CÉRIO EM AÇO POROSO INOXIDÁVEL

Tiago Ryan Barguena Quinalia (PIC/UEM), Isabela Dancini-Pontes (Orientadora), Marcos de Souza (Coorientador), Julia Luiza Borghi (PIC/UEM), Mariana Harumi Siraiwa Uemura (PIC/UEM), Geovanna Guerra (PIC/UEM), Camila Giroto. E-mail: idpontes@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

**Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química/Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química**

**Palavras-chave:** Separação de gases; Suporte metálico; Recobrimento cerâmico.

### RESUMO

O trabalho teve como objetivo incorporar camada intermediária de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) em suportes de aço inoxidável poroso (PSS) para reduzir a porosidade do material e, conseqüentemente, a quantidade necessária de paládio (Pd) na obtenção de membranas compósitas permseletivas ao hidrogênio. A metodologia adotada incluiu a limpeza e calcinação dos suportes, seguida da incorporação do  $\text{CeO}_2$  por meio de *dip-coating* assistido por vácuo, utilizando suspensão aquosa do óxido. Foram realizados ciclos sucessivos de deposição e calcinação, com controle de massa para avaliar a incorporação do material. Observou-se aumento progressivo de massa, indicando sucesso na deposição. A cada novo ciclo de incorporação testes de permeação de  $\text{N}_2$  foram feitos e o fluxo de  $\text{N}_2$  permeado diminuiu progressivamente até o oitavo ciclo.

### INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, impulsionada pelo avanço científico e tecnológico, intensificou a exploração de combustíveis fósseis, resultando no aumento da poluição ambiental e das emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, a substituição dessas fontes não renováveis por alternativas limpas e sustentáveis tornou-se prioridade, destacando-se o hidrogênio como combustível promissor devido ao seu elevado poder calorífico e à emissão praticamente nula de poluentes durante a combustão (ADHIKARI; FERNANDO, 2006). Entretanto, o hidrogênio raramente é encontrado na forma gasosa na natureza e, quando obtido por processos como reforma de hidrocarbonetos ou álcoois, apresenta impurezas, especialmente monóxido de carbono, que comprometem seu uso em aplicações sensíveis, como células a combustível (ALIQUE et al., 2018). Entre as tecnologias de purificação disponíveis, membranas compósitas de paládio têm se mostrado eficientes, pois este metal apresenta elevada seletividade e permeabilidade ao hidrogênio (CALLES; SANZ; ALIQUE, 2012). Contudo, o alto custo do paládio e a

necessidade de formação de camadas densas tornam essencial o uso de suportes porosos e camadas intermediárias que favoreçam sua deposição e reduzam a quantidade utilizada (CHEN et al., 2019). Dentre os materiais possíveis para a camada intermediária, o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) apresenta coeficiente de expansão térmica próximo ao do paládio e do aço inoxidável, favorecendo a adesão e minimizando tensões térmicas durante o uso (QIAO et al., 2010; RYI et al., 2014). Neste sentido, o presente trabalho visa desenvolver uma camada intermediária de  $\text{CeO}_2$  sobre aço inoxidável poroso (PSS), reduzindo a porosidade do suporte e melhorando a aderência do paládio. A pesquisa, de caráter experimental, avalia a efetividade do método de incorporação por *dip-coating* assistido por vácuo, estabelecendo fundamentos técnicos e operacionais para futuras aplicações na produção de membranas permseletivas ao hidrogênio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Limpeza e calcinação dos suportes PSS*

A limpeza dos suportes de aço inoxidável poroso (PSS) foi realizada com base nas metodologias de Qiao et al. (2010), visando a remoção de óleos, graxas e outras impurezas. Os suportes foram lavados com solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 1 M, acetona e água deionizada, a cada etapa em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, foram imersos em água deionizada a 100 °C por 30 minutos e secos em estufa a 120 °C por 12 horas. Após a limpeza, as massas foram medidas em balança analítica e os suportes armazenados em recipientes específicos para evitar contaminações. A calcinação foi realizada em atmosfera de ar sintético (120 mL min<sup>-1</sup>) a 500 °C por dois ciclos de 10 horas, visando a formação de óxidos metálicos na superfície e a prevenção da difusão metálica quando o paládio for depositado.

### *Incorporação da camada intermediária de $\text{CeO}_2$*

O revestimento com óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) foi realizado para reduzir a porosidade do suporte e favorecer a aderência do paládio. Foram preparadas duas suspensões: Suspensão 1 (água deionizada,  $\text{CeO}_2$  e álcool polivinílico – PVA) e Suspensão 2 (água deionizada e  $\text{CeO}_2$ ), ambas dispersas por agitação magnética ou banho ultrassônico. O método de incorporação adotado foi o *dip-coating* assistido por vácuo, no qual a suspensão atravessa o suporte posicionado sobre funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo.

### *Calcinação e controle de massa*

Após cada deposição, os suportes foram secos em estufa a 40 °C por 12 h e calcinados em mufla por 3 h, com taxa de aquecimento de 0,6 °C min<sup>-1</sup>, testando-se temperaturas de 450, 600 e 800 °C. Após calcinação, foi realizada lavagem para remover partículas soltas e nova secagem a 120 °C por 12 h. O processo foi repetido até que não houvesse variação significativa de massa, sendo esta usada como indicativo de incorporação.

### Testes de permeação

Para avaliação da seletividade preliminar das membranas, utilizado módulo experimental de permeação com encaixe para membranas planas, vedação e entrada de gases. O fluxo foi determinado pela medição volumétrica do gás permeado à temperatura ambiente (25 °C) e  $\Delta P$  de 100 kPa. Foram realizados apenas testes de permeação com N<sub>2</sub>, registrando o fluxo volumétrico, através de um bolhômetro, e transformado para fluxo molar e verificando a redução da porosidade em função dos ciclos de deposição.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a limpeza e calcinação, os suportes apresentaram massa inicial de aproximadamente 4,94 g. A incorporação do CeO<sub>2</sub> por *dip-coating* assistido por vácuo resultou em aumento progressivo de massa, confirmando a fixação do material. Ao final do nono ciclo, a massa registrada foi de 5,1070 g. Os dados da Tabela 1 evidenciam a redução do fluxo de N<sub>2</sub> ao longo dos ciclos, passando de 0,95 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para 0,13 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, o que demonstra que a camada intermediária reduziu significativamente a porosidade do suporte. Apesar das dificuldades técnicas enfrentadas, como instabilidades da bomba de vácuo e falhas ocasionais no processo de calcinação, o método mostrou-se eficiente para a incorporação do CeO<sub>2</sub>. Esses resultados corroboram estudos anteriores, que demonstram a influência positiva da camada intermediária no controle da permeabilidade do suporte.

**Tabela 1** – Variação da massa do suporte ao longo dos ciclos de incorporação

| CICLO | MASSA (g) | FLUXO (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-------|-----------|----------------------------------------------|
| 0     | 4,9511    | 0,95                                         |
| 1     | 4,9850    | 0,62                                         |
| 2     | 4,9985    | 0,27                                         |
| 3     | 5,0122    | 0,27                                         |
| 4     | 5,0237    | 0,22                                         |
| 5     | 5,0620    | 0,19                                         |
| 6     | 5,0680    | 0,17                                         |
| 7     | 5,1250    | 0,16                                         |
| 8     | 5,0900    | 0,14                                         |
| 9     | 5,1070    | 0,13                                         |

*Nota: valores obtidos por pesagem em balança analítica e experimental.*

## CONCLUSÕES

Os resultados confirmam a viabilidade do uso de *dip-coating* assistido por vácuo para incorporar CeO<sub>2</sub> em suportes de PSS, reduzindo significativamente a

porosidade do material. O aumento progressivo de massa ao longo dos nove ciclos demonstrou a efetividade da técnica, ainda que ajustes operacionais sejam necessários para evitar acúmulos irregulares e possíveis oxidações superficiais. Os testes de permeação com  $N_2$  comprovaram a diminuição do fluxo, indicando que o suporte modificado está adequado para posterior deposição de Pd e aplicação na purificação de  $H_2$ . Estudos futuros devem incluir a etapa de deposição do paládio, realização de testes de permeação com  $H_2$  e caracterizações adicionais (MEV-EDX, DRX), a fim de consolidar a aplicação da metodologia no desenvolvimento de membranas compósitas seletivas ao hidrogênio.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido com apoio da Universidade Estadual de Maringá-UEM, DEQ-UEM e ao LSPQ-UEM, por meio do Programa de Iniciação Científica (PIC).

## REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. **Hydrogen membrane separation techniques. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 244-269, 2006.
- ALIQUE, D.; MARTÍNEZ-DÍAZ, D.; SANZ, R.; CALLES, J. A. **Review of supported Pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production. Membranes**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1-27, 2018.
- 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.
- CHEN, B. et al. **Long-term stability against  $H_2S$  poisoning on Pd composite membranes by thin zeolite coatings. Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 16, p. 6429-6437, 2019.
- QIAO, A. et al. **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.
- RYI, S. K. et al. **Effect of cerium oxide interlayer on the hydrogen permeation characteristics of Pd membrane supported on porous stainless steel. International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 36, p. 21229-21235, 2014.