MODIFICAÇÃO DE SUPORTE DE AÇO INOXIDÁVEL POROSO COM ÓXIDO DE CÉRIO PARA APLICAÇÃO EM MEMBRANAS COMPÓSITAS

Claudinei Thomaz Junior (PIC/UEM), Pedro Henrique Viana Pichitelli, Camila Pereira Girotto (Coautores), Marcos de Souza (Coorientador), Isabela Dancini Pontes (Orientadora). E-mail: idpontes@uem.br

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharias / Processos Industriais de Engenharia Química

Palavras-chave: óxido de cério; aço inoxidável poroso; separação gasosa.

RESUMO

Este trabalho avaliou a incorporação de óxido de cério (CeO_2) em suportes de aço inoxidável poroso (PSS) e sua influência na permeação de nitrogênio (N_2). Foram analisados dois suportes submetidos a diferentes condições de calcinação. No primeiro suporte, o CeO_2 foi incorporado ao PSS por meio de quatro ciclos de deposição, sendo cada ciclo composto por uma etapa de deposição do óxido seguida de calcinação. No segundo suporte, foi realizada uma calcinação prévia do PSS antes da incorporação do CeO_2, seguida de dois ciclos de deposição e calcinação. O primeiro suporte modificado apresentou ganho de massa de 0,080 g, enquanto o segundo apresentou ganho de massa de 0,046 g, evidenciando a incorporação de CeO_2 nos suportes de PSS. Posteriormente, foram realizados testes de permeação de N_2 nas diferentes condições dos suportes modificados, utilizando uma diferença de pressão de 0,2 bar. Os resultados indicaram uma redução do fluxo de N_2 entre as condições avaliadas, passando de 1,400 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ no ciclo 2 para 0,925 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ no ciclo 4, correspondendo a uma redução de aproximadamente 33,9%. Dessa forma, a incorporação de CeO_2 e as diferentes condições de calcinação mostraram-se relevantes para as características de transporte dos suportes de PSS.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e a necessidade de redução dos impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias energéticas mais sustentáveis (ROSMANINHO *et al.*, 2012). Nesse contexto, o hidrogênio (H_2) destaca-se como uma alternativa de interesse, sendo produzido principalmente por processos químicos, como as reações de reforma. Entretanto, o H_2 obtido por esses processos é acompanhado por outros gases, tornando necessária sua separação e purificação (CHEN, W. H. *et al.*, 2019).

Entre as técnicas empregadas para a purificação do hidrogênio, a separação por membranas destaca-se por possibilitar a separação sem mudança de fase (CHEN, W. H. *et al.,* 2019). O desempenho da permeação é influenciado por diferentes fatores, entre eles a composição da alimentação. A presença de N_2 pode afetar a permeação de H_2 devido à redução da força motriz associada ao hidrogênio e às resistências à transferência de massa próximas à superfície da membrana (MACEDO *et al.,* 2023). Diante disso, este trabalho avalia a permeação de N_2 em um suporte de aço inoxidável poroso, contendo uma camada de óxido de cério. O estudo busca avaliar a influência do número de ciclos de calcinação e incorporação de céria sobre a permeação de nitrogênio e a resistência ao transporte do suporte poroso.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Incorporação do óxido de cério

A condução do trabalho experimental deu continuidade aos trabalhos de doutorado de Camila Girotto, a partir da incorporação de óxido de cério (CeO_2) sobre suportes de aço inoxidável poroso (PSS). Inicialmente, foram avaliados dois suportes modificados. Para o primeiro, não foi realizada calcinação prévia do suporte antes da incorporação do CeO_2. Nesse caso, foram realizados quatro ciclos de incorporação, sendo cada ciclo composto pela deposição do CeO_2, seguida de secagem, calcinação e lavagem do suporte. Para o segundo, foi realizada uma calcinação prévia do suporte antes da primeira incorporação do CeO_2, seguida de dois ciclos de incorporação, cada um composto pelas etapas de deposição, secagem, calcinação e lavagem. Para a incorporação do CeO_2, foram utilizados 0,57 g de óxido de cério e 50 mL de água deionizada. A mistura foi submetida a banho ultrassônico a 30 °C por 30 min para promover a dispersão do óxido de cério na água. A deposição da suspensão sobre os suportes foi realizada por filtração assistida por vácuo. Para isso, foi utilizado um funil de Büchner contendo o suporte, conectado a um kitassato acoplado a uma bomba de vácuo. Após cada etapa de deposição, os suportes foram secos em estufa a 40 °C por 12 h e, posteriormente, submetidos à calcinação em mufla. A programação da calcinação foi realizada com uma rampa de aquecimento de 0,8 °C·min^{-1}, tendo como objetivo atingir a temperatura de 600 °C ao longo de aproximadamente 12 h. Após cada calcinação, os suportes foram lavados com água deionizada, utilizando uma pisseta e um pincel, para remover o óxido de cério que não havia ficado aderido à superfície do PSS.

2.2 Teste de Permeação

Os testes de permeação também seguiram a metodologia desenvolvida nos trabalhos de Camila Girotto, nos quais foi desenvolvido um reator próprio para a realização dos ensaios. Para os testes, foi utilizado um cilindro de N_2 como gás de alimentação. Os suportes modificados foram submetidos a diferentes ciclos de calcinação. A permeação foi determinada utilizando um bolhômetro, sob uma diferença de pressão de 0,2 bar, a partir da medição do tempo necessário para o deslocamento de um volume de 10 mL de gás.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os sucessivos ciclos de calcinação para a incorporação de óxido de cério (CeO_2) nos suportes de PSS, observou-se um ganho de massa, indicando a incorporação do óxido, conforme apresentado na Tabela 1. O suporte M1, submetido a quatro ciclos de calcinação, apresentou um ganho de massa de 0,080 g, enquanto o M2, submetido a dois ciclos, apresentou ganho de 0,046 g**.** Os suportes obtidos após os diferentes ciclos de calcinação são apresentados na Figura 1.

Tabela 1: Massa dos suportes antes e após a incorporação de CeO_2 em diferentes ciclos

Suporte	Condição Inicial	Ciclos de Calcinação	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa de CeO_2 incorporada (g)
M1	Sem calcinação prévia	4	4,945	5,025	0,080
M2	Com calcinação prévia	2	4,939	4,985	0,046

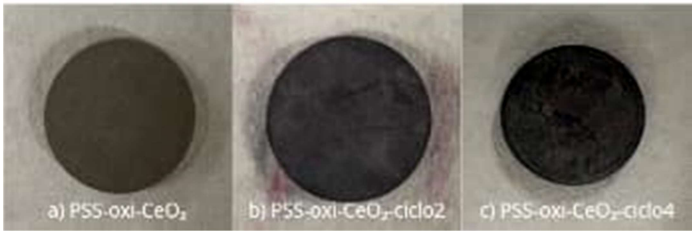


Figura 1: Suportes de PSS-CeO_2 após diferentes ciclos de calcinação: (a) sem calcinação, (b) após o segundo ciclo de calcinação e (c) após o quarto ciclo de calcinação.

Posteriormente aos ciclos de calcinação, foram realizados os testes de permeação nos suportes modificados, utilizando uma diferença de pressão fixa de 0,2 bar e temperatura ambiente. As análises foram realizadas com o auxílio de um bolhômetro, sendo observado, conforme apresentado no gráfico da Figura 2, que o fluxo de N_2 diminui à medida que ocorre a incorporação de CeO_2 no suporte.

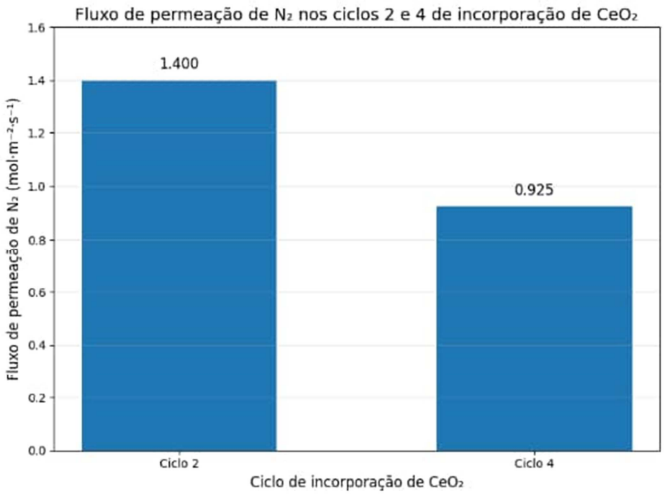


Figura 2: Fluxo de permeação de N_2 nos ciclos 2 e 4 de incorporação de CeO_2.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmaram a incorporação de CeO_2 nos suportes de PSS, evidenciada pelo ganho de massa observado após os ciclos de calcinação. A presença do óxido também influenciou a permeação de N_2, sendo observado um fluxo de 1,400 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ no ciclo 2, que foi reduzido para 0,925 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ no ciclo 4, correspondendo a uma redução de aproximadamente 33,9%. Esse comportamento indica que a incorporação de CeO_2 promoveu um aumento da resistência à passagem do gás, possivelmente associado à modificação da estrutura porosa do suporte. Dessa forma, a incorporação do óxido mostrou-se capaz de alterar as características de transporte dos suportes de PSS, destacando a influência dos ciclos de calcinação sobre o desempenho do suporte.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

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**, v. 44, n. 28, p. 14434–14444, 2019.

MACEDO, M. Salomé; URIARTE, N. Acha; SORIA, M. A.; MADEIRA, Luis M.; CALLES, J. A.; SANZ, R.; ALIQUE, D. Effect of ceria particle size as intermediate layer for preparation of composite Pd-membranes by electroless pore-plating onto

porous stainless-steel supports. **Separation and Purification Technology**, v. 327, p. 124932, 2023. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124932.

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**, v. 115–116, p. 45–52, 2012.