



DESENVOLVIMENTO DE REATOR CATALÍTICO Pt/FIBRA OCA DE CARBONO DESTINADO A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Francisco Batista dos Santos Segundo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro
Março de 2011

DESENVOLVIMENTO DE REATOR CATALÍTICO Pt/FIBRA OCA DE CARBONO
DESTINADO A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Francisco Batista dos Santos Segundo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2011

Segundo, Francisco Batista dos Santos

Desenvolvimento De Reator Catalítico Pt/Fibra Oca De Carbono Destinado A Geração De Hidrogênio / Francisco Batista dos Santos Segundo – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIII, 102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 93 – 102.

1. Fibra-oca de Carbono. 2. Hidrogênio. 3. Separação de Gases. 4. Reator Catalítico. I. Salim, Vera Maria Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios: Por isso cante, chore, dance, ria e viva intensamente antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos".

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter iluminado meu caminho durante todo tempo.

A minha família que, mesmo com a distância, me apoiou com gestos e palavras me confortando nos momentos mais difíceis, principalmente minha irmã, Manuela, que esteve presente nos momentos mais difíceis.

A Estevão pela forte amizade e conselhos, vivenciando comigo momentos engraçados e difíceis.

A Carol pelo apoio e por estar ao meu lado grande parte desta caminhada.

A Vera Salim, minha orientadora e professora, que contribuiu diretamente na minha caminhada, não apenas nos ensinamentos acadêmicos, mas também no crescimento pessoal.

A nova família do NUCAT, alunos e funcionários, por estar presente nos momentos que mais precisei, tanto nos experimentos quanto nos momentos de descontração. Especialmente a Leandro pela amizade e ajuda, a Maria Auxiliadora (Dora) pelos ensinamentos, ao Antônio (Macarrão) pela eficiência e prontidão sempre presentes, ao Antonio Roberto (Bebezão) por contribuir no andamento dos experimentos e Carlos André pelas aulas.

Ao PAM e LSFF pela ajuda nos experimentos realizados, principalmente ao Joel, Walter e Mariana (PAM) por me ensinarem a montar módulos, fazer testes de permeação, análises nos equipamentos, etc. A Renata Simão, Felipe e Heleno (LSFF), por dar total apoio durante a etapa fundamental do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

DESENVOLVIMENTO DE REATOR CATALÍTICO Pt/FIBRA OCA DE CARBONO DESTINADO A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Francisco Batista dos Santos Segundo

Março/2011

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

A intensificação da integração de processos é uma das preocupações e desafios mais importantes no campo da engenharia química ligada a produção de hidrogênio. Neste trabalho, membranas de carbono tipo fibra-oca foram preparadas a partir de membranas poliméricas de poli (éter imida), poli (vinil pirrolidona) e sílica, pelo processo de pirólise. Membranas de carbono e membranas poliméricas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e permeação de gases. Estas membranas mostraram-se bem formadas, sem defeitos ou macrovazios em sua superfície. As superfícies das membranas de carbono foram oxidadas por meio de tecnologia de plasma a frio. Os experimentos foram realizados com o objetivo de inserir grupos oxigenados de ancoragem que favorecem a interação platina carbono. Teste de permeação a gases puros mostraram resultados de He (0,27 GPU), N₂ (<0,001) e CO₂ (0,01), para permeabilidade e para seletividade de $\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2} = 15$ e $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2} = 418$ a 30 °C, como melhores resultados. Os resultados analisados por XPS mostram a inserção preferencial de grupos oxigenados mais estáveis na superfície da membrana, sem alterar a permeabilidade da membrana precursora. Após a oxidação, as fibras foram metalizadas com alvo de platina. As fibras foram testadas na reação de reforma autotérmica e reforma a seco do etanol, mostrando atividade e seletividade na faixa de 450-550°C. Como etapa final um reator catalítico foi construído, tendo um módulo com cinco fibras de carbono de 30 cm de comprimento, com 8 cm da parte central metalizada. Esta concepção de reator mostrou-se adequada para realização de testes catalíticos na faixa de 450-550°C. A membrana apresentou um desempenho altamente satisfatório, permeando apenas hidrogênio e CO₂.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

DEVELOPMENT OF CATALYTIC REACTOR Pt / HOLLOW FIBER CARBON FOR THE GENERATION OF HYDROGEN

Francisco Batista dos Santos Segundo

March/2011

Advisor: Vera Maria Martins Salim

Department: Chemical Engineering

The intensification of integration processes is one of the most important concerns and challenges in the field of chemical engineering linked to hydrogen production. In this work, carbon membranes hollow fiber type was prepared from polymeric membranes from polyetherimide, polyvinylpyrrolidone and silica by pyrolysis process. Carbon membranes and polymeric membranes were characterized by scanning electron microscopy and gas permeation. These membranes proved to be well formed, without defects or macrovoids on its surface. The surfaces of carbon membranes were oxidized by means of cold plasma technology. The experiments were performed in order to insert oxygenated groups anchor that favor interaction platinum carbon. Permeation test results showed pure gases of He (0.27 GPU), N₂ (<0.001 GPU) and CO₂ (<0,001 GPU), for permeability and selectivity of $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2}=418$ and $\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2}=19$, T=30 ° C, as best results. The results analyzed by XPS show the preferential insertion of oxygenated groups more stable on the membrane surface without altering the permeability of the membrane precursor. After oxidation, the fibers were metallized with platinum target. The fibers were tested in catalytic autothermal reforming and reforming of ethanol with CO₂, showing activity and selectivity in the range of 450-600° C. As a final step, catalytic reactor was built having a module with five carbon fibers of 30 cm in length, 8 cm from the central metallic. This reactor design was found to be suitable for carrying out catalytic tests in the range of 450-550°C. The membrane performance was highly satisfactory, permeating only hydrogen and CO₂.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1. MEMBRANAS PARA SEMPARAÇÃO DE GASES..... | 4 |
| 2.1.1. Membranas Poliméricas | 5 |
| 2.1.2. Membranas Inorgânicas | 7 |
| 2.2. SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE CARBONO | 9 |
| 2.2.1. Membranas de carbono..... | 9 |
| 2.2.2. Pré-tratamento Químico | 11 |
| 2.2.3. Processo de Pirólise | 13 |
| 2.3. A TECNOLOGIA DE PLASMA..... | 16 |
| 2.3.1. Modificação da Superfície..... | 19 |
| 2.3.2. Deposição da Fase Metálica..... | 21 |
| 2.4. REAÇÕES CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE H ₂ | 23 |
| 2.4.1. Reforma a Vapor do Etanol | 25 |
| 2.4.2. Oxidação Parcial do Etanol..... | 27 |
| 2.4.3. Reforma Autotérmica do Etanol..... | 27 |
| 2.5. REATOR COM MEMBRANA CATALÍTICA..... | 28 |
| 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 31 |
| 3.1. MEMBRANA POLIMÉRICA | 31 |
| 3.2. SÍNTESE DA FIBRA-OCA DE CARBONO | 31 |
| 3.2.1. Análise da Distribuição de Temperatura do Reator de Pirólise | 31 |
| 3.2.2. Processo de Pirólise das Fibras Poliméricas | 33 |
| 3.3. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO | 35 |
| 3.4. METALIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS..... | 36 |
| 3.5. CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS POLIMÉRICAS | 37 |
| 3.5.1. Análise Termogravimétrica | 37 |
| 3.5.2. Permeação a Gases Puros..... | 38 |
| 3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO..... | 40 |
| 3.6.1. Permeação a Gases Puros..... | 40 |
| 3.6.2. Dessorção a Temperatura Programada – TPD..... | 41 |
| 3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS..... | 42 |
| 3.7.1. Permeação a gases puros..... | 42 |
| 3.7.2. Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X – XPS..... | 42 |
| 3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS METALIZADAS | 43 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.8.1. | Fluorescência de Raios X – FRX..... | 43 |
| 3.8.2. | Permeação a gases puros..... | 43 |
| 3.9. | Análise Morfológica das Fibras..... | 43 |
| 3.10. | TESTES CATALÍTICOS..... | 43 |
| 3.10.1. | Fibras metalizadas..... | 43 |
| 3.10.2. | Reator de Membrana Catalítica..... | 44 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 47 |
| 4.1. | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS..... | 47 |
| 4.1.1. | Análise Termogravimétrica..... | 47 |
| 4.1.2. | Permeação a Gases Puros..... | 48 |
| 4.1.3. | Caracterização Morfológica das Fibras Poliméricas..... | 50 |
| 4.2. | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO..... | 52 |
| 4.2.1. | Permeação a Gases Puros..... | 52 |
| 4.2.2. | Dessorção a Temperatura Programada – TPD..... | 53 |
| 4.2.3. | Caracterização Morfológica das Fibras de Carbono..... | 56 |
| 4.3. | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS..... | 57 |
| 4.3.1. | Caracterização da Fibra FC _{30,4} (30 W e 4 min.)..... | 58 |
| 4.3.2. | Caracterização da Fibra FC _{30,10} (30 W e 10 min)..... | 60 |
| 4.3.3. | Caracterização da Fibra FC _{45,7} (45 W e 7 min.)..... | 62 |
| 4.3.4. | Caracterização da Fibra FC _{60,10} (60 W e 10 min.)..... | 64 |
| 4.3.5. | Caracterização por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X – XPS..... | 67 |
| 4.4. | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS METALIZADAS..... | 72 |
| 4.4.1. | Análise de Fluorescência de Raios X – FRX..... | 72 |
| 4.4.2. | Teste de Permeação a Gases Puros..... | 73 |
| 4.4.3. | Análise Morfológica das Fibras Metalizadas..... | 74 |
| 4.5. | TESTES CATALÍTICOS..... | 78 |
| 4.5.1. | Fibra-oca de Carbono..... | 79 |
| 4.5.2. | Fibras Metalizadas..... | 81 |
| 4.6. | CONFECÇÃO E TESTE DE DESEMPENHO DO REATOR DE MEMBRANA CATALÍTICA PT/FIBRA-OCA DE CARBONO..... | 86 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 90 |
| 5.1. | Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 92 |
| 6. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 93 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Representação esquemática dos mecanismos de transporte nos processos de separação de gases por membranas (SHAO <i>et al.</i> , 2009). | 5 |
| Figura 2.2. Relação da permeabilidade da membrana para diferentes gases em relação à variação da fração do volume de sílica (adaptado de AHN, <i>et al.</i> , 2009). | 7 |
| Figura 2.3. Diferentes estruturas das membranas inorgânicas (ISMAIL e DAVID, 2001). | 8 |
| Figura 2.4. Permeabilidade das membranas de carbono, preparadas por diferentes precursores, utilizando gás puro. (Adaptado de JUNG, <i>et al.</i> , 2007). | 11 |
| Figura 2.5. Formação do polímero escada a partir da estabilização inerte e oxidativa da PAN (DAVID <i>et al.</i> , 2003). | 13 |
| Figura 2.6. Curvas de TGA das membranas de PEI, PEI/PVP e PEI/nanotubo (adaptado de RAO <i>et al.</i> , 2008). | 14 |
| Figura 2.7. Etapas envolvidas na pirólise de fibras poliméricas para obtenção de fibras ocas de carbono (BARBOSA-COUTINHO, 2004). | 16 |
| Figura 2.8. Diferentes tipos de acoplamento na descarga de plasma por radiofreqüência: a) acoplamento indutivo; b) acoplamento capacitivo. (Adaptado de LI <i>et al.</i> , 1997). | 18 |
| Figura 2.9. Conversão de etanol para diferentes temperaturas de reação, em reator convencional e de membrana. (Adaptado de YU <i>et al.</i> , 2009). | 30 |
| Figura 3.1. Distribuição de temperatura em função da altura do reator de pirólise: termopar fixado a 35 cm. | 32 |
| Figura 3.2. Distribuição de temperatura em função da altura do reator de pirólise: termopar fixado a 22 cm. | 33 |
| Figura 3.3. Esquema do sistema de pirólise. | 34 |
| Figura 3.4. Etapas envolvidas na pirólise (BARBOSA-COUTINHO, 2004). | 34 |
| Figura 3.5. Representação esquemática do reator de plasma. | 35 |
| Figura 3.6. Foto ilustrativa do metalizador. | 36 |
| Figura 3.7. Sistema de deposição por magnetron sputtering. | 37 |
| Figura 3.8. Representação esquemática do sistema de permeação a gases puros para membranas poliméricas. (Adaptado de BARBOSA-COUTINHO, 2004). | 38 |
| Figura 3.9. Representação do sistema de permeação a gases puros para membranas de carbono. (Adaptado de BARBOSA-COUTINHO, 2004). | 40 |
| Figura 3.10. Representação esquemática do Reator 1. | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.11. Representação esquemática do Reator 2. | 46 |
| Figura 4.1. Análise termogravimétrica da membrana polimérica: (a) perda de peso, (b) diferencial da perda de peso..... | 48 |
| Figura 4.2. Variação do fluxo de permeado em diferentes pressões para fibra MP1,5, para os gases puros: He, CO ₂ e N ₂ | 49 |
| Figura 4.3. Variação do fluxo de permeado em diferentes pressões para fibra MP6, para os gases puros: He, CO ₂ e N ₂ | 49 |
| Figura 4.4. Micrografia da membrana MP1,5: (a) seção transversal da fibra, (b) Seção transversal da fibra ampliada. | 51 |
| Figura 4.5. Micrografia da superfície externa da membrana MP1,5. | 51 |
| Figura 4.6. Perfil de evolução para sinal m/z=44 em TPD para a Condição 1 e Condição 2 até 800°C..... | 54 |
| Figura 4.7. Perfil de evolução para sinal m/z=28 em TPD para a Condição 1 e Condição 2 até 800°C..... | 55 |
| Figura 4.8. (a) Micrografia da seção transversal da fibra-oça de carbono, (b) Seção transversal de carbono ampliada. | 56 |
| Figura 4.9. (a) Micrografia da superfície externa da fibra-oça de carbono, (b) Superfície externa ampliada. | 57 |
| Figura 4.10. Fibra-oça tratada a 30w-04 min: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Fendas na superfície das membranas. | 59 |
| Figura 4.11. Fibra-oça tratada a 30 W e 10 min.: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Seção transversal. | 61 |
| Figura 4.12. (a) Micrografia da superfície externa da fibra-oça de carbono, (b) Superfície externa ampliada (50000x) e (c) Superfície externa ampliada (100000x)... | 63 |
| Figura 4.13. (a) Micrografia da superfície externa da FC _{60,10} , (b) Superfície externa ampliada. | 66 |
| Figura 4.14. Resultados de EDS da fibra tratada a 60 W e 10 min.: (a) Imagem eletrônica da FC _{60,10} , (b) pontos brancos relacionados à distribuição dos átomos de carbono (c) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio, (d) pontos vermelhos relacionados à distribuição dos átomos de silício. | 66 |
| Figura 4.15. Espectro total das fibras de carbono antes e após tratamento. (a) Fibra Branco: não tratada; (b) fibra tratada a 30 W e 4 min; (c) fibra tratada a 45 W e 7 min. | 67 |
| Figura 4.16. Decomposição do pico C _{1s} da Fibra Branco..... | 69 |
| Figura 4.17. Decomposição do pico C _{1s} da fibra tratada a 30 W e 4 min..... | 70 |
| Figura 4.18. Decomposição do pico C _{1s} da fibra tratada a 45 w e 7 min. | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.19. Superfície externa das fibras metalizadas: (a) 900 contagens; (b) 3000 contagens..... | 74 |
| Figura 4.20. Resultados de EDS da fibra metalizada a 900 contagens: (a) Imagem eletrônica da FC ₉₀₀ , (b) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio e (c) pontos verdes relacionados à distribuição dos átomos de Pt..... | 75 |
| Figura 4.21. Resultados de EDS da fibra metalizada a 3000 contagens: (a) Imagem eletrônica da FC ₃₀₀₀ , (b) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio e (c) pontos verdes relacionados à distribuição dos átomos de Pt..... | 76 |
| Figura 4.22. Fibra metalizada destinada ao reator catalítico: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Seção transversal..... | 77 |
| Figura 4.23. Fibra metalizada por magnetron sputtering..... | 78 |
| Figura 4.24. Reforma autotérmica do etanol: Fibra Branco..... | 80 |
| Figura 4.25. Reforma autotérmica: Fibra metalizada 0,14% Pt/fibra-oca de carbono... .. | 83 |
| Figura 4.26. Reforma autotérmica do etanol: fibra metalizada 0,22% Pt/fibra-oca de carbono..... | 84 |
| Figura 4.27. Reforma do etanol com CO ₂ : fibra metalizada 0,22% Pt/fibra-oca de carbono..... | 85 |
| Figura 4.28. Reforma a seco do etanol: Análise dos gases não permeados nas membranas catalíticas..... | 87 |
| Figura 4.29. Reforma a seco do etanol: Análise dos gases permeados nas membranas catalíticas..... | 89 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Efeito da temperatura sobre a seletividade das membranas de carbono . | 15 |
| Tabela 2.2. Características do plasma frio e térmico. (Adaptado de LIU <i>et al.</i> , 2002). | 17 |
| Tabela 2.3. Razão O/C e grupos funcionais presentes em membranas de polisulfonastratadas por plasma de oxigênio. (Adaptado de KIM <i>et al.</i> , 2002). | 20 |
| Tabela 2.4. Efeito do tempo de tratamento por plasma de ar no tamanho dos poros de uma membrana de polipropileno tipo fibra oca. (Adaptado de YU <i>et al.</i> , 2008). | 21 |
| Tabela 4.1. Permeabilidade e seletividade das membranas poliméricas MP6 e MP1,5. | 50 |
| Tabela 4.2. Permeabilidade e seletividade da FC. | 52 |
| Tabela 4.3. Quantificação de CO e CO ₂ , TPD até 800°C com inerte e adsorção de CO ₂ . Avaliação da oxidação por TPD (bulk). | 55 |
| Tabela 4.4. Permeabilidade e seletividade da FC _{30,4} . | 58 |
| Tabela 4.5. Permeabilidade e seletividade da FC _{30,10} . | 60 |
| Tabela 4.6. Permeabilidade e seletividade da FC _{45,7} . | 62 |
| Tabela 4.7. Permeabilidade e seletividade da FC _{60,10} . | 64 |
| Tabela 4.8. Composição das amostras (porcentagens atômicas medidas por XPS)... | 68 |
| Tabela 4.9. Comparação da relação O/C e de grupos funcionas antes e após tratamentos. | 71 |
| Tabela 4.10. Determinação do teor metálico dos catalisadores analisado por FRX. | 73 |
| Tabela 4.11. Permeabilidade e seletividade das fibras FC ₉₀₀ e FC ₃₀₀₀ . | 73 |

1. INTRODUÇÃO

Modificações da matriz energética brasileira e mundial, busca de fontes alternativas renováveis e ambientalmente corretas, sociedades auto-sustentáveis são exemplos de temas desafiadores que, necessariamente, devem ser estudados e pesquisados para que se imagine o redesenho de um novo modelo de sociedade alicerçada em tecnologias inovadoras. A procura de novas fontes de energia limpas, disponíveis e seguras é uma preocupação mundial ratificada pelo já constatado consumo crescente de combustível, pelo acelerado processo de industrialização e aumento populacional.

Entre as diversas iniciativas estudadas, o hidrogênio aparece como uma das mais promissoras, uma vez que é um combustível limpo, que não produz danos ambientais ou ecológicos (SHAO *et al.*, 2009). O conceito de uma economia baseada no hidrogênio é estudado mundialmente e impulsionado, principalmente, pelo seu potencial em responder alguns dos principais desafios da atualidade, tais como independência energética e minimização dos impactos ambientais causados por diversas atividades econômicas (LU *et al.*, 2007).

O hidrogênio é amplamente utilizado como matéria-prima ou intermediário na produção de uma ampla gama de produtos químicos, petroquímicos e processos metalúrgicos, incluindo a hidrogenação de combustíveis, processos de síntese e produção de amônia (LI *et al.*, 2008). A principal fonte de hidrogênio é o gás natural (% ≥ 90), podendo ainda ser considerada a geração comercial de hidrogênio, a partir da água através da decomposição termoquímica sobre o calor.

Outras fontes para geração de hidrogênio são alcoóis (metanol, etanol, glicerina), opções que podem ser incluídas dentro da economia verde, uma vez que os alcoóis podem ser obtidos através de fontes renováveis.

Entre os desafios existentes à sua utilização registra-se a necessária viabilidade econômica, diretamente ligada ao processo de obtenção e posterior separação e purificação. Neste sentido, a integração das etapas de síntese e separação deve ser considerada como altamente relevante para a intensificação destes processos, na sua maioria limitados pelo equilíbrio. Os processos aplicados atualmente na purificação do hidrogênio são uma ou mais combinações entre os

processos de adsorção por oscilação de pressão (AOP), destilação criogênica ou separação por membranas (OCKWIG *et al.*, 2007). A destilação criogênica e a AOP estão em operação comercial embora não apresentem uma boa relação custo/benefício e sejam exigentes em termos energéticos. Além disso, nenhum desses métodos fornece uma pureza suficiente para as aplicações em células combustíveis.

Neste cenário, a tecnologia de separação por membranas é a escolha ideal para a purificação de hidrogênio sendo justificada por um balanço positivo entre seletividade, consumo energético, custos do processo, simplicidade de operação, bem como a compactação e portabilidade (SHAO *et al.*, 2009). Da mesma forma os processos de integração das etapas de reação e separação, aparecem como uma alternativa altamente viável apresentando como vantagens adicionais o deslocamento de equilíbrio, extremamente vantajosos para reações limitadas termodinamicamente, e o uso de menores temperaturas.

Membranas catalíticas tipo fibras ocas de carbono são uma excelente opção de investigação para os processos de geração de hidrogênio em foco apresentando muitas vantagens, em relação às membranas metálicas tais como:

- Versatilidade na preparação uma vez que podem ser obtidas pela pirólise controlada de polímeros orgânicos
- Menor custo frente às outras membranas inorgânicas;
- Alta relação área/volume, o que permite maiores fluxos em um sistema compacto;
- Inércia química e pouca suscetibilidade ao envenenamento;
- Boa resistência mecânica, baixa densidade e pequeno coeficiente de expansão térmica;
- Versatilidade das propriedades físico-químicas como suporte de metais.

Neste sentido, o presente trabalho dá continuidade a uma linha de pesquisa conjunta entre o Núcleo de Catálise e o Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (**PEQ/COPPE/UFRJ**) que tem como objetivo mais amplo estudar o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir do etanol e do gás natural, usando reatores com membranas catalíticas e reatores assistidos à membranas. Diferentes trabalhos, com objetivos específicos diferenciados já foram

desenvolvidos pelo grupo (BARBOSA-COUTINHO, 2006; MOREIRA, 2004; MOREIRA, 2008; MÜHLEN, 2010; NASCIMENTO, 2010).

Dentro deste escopo geral, o presente trabalho tem como objetivo confecção de um reator de membrana Pt/fibra oca de carbono adequado às reações de geração de hidrogênio a partir do etanol. Foram objetivos intermediários deste trabalho o desenvolvimento de membranas catalíticas Pt/Fibra oca de carbono, com dimensões adequadas (30cm) assim como a adequação de todas as etapas de preparação das fibras de carbono e fibras metalizadas. Finalmente a análise da influencia das etapas de inserção de grupos oxigenados e da metalização na permeabilidade das fibras de carbono também foi estudada.

Os resultados obtidos mostram o alto potencial desta linha no desenvolvimento de reator e da membrana catalítica para geração de hidrogênio. Resultados de permeabilidade e seletividade das fibras sintetizadas apresentaram valores superiores de permeabilidade e seletividade do que os trabalhos anteriores relatados pelo grupo, ficando na faixa de 0,08 a 0,27 GPU. Da mesma forma o reator confeccionado permite o estudo da reação de reforma seca e autotérmica na faixa de 450-550°C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES

A partir de 1980, quando a produção em série de membranas comerciais foi implementada, a separação de gases por membrana rapidamente se tornou competitiva frente aos processos convencionais existentes, como por exemplo, o processo de adsorção (PSA) e o de destilação criogênica (BAKER, 2002). Estes são processos que exigem mais de uma etapa e requerem grande demanda de energia. Além disso, em alguns casos, o produto não atinge a pureza desejada. (PHAIR e BADWAL, 2006).

A separação de gases por membranas é um processo dinâmico onde a membrana age como uma barreira física permitindo o transporte seletivo de espécies. O ajuste de suas propriedades permite seu uso em diferentes aplicações industriais tais como a microfiltração, ultrafiltração e separação de gases, casos em que a obtenção de uma melhor seletividade é o fator crucial.

No atual cenário, diferentes processos com membranas apresentam um papel significativo na área industrial destacando-se a larga aplicação das membranas poliméricas. Pesquisas recentes mostram um interesse crescente para o desenvolvimento e aplicação de membranas inorgânicas, devido à sua potencial aplicação na confecção de células combustíveis, reatores de membrana e separação a altas temperaturas (YANG *et al.*, 2008).

Para separação de gases, uma das principais características a ser avaliada é o diâmetro de peneiramento, determinante da seletividade e permeabilidade, e, portanto, da eficiência do processo (PANDEY e CHAUHAN, 2001).

O coeficiente de permeabilidade, uma das formas de avaliar a permeabilidade, é definido como a razão entre fluxo de gás através da membrana e a diferença de pressão através da membrana, enquanto a seletividade do gás pode ser definida como a relação entre os coeficientes de permeabilidade de dois gases.

De acordo com SHAO e colaboradores (2009), a maneira como ocorre o transporte de gás através das membranas está diretamente relacionada com o tipo de material que a mesma é formada, membranas poliméricas (orgânicas) e inorgânicas (metálicas e não-metálicas) compreendem algumas dessas classes, a separação é realizada através de alguns mecanismos de transporte predominantes: (1) fluxo de Poiseuille, (2) difusão Knudsen, (3) peneira molecular, (4) condensação capilar, (5) difusão superficial e (6) solução-difusão. As descrições mais detalhadas destes mecanismos podem ser encontradas na literatura, a figura 2.1 ilustra a representação esquemática dos mecanismos.

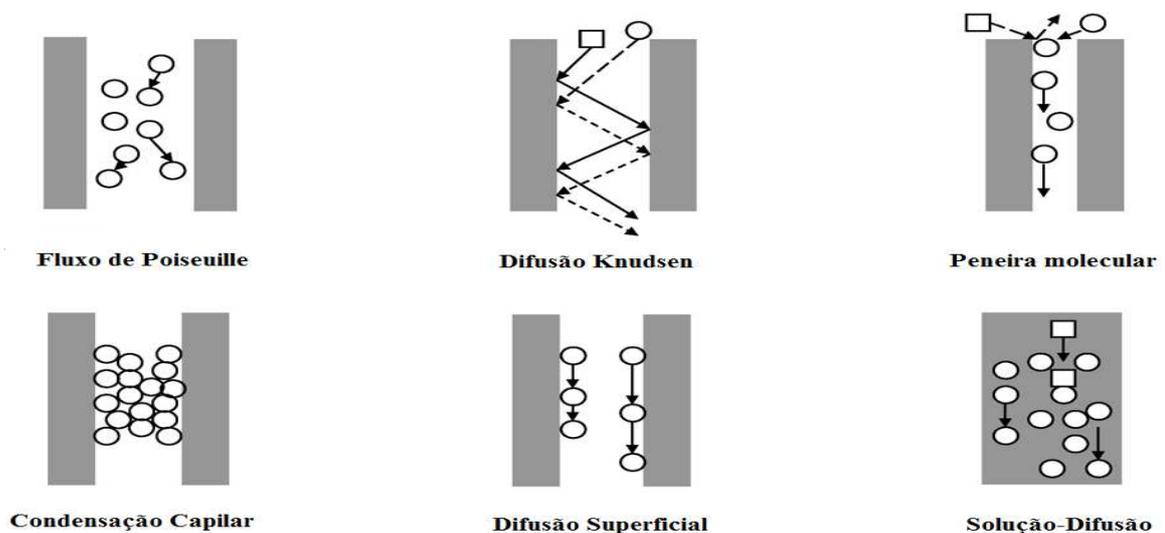


Figura 2.1. Representação esquemática dos mecanismos de transporte nos processos de separação de gases por membranas (SHAO *et al*, 2009).

2.1.1. Membranas Poliméricas

Nas últimas duas décadas a busca por materiais poliméricos destinados à preparação de membranas para separação de gases tornou-se objeto de estudo de muitos pesquisadores. As membranas poliméricas assumiram um importante papel tecnológico sendo utilizadas em uma ampla gama de aplicações como na separação do dióxido de carbono a partir do gás natural, na remoção do hidrogênio em misturas com hidrocarbonetos e nitrogênio e em aplicações de processos petroquímicos (FREEMAN, 1999). Elas apresentam algumas vantagens em sua utilização como,

baixo custo. No entanto as membranas poliméricas mostram resistência mecânica limitada, apresentando sensibilidade relativamente elevada compactação e suscetibilidade a determinados produtos químicos.

Membranas poliméricas são usadas quando as temperaturas das reações são baixas, ou seja, no campo da química fina, ou quando biocatalisadores estão presentes. Estas podem ser baseadas em elastômeros ou polímeros vítreos, a primeira apresenta geralmente alta permeabilidade para os gases, mas uma seletividade geralmente baixa, enquanto os polímeros vítreos têm alta seletividade e baixa permeabilidade, o que permite obter um elevado grau de pureza (OZDEMIR *et al.*, 2006).

Geralmente, o transporte das moléculas gasosas através de uma membrana polimérica ocorre pelo mecanismo de solução-difusão. As moléculas gasosas tendem a se mover através das lacunas existentes entre as estruturas poliméricas, devido ao movimento das cadeias. A formação de um canal entre as lacunas permite a mobilidade das moléculas possibilitando, conseqüentemente, a difusão através da estrutura da membrana (YANG *et al.*, 2008). No entanto, a existência em sua estrutura de espaços intersegmentares interfere diretamente na seletividade e permeabilidade. Uma maior distância intersegmentar corresponde a uma maior permeabilidade, porém menor seletividade, impossibilitando a discriminação de moléculas com diâmetros cinéticos próximos, como é o caso do H₂ (2,89 Å) e CO₂ (3,30 Å).

Diferentes modificações químicas são relatadas com intuito de melhorar a resistência e as propriedades de separação. Neste contexto, CHUNG e colaboradores (2006) realizaram a incorporação de várias diaminas em membranas de polimida visando a uma mudança na sua estrutura tridimensional, resultando na alteração do espaço intersegmentar e aumento da seletividade para processos de separação gasosa.

AHN e colaboradores (2008) avaliaram os efeitos da incorporação de nanopartículas de sílica na matriz da membrana formada por polissulfona, com intuito de melhorar o seu desempenho na separação de gases. A Figura 2.2 apresenta a permeabilidade relativa da membrana de matriz mista, polissulfona/sílica, em função da fração de volume de sílica. Nota-se, para todos os gases, um aumento da permeabilidade com um acréscimo do teor de sílica.

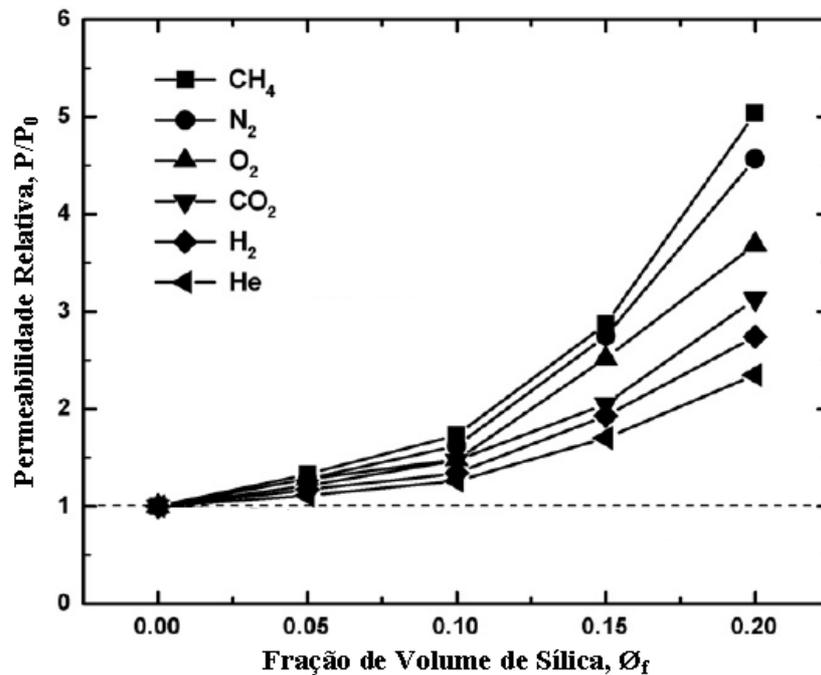


Figura 2.2. Relação da permeabilidade da membrana para diferentes gases em relação à variação da fração do volume de sílica (adaptado de AHN, *et al.*, 2009).

As membranas poliméricas são materiais resistentes à fadiga e podem ser fabricadas em diferentes formas (ocas, em espiral, folha plana, etc.). Além disso, são adequadas para exercer o papel de suporte para dispersão de partículas metálicas e óxidos conferindo atividade catalítica ao sistema (CIEBIEN *et al.*, 1998).

2.1.2. Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas são aplicadas em diversas áreas, como na produção de bebidas, purificação de água e a separação de produtos lácteos. Estas membranas, mais caras que as poliméricas, apresentam vantagens significativas devido a sua estrutura porosa bem definida, inércia química e boa resistência a temperaturas e pressões elevadas, sendo usadas na separação de pequenas moléculas (PARK *et al.*, 2002).

Em relação ao fluxo e seletividade, as membranas inorgânicas, assim como as membranas poliméricas, podem ser classificadas como não-porosas (densas) e

porosas. Estas últimas apresentam uma estrutura rígida, com poros interligados e aleatoriamente distribuídos. As membranas porosas podem ainda ser divididas em simétricas e assimétricas. As membranas assimétricas são constituídas de duas camadas estruturalmente distintas. Uma delas é uma pele fina e densa de permeabilidade seletiva, e a outra uma camada espessa, cuja função principal é fornecer suporte físico para a pele fina (PANDEY, *et al.*, 2001). Esta classificação é mostrada de forma sucinta na Figura 2.3.

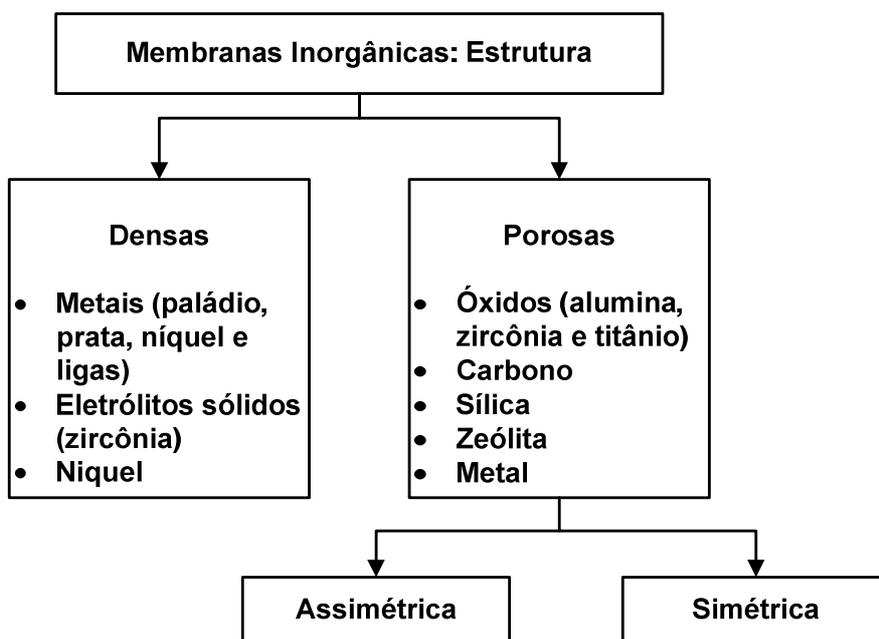


Figura 2.3. Diferentes estruturas das membranas inorgânicas (ISMAIL e DAVID, 2001).

As membranas densas, constituídas por cerâmica ou metal policristalino, são aplicadas principalmente na separação altamente seletiva de hidrogênio e oxigênio. No entanto estas membranas têm aplicações limitadas em processos industriais, devido à sua baixa permeabilidade quando comparadas com as membranas porosas. Como é o caso das membranas de paládio que apresentam alguns problemas em termos de custo e de permeabilidade para a aplicação industrial em se tratando de reatores de membranas (ZHANG *et al.*, 2006) .

Para garantir uma separação mais eficiente, inúmeros trabalhos propõem a utilização de materiais com propriedades de separação molecular, tais como sílicas,

zeólitas e carbono, devido ao baixo custo e propriedades físicas e químicas favoráveis, a fim de garantir uma separação mais eficiente.

2.2. SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE CARBONO

2.2.1. Membranas de carbono

Entre os inúmeros desafios técnicos que precisam ser resolvidos para ampliar o mercado destinado à separação de gases, podemos citar o aumento simultâneo da seletividade e permeabilidade (WANG, *et al.*, 2006). Por outro lado, a baixa resistência térmica e à ambientes químicos agressivos das membranas poliméricas motivou o interesse na procura de novos materiais para a confecção de membranas de separação gasosa com maior estabilidade térmica (BERNADO *et al.*, 2009). Neste sentido, membranas de carbono passaram a constituir uma nova e atraente classe de membranas com características e desempenho de separação para esses processos.

A boa estabilidade química e térmica e a capacidade de obter maior seletividade são consideradas algumas de suas características proeminentes (HOSSEINI e CHUNG, 2009). As membranas de carbono, que apresentam microporos com propriedades de peneiramento molecular, mostram um excelente desempenho nos processos e separação de hidrogênio gerado a partir de hidrocarbonetos leves tais como metano (GRAINGER e HÄGG, 2007). Neste processo de separação, os microporos possuem dimensões próximas ao diâmetro cinético do hidrogênio, o que possibilita sua permeação seletiva (WANG *et al.*, 2006).

A preparação destas membranas de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas é um processo que envolve muitas etapas. Entre elas a seleção dos precursores poliméricos, o método de fabricação da membrana, estabilização do material, a condição de pirólise e uso de aditivos. Usualmente dois tipos de métodos principais de preparação têm sido adotados: síntese de membranas de carbono não suportadas (membranas planas, tubos capilares ou fibras ocas) e síntese de membranas suportadas (planas e tubulares) em materiais macroporosos (FUERTES e CENTENO, 1998).

O processo de preparação de membranas de carbono ocorre a partir da pirólise de membranas poliméricas. A seleção do polímero precursor é um dos parâmetros mais importantes na determinação do desempenho de separação da membrana de carbono. Sua estrutura final vai depender diretamente do tipo de material precursor utilizado, muitos destes são materiais como resinas, poliimidas, entre outros (LAN, *et al.*, 2006). Boas relações estrutura/propriedade têm sido observadas com o uso de polímeros compostos por grupos aromáticos na cadeia principal, com várias substituições.

JUNG e colaboradores (2007) estudaram a correlação entre as propriedades de permeação dos gases das membranas de carbono e as características estruturais de diferentes precursores, entre eles a poliimida (PI), poliacrilonitrila (PAN), acetato de celulose (AC), resina fenólica (PHE) e poli (éter imida) (PEI). A Figura 2.4, que mostra a permeabilidade dos cinco módulos confeccionados. A análise dos resultados permite concluir que para as membranas de carbonos feitas a partir da PI, PEI e PHE, a separação ocorreu através do mecanismo de peneiramento molecular. Enquanto que as preparadas a partir de PAN e AC, a difusão de Knudsen foi o mecanismo dominante.

As poliimidas apresentam características adequadas à sua utilização como precursoras poliméricas devido à alta estabilidade térmica, no entanto possuem baixa solubilidade (LAN, *et al.*, 2006), sendo insolúveis em solventes orgânicos. A PEI é uma exceção, pois dissolve em alguns solventes, permitindo solubilização direta. Na maioria dos casos, a poli (vinil pirrolidona) (PVP) é usada como promotora com objetivo de aumentar a viscosidade da solução e melhorar a seletividade. A presença do PVP reduz a formação de macroporos e defeitos na superfície da membrana (MOREIRA, 2008; RAO *et al.*, 2008).

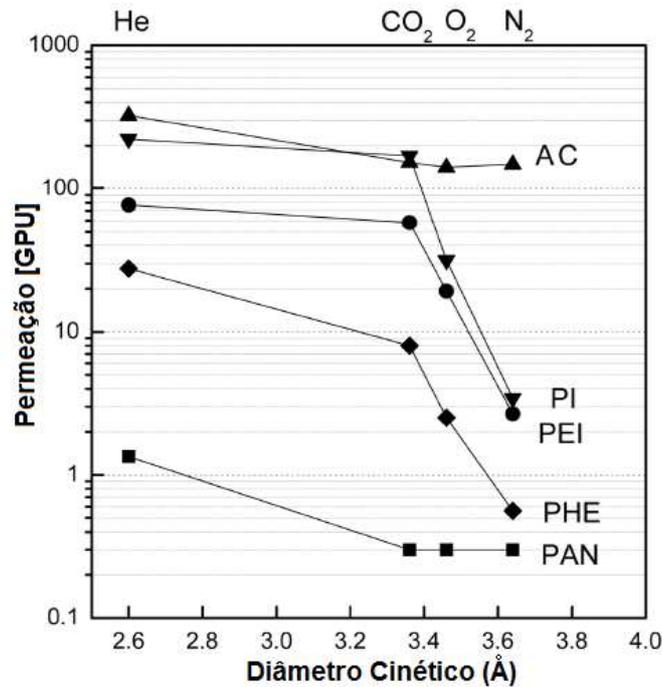


Figura 2.4. Permeabilidade das membranas de carbono, preparadas por diferentes precursores, utilizando gás puro. (Adaptado de JUNG, *et al.*, 2007).

A literatura relata que alguns polímeros, como os amorfos, também podem ser utilizados como precursores uma vez que apresentam resistência a temperaturas elevadas, e que polímeros vítreos podem apresentar uma melhor relação pressão/seletividade em reações gasosas específicas, devido a sua matriz mais estruturada (DALETOU *et al.*, 2009).

2.2.2. Pré-tratamento Químico

Para a produção de membranas de carbono, membranas poliméricas são muitas vezes submetidas à pré-tratamentos antes de seguir para a etapa de pirólise, dentre estes estão a oxidação, o tratamento químico, e os métodos físicos. WANG e colaboradores (2006) mostraram que o processo de estabilização oxidativo antes da carbonização é um pré-tratamento adequado para evitar a fusão do material precursor, auxiliando a manutenção da morfologia e estabilização da estrutura. Resultados semelhantes são apresentados por BARBOSA-COUTINHO (2004) e MOREIRA (2008).

Em alguns casos, o precursor é submetido a mais de um tipo de pré-tratamento para atingir as propriedades desejadas para uma membrana de carbono. A maioria dos trabalhos registrados na literatura relata que a oxidação (ou termoestabilização), assistida a oxigênio, ar ou algum outro tipo de atmosfera oxidante, é um método adequado (SAUFI e SMAIL, 2004). A termoestabilização pode maximizar o rendimento de carbono resultante, evitando a volatilização excessiva de carbono elementar durante a etapa de pirólise (TIN *et al.*, 2004). BARBOSA-COUTINHO e colaboradores (2003) investigaram a etapa de estabilização e carbonização selecionando condições adequadas à produção de fibras ocas com teor de carbono elevado e com alta resistência à temperatura, os resultados mostraram que o tempo de exposição e a temperatura aplicada se mostraram determinantes das características morfológicas e das propriedades mecânicas das fibras finais.

A escolha do tipo de gás a ser utilizado no processo de termoestabilização também é fundamental, pois influenciará diretamente na estrutura da membrana de carbono resultante. DAVID e colaboradores (2003), utilizando análises termogravimétricas da poliacrilonitrila (PAN), concluíram que a estabilidade da fibra produzida em atmosfera oxidativo (oxigênio puro e ar comprimido) é maior do que a obtida em atmosfera inerte.

BARBOSA-COUTINHO (2004) mostrou por espectrometria de massas que a inserção de grupos oxigenados, além de favorecer a formação da estrutura escada na PAN, forma grupos oxigenados em série, como -OH, =C=O, -COOH, na estrutura principal da cadeia polimérica, que auxiliam a reticulação das cadeias durante a carbonização.

As reações que ocorrem durante o processo de estabilização oxidativo ainda são alvo de estudos. Registros na literatura mostram que a membrana sofre uma reestruturação em sua cadeia, durante o processo de ciclização. As configurações discutidas são mostradas na Figura 2.5, para a pirólise da PAN.

Esta etapa, além de ser um passo essencial, é, em alguns casos, um processo demorado normalmente realizado em temperaturas entre 200 e 400°C, por período de tempo varia que de 1 às 24h. A reação é altamente exotérmica, e se não for controlado pode levar à ocorrência de processos autocatalíticos, causando a

sinterização e coalescência das fibras (GUPTA e HARRISON, 1996; MOREIRA, 2008).

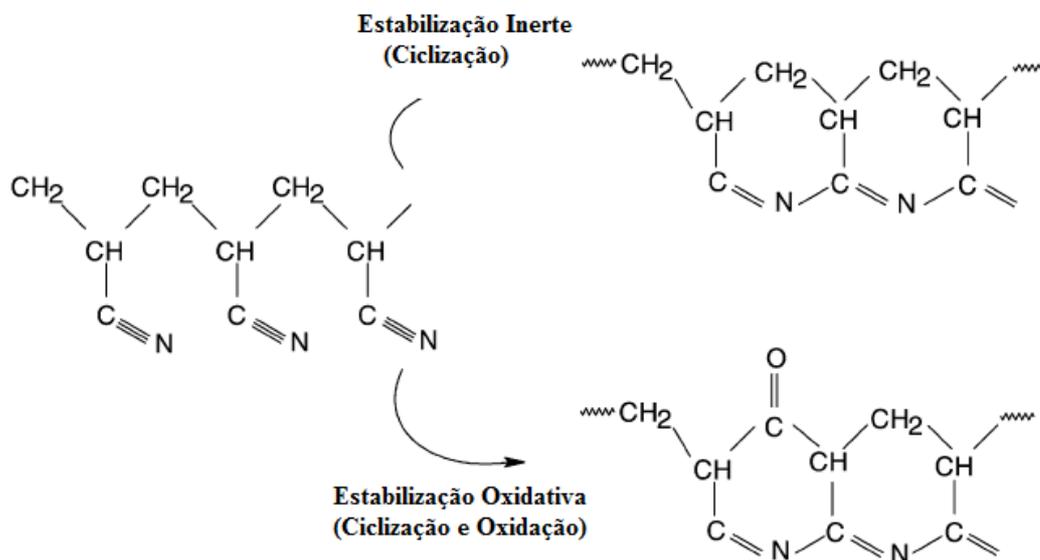


Figura 2.5. Formação do polímero escada a partir da estabilização inerte e oxidativa da PAN (DAVID *et al.*, 2003).

2.2.3. Processo de Pirólise

A pirólise de membrana polimérica é o processo no qual um precursor de carbono adequado é aquecido em uma determinada atmosfera e temperatura controlada. Este método é convencionalmente usado para a produção de fibras de carbono microporosas. Neste processo, os poros podem sofrer uma variação no tamanho, forma e grau de conectividade, a depender da composição química e morfologia dos precursores orgânicos, além das condições na diferentes etapas do processo de pirólise (OCKWIG e NENOFF, 2007). Dependendo do polímero, várias espécies de compostos voláteis (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , HCN , CH_4 e NH_3), bem como subprodutos menos voláteis (benzeno, tolueno, fenol e outras moléculas mais pesadas) são produzidos devido à clivagem ou da ligação éter, ligação CN ou anel imida, dependendo da composição do polímero precursor. A carbonização remove grande parte dos heteroátomos presentes nas macromoléculas poliméricas, deixando uma estrutura de carbono rígida, com uma estrutura de poros amorfa criada pela

evolução dos produtos gasosos durante o processo de decomposição (SU e LUA, 2006).

A reprodução de uma membrana de carbono com alto desempenho é bastante difícil, pois as propriedades da membrana final dependem significativamente das condições impostas, como a temperatura, atmosfera, taxa de aquecimento e tempo final no processo de pirólise e estes parâmetros são de difícil controle (JUNG *et al.*, 2007).

As propriedades térmicas dos precursores poliméricos influenciam diretamente na estabilidade das membranas de carbono. RAO e colaboradores (2008) apresentam (Figura 2.6) diferenças no comportamento da poli (éter imida) (PEI) e das misturas de PEI/PVP e PEI/nanotubos de carbono. Assim a PEI é estável até 500 °C (fluxo de N₂), enquanto a temperatura de decomposição PEI/PVP é 440°C e PEI/nanotubo de 540°C. BARBOSA-COUTINHO (2004) e MORREIRA (2008) demonstraram que PEI é um polímero precursor adequado e que PVP é promotor das reações de pirólise, permitindo a confecção de fibras ocas de carbono com boas propriedades mecânicas e alta seletividade.

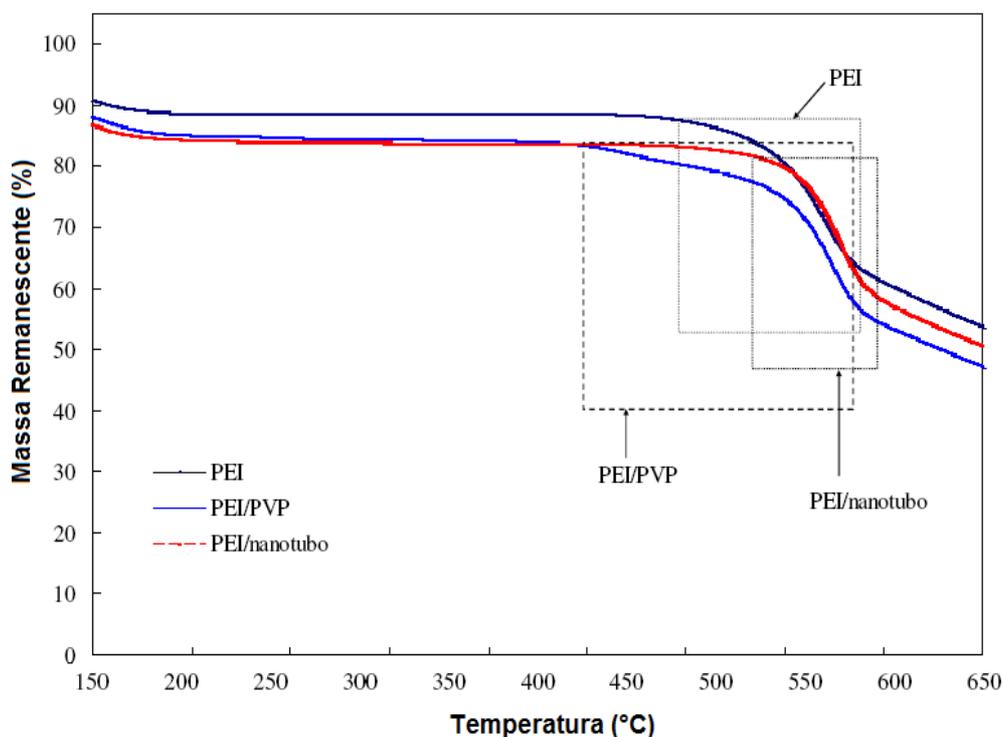


Figura 2.6. Curvas de TGA das membranas de PEI, PEI/PVP e PEI/nanotubo (adaptado de RAO *et al.*, 2008).

VU e KOROS (2002) constataram que o aumento da temperatura final de pirólise final poderia aumentar drasticamente a seletividade CO_2/CH_4 (> 600), diminuindo significativamente a permeabilidade de CO_2 e o tamanho dos poros das membranas de carbono produzida.

HOSSEINI e colaboradores (2009) também avaliaram a influência da temperatura final no processo de pirólise em relação à seletividade, utilizando membranas planas de Poli (benzimidazol) (PBI) e Poliimididas como precursores, mantendo os outros parâmetros idênticos, bem como taxa de aquecimento, tempo de residência e atmosfera. As membranas de carbono obtidas a temperaturas elevadas apresentaram uma maior eficiência, os resultados são mostrados na Tabela 2.1. O aumento da temperatura de pirólise está relacionado diretamente com a redução do tamanho dos poros e a formação de uma estrutura mais firme e compacta.

Tabela 2.1. Efeito da temperatura sobre a seletividade das membranas planas de carbono originadas da mistura precursora PBI / Poliimida. (Adaptada de HOSSEINI *et al.*, 2009).

| Temperatura (°C) | Seletividade | | |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | H_2/N_2 | H_2/CO_2 | CO_2/N_2 |
| 600 | 85,10 | 4,37 | 19,47 |
| 700 | 149,25 | 5,54 | 26,9 |
| 800 | 257,14 | 8,85 | 29,05 |

BARBOSA-COUTINHO (2004) mostra que o preparo das fibras de carbono, durante a pirólise, pode ser dividido em três etapas: estabilização em atmosfera oxidante, seguido de carbonização em atmosfera inerte e, por fim, grafitização em atmosfera inerte (Figura 2.7). O uso deste protocolo mostrou-se adequado para a obtenção de fibras com maior estabilidade mecânica e térmica, além de garantir propriedades de permeação e seletividade.

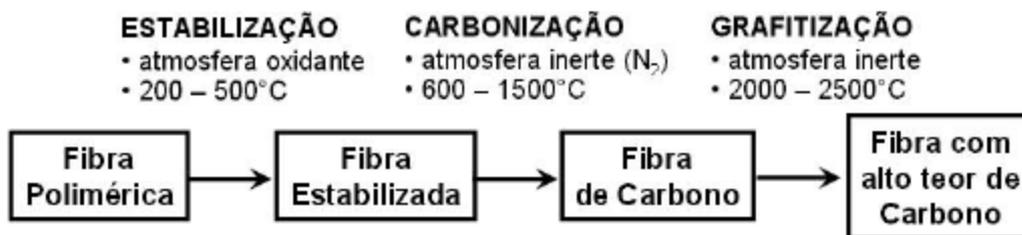


Figura 2.7. Etapas envolvidas na pirólise de fibras poliméricas para obtenção de fibras ocas de carbono (BARBOSA-COUTINHO, 2004).

2.3. A TECNOLOGIA DE PLASMA

O plasma é um gás ionizado que pode ser gerado por diferentes métodos, principalmente por descargas elétricas aquecidas (microondas, jato de plasma, radiofrequência, etc.). Para produzir um plasma, é necessária a ionização dos átomos ou moléculas no estado gasoso. Esta ionização ocorre através de colisões interatômica ou intermoleculares, devido a uma fonte de excitação externa, que cede energia suficiente aos elementos para que essas interações aconteçam. De acordo com CHU e colaboradores (2002), as reações deste processo, utilizando plasma de argônio, podem ser representadas da seguinte forma:

- Ionização: um elétron acelerado pelo campo eletromagnético choca-se com um átomo removendo outro elétron, formando íons positivos, produzindo a ionização (Equação 2.1).



- Excitação: neste caso, um elétron colide com um átomo, aumentando o nível de energia dentro do átomo. Este processo é o principal responsável pela emissão de luz no plasma (Equação 2.2).



Em geral, um plasma gasoso é iniciado pela aplicação de uma diferença de potencial através do gás, onde o grau de degradação irá depender da pressão e abertura de descarga imposta ao sistema (CHU *et al.*, 2002).

Uma vez que um plasma demonstra propriedades completamente diferentes das substâncias comuns no estado gasoso, líquido ou sólido, é, por vezes, referido como o quarto estado da matéria. A tecnologia de plasma tem sido utilizada nos setores têxteis, plásticos e metalúrgicos, é peça chave na fabricação de microeletrônica e no tratamento de superfícies.

Segundo LIU e colaboradores (2002), o plasma é usualmente classificado como plasma de alta temperatura (para aplicações nucleares) e plasma de baixa temperatura (incluindo plasma frio e térmico), dependendo do seu nível de energia, temperatura e densidade iônica. Na Tabela 2.2 são apresentas as principais características dos diferentes tipos de plasma de baixa temperatura.

Tabela 2.2. Características do plasma frio e térmico. (Adaptado de LIU *et al.*, 2002).

| | Plasma Térmico | Plasma Frio |
|---------------------|---|--|
| Pressão | Atmosférica ou superior | Baixa (<0,1 bar) |
| Aparência | Filamentosa não homogênea | Homogênea |
| Temperaturas | Alta temperatura eletrônica | Alta temperatura eletrônica |
| | Alta temperatura gasosa (bulk) | Baixa temperatura gasosa |
| Tipos | Jato de plasma; arco | Radiofreqüência; microondas; brilho |
| Aplicações | Pulverização de partículas ultrafinas; sputtering | Modificação ou tratamento de superfícies |

O plasma a frio pode ser dividido em diferentes categorias, que se baseiam no mecanismo pelo qual ele é gerado. Dependendo da pressão aplicada e a geometria do eletrodo, pode-se obter: a descarga luminescente, a descarga silenciosa (ou descarga de barreira dielétrica) e descarga de radiofreqüência (RF) (LIU *et al.*, 2006).

A descarga luminescente ocorre em baixa pressão, geralmente ocorre entre eletrodos planos, onde os elétrons são altamente energéticos. Os átomos e moléculas neutras excitados geram um brilho típico, como o de tubos fluorescentes. Espera-se que mais aplicações de plasmas usando descarga luminescente serão desenvolvidas no futuro (OKAZAKI e NOZAKI, 2002). A descarga silenciosa ou a descarga de barreira dielétrica combina o elevado volume de excitação da descarga luminescente com condições de alta pressão.

A descarga de RF opera em alta frequência e baixa pressão para atingir as condições de não equilíbrio, esta tem sido amplamente aplicada no processamento de materiais, sendo uma das fontes mais utilizadas na modificação de superfícies por plasma. O plasma de RF apresenta alguns tipos de descarga de acordo com o método de acoplamento entre a potência e a carga, dentre eles destacam-se: acoplamento indutivo e acoplamento capacitivo. O primeiro é gerado em um reator tubular e o segundo é comum em reator de redoma, como mostrado na Figura 2.8. Ambos podem usar eletrodos internos ou externos. O modelo externo é mais apropriado, pois utiliza um tubo de vidro (quartzo ou borossilicato) o qual a bobina indutiva é fixada em sua região externa, não expondo o eletrodo à região de plasma, reduzindo a deposição de impurezas sobre a superfície do material a ser utilizado (LI *et al.*, 1997).

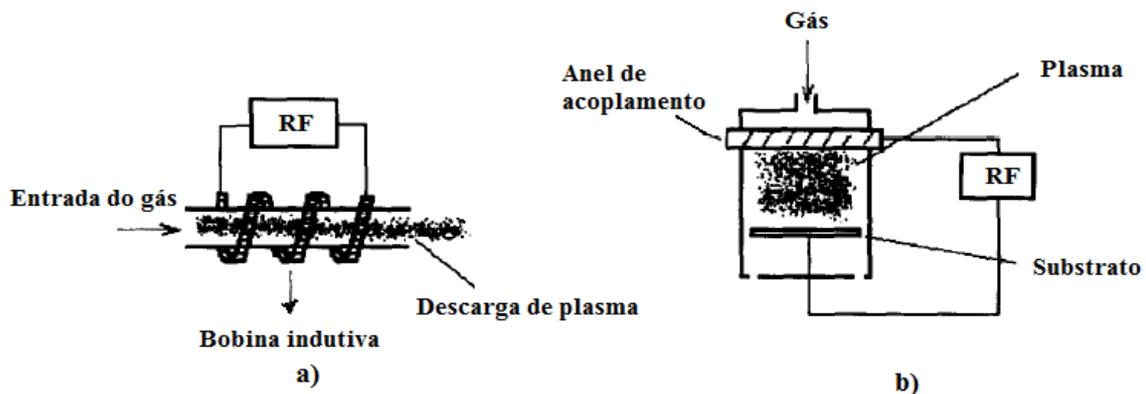


Figura 2.8. Diferentes tipos de acoplamento na descarga de plasma por radiofrequência: a) acoplamento indutivo; b) acoplamento capacitivo. (Adaptado de LI *et al.*, 1997)

2.3.1. Modificação da Superfície

O tratamento da superfície de membranas visando à preparação de membranas catalíticas tem o objetivo de aprimorar seu desempenho. Assim é possível a alteração modulada de algumas de suas propriedades, tais como, propriedades texturais e composição química de superfície, o que conseqüentemente possibilita o ajuste da permeabilidade, seletividade e uma melhor dispersão da fase ativa.

Para modificação da composição química através da inserção de grupos oxigenados, os processos tradicionais utilizam métodos via úmida, como o tratamento com HNO_3 , H_2O_2 e NaOH . Estes métodos podem comprometer a morfologia, a estabilidade térmica e as características texturais das membranas, além de gerar resíduos de difícil extração (TANG *et al.*, 2007).

Por este motivo é desejável a utilização de métodos de inserção de grupos oxigenados que mantenham a textura original. Alguns autores, como WANG e colaboradores (2006), utilizaram o tratamento por O_3 , tratamento rápido e reproduzível. O tratamento por plasma é também uma técnica aconselhável e promissora. Ela possibilita a introdução controlada da quantidade e natureza química de diferentes grupos químicos na superfície (dependendo da molécula utilizada) além de permitir o ajuste nas propriedades texturais tais como, distribuição de tamanho de poros e superfície específica. Segundo GARCÍA *et al.*, 2000, a tecnologia de plasma aparece como uma das mais eficientes para o tratamento de materiais a base de carbono.

Dentre as diversas técnicas de plasma para modificação de superfície, o tratamento por plasma a frio é considerado um dos mais adequados. Neste processo os gases são parcialmente decompostos em espécies reativas, gerando um fluxo que reage física ou quimicamente com a superfície dos materiais (FURUKAWA *et al.*, 2000).

Vários tipos de gases podem ser usados para geração de plasma, tais como argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio, amônia, óxido nitroso, oxigênio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, água e tetrafluorometano. Dentre esses, o plasma de ar é comprovadamente eficaz para ancoragem de grupos oxigenados na superfície (MÜHLEN, 2010) e para modificação hidrofílica acompanhada da inserção de grupos oxigenados (RICCARDI *et al.*, 2003).

Muitos materiais poliméricos apresentam alta energia de superfície e baixa força adesão devido à ausência de grupos funcionais na superfície. A técnica de plasma permite a deposição de uma camada bastante uniforme, possibilitando maior adesão e a ancoragem de espécies, independentemente da estrutura e da reatividade da superfície original (KANG *et al.*, 2001).

KIM e colaboradores (2002) alteraram a superfície de uma membrana de polisulfona, utilizada no tratamento de resíduos, de hidrofóbica para hidrofílica a partir do tratamento por plasma de oxigênio, com intuito de reduzir o grau de incrustação e aumentar o fluxo da membrana. Resultados desse trabalho podem ser evidenciados na Tabela 2.3, que mostra as relações atômicas da superfície em diferentes tempos de tratamento e a presença de grupos hidroxila, carbonila e carboxila.

Tabela 2.3. Razão O/C e grupos funcionais presentes em membranas de polisulfonas tratadas por plasma de oxigênio. (Adaptado de KIM *et al.*, 2002).

| Grupo Funcional (%) | Estrutura Química | Tempo de tratamento (s) | | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 5 | 10 | 20 | 60 | 120 |
| | -C-OH | - | 3,97 | 3,07 | 5,36 | 5,56 | 4,83 |
| | -C=O | - | 2,64 | 0,98 | 5,21 | 3,66 | 2,65 |
| | -C(=O)O | - | 1,18 | 4,90 | 1,10 | 1,62 | 1,25 |
| O/C (%) | - | 33 | 54 | 49 | 49 | 53 | 48 |

No caso de membranas porosas, o plasma pode alterar superficialmente a morfologia e diâmetro dos poros, dependendo do gás e parâmetros do processo (MÜHLEN, 2010). YU e colaboradores (2008), utilizando plasma à potência constante de 30 W e 10 Pa, verificaram o aumento do tamanho dos poros com o aumento do tempo de tratamento de plasma de até 2 min, em uma membrana de polipropileno tipo fibra-oça. Resultados típicos deste processo são apresentados na Tabela 2.4.

Os resultados confirmam a observação de DMITRIEV e colaboradores (1998), um maior tempo de plasma pode ocasionar a liberação de grandes quantidades de espécies degradadas que, provavelmente, são depositadas na superfície da membrana.

Tabela 2.4. Efeito do tempo de tratamento por plasma de ar no tamanho dos poros de uma membrana de polipropileno tipo fibra oca. (Adaptado de YU *et al.*, 2008).

| Tempo de tratamento (min.) | Tamanho médio dos poros (μm) |
|-----------------------------------|---|
| 0 | 0,10 |
| 0,5 | 0,10 |
| 1 | 0,11 |
| 2 | 0,13 |
| 4 | 0,12 |
| 8 | 0,09 |

2.3.2. Deposição da Fase Metálica

Um dos mais tradicionais métodos de preparação de catalisadores metálicos suportados é a técnica de impregnação úmida e incipiente. Como já está bem estabelecido a forma de preparo determina a dispersão e a interação entre o metal e o suporte, conferindo uma maior ou menor eficiência ao catalisador. O preparo convencional de catalisadores suportados geralmente requer uma combinação de várias etapas como; (i) inserção do precursor metálico no suporte, utilizando troca iônica, impregnação, coprecipitação, deposição, etc., (ii) secagem, (iii) a calcinação e, se necessário, (iv) redução e estabilização. O expressivo conjunto de etapas pode levar à contaminação do material e à sinterização da fase metálica além de dificultar a reprodutibilidade da preparação e de requerer um maior tempo de preparo.

Neste sentido a utilização do plasma na área de preparo de catalisadores tem atraído a atenção de um número significativo de pesquisadores. Diferentes publicações registram o potencial da sua aplicação relatando a sua utilização promissora na preparação de catalisadores para um largo espectro de aplicações tais como processos de geração de energia e controle ambientais (LI e MAI, 1996; SHIM *et al.*, 2002, YU *et al.*, 2008).

Dentre as inúmeras vantagens da aplicação do plasma na preparação de catalisadores podemos citar:

- Eficiência e controle na dispersão da fase ativa;
- Distribuição homogênea dos componentes apenas na superfície do material;
- Composição química estritamente assegurada, sem geração de resíduos;
- Economia de etapas para inserção da fase ativa;
- Modificação controlada da superfície do suporte;
- Inserção controlada de grupos de ancoragem.

De uma forma geral, podemos enumerar duas grandes áreas de aplicação da tecnologia de plasma para preparação de catalisadores; modificação da superfície e a deposição de fase via a pulverização catódica ("*sputtering*"). A técnica de "*sputtering*", amplamente utilizada para o preparo de filmes finos, é promissora, devido ao maior controle na deposição da fase metálica. Nesta técnica, normalmente os íons gasosos presentes no plasma são acelerados contra uma superfície de uma fonte denominada alvo, e os átomos são deslocados pelo impacto, realizando a transferência controlada de átomos do alvo para a superfície de um substrato (STUART, 1983).

Estudos realizados por MASSONI e colaboradores (2007) mostraram um aumento da superfície específica da platina para amostras de grafite pré-tratados por plasma de oxigênio. A funcionalização do grafite levou a uma nucleação mais organizada e homogênea. Análises de XPS indicaram que a platina estaria ligada com o oxigênio, o que contribuiu para um melhor desempenho do catalisador.

THOMANN e colaboradores (1998) reportam resultados mostrando a deposição de pequenos agregados de metais puros com tamanhos na faixa de 15 a 200 Å, com alta atividade catalítica para reação de hidrogenação do butadieno. Posteriormente THOMANN e colaboradores (2002) depositaram partículas metálicas

ultrafinas em diversos substratos, entre eles uma membrana de carbono amorfo, tendo como objetivo avaliar a modificação morfológica através da microscopia eletrônica de transmissão. Pd, Pt, Rh, e Pt_xRh_y foram depositados por “*sputtering*”, utilizando plasma de argônio, obtendo-se uma distribuição contínua e homogênea.

Diferentes trabalhos registrando a aplicação do plasma à catálise têm sido desenvolvidos pelo nosso grupo. Na linha de preparação de catalisadores metálicos suportados BARBOSA-COUTINHO e colaboradores (2004) estudaram a deposição controlada das partículas de platina sobre Al_2O_3 . Posteriormente WAY e colaboradores (2009) estudaram a aplicação do plasma frio para preparação de catalisadores Au/hidroxiapatita. Mais recentemente RESENDE e colaboradores (2010) relataram a deposição de Au por plasma frio em nanotubos de titânio.

Na linha de preparação de membranas catalíticas de Pt/fibras ocas de carbono, BARBOSA-COUTINHO (2004), MOREIRA (2004) e MÜHLEN (2010) estudaram a deposição e a interação de Pt com a fibra oca de carbono. MOREIRA (2004) e MÜHLEN (2010) estudaram a inserção de grupos oxigenados e as modificações estruturais das membranas de carbono tratadas com plasma de oxigênio. Em todos os casos a técnica mostrou-se adequada para inserção modulada de grupos oxigenados e para deposição controlada da fase metálica apenas na superfície da membrana, mostrando alto potencial da técnica para preparação de membranas catalíticas.

2.4. REAÇÕES CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE H_2

O hidrogênio é considerado uma das fontes de energia do futuro e poderá ter um papel importante na redução de emissões de gases poluentes para o meio ambiente. Atualmente cerca de 95% do hidrogênio é produzido a partir de metano e nafta proveniente de fontes fósseis. A substituição da matriz energética e de fontes fósseis por fontes renováveis tem motivado inúmeras pesquisas, entre elas, estão as que focalizam a geração de hidrogênio a partir de fontes renováveis como etanol. Estes processos podem representar soluções a longo prazo devido à sua natureza renovável (MA *et al.*, 2006; BRIGUGLIO *et al.*, 2010).

Assim os alcoóis, em particular metanol e etanol, têm sido estudados como fontes renováveis adequadas para produção de hidrogênio via reações catalíticas heterogêneas com oxigênio, água e gás carbônico (NAVARRO *et al.*, 2007). Os principais processos para obtenção do hidrogênio a partir do etanol são: a oxidação parcial, reforma a vapor, reforma a seco e reforma auto-térmica (GUIL-LÓPEZ *et al.*, 2011).

A reforma a vapor do metanol tem sido amplamente estudada (WILSON *et al.* 2009; MEN *et al.* 2010), e apresenta como principal desvantagem, além de sua toxicidade relativamente alta, sua origem prioritária a partir de fontes não renováveis (KLOUZ *et al.*, 2002).

Entre as vantagens apresentadas para utilização do etanol podemos registrar (i) o teor de hidrogênio relativamente alto, (ii) disponibilidade e baixo custo de produção, (iii) fácil manuseio, transporte e armazenagem (iv) toxicidade baixa e (v) a possibilidade de distribuição em uma rede de logística semelhante ao dos postos de gasolina convencional (VIZCAÍNO *et al.*, 2007). Importante, no entanto, registrar o expressivo consumo de água doce para sua cultura e as inúmeras desvantagens associadas à produção extensiva de monoculturas.

Na análise das condições de reação, a temperatura é um dos principais parâmetros estudados. LIGURAS e colaboradores (2003) estudando a reforma a vapor do etanol com o catalisador 1% Rh/Al₂O₃, mostraram que conversões significativas são atingidas em temperaturas superiores a 600 °C e uma conversão completa a 800 °C. Em toda a faixa de temperatura analisada, o etanol foi convertido com alta seletividade para o H₂, CO e CO₂. Quantidades menores de subprodutos, como CH₃CHO, C₂H₄ e CH₄ também foram observadas. Para reações a 800°C, onde a conversão completa do etanol foi obtida, a seletividade para hidrogênio foi superior a 95%, sendo o metano o único subproduto detectado.

A desativação catalítica é, em geral, um dos principais problemas discutidos na reação de reforma do etanol. Desativações catalíticas devido à sinterização e a deposição de carbono têm origem nas altas temperaturas do processo. Os metais de transição têm mostrado um desempenho satisfatório, sendo que a seletividade para hidrogênio na reação de reforma a vapor depende: das condições de reação, do metal e do suporte óxido utilizado (SUN *et al.*, 2004; GUIL-LÓPEZ *et al.*, 2011).

Na reação de reforma o objetivo principal é maximizar a obtenção de H₂ e CO₂, exigindo que o catalisador tenha atividade para oxidação do CO a CO₂, via reações de deslocamento. Os primeiros catalisadores utilizados para reações de reforma são catalisadores de níquel suportados em diferentes óxidos e apresentam como desvantagem a elevada tendência de deposição de carbono. Os catalisadores de ródio, rutênio e irídio não se apresentam como alternativas viáveis devido à baixa atividade, além do alto custo quando comparado com catalisadores de metais de transição não-nobres (O'CONNOR e ROSS, 1998).

A platina é o metal indicado para preparação de catalisadores destinados a produção de hidrogênio, pois em altas temperaturas minimiza os efeitos de deposição de carbono e é ativo para oxidação do CO (IDRISS, 2004).

2.4.1. Reforma a Vapor do Etanol

Dentre os processos de produção de hidrogênio mencionados, a reforma a vapor do etanol é o mais utilizado, existindo numerosos estudos sobre o processo (LIGURAS *et al.*, 2003; MAI *et al.*, 2006; VIZCAÍNO *et al.*, 2007; BUSCA *et al.*, 2010).

O processo de reforma a vapor do etanol é complexo, apresentando um conjunto de passos elementares que envolvem vários intermediários orgânicos, as Equações (2.3) e (2.4) mostram as principais reações. Estas reações, altamente endotérmicas, que produzem hidrogênio e dióxido de carbono quando o etanol reage de forma desejável. No entanto, inúmeros subprodutos são formados tais como monóxido de carbono, metano, acetaldeído e etileno, através de diferentes caminhos de reação que dependem do catalisador e das condições de reação (BENITO *et al.*, 2005).



As reações mais prováveis mostradas a seguir (VAIDYA e RODRIGUES, 2006, VIZCAÍNO, 2007) são as reações de desidrogenação que geram acetaldeído como (Eq. 2.5), e pode ainda sofrer descarbonilação, produzindo metano e monóxido de carbono (Eq. 2.6).



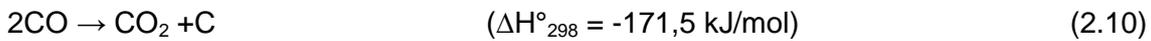
O metano, por sua vez, pode passar por reação de reforma a vapor, gerando hidrogênio e monóxido de carbono Eq. (2.7).



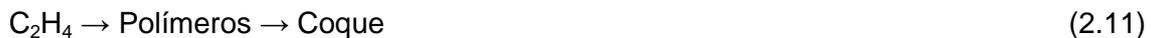
Paralelamente pode ocorrer a desidratação do etanol gerando etileno e água (Eq. 2.8). O etileno, por sua vez, pode reagir com a água em uma reação de reforma a vapor, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono Eq. (2.9).



Acetaldeído e etileno são intermediários importantes que podem ser formados durante a reação, em temperaturas relativamente baixas bem antes da formação de H_2 e CO_x pelas reações (2.3) e (2.4). Além disso, a formação de coque pode ocorrer de acordo com a reação de Boudouard (Eq. 2.10).



O coque também pode ser formado através da polimerização do etileno (Eq. 2.11), sendo depositado na fase ativa e envenenando o catalisador.



O monóxido de carbono, gerado nas etapas acima, pode ser posteriormente transformado em CO_2 através da reação de deslocamento água-gás (Eq. 2.12), produzindo mais hidrogênio.



2.4.2. Oxidação Parcial do Etanol

Oxidação parcial, oxidação incompleta dos elementos, gera calor e fraciona o etanol em moléculas menores. A produção de hidrogênio via oxidação parcial é interessante, pois este processo apresenta um balanço favorável de energia quando comparado com a reforma a vapor (RABENSTEIN e HACKER, 2008). A seletividade da reação varia com a concentração molar do oxigênio na mistura reacional, como mostram as Equações (2.13 a 2.16).



A reação de oxidação parcial pode ser utilizada em reatores que recebem cargas diferenciadas de reagentes. Além disso, o reator de oxidação parcial é mais compacto do que um de reforma a vapor, uma vez que prescindiu da adição de calor direto através de um trocador de calor (SILVA, 2007). No entanto, o rendimento de hidrogênio na oxidação parcial é inferior, quando comparado a reforma a vapor e a reforma autotérmica do etanol.

2.4.3. Reforma Autotérmica do Etanol

Reforma autotérmica, também chamada de reforma oxidativa a vapor, é a combinação das reações de oxidação do etanol e de reforma a vapor, com alta produtividade de hidrogênio e uma boa eficiência energética. Além disso, a presença de oxigênio na mistura de reação contribui para uma eficiente remoção de espécies de carbono formadas durante a reação. A Eq. (2.17) define a reação completa para este processo (NI *et al.*, 2007).



Segundo CAI e colaboradores (2008), utilizando uma razão molar de álcool, água e oxigênio de 1:1.8:0.6, a reação global se aproxima da neutralidade no balanço energético, Equação (2.18).



A literatura reporta inúmeros estudos para a produção de hidrogênio por reforma autotérmica do etanol, utilizando catalisadores com diferentes metais suportados para confecção de reatores com membranas catalíticas, tais como Ni, Pt, Rh e Ir (CAVALLARO *et al.*, 2003; DELUGA *et al.*, 2004; FRUSTERI *et al.*, 2006; CAI *et al.*, 2008).

2.5. REATOR COM MEMBRANA CATALÍTICA

Reatores de membrana podem ser projetados para operar como extratores, distribuidores e contactores ativos. Operações unitárias apresentadas pelos reatores de membranas são muito complexas sendo indiscutível que as características individuais do catalisador e das membranas quando combinados a uma unidade central geram uma maior eficiência global (BATTERSBY *et al.*, 2008).

Diversas reações catalíticas, com aplicação industrial, apresentam conversões relativamente baixas, devido a limitações de equilíbrio termodinâmico. Exemplos típicos são processos reacionais para produção de hidrogênio e a desidrogenação do etano para formar etileno, com conversões de 30% em moles, a 973K. Em vários outros sistemas, a conversão é limitada pela baixa seletividade, pela ocorrência de reações paralelas, ou pela cinética lenta da reação principal.

A integração e intensificação de processos é uma das preocupações e desafios atuais na área da engenharia química. Reatores de membranas catalíticas aparecem como uma excelente alternativa para este objetivo já que permitem a integração das etapas de reação e separação. Se o produto for removido do reator através de membranas, o equilíbrio termodinâmico pode ser deslocado para o lado do produto, resultando em uma maior conversão, mesmo em baixas temperaturas. Alguns pesquisadores já confirmaram experimentalmente este fenômeno por remoção

contínua de H₂ a partir do sistema de reação através de membranas inorgânicas (ITOH e HARAYA,2000 e TSURU *et al.*, 2006).

ITOH e HARAYA (2000) mostraram que num reator de membrana de carbono, desenvolvido para se testar a reação de desidrogenação do cicloexano, foi observada a permeação de hidrogênio, argônio, hexano e benzeno através de membranas de carbono, através de um mecanismo de peneira molecular. O desempenho do reator de membrana de carbono para a desidrogenação foi considerado superior ao de um reator normal, mostrando um aumento na conversão de equilíbrio em torno de 11%.

GALLUCCI e BASILE (2008) estudaram o um reator de membranas metálicas tubular de paládio, permeáveis exclusivamente por hidrogênio. Resultados mostraram que o uso de reatores com membranas são eficientes para uso nas reações de reforma do metano e etanol, em relação aos tradicionais, observando que é possível obter um aumento na conversão de até 30% do etanol e, conseqüentemente, aumentando a produção de hidrogênio.

YU e colaboradores (2009) descreveram a confecção de um reator de membrana plana para reação de reforma do etanol, utilizando membranas de Knudsen suportada em um disco metálico inoxidável poroso e a impregnação de platina como fase ativa do catalisador. Um aumento na conversação de etanol, de 7,4-14,4% em função da temperatura, foi observado no reator de membrana (RM), quando comparado a um reator convencional (Figura 2.9). Deste modo, um aumento na produção de hidrogênio também foi verificado, com melhoria de rendimento de 4,2-10,5%.

Os resultados apresentados confirmam que reatores, confeccionados a partir da tecnologia de membrana, se mostram bastantes eficientes para utilização nos processos de separação a gases. No entanto, estudos devem ser desenvolvidos com o objetivo de aperfeiçoar e adequá-los a processos envolvendo reações catalíticas. Pesquisas relatadas na literatura mostram que as condições e características referentes à junção das duas etapas, ainda está sendo alvo de discussões (GALLUCCI *et al.*, 2010; IULIANELLI *et al.*, 2010; DAVID e KOPAC, 2011).

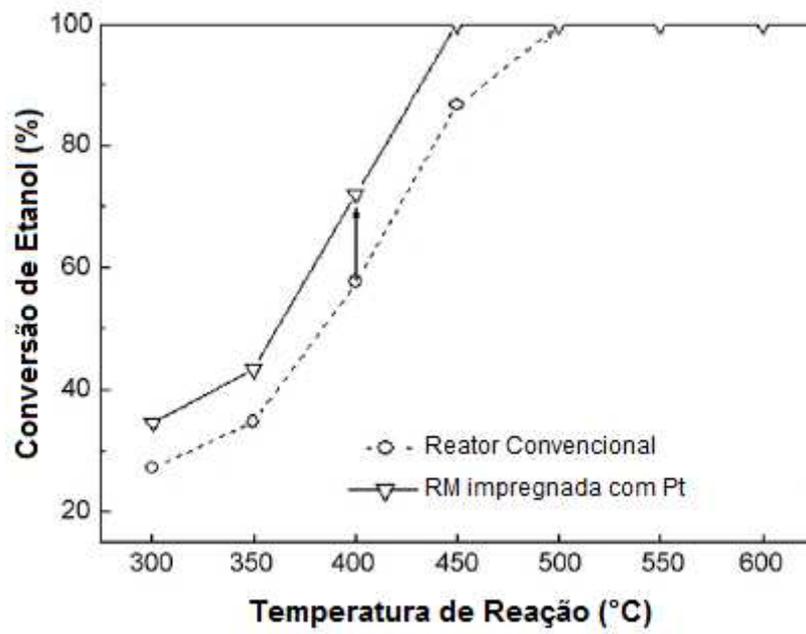


Figura 2.9. Conversão de etanol para diferentes temperaturas de reação, em reator convencional e de membrana. (Adaptado de YU *et al.*, 2009).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. MEMBRANA POLIMÉRICA

Membranas poliméricas foram previamente preparadas pelo grupo conforme descrito nos trabalhos de BARBOSA-COUTINHO (2004) e MOREIRA (2008). Utilizou-se poli (éter imida) – PEI (Ultem® 1000, G.E.) como material polimérico, apresentando massa molar numérica média (Mn) de 32.800 g/mol. Como aditivo utilizou-se a poli (vinil pirrolidona) – PVP (Fluka). O solvente empregado no preparo das soluções foi a N-metil-2-pirrolidona – NMP (Aldrich). O aditivo inorgânico empregado foi o Aerosil 200 (Degussa-Hüls), que consiste de partículas nanométricas de sílica (SiO₂), com tamanho médio de 12 nm, de acordo com o fabricante, caracterizada pela alta estabilidade térmica e inércia química. As fibras utilizadas foram MP1,5 e MP6 , diferenciadas apenas pela distância banho-extrusora (DEB), sendo este, respectivamente, 1,5 e 6 cm.

3.2. SÍNTESE DA FIBRA-OCA DE CARBONO

A membrana precursora utilizada no processo de pirólise para síntese da fibra de carbono foi confeccionada por MOREIRA (2008). Estas membranas foram produzidas por inversão de fase a partir da suspensão contendo sílica, utilizando o método de precipitação por imersão.

3.2.1. Análise da Distribuição de Temperatura do Reator de Pirólise

O reator apresentado no processo de pirólise é regido de grande dimensão. Uma análise criteriosa, com objetivo de estipular os parâmetros necessários para se obter um aquecimento homogêneo ao longo do forno o qual foi inserido, foi realizada antes de iniciar a pirólise, para garantir maior eficiência de tratamento e carbonização em toda região das fibras.

Neste processo, dois termopares tipo K – Cromel-Alumel foram utilizados. Um dos termopares foi fixado no centro do forno (35 cm) aferindo uma temperatura de set

point de 650°C. O outro termopar foi usado no teste de distribuição de temperatura, realizado da extremidade inferior à superior do forno.

A Figura 3.1 mostra a distribuição de temperatura, obtida neste processo. Um grande delta de temperatura foi verificado, portanto um novo ajuste foi realizado variando a posição do termopar.

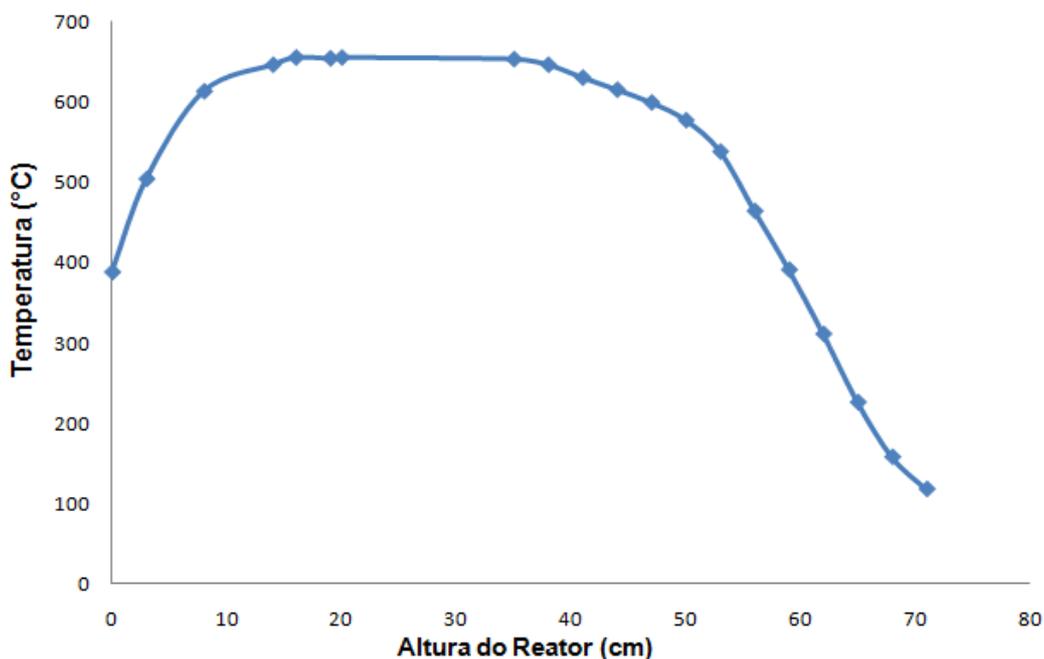


Figura 3.1. Distribuição de temperatura em função da altura do reator de pirólise: termopar fixado a 35 cm.

Ao fixar o termopar na altura de 22 cm, notou-se menor gradiente de temperatura em uma grande região do reator, quando comparado as outras análises, verificando-se uma baixa variação de temperatura na altura de 22 a 50 cm do forno. Os resultados são observados na Figura 3.2. Estes parâmetros foram, então, utilizados no processo de pirólise.

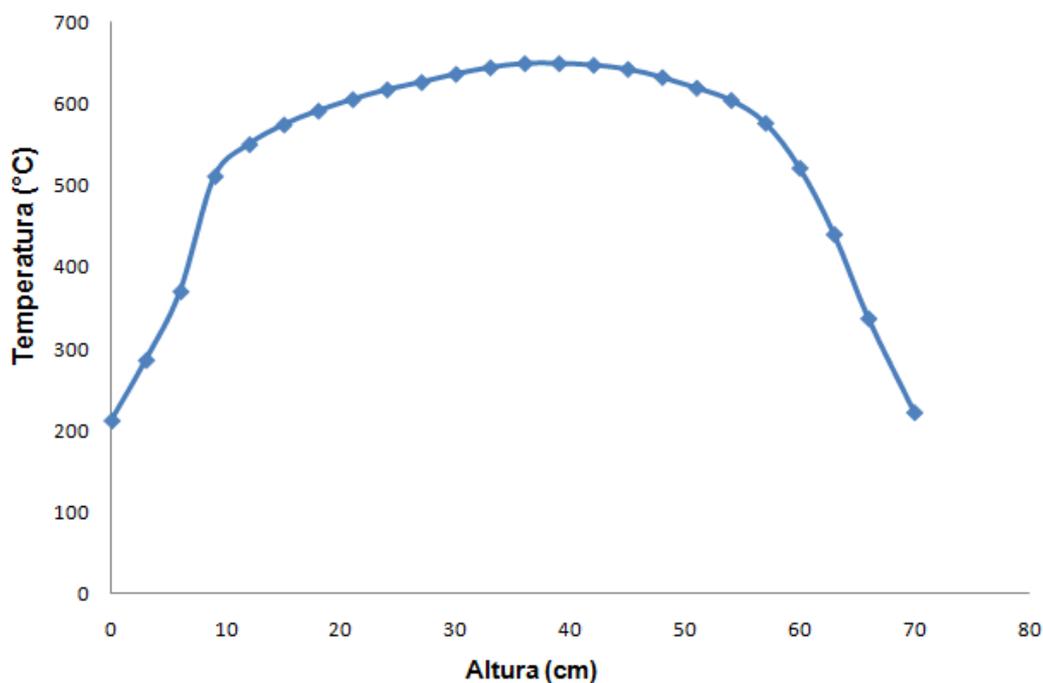


Figura 3.2. Distribuição de temperatura em função da altura do reator de pirólise: termopar fixado a 22 cm.

3.2.2. Processo de Pirólise das Fibras Poliméricas

No processo de pirólise, sete fibras poliméricas com aproximadamente 60 cm de comprimento foram colocadas em um suporte de aço inox (71 cm de comprimento). Bases cilíndricas, contendo sete orifícios cada, foram fixadas ao longo do suporte com intuito de manter as fibras alongadas. O suporte com as fibras foi fixado dentro de um reator tubular de quartzo (comprimento = 100 cm; diâmetro interno = 2,66 cm). Em seguida, o reator foi inserido em um forno cilíndrico (comprimento = 94 cm; diâmetro = 19,3 cm), contendo um orifício interno de 3,5 cm de modo a alocar o mesmo (Figura 3.3).

Um controlador de temperatura (controlador/programador, therma – TH2031, termopar tipo K – Cromel-Alumel) foi acoplado ao forno. A extremidade superior do reator foi alimentada de ar comprimido (pré-tratamento) ou N₂ (pirólise) a uma vazão de 3000 mL/min controlada por um gasômetro e na extremidade inferior um sistema de exaustão foi conectado ao reator.

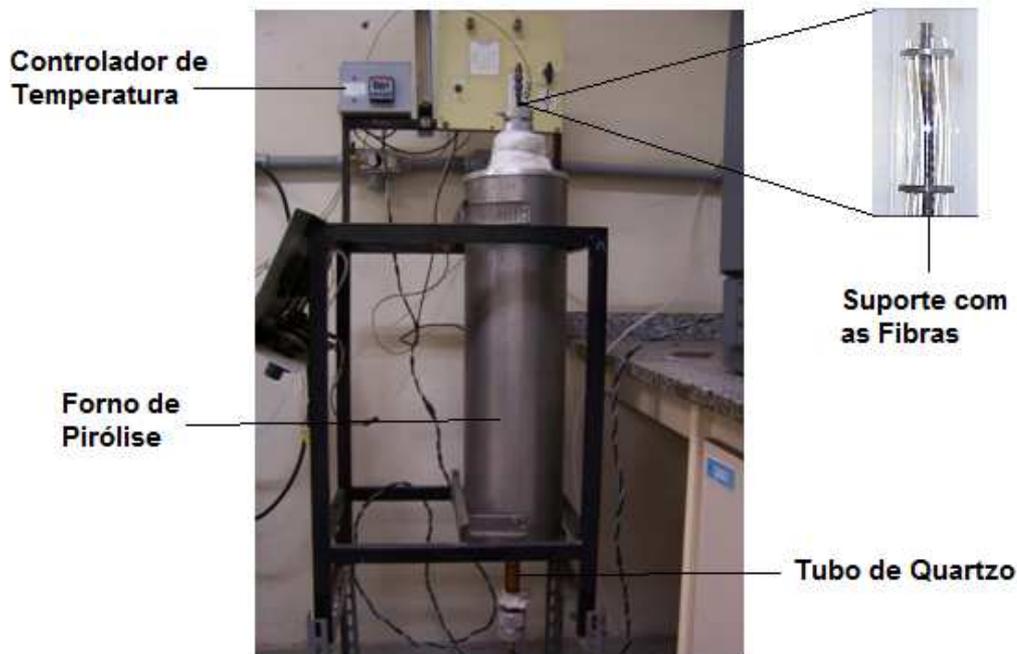


Figura 3.3. Esquema do sistema de pirólise.

Para o pré-tratamento e pirólise foi utilizada a mesma metodologia realizada por BARBOSA-COUTINHO (2004), MOREIRA (2008), NASCIMENTO (2010). Inicialmente, foi realizado um pré-tratamento até a temperatura de 400°C, com fluxo de ar comprimido, a uma taxa de 3 °C/min. Ao atingir este patamar de temperatura, essas condições foram mantidas por mais 1 hora em atmosfera de ar. Após a etapa de pré-tratamento, as fibras foram aquecidas a 800 °C a uma taxa de 3 °C/min com fluxo de N₂, e em seguida, permanecendo por mais 1 hora a esta temperatura em atmosfera de N₂. O forno era então resfriado a temperatura mais branda (< 250 °C), em atmosfera inerte. A Figura 3.4 ilustra todo processo.

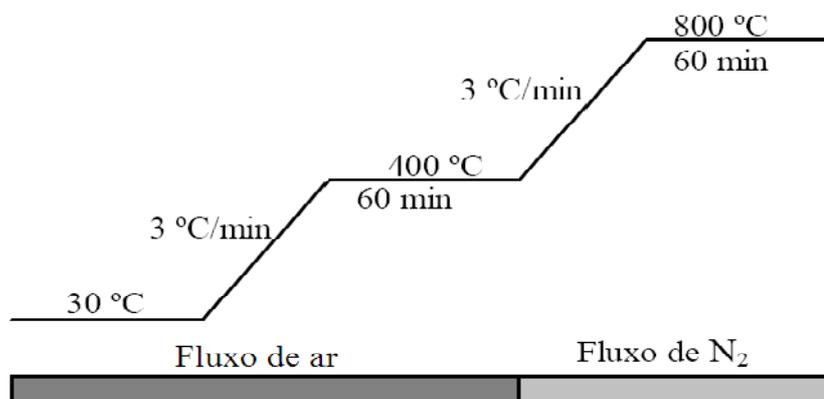


Figura 3.4. Etapas envolvidas na pirólise (BARBOSA-COUTINHO, 2004).

3.3. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO

A oxidação da superfície da fibra-oca de carbono foi realizada em um reator de quartzo (comprimento = 30 cm; diâmetro = 24,5 mm) através de plasma de ar gerado por indução eletromagnética. Fibras fixadas em um suporte de acrílico foram inseridas dentro do reator, sendo oxidadas quatro fibras por batelada. A pressão dentro do reator foi na ordem de 10^{-2} mBar, para isso uma bomba de vácuo (PASCAL 2015 SD) foi adaptada.

Para geração do plasma foi utilizada uma unidade geradora de radiofrequência (RF = 13,56 MHz e 250 V), a corrente gerada passava por um espiral metálico envolvendo o reator, de modo a produzir um campo eletromagnético dentro do mesmo, Figura 3.5. Para uma melhor análise dos parâmetros, estes foram definidos variando a potência e tempo de exposição da amostra da seguinte forma: FC_{30,4} (30 W e 4 min.); FC_{30,10} (30 W e 10 min.); FC_{45,7} (45 W e 7 min.); FC_{60,10} (60 W e 10 min.).

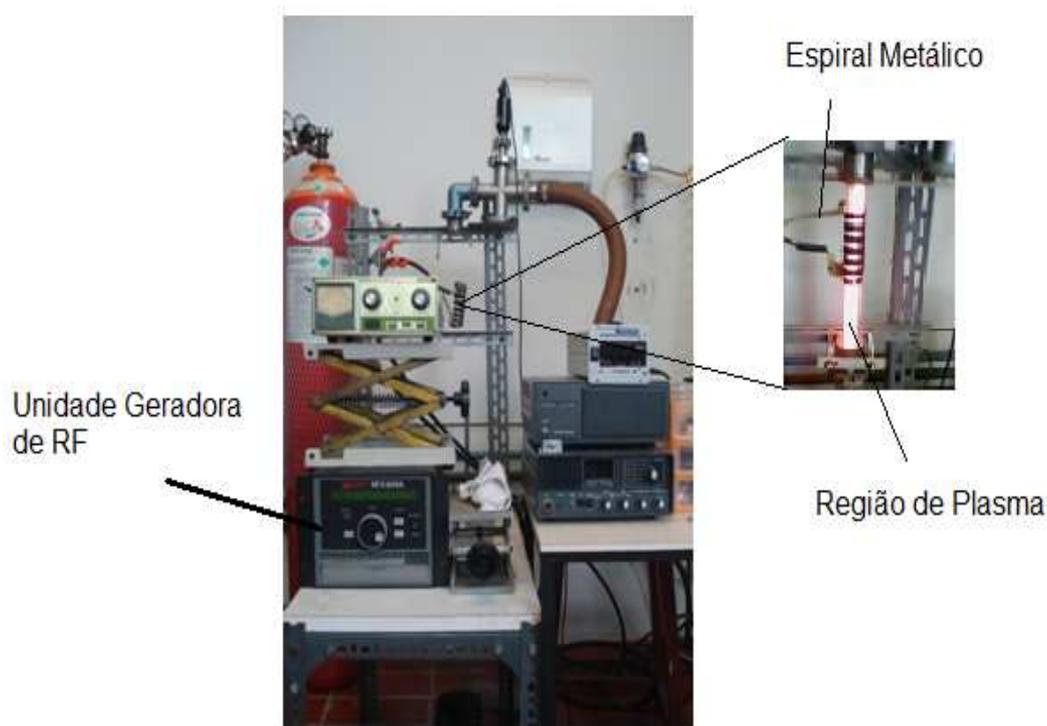


Figura 3.5. Representação esquemática do reator de plasma.

3.4. METALIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS

A metalização da superfície das fibras, anteriormente tratadas, foi efetuada utilizando-se a tecnologia de plasma. A deposição foi realizada pela técnica de pulverização catódica (“*sputtering*”). Neste processo, íons são gerados devido à diferença de potencial entre dois eletrodos e acelerados em direção ao catodo, este por sua vez, constituído de um alvo de platina de alta pureza. O alvo é submetido a um bombardeio dos íons, neste caso Ar^+ , sendo estes ejetados e depositados na superfície do suporte (fibra-oça de carbono) que se encontra no anodo.

Para os testes, dois tipos de reatores foram utilizados. Para a deposição das fibras menores (5 a 11 cm), o reator de plasma utilizado para metalização foi um Quick Auto Coater da JEOL (JFC-1500), Figura 3.6, com alvo de platina de 50 mm de diâmetro e diferença de potencial de 1 kV (0-20 mA) entre o alvo e a base. O sistema está acoplado a uma bomba de vácuo (ULVAC, G-20D) e alimentada com argônio a 0,5 bar. Este processo foi realizado no Laboratório de Processos com Membranas (LPM). Em cada batelada, cinco fibras (6 cm cada) eram dispostas paralelamente sobre uma placa de vidro. Foram realizadas duas metalizações a 900 e 3000 contagens (cada 300 contagens registradas equivalem a 3 min. de metalização).

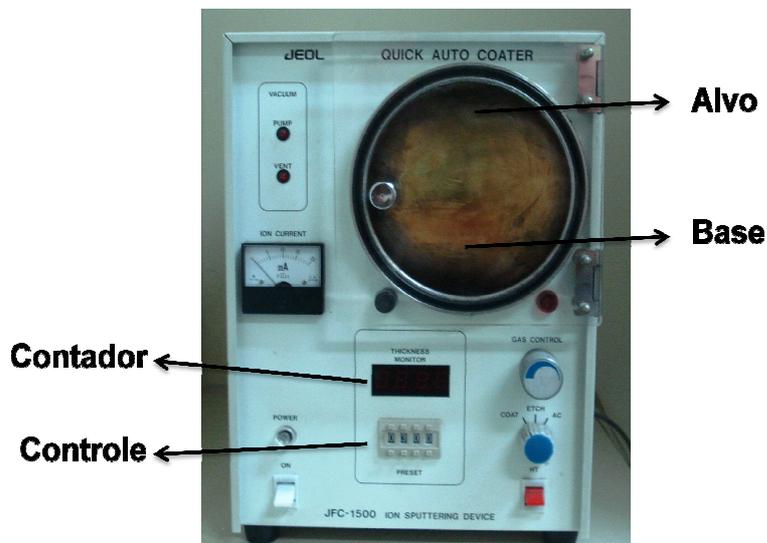


Figura 3.6. Foto ilustrativa do metalizador.

As fibras de maior comprimento (30 cm), destinadas ao reator catalítico, foram metalizadas em um reator magnetron sputtering (Figura 3.7) confeccionado no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/PEMM/COPPE. As fibras foram dispostas paralelamente em um suporte, apenas a região central da fibra (8 cm) ficasse exposta à deposição. A deposição de platina foi realizada para os tempos de exposição de 2 e 5 min.



Figura 3.7. Sistema de deposição por magnetron sputtering.

3.5. CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

3.5.1. Análise Termogravimétrica

Para se obter informações mais precisas sobre as características das membranas poliméricas quando expostas a altas temperaturas, acompanhou-se a perda de massa da amostra com a temperatura utilizando-se um equipamento de análise térmica (TG8110 em TAS100, RIGAKU). As análises foram realizadas sob fluxo de N_2 (50mL/min.) e aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ até 800°C.

Em que V_m é o volume (cm^3) percorrido pela bolha no bolhómetro, $t_{\text{médio}}$ é a média dos tempos experimentais (t_i , em s) obtidos durante o experimento e m é o número de tomadas de tempo durante o experimento. Para o cálculo de valores médios, realizaram-se no mínimo três medidas de tempo ($m = 3$).

O coeficiente de permeabilidade da membrana (P/l , em $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ou em GPU – Unidade de Permeação de Gás: $1\text{GPU} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) foi avaliado conforme a Equação 3.2.

$$J_{CNTP} = \left. \frac{P}{l} \right|_{CNTP} \times \Delta p \quad (3.2)$$

Em que J_{CNTP} é o fluxo volumétrico de gás permeado ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e Δp (cmHg) é a diferença de pressão através da membrana. A pressão do permeado foi sempre mantida nas condições atmosféricas. A área de permeação (A , em cm^2) foi calculada a partir do comprimento útil (L , em cm) da fibra e do perímetro externo ($\pi \cdot D_{\text{ext}}$, em cm), obtido a partir de micrografias, em que D_{ext} é o diâmetro externo da fibra. O fluxo volumétrico permeado (J) foi obtido pela Equação 3.3.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi \cdot D_{\text{ext}} \cdot L} \quad (3.3)$$

Para normalizar a medida de fluxo de gás permeado para as CNTP, considera-se a equação dos gases ideais, Equação 3.4.

$$J_{CNTP} = \left(\frac{Q}{A} \right) \times \left(\frac{T_{CNTP}}{T} \right) \quad (3.4)$$

Obtendo-se a permeabilidade das fibras ocas com a Equação 3.5.

$$\left. \frac{P}{l} \right|_{CNTP} = \frac{Q}{A \cdot \Delta p} \times \left(\frac{T_{CNTP}}{T} \right) \quad (3.5)$$

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO

3.6.1. Permeação a Gases Puros

Na confecção dos módulos da fibra de carbono foi utilizado tubo de cobre de $\frac{1}{4}$ com intuito de não danificar a fibra durante a vedação com anilha. Para cada análise uma das extremidades da fibra de carbono foi vedada dentro do tubo, utilizando *Araldite*[®] e um tubo de plástico era fixado a este, após o endurecimento cortou-se o tubo de plástico deixando a seção transversal da fibra fica livre para saída do permeado. A outra extremidade da fibra era vedada com um tubo plástico com diâmetro de $\frac{1}{8}$ de polegada, obstruindo a passagem do gás. Desta forma, a permeação de gases ocorre através da superfície externa para o interior da fibra, devido à pressurização da região externa. A análise da permeabilidade era realizada utilizando transdutor de pressão (Figura 3.9), devido ao baixo fluxo de permeado, não foi possível medir pelo método de deslocamento de bolhas.



Figura 3.9. Representação do sistema de permeação a gases puros para membranas de carbono. (Adaptado de BARBOSA-COUTINHO, 2004).

Do mesmo modo das fibras poliméricas, os testes foram realizados com gases puros (He, CO₂, N₂) e os cálculos realizados utilizando a metodologia descrita por BARBOSA-COUTINHO, 2004; MOREIRA, 2008 e NASCIMENTO, 2010. O gás permeado era coletado em um volume calibrado (V_{sist} em cm³), fechando-se a válvula

de saída do lado do permeado. Este recipiente foi conectado a um transdutor de pressão, cujo sinal (S , em mA) é convertido em pressão através de uma calibração prévia. Desta forma, tem-se o aumento de pressão no lado do permeado (p , em cmHg) em função do tempo. A partir do coeficiente angular da variação da pressão do sistema com o tempo (dp_{sist}/dt), pode-se calcular a variação do número de moles permeados (dn/dt) com o tempo. Este valor é convertido, pela equação dos gases ideais, em variação do volume de gás permeado (dV/dt) com o tempo nas CNTP, determinando-se a vazão de permeado (Q_{CNTP}) conforme indicado pela Equação 3.6.

$$Q_{CNTP} = \left(\frac{dp_{sist}}{dt} \right) \times \frac{V_{sist}}{p_{CNTP}} \times \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (3.6)$$

O coeficiente de permeabilidade da membrana é obtido, então, pela Equação 3.7 (BARBOSA-COUTINHO, 2004).

$$\frac{P}{l} \Big|_{CNTP} = \frac{Q_{CNTP}}{A \cdot \Delta p} = \left(\frac{dp_{sist}}{dt} \right) \times \frac{V_{sist}}{A \cdot \Delta p \cdot p_{CNTP}} \times \frac{T_{CNTP}}{T} \quad (3.7)$$

A seletividade ideal (α) entre dois gases puros (A e B) é calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade destes gases, conforme Equação 3.8.

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{P}{l} \Big|_A}{\frac{P}{l} \Big|_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.8)$$

3.6.2. Dessorção a Temperatura Programada – TPD

As análises foram realizadas em uma Unidade de Teste Multipropósito, acoplada a um Espectrômetro de Massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200. Os experimentos foram realizados com 200 mg de fibra, sendo realizado um pré-tratamento sob atmosfera inerte, com vazão de He a 30 mL/min., a 150 °C, por duas horas.

O primeiro teste era realizado em atmosfera inerte, de modo a obter informações da fibra apenas exposta ao ambiente. Em seguida, foi feita uma nova análise, após adsorção de CO₂ em temperatura ambiente. Foi realizado um acompanhamento do CO (sinal correspondente a m/z = 28) e CO₂ (sinal correspondente a m/z = 44). O aquecimento, para ambos os processos, foi feito a uma taxa de 10 °C/min. até 800°C, em uma vazão de gás h élio de 30 mL/min.

3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS

3.7.1. Permeação a gases puros

Os testes de permeabilidade das fibras tratadas foram realizados sob as mesmas condições da fibra-oca de carbono (item 3.7.2).

3.7.2. Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X – XPS

A técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) foi utilizada no estudo da composição química superficial das fibras após as oxidações. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/PEMM/COPPE, utilizando-se um analisador de energia hemisférico (SPECS PHOIBOS) com uma fonte de raios X (SPECS XR50) com radiação AlK^α de 1486,6 eV a uma potência de 200-250 W (12,5 kV, 16-20 mA). A pressão na câmara foi na ordem de 10⁻⁹ torr. Foram analisadas as amostras Fibra de Carbono, Fibra de Carbono Oxidada (30 W e 04 min) e Fibra de Carbono Oxidada (45 W e 07 min.).

Foi realizada a decomposição do pico em alta resolução do C_{1s}, os picos dos componentes foram corrigidos, definindo a energia de ligação do pico do C-C como padrão, sendo esta igual a 284,5 eV. A decomposição do pico do C_{1s} foi realizada utilizando o programa CasaXPS, para identificação dos grupos funcionais existentes, definidos por suas respectivas energias de ligação, como se segue: C-O (286 eV), C=O (287,4 eV), COOH (288,8 eV) e π-π* (291.5 eV). (WAVHAL e FISHER, 2002; MÉDARD, 2002).

3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS METALIZADAS

3.8.1. Fluorescência de Raios X – FRX

Para análise de FRX foi utilizado um Espectrômetro Seqüencial RIGAKU (RIX 3100) com fonte de Rh. Esta análise foi de suma importância para determinação do teor metálico dos catalisadores. Para isso, sete fibras de 10 mm foram unidas paralelamente e colocadas no suporte, de forma a obter resultados mais precisos.

3.8.2. Permeação a gases puros

Os testes de permeabilidade das fibras metalizadas foram realizados sob as mesmas condições da fibra-oca de carbono (item 3.7.2).

3.9. Análise Morfológica das Fibras

A morfologia das fibras, ao longo de todo processo, foram avaliadas por MEV, utilizando um microscópio (FEG-SEM) da FEI Company modelo Quanta 400, cuja tensão máxima de operação é 30kV e resolução nominal 1,2nm em alto vácuo em elétrons secundários (SE). Um dos recursos do equipamento utilizado foi à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para avaliar qualitativamente os materiais presentes nas regiões microscópicas estudadas.

3.10. TESTES CATALÍTICOS

3.10.1. Fibras metalizadas

Os testes catalíticos foram realizados em uma Unidade de Testes Multipropósito equipada com um saturador, controladores de fluxo mássico (Matheson), acoplada a um espectrômetro de massa Balzers com quadrupolo Prisma QSM 200. Foram realizados testes reacionais utilizando etanol, reforma autotérmica e reforma com CO₂, de modo a avaliar a estabilidade e comportamento das fibras metalizadas em diferentes condições. Para a reforma autotérmica utilizou-se uma mistura de H₂O, etanol e O₂ na proporção 1:2: ½, respectivamente e para os testes de

reforma com CO₂ foi utilizada uma mistura de 10% de CO₂/He, passando por um saturador contendo etanol ultra puro.

Os pulsos dos reagentes foram aferidos a diferentes temperaturas (400, 450, 500, 550 e 600°C) e pressão ambiente. Os testes da reforma autotérmica foram realizados utilizando Fibra Branco (sem fase ativa) e fibras com diferentes teores de Pt (amostra 0,1% Pt/C, 0,2% Pt/C e 0,4% Pt/C), a fim de determinar a melhor condição a ser utilizada para reforma com CO₂. Todas as amostras foram submetidas à pré-tratamento, realizado sob atmosfera de He, a uma vazão de 60 mL/min. até 150°C, permanecendo nesta temperatura por uma hora, para remoção de água e algumas espécies adsorvidas.

3.10.2. Reator de Membrana Catalítica

O reator consistia de um cilindro horizontal de aço inox com 23 cm de comprimento, diâmetro interno de ~1cm. Na parte lateral do cilindro, havia uma entrada conectada ao saturador contendo mistura reacional de 10%CO₂/He e etanol de alta pureza. A saída dos gases que não permearam (região externa da fibra) era localizada também na lateral do cilindro. Em uma das extremidades do cilindro havia entrada de Hélio sob o fluxo de 60 mL/min., como gás de arraste (região interna das fibras), e na outra extremidade uma saída acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), assim como uma das saídas laterais, destinada ao permeante.

Na parte central do módulo foi feita uma abertura de 8 cm de modo que a região metalizada da fibra ficasse exposta ao reagente e aquecimento preferencial nesta região. Duas formas de aquecimento foram estudadas, com intuito de garantir aquecimento homogêneo e apenas na região central do reator. Para melhor compreender os diferentes modelos este foram definidos como Reator 1 e Reator 2.

O Reator 1 o módulo era inserido diretamente em um forno retangular, contendo duas placas de aquecimento de 9 cm fixadas na região central do módulo. A Figura 3.10 mostra a representação esquemática deste reator.

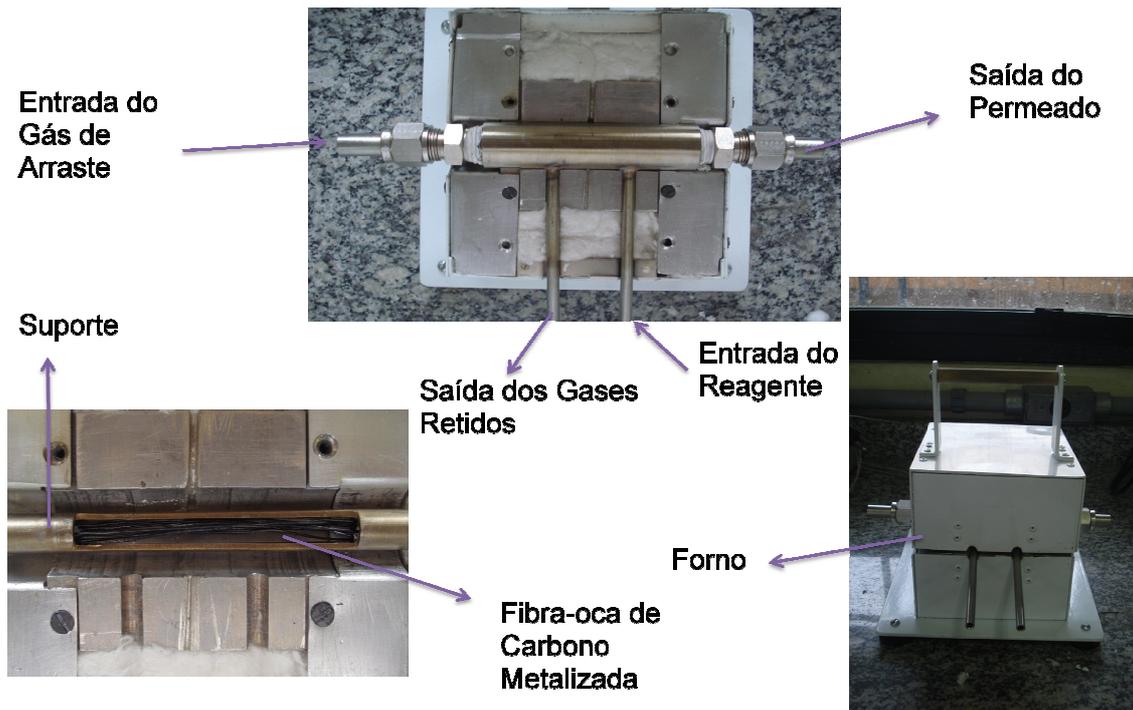


Figura 3.10. Representação esquemática do Reator 1.

O Reator 2 foi confeccionado utilizando uma resistência de 130 cm de cobre, fixada na região central em forma de espiral a qual foi ligada em um VARIAC para garantir o controle da voltagem. Esta região foi envolvida com uma camada de lã de vidro para garantir isolamento térmico. Um controlador de temperatura (controlador/programador, therma – TH2031, termopar tipo K – Cromel-Alumel) foi acoplado ao reator.

Um tubo de cobre de $\frac{1}{4}$ foi envolvido nas extremidades do reator e conectado a um banho termostático à temperatura de -5°C , atuando com trocador de calor, garantindo que a temperatura da extremidade do reator, a qual está contida *Araldite*[®], não ultrapasse a temperatura de 90°C , permitindo que o material não degrade, a temperatura foi medida dentro do *Araldite*[®] fixado. A Figura 3.11 apresenta a representação esquemática do Reator 2.

O Reator 2 foi o único utilizado no teste reacional, por ser provido do sistema de troca de calor, permitindo assim o funcionamento adequado as condições de reação bem como a estabilidade na vedação, conferida a extremidade do módulo,

garantindo que os gases (permeado e não permeado) fossem analisados separadamente.

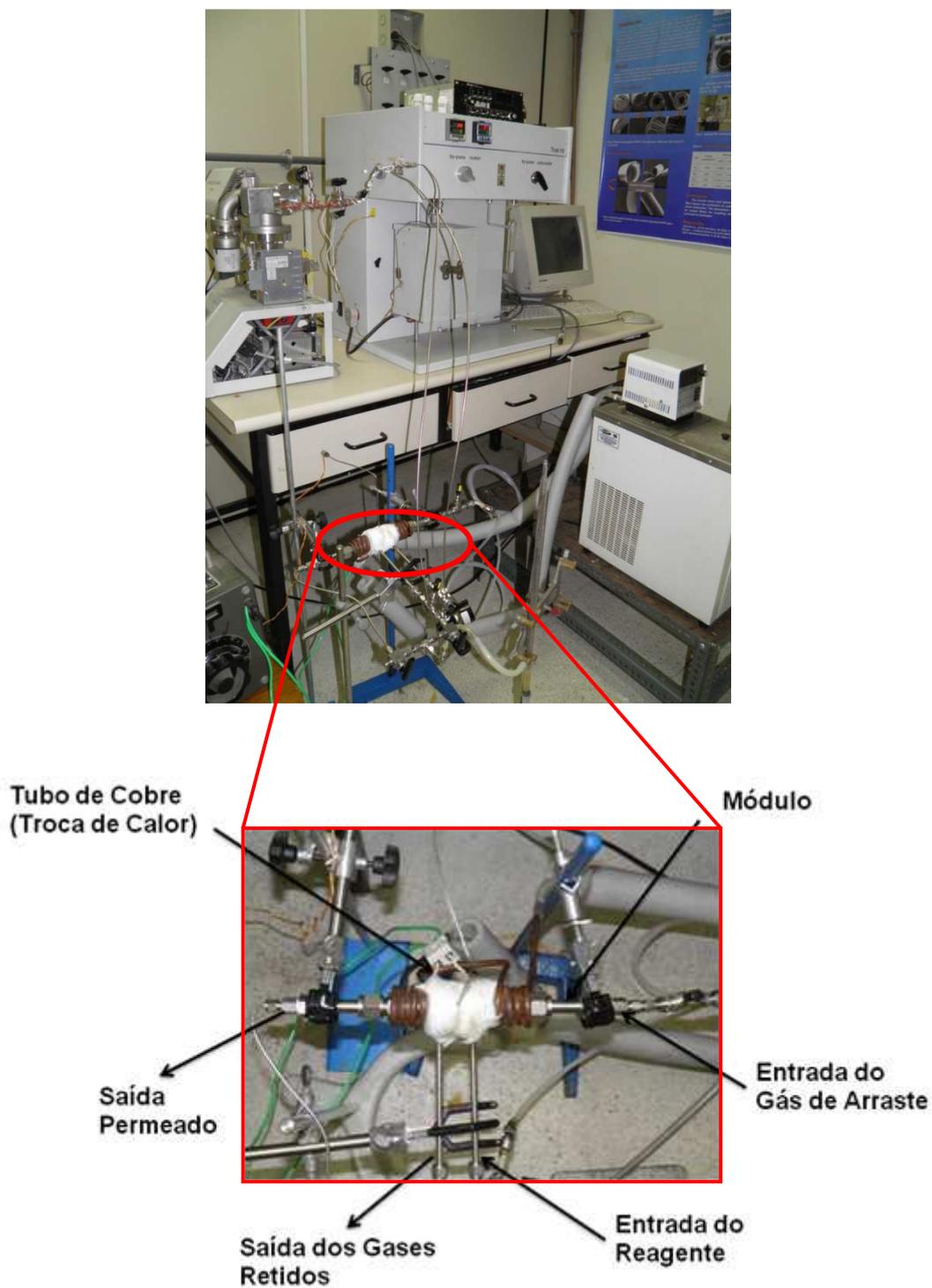


Figura 3.11. Representação esquemática do Reator 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Em uma primeira etapa serão mostrados os resultados de caracterização e permeabilidade das fibras poliméricas. Em seguida, serão apresentados os resultados de caracterização e permeabilidade para a fibra-oca de carbono antes e após os tratamentos por plasma e também para fibra metalizada, com intuito de comparar os resultados. Por fim apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos nos testes catalíticos, tanto para fibra metalizada quanto para o reator de membranas catalíticas.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

Todos os ensaios e testes realizados neste trabalho utilizaram membranas poliméricas precursoras constituídas de uma mistura PEI/PVP e sílica, sintetizadas por MOREIRA (2008).

Testes de permeação e análises morfológicas foram realizados como parte necessária da caracterização físico-química das fibras poliméricas para posterior comparação com as fibras de carbono, obtidas após a pirólise, e com as fibras modificadas pela inserção de grupos oxigenados e pela metalização. A correlação simultânea entre método de preparação, caracterização e desempenho das fibras foi adotada como método de análise dos resultados obtidos.

4.1.1. Análise Termogravimétrica

A termoestabilidade das fibras poliméricas foi avaliada por termogravimetria. Na Figura 4.1 apresenta-se o termograma obtido observando-se a perda de massa da membrana polimérica em atmosfera de N_2 para uma faixa de temperatura de 150 – 800°C. No primeiro pico, a perda de massa ocorreu devido à decomposição do PVP, com decomposição total em torno de 440 °C. O segundo pico, na faixa de 380-550 °C está relacionado à cisão da cadeia principal da membrana polimérica sendo que a maior perda de massa em torno de 33%. Resultados compatíveis com os apresentados por RAO e colaboradores (2008).

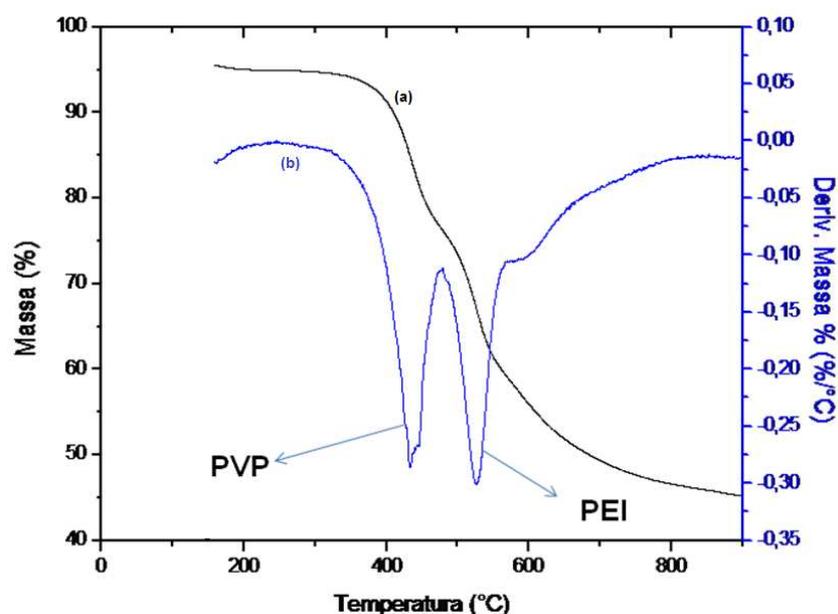


Figura 4.1. Análise termogravimétrica da membrana polimérica: (a) perda de peso, (b) diferencial da perda de peso.

A decomposição térmica para os polímeros orgânicos é caracterizada pela quebra das cadeias principais. Diferentes vias de degradação térmica do PEI e PVP poderão levar à criação de diversas estruturas porosas para a membrana de carbono formada (KREVELEN, 1990). Resultados próximos aos obtidos por MOREIRA (2008), uma vez que no seu trabalho as condições de e análise foram diferentes das realizadas neste ensaio, e semelhantes aos obtidos por NASCIMENTO (2010).

4.1.2. Permeação a Gases Puros

Para testes de permeabilidade, foram utilizadas fibras MP1,5 e MP6, que diferem nas condições fiação (distância banho - extrusora, 1,5 e 6 cm, respectivamente). A Figura 4.2 apresenta a variação do fluxo de permeado, a gases puros, em diferentes pressões (P) para a MP1,5. Observa-se o decréscimo da permeabilidade na ordem $He > N_2 > CO_2$, com uma diminuição dos valores de permeação para o aumento da massa molecular (MM). Sugere-se que o mecanismo de transporte ocorra por difusão de Knudsen, devido aos valores próximos de fluxo.

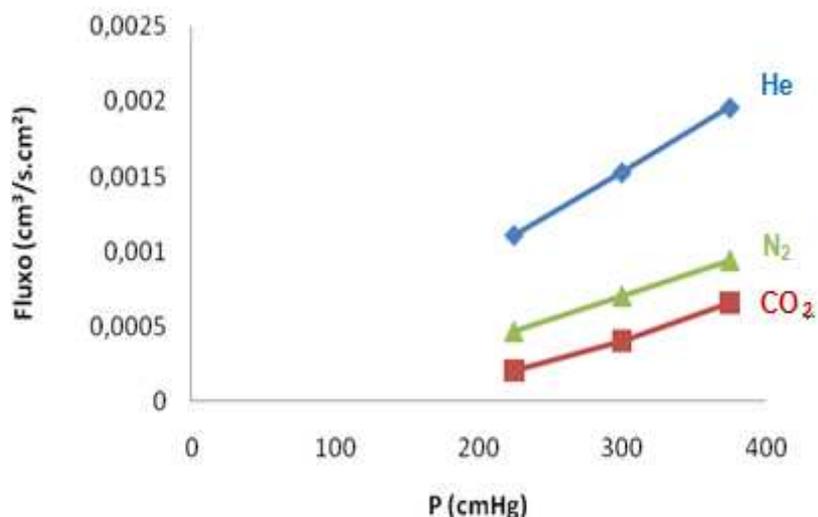


Figura 4.2. Variação do fluxo de permeado em diferentes pressões para fibra MP1,5, para os gases puros: He, CO₂ e N₂.

A Figura 4.3 mostra a relação do fluxo do permeado com a pressão para a fibra MP6. Resultados semelhantes aos obtidos para membrana MP1,5 são observados para a membrana MP6, com a mesma ordem de seletividade, porém com um fluxo relativamente maior.

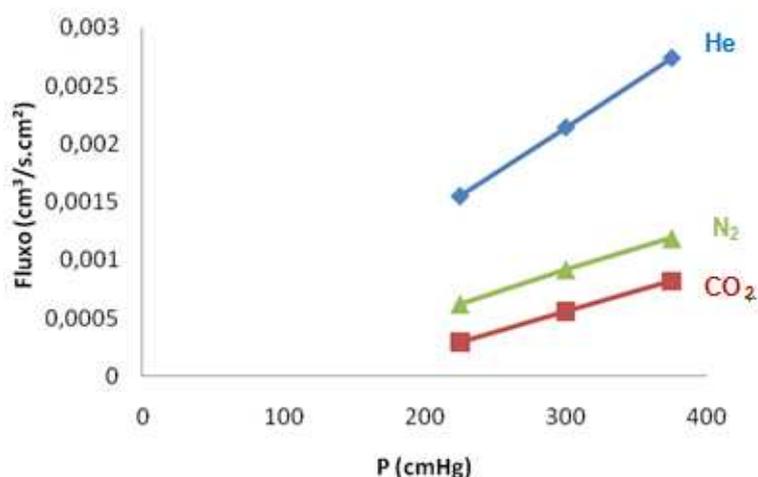


Figura 4.3. Variação do fluxo de permeado em diferentes pressões para fibra MP6, para os gases puros: He, CO₂ e N₂.

Na Tabela 4.1 são registrados os resultados quantitativos de permeabilidade e seletividade, referentes às membranas MP6 e MP1,5, em temperatura ambiente. Nota-se que a membrana MP6 apresenta maior permeabilidade e seletividade em relação a

MP1,5 para todos os gases analisados. Estes resultados podem estar relacionados à formação de poros com maior diâmetro cinético para MP6. Com o aumento do DEB, maior o contato do polímero com vapores de água presentes no ambiente, antes do contato com o banho, tornando a precipitação mais lenta e, conseqüentemente, há aumento do tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2010).

Tabela 4.1. Permeabilidade e seletividade das membranas poliméricas MP6 e MP1,5.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade Ideal | | |
|-------|-----------------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| MP1,5 | 5,6 | 3,1 | 2,9 | 1,8 | 1,9 | 0,9 |
| MP6 | 7,9 | 3,7 | 3,4 | 2,1 | 2,2 | 0,9 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

A seletividade das membranas se apresentou bastante baixa, próxima a unidade, o que indica que as membranas poliméricas não se mostram adequadas para separação de gases devido à macroporosidade. No entanto estas membranas foram consideradas as melhores precursoras por MOREIRA (2008) e assim, foram selecionadas como membranas precursoras para a síntese das membranas fibra-oça de carbono. Segundo HOSSEINI e CHUNG (2009) e MOREIRA (2008), membranas de carbono têm a capacidade de superar a seletividade do material precursor, garantindo eficiência no processo de separação.

4.1.3. Caracterização Morfológica das Fibras Poliméricas

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a membrana MP1,5. Observa-se na Figura 4.4(a) uma geometria excêntrica da MP1,5 ao longo da sua seção transversal.

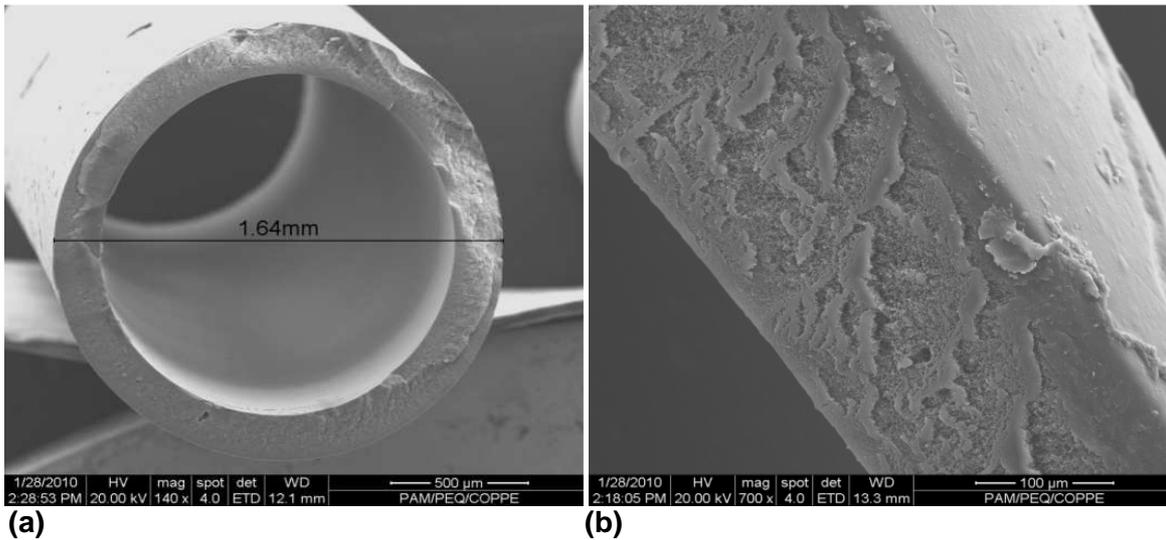


Figura 4.4. Micrografia da membrana MP1,5: (a) seção transversal da fibra, (b) Seção transversal da fibra ampliada.

Através da análise da Figura 4.4 (b) é possível verificar que a membrana MP1,5 não possui macrovazios ao longo da sua seção transversal enquanto que na Figura 4.5 observam-se alguns microporos em sua superfície. A ausência de macrovazios é importante nesta etapa de preparação do precursor, pois indica uma formação bem estruturada necessária para o desempenho seletivo das membranas e promoção de maior resistência mecânica após processo de pirólise (JUNG, *et al.*, 2007, MOREIRA, 2008).

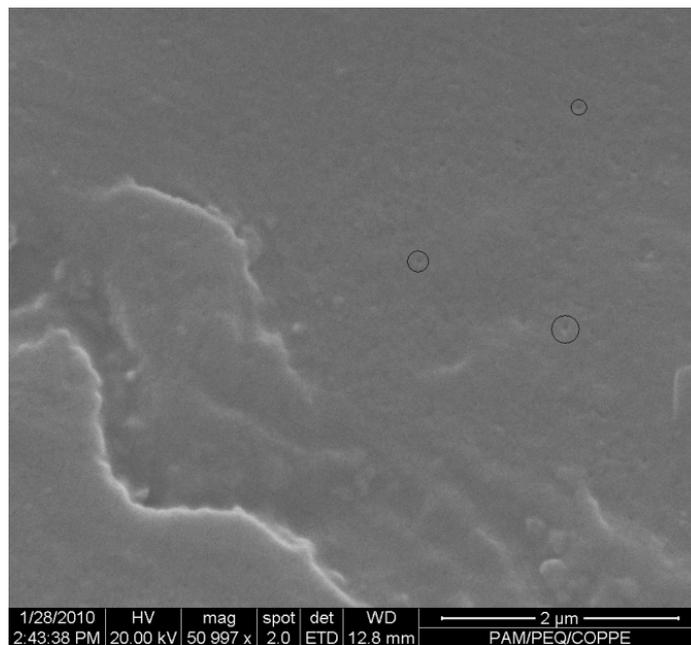


Figura 4.5. Micrografia da superfície externa da membrana MP1,5.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS-OCAS DE CARBONO

As fibras-ocas de carbono foram avaliadas quanto à sua permeabilidade e seletividade a gases puros. Aspectos morfológicos e estruturais também foram analisados, com o objetivo de caracterizar tanto as propriedades físicas quanto as propriedades químicas da fibra.

4.2.1. Permeação a Gases Puros

Os testes de permeação foram realizados com as fibras-ocas de carbono (FC), produzidas a partir das membranas poliméricas MP1,5.

A Tabela 4.2 mostra os resultados de permeabilidade e seletividade a gases puros (He, CO₂ e N₂). Os valores apresentados mostram a existência de poros com maiores diâmetros para as membranas poliméricas em relação às fibras de carbono (FC), confirmando a mudança de propriedades texturais durante o a etapa de pirólise. A FC apresentou boa seletividade ao gás de interesse (He), comprovando a existência de microporosidade, originada durante o processo de pirólise.

Tabela 4.2. Permeabilidade e seletividade da FC.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| Fibra de Carbono | 0,21 | 6,0 E-4 | 9,0 E-3 | 339 | 22 | 15 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

Estes resultados estão de acordo com os de HOSSEINI e colaboradores (2009), que constataram um aumento da seletividade influenciada pelo aumento da temperatura final no processo de pirólise da membrana precursora, o que origina uma redução do tamanho dos poros. Importante registrar também, a maior permeabilidade dos gases com menor diâmetro cinético (He (2.65 Å) > CO₂ (3.3 Å) > N₂ (3.64 Å)), resultado que pode ser atribuído ao mecanismo de separação por peneira molecular. Os resultados também confirmam os obtidos por MOREIRA (2008) e NASCIMENTO (2010).

4.2.2. Dessorção a Temperatura Programada – TPD

Com objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do CO₂ nas fibras de carbono, foi realizado um teste de TPD com fluxo de inerte em diferentes condições, definidas como Condições 1 e 2. O teste realizado na Condição 1 é o branco do experimento, realizado sem a previa adsorção de gases. O teste realizado na Condição 2 foi efetuado após adsorção de CO₂ em temperatura ambiente. Os produtos selecionados para acompanhar a adsorção/dessorção de CO₂ foram: CO (acompanhando pelo sinal correspondente a m/z = 28) e CO₂ (acompanhado pelo sinal correspondente a m/z = 44).

De acordo com SHEN e colaboradores (2008), MOREIRA 2008 e MÜHLEN (2010) a natureza dos grupos presentes e a estabilidade térmica podem ser avaliadas pela temperatura de decomposição e o tipo de gás liberado. A maior estabilidade foi evidenciada para os grupos que evoluíram a CO, liberados à temperatura entre 600-980°C como, por exemplo, fenol e carbonila, porém grupos que evoluíram a CO₂ (lactona e carboxila) apresentaram menor estabilidade térmica, pois tiveram completa dessorção e decomposição a 600°C.

Além disso, a adsorção de moléculas na área interna de materiais que possuem baixa difusividade pode afetar a permeabilidade do gás de interesse, bloqueando os poros das fibras de carbono e dificultando a permeação. Este fenômeno, conhecido como o envelhecimento do carbono, está relacionado, principalmente, à exposição ao ar e conseqüente adsorção de moléculas de H₂O, CO₂ (LAGORSSE *et al.*, 2008).

Na Figura 4.7 é apresentado o perfil de evolução do sinal m/z=44, para a análise de TPD da fibra-oca de carbono nas duas condições. Para Condição1, teste em branco, observa-se uma dessorção de CO₂ com temperatura de máximo de T_m= 370°C. A evolução de CO₂ nesta temperatura é devida, provavelmente, à adsorção de CO₂ do ar, não dessorvido na etapa de pré-tratamento. No entanto não se pode descartar a ocorrência de processos residuais de decomposição térmica da fibra. Testes em branco, imediatamente após a pirólise da membrana, poderão auxiliar no entendimento desta caracterização. Pelo perfil obtido para Condição 2, observa-se, como diferencial, a formação de um pico com T_m por volta de 150°C, com dessorção completa a 190°C. Este teste deixa evidente que ape nas pequenas quantidades de

CO₂ são adsorvidas fisicamente na temperatura ambiente quando trabalhamos com fibras envelhecidas, ou seja, estocadas em contato com ar. A mudança do perfil de dessorção em altas temperaturas pode indicar mudanças na estabilidade térmica da amostra após a exposição á atmosferas ricas em CO₂. No entanto é importante registrar que como este ensaio é destrutivo, a amostra usada no teste 2, não é a mesma do teste 1, podendo apresentar pequenas alterações na sua morfologia. A interpretação mais detalhada do perfil de dessorção de CO₂, em altas temperaturas, faixa de 200-900°C, exige a realização de testes futuros.

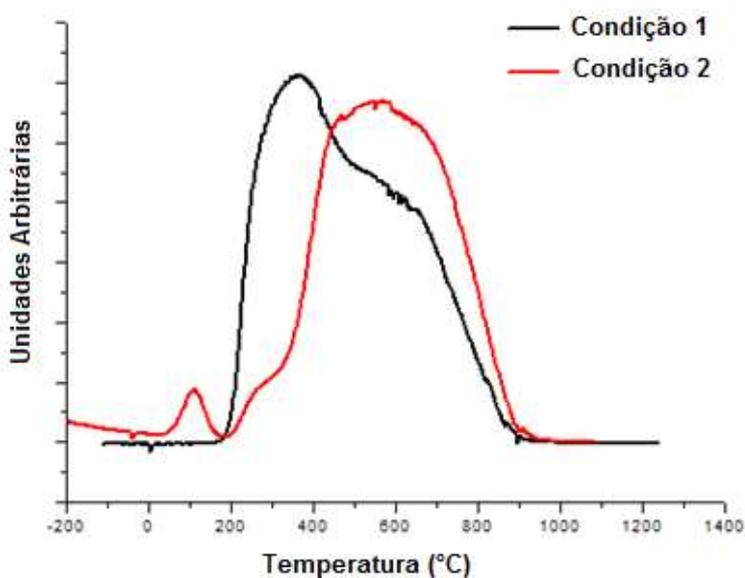


Figura 4.6. Perfil de evolução para sinal m/z=44 em TPD para a Condição 1 e Condição 2 até 800°C.

O perfil de evolução do CO, acompanhado pelo sinal m/z=28, é apresentado na Figura 4.8. Registra-se a semelhança dos perfis para os dois testes com um pico que se relaciona ao gás que dessorve em temperatura de máximo por volta de 800°C.

O pequeno aumento da área para Condição 2 não é representativo de mudanças na morfologia da fibra após a adsorção de CO₂ uma vez que está dentro do limite de reprodutibilidade dos testes de TPD que é cerca de 10% como mostrado por MÜHLEN (2010). No entanto este resultado reforça a idéia de que a evolução de CO e CO₂ nos testes de dessorção é proveniente de uma reestruturação da fibra, indicando a necessidade de ajustes finos no protocolo usado para pirólise.

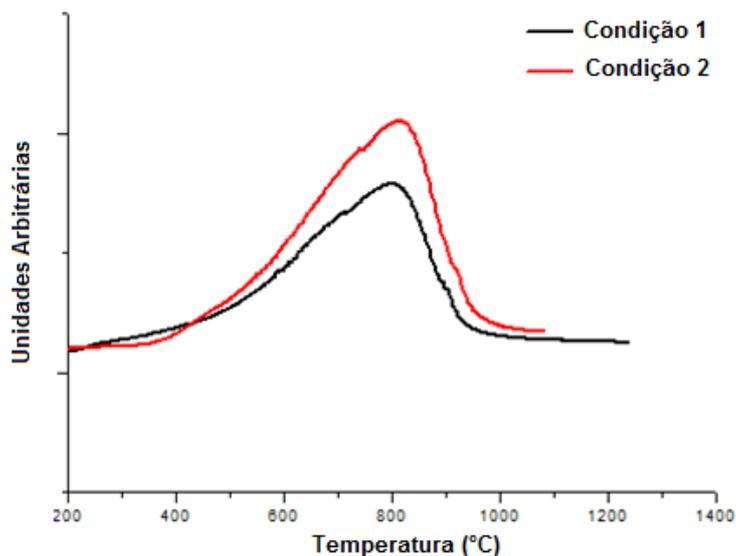


Figura 4.7. Perfil de evolução para sinal $m/z=28$ em TPD para a Condição 1 e Condição 2 até 800°C.

Os resultados quantitativos dessas análises são mostrados na Tabela 4.3, sendo calculados a partir da área dos picos com as correções necessárias. Nota-se que os valores encontrados para CO são superiores aos do CO₂, indicando que há predominância dos grupos que evoluem a CO, o que confirma a estabilidade da fibra em altas temperaturas. Cabe ressaltar que mesmo com a adsorção de CO₂ à temperatura ambiente (Condição 2), a quantidade de CO₂ foi inferior à quantificada na Condição 1. Este resultado, mais uma vez, confirma a hipótese de que existe uma reestruturação residual da fibra durante o aquecimento, indicando uma pirólise incompleta. O uso de uma técnica como TPD, utilizando detector de massa, permite observar, devido à sua alta sensibilidade, com mais precisão este comportamento do que a técnica de termogravimetria.

Tabela 4.3. Quantificação de CO e CO₂, TPD até 800°C com inerte e adsorção de CO₂. Avaliação da oxidação por TPD (bulk).

| Fibra Branco | CO (µmol/g) | CO₂ (µmol/g) |
|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| Condição 1 | 1038 | 362 |
| Condição 2 | 1319 | 353 |

4.2.3. Caracterização Morfológica das Fibras de Carbono

Amostras das fibras-ocas de carbono foram analisadas por MEV antes dos tratamentos por plasma. As Figuras 4.9(a,b) e 4.10(a,b) mostram os resultados referentes à morfologia da membrana.

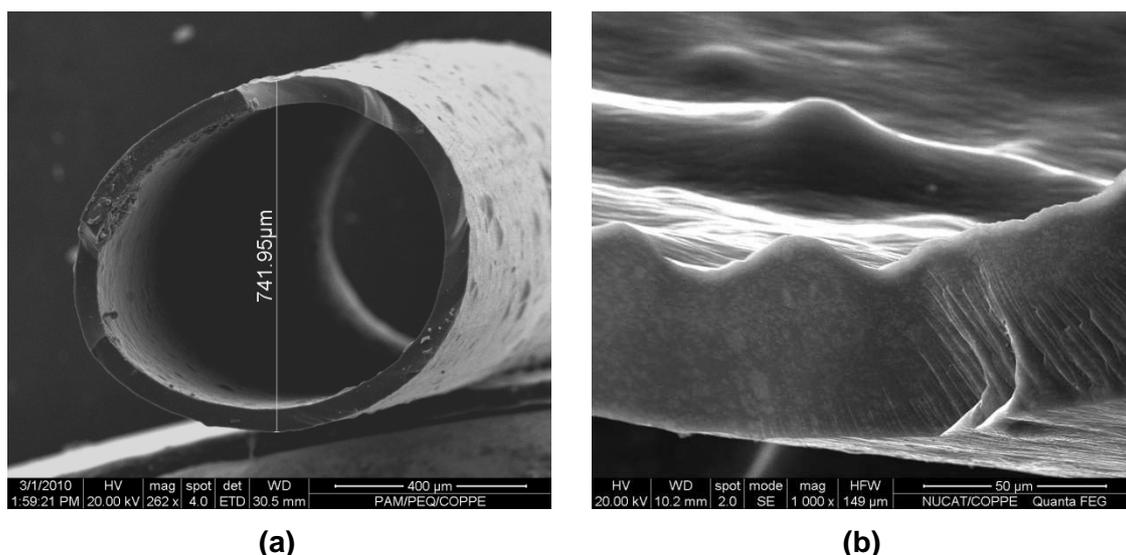


Figura 4.8. (a) Micrografia da seção transversal da fibra-oca de carbono, (b) Seção transversal de carbono ampliada.

Após o processo de pirólise as membranas poliméricas tiveram seu diâmetro reduzido devido à perda de massa. Este resultado pode ser evidenciado através da comparação do diâmetro da membrana polimérica (1,64mm) com o da membrana de carbono (0,74mm), Figuras 4.4(a) e 4.9(a) respectivamente.

Nas figuras 4.9(b) e 4.10(a) observa-se uma estrutura homogênea, tanto na superfície da fibra quanto na sua seção transversal, ou seja, bastante lisa e sem presença de defeitos mesmo em escala nanométrica (Figura 4.10(b)). Irregularidades na forma de pequenas cavidades são observadas, porém a presença dessas estruturas não interfere na seletividade e permeabilidade aos gases, conforme discutido no item 4.2.1.

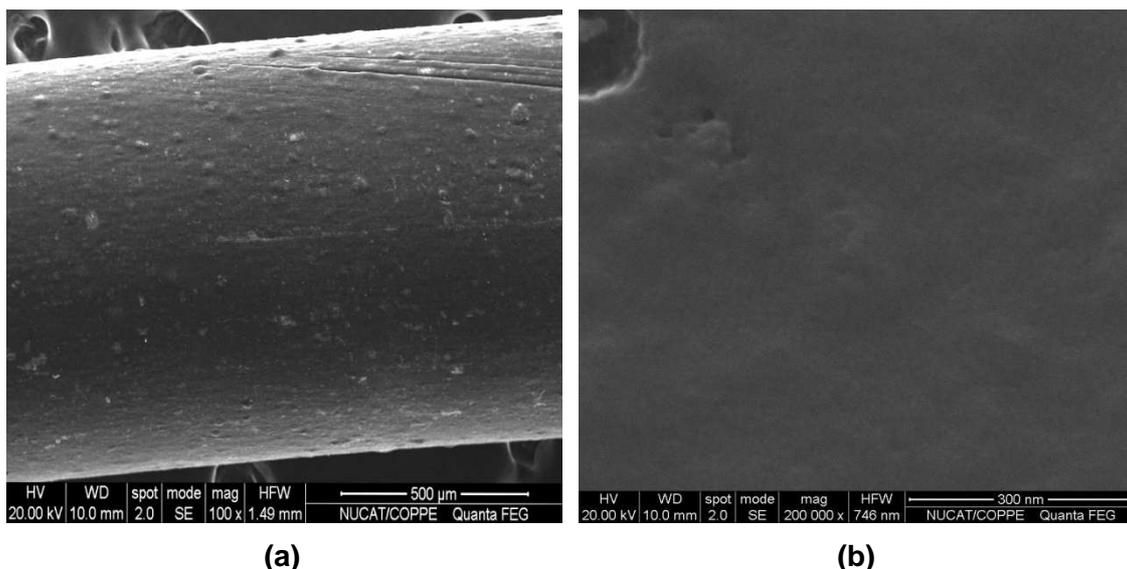


Figura 4.9. (a) Micrografia da superfície externa da fibra-oca de carbono, (b) Superfície externa ampliada.

A análise de MEV não permitiu observar a presença de microporos, mesmo aplicando uma ampliação de 200.000 vezes, Figura 4.9(b). Estes resultados estão coerentes com os obtidos no teste de permeabilidade da fibra-oca, mostrando que a fibra apresenta alta seletividade para moléculas gasosas, principalmente as de menor diâmetro cinético, como é o caso do H_2 ($\varnothing_{\text{cinético}}=2,89 \text{ \AA}$).

Todos os resultados apresentados até o momento confirmam a observação que a alta temperatura usada na pirólise provoca a sinterização dos poros da membrana precursora. Estes resultados estão de acordo com os relatados por VU e KOROS (2002) e MOREIRA (2008) que observaram a diminuição significativa do tamanho dos poros após o processo de pirólise.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS TRATADAS

As fibras-ocas de carbono foram tratadas por plasma de ar objetivando a inserção de grupos funcionais oxigenados na superfície externa. Diferentes condições de tratamento foram aplicadas (30 W e 4min, 30 W e 10min, 45 W e 7min e 60 W e 10min), com objetivo de encontrar a condição mais adequada para inserção de grupos oxigenados a altas temperaturas, mantendo a integridade morfológica da fibra. Para

definir os melhores parâmetros a serem utilizados, análises de permeabilidade e estudos morfológicos foram realizados em cada etapa.

4.3.1. Caracterização da Fibra FC_{30,4} (30 W e 4 min.)

4.3.1.1. Permeação a Gases Puros

A fibra de carbono tratada a 30 W e 4 min. (FC_{30,4}) apresentou permeabilidade muito baixa para o He (Tabela 4.4), quando comparada com a fibra não funcionalizada, evidenciando que o plasma alterou a morfologia da superfície da fibra. Esta alteração pode ter ocorrido através de diferentes processos, tais como: a deposição de materiais degradados, reações químicas de superfície e/ou sinterização (provocada pelos ataques).

Tabela 4.4. Permeabilidade e seletividade da FC_{30,4}.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| FC _{30,4} | 0,02 | 1,5 E-3 | 3,3 E-3 | 14 | 6,3 | 2,2 |
| Fibra de Carbono | 0,21 | 6,0 E-4 | 9,0 E-3 | 339 | 22 | 15 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹cmHg⁻¹

A baixa permeabilidade observada, próxima ao limite de detecção do equipamento (<0,01 GPU) (NASCIMENTO, 2010), mostra que esta condição não é adequada para inserção de grupos oxigenados na superfície.

4.3.1.2. Análise Morfológica da Fibra FC_{30,4}

A morfologia da fibra de carbono tratada à potência de 30 W e com o tempo de 4 min. é observada nas Figuras 4.11 (a,b). Observa-se na Figura 4.11(a) que a fibra apresenta a superfície bastante homogênea, intacta e livre de defeitos, semelhante à Fibra Branco. Na Figura 4.11(b) obtida com uma ampliação de 50000 x, observa-se que nesta escala a superfície da membrana é severamente afetada. Pode-se

identificar algumas diferentes estruturas e cavidades, distribuídas ao longo da superfície.

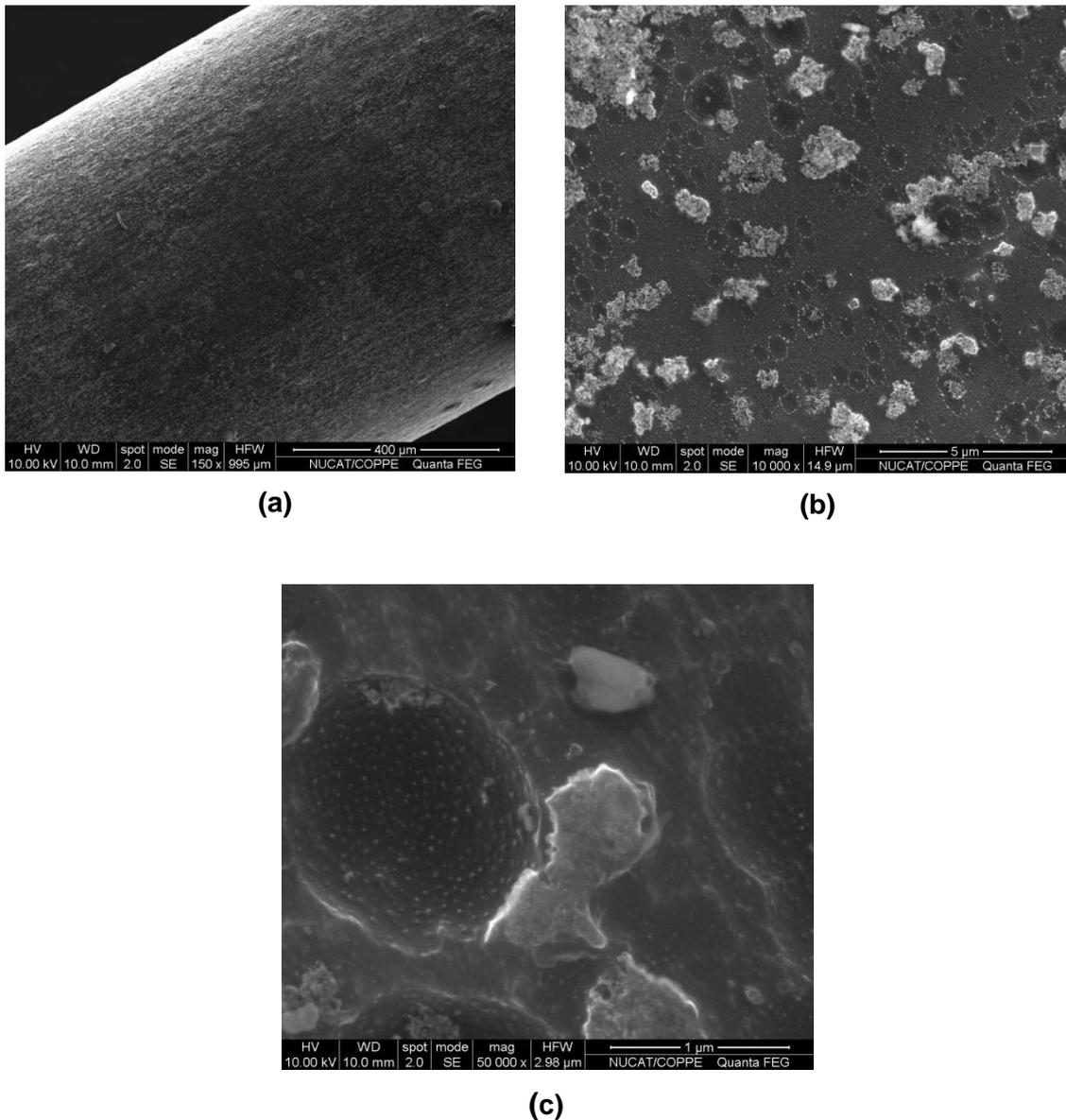


Figura 4.10. Fibra-oca tratada a 30w-04 min: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Fendas na superfície das membranas.

Os ataques gerados pelo tratamento por plasma provocam o aumento das cavidades na superfície da fibra, Figura 4.11(c). Segundo LAZEA e colaboradores (2005) a erosão de superfícies é um fenômeno explicado pela ação dos radicais

presentes no plasma que podem desempenhar um papel importante neste processo, criando um micro-relevo na superfície da membrana.

Estes resultados mostram a importância do ajuste dos parâmetros potência/tempo de exposição, no tratamento da fibra por plasma de ar, uma vez que interferem diretamente na permeabilidade e seletividade da fibra.

4.3.2. Caracterização da Fibra FC_{30,10} (30 W e 10 min)

4.3.2.1. Permeação a Gases Puros

O tratamento realizado a 30 W e 10 min. (FC_{30,10}), originou um melhor resultado de permeabilidade (Tabela 4.5), observando-se um aumento de aproximadamente 8 vezes para seletividade He/N₂ em relação à Fibra Branco, diferentemente da FC_{30,4}. Assim, observa-se que o tempo de exposição, para uma mesma potência, altera as propriedades texturais da membrana.

Estes resultados estão de acordo com os relatados por DMITRIEV e colaboradores (1998), que relacionaram o aumento do fluxo de permeação a um maior tempo de exposição da membrana ao plasma. Este comportamento é justificado pela liberação de espécies depositadas sobre os poros na superfície da fibra, que, provavelmente, ocorreu durante a fase inicial do tratamento.

Tabela 4.5. Permeabilidade e seletividade da FC_{30,10}.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| FC _{30,10} | 0,27 | 6,0 E-4 | 10 E-3 | 418 | 15 | 27 |
| Fibra de Carbono | 0,21 | 6,0 E-4 | 9,0 E-3 | 339 | 22 | 15 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

4.3.2.2. Análise Morfológica da Fibra FC_{30,10}.

A Figura 4.12 (a,b e c) apresenta os resultados obtidos por MEV para a FC_{30,10}.

Como pode ser observado nas imagens, a superfície da fibra apresentou um aumento na rugosidade superficial. A análise comparativa entre as fibras $FC_{30,4}$ e $FC_{30,10}$ mostra expressivas alterações morfológicas provocadas por um maior tempo de exposição, o que pôde ser devido a quebra das ligações com reticulação superficial, como pode ser observado na Figura 4.12 (a,b).

Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos no testes de permeabilidade, confirmando que o tempo de exposição da fibra ao tratamento por plasma, afeta diretamente sua estrutura superficial, desobstruindo ou aumentando o diâmetro das cavidades porosas.

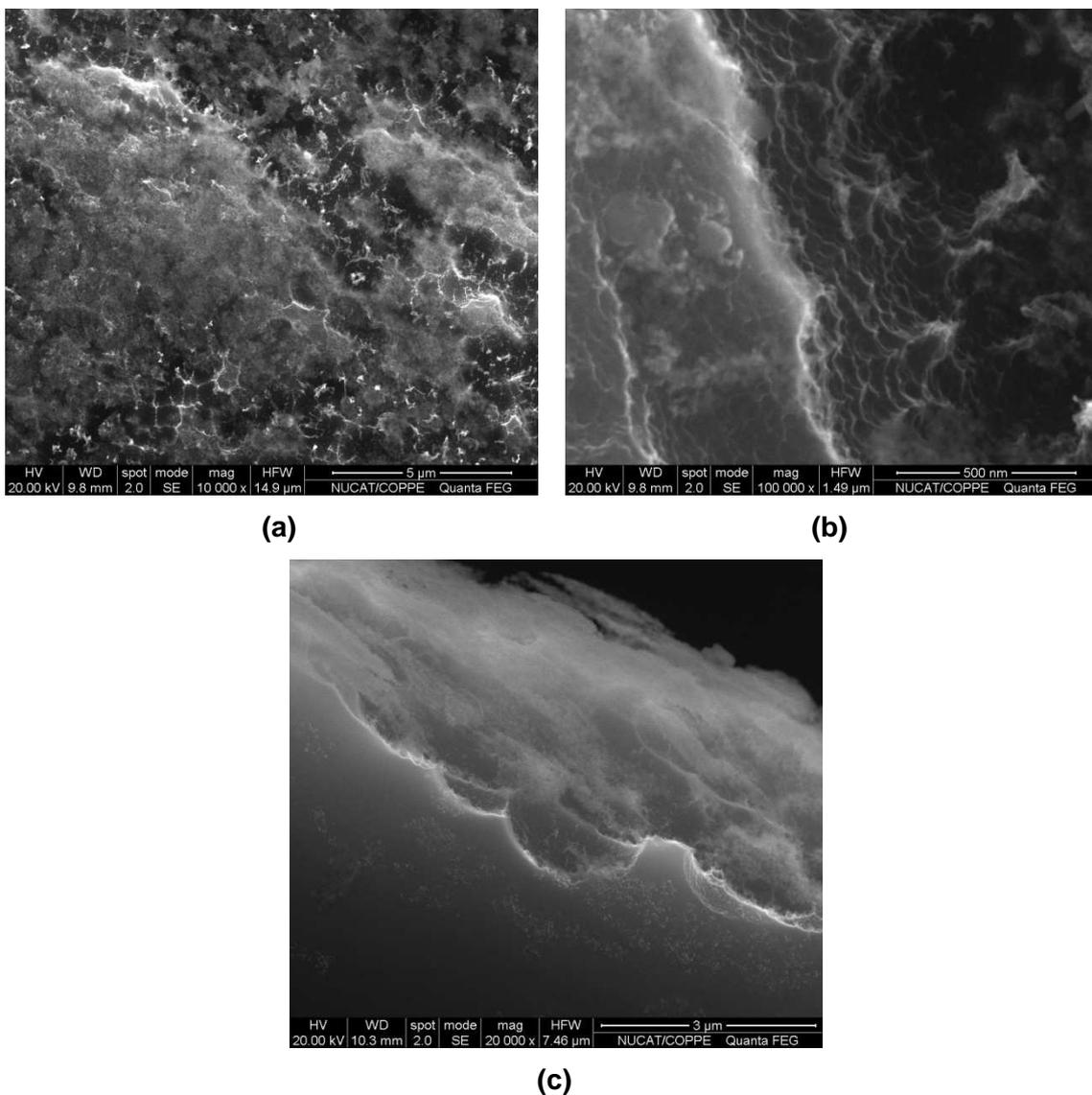


Figura 4.11. Fibra-oca tratada a 30 W e 10 min.: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Seção transversal.

Analisando a imagem da Figura 4.12(c), observa-se que não há ataque por plasma na seção transversal da fibra e as cavidades formadas na superfície não penetram de forma significativa para o interior da fibra, impedindo a interconectividade entre a camada interna e externa. Resultados semelhantes foram obtidos por MÜHLEN (2010), que observou, mesmo após tratamento, modificações pelo plasma apenas na superfície externa das membranas, sem alterar a seção transversal.

4.3.3. Caracterização da Fibra FC_{45,7} (45 W e 7 min.)

4.3.3.1. Permeação a Gases Puros

Os valores obtidos nos testes de permeabilidade e seletividade das fibras-ocas de carbono tratadas a 45 W e 7 minutos (FC_{45,7}) são apresentados de forma comparativa com a Fibra Branco na Tabela 4.6. Nota-se que a permeabilidade do He permanece superior à permeabilidade do CO₂ e N₂, como observado para todas as fibras testadas e a seletividade He/CO₂ próxima da Fibra Branco.

Este resultado mostra a possibilidade de uma inserção de grupos oxigenados por plasma sem uma alteração significativa das propriedades de permeação.

Tabela 4.6. Permeabilidade e seletividade da FC_{45,7}.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| FC _{45,7} | 0,14 | 6,1 E-3 | 7,2 E-3 | 23 | 19 | 1,1 |
| Fibra Branco | 0,21 | 6,0 E-4 | 9,0 E-3 | 339 | 22 | 15 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

4.3.3.2. Análise Morfológica da Fibra FC_{45,7}.

Os resultados da análise morfológica para a FC_{45,7} foram diferentes para os obtidos nas outras condições de tratamento. A análise da Figura 4.13 (a, b e c) permite observar essas alterações. É importante registrar a formação de um relevo bem estruturado, com estruturas pontiagudas homoganeamente distribuídas, que poderá

favorecer a dispersão da fase metálica a ser depositado.

A presença de fendas, imagens da Figura 4.13(c), pode melhorar a estabilidade da fase metálica, porque podem servir de barreira física entre os agregados de platina, minimizando os processos de sinterização da fase metálica a ser depositada. Resultados similares foram relatados por MÜHLEN (2010) e MASSONI e colaboradores (2007), que observaram que o tratamento por plasma modificou o relevo da superfície, aumentando a superfície específica, e contribuindo para uma estruturação mais organizada.

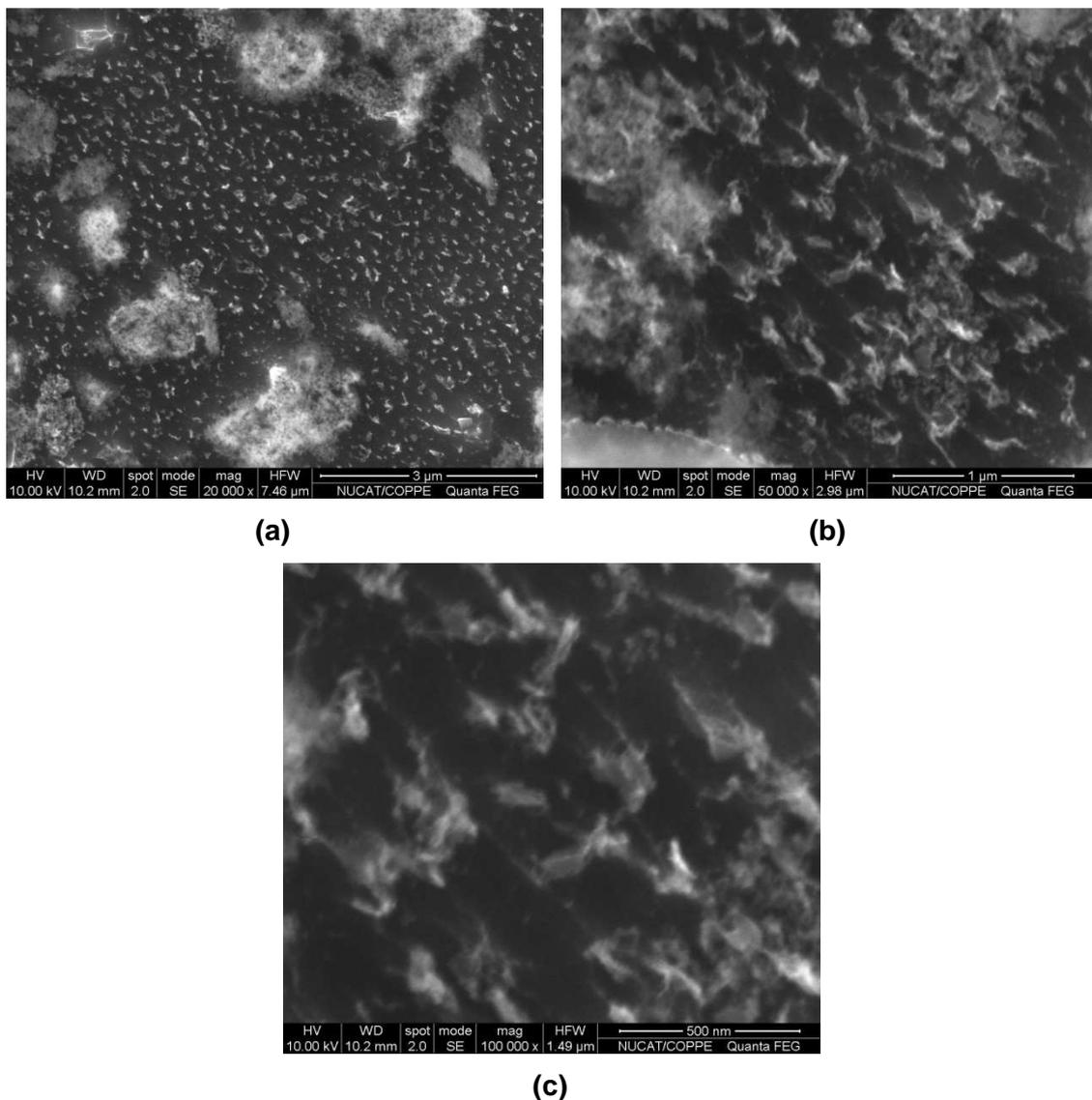


Figura 4.12. (a) Micrografia da superfície externa da fibra-oca de carbono, (b) Superfície externa ampliada (50000x) e (c) Superfície externa ampliada (100000x).

4.3.4. Caracterização da Fibra FC_{60,10} (60 W e 10 min.)

4.3.4.1. Permeação a Gases Puros

As fibras-ocas de carbono tratadas a 60 W e 10 min. (FC_{60,10}) também foram avaliadas quanto a sua permeabilidade e seletividade a gases puros. Os resultados obtidos serão apresentados de forma comparativa para todos os testes realizados (Tabela 4.7). Os valores de permeabilidade encontrados para os testes realizados com CO₂ mostram um aumento da taxa de permeação, quando comparado com a fibra-oca de carbono e as demais fibras tratadas. Conseqüentemente baixa seletividade He/CO₂ foi verificada, mostrando que os ataques causaram a desobstrução e/ou alargamento dos orifícios porosos.

Para realizar o ajuste desejado no desempenho da membrana é necessário analisar conjuntamente os resultados de permeabilidade e seletividade para He e CO₂, uma vez que valores de diâmetro cinético dos gases de interesse crescem na seguinte ordem He (2,60 Å) < H₂ (2,89 Å) < CO₂ (3,30 Å) < N₂ (3,64 Å) < CO (3,7 Å) (NASCIMENTO, 2010).

Tabela 4.7. Permeabilidade e seletividade da FC_{60,10}.

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| FC _{45,7} | 0,14 | 6,1 E-3 | 7,2 E-3 | 23 | 19 | 1,1 |
| Fibra Branco | 0,21 | 6,0 E-4 | 9,0 E-3 | 339 | 22 | 15 |
| FC _{30,4} | 0,02 | 1,5 E-3 | 3,3 E-3 | 14 | 6,3 | 2,2 |
| FC _{30,10} | 0,27 | 0,6 E-3 | 0,01 | 418 | 15 | 27 |
| FC _{60,10} | 0,11 | 5,7 E-3 | 0,07 | 19 | 1,4 | 13 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.7 pode-se concluir que a fibra mais adequada para ser utilizada na etapa de metalização é a FC_{45,7}, porque mantém as propriedades mais próximas da fibra precursora após a inserção de grupos oxigenados.

Registra-se que as todas as fibras de carbono submetidas ao tratamento por plasma apresentaram bons resultados de permeabilidade, nas condições avaliadas. Valores semelhantes de permeabilidade para as membranas precursoras e tratadas mostraram que o tratamento por plasma oxidativo, necessário para inserção de grupos de ancoragem para platina, não modifica a microporosidade inicial, necessária para a seletividade exigida. Estes resultados são inéditos e de fundamental importância para os objetivos destes estudos.

4.3.4.2. Análise Morfológica da Fibra FC_{60,10}.

As análises de microscopia mostraram, para todos os casos, alterações significativas após o tratamento da membrana por plasma de ar. As micrografias da amostra FC_{60,10}, apresentadas na Figura 4.14, mostram a presença de manchas claras, que podem ser atribuídas à maior concentração de carga nestas regiões, indicando a presença de grupos oxigenados.

Estes resultados são melhores caracterizados no mapeamento efetuado através da análise de EDS, Figura 4.15. Os pontos azuis, Figura 4.15 (c), indicam os locais de maior distribuição de oxigênio, e são referentes à imagem apresentada na Figura 4.15 (a). Os pontos azuis confirmam que uma grande densidade de átomos de oxigênio se localiza nas regiões de manchas claras.

É importante destacar a dispersão homogênea de sílica na superfície da fibra através dos pontos vermelhos (Figura 4.15(d)). A adição de sílica à composição da fibra polimérica contribui para o aumento da resistência mecânica sem alterar a morfologia conforme relatado por BARBOSA-COUTINHO (2004) e MOREIRA (2008), além de gerar sítios de ancoragem adicionais quando presentes na superfície.

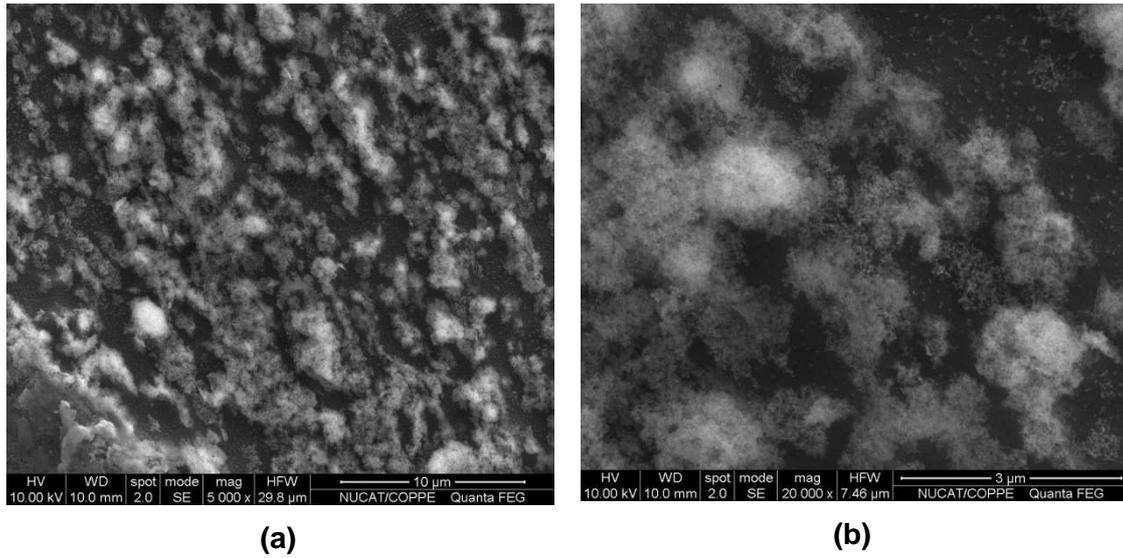


Figura 4.13. (a) Micrografia da superfície externa da $FC_{60,10}$, (b) Superfície externa ampliada.

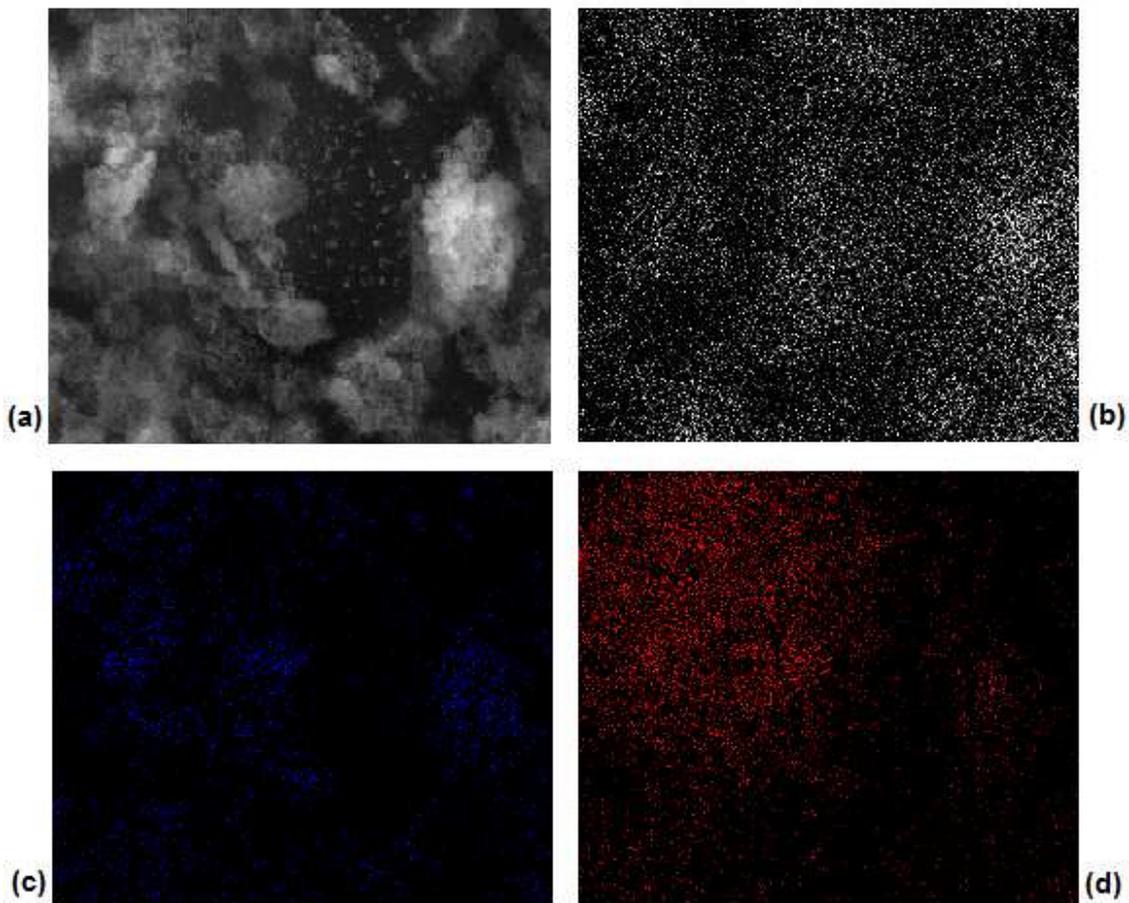


Figura 4.14. Resultados de EDS da fibra tratada a 60 W e 10 min.: (a) Imagem eletrônica da $FC_{60,10}$, (b) pontos brancos relacionados à distribuição dos átomos de carbono (c) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio, (d) pontos vermelhos relacionados à distribuição dos átomos de silício.

4.3.5. Caracterização por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X – XPS

As alterações químicas da superfície das fibras de carbono, após o tratamento por plasma, foram caracterizadas pela técnica de XPS. A Figura 4.16 mostra o espectro total referente às amostras: Fibra Branco, FC_{30,4} e FC_{45,7}. Uma análise qualitativa do espectro total demonstra a presença de oxigênio (Figura 4.16 (a)), indicando a presença de grupos oxigenados na superfície da fibra-oça de carbono antes do tratamento.

Na Figura 4.16 (b e c) é possível observar um aumento do pico de oxigênio em relação ao carbono, indicando maior inserção de grupos oxigenados na superfície, à medida que a potência e tempo de exposição ao plasma aumentam. Resultado que evidencia a eficiência da tecnologia de plasma para este objetivo que além de ser um método rápido, garante a funcionalização apenas na superfície da fibra-oça de carbono.

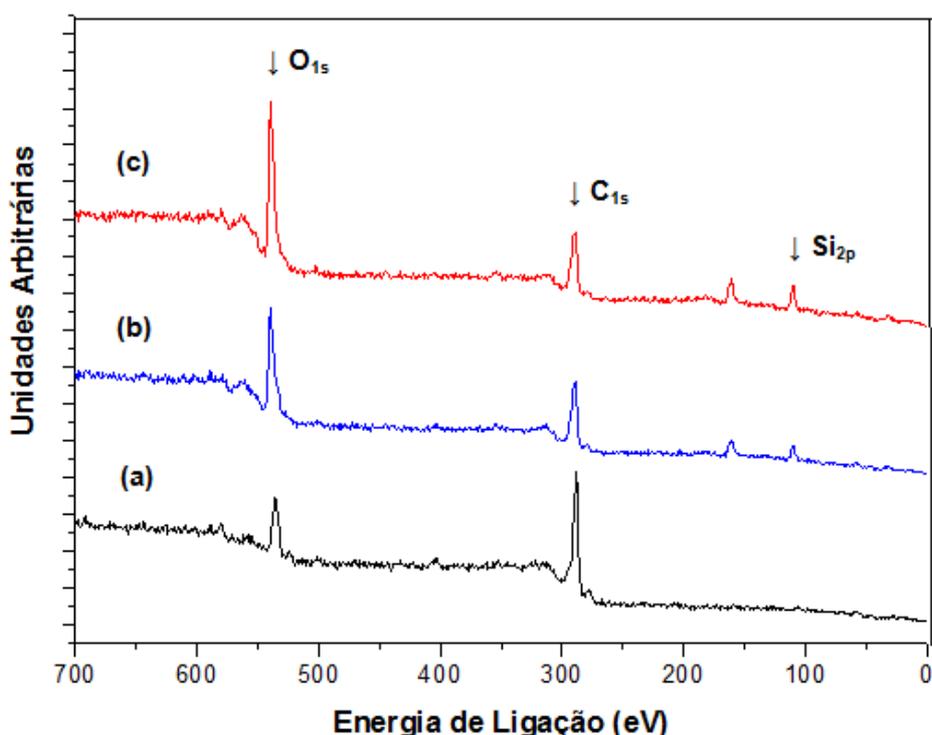


Figura 4.15. Espectro total das fibras de carbono antes e após tratamento. (a) Fibra Branco: não tratada; (b) fibra tratada a 30 W e 4 min; (c) fibra tratada a 45 W e 7 min.

Outro aspecto a ser observado, é a presença do pico de Si_{2p} após os ataques por plasma na superfície da Fibra Branco, mostrando que uma quantidade significativa de sílica se encontra dispersa no seu interior, o que influencia diretamente na permeabilidade e seletividade das fibras-ocas de carbono. AHN e colaboradores (2008) constataram que a variação da concentração de nanopartículas de sílica na matriz da membrana de polisulfona aumenta sua permeabilidade a gases com acréscimo do teor de sílica.

A Tabela 4.8 mostra a composição elementar das fibras analisadas por XPS, antes e após tratamento por plasma. Nota-se uma redução significativa do teor de carbono, cerca de 23,1%, para o tratamento de plasma a 30 W e 4 min. e 32,3% para a fibra funcionalizada a 45 W e 7min, assim como um aumento simultâneo da concentração de oxigênio com o aumento da potência e tempo de exposição ao plasma. No caso da sílica observa-se um aumento do teor na superfície após os tratamentos, que permanece constante para as duas amostras funcionalizadas.

Tabela 4.8. Composição das amostras (porcentagens atômicas medidas por XPS)

| Amostra | C_{1s} | O_{1s} | Si_{2p} |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Fibra Branco | 80,0 | 14,6 | 5,4 |
| FC_{30,4} | 56,9 | 27,5 | 15,6 |
| FC_{45,7} | 47,7 | 35,9 | 16,4 |

A decomposição dos espectros em alta resolução do C_{1s} foi realizada com objetivo de identificar o tipo de grupos oxigenados presentes na fibra de carbono antes e após a modificação. Este tratamento dos dados obtidos é baseado nos resultados apresentados por WAVHAL e FISHER (2002), que definem valores de energias de ligação para diferentes grupos funcionais conforme apresentado na seção 3.8.1. A decomposição do pico C_{1s} referente a Fibra Branco é mostrada na Figura 4.17, enquanto as Figuras 4.18 e 4.19 relacionam-se as fibras oxidadas FC_{30,4} e FC_{45,7}, respectivamente.

De acordo com a literatura, FIGUEIREDO e colaboradores (1999), MOREIRA

(2008) e MÜHLEN (2010), a presença de grupamentos C-O e C=O é desejada, porque estes grupos apresentam maior estabilidade térmica, quando comparados a grupos contendo ligações do tipo O-C=O.

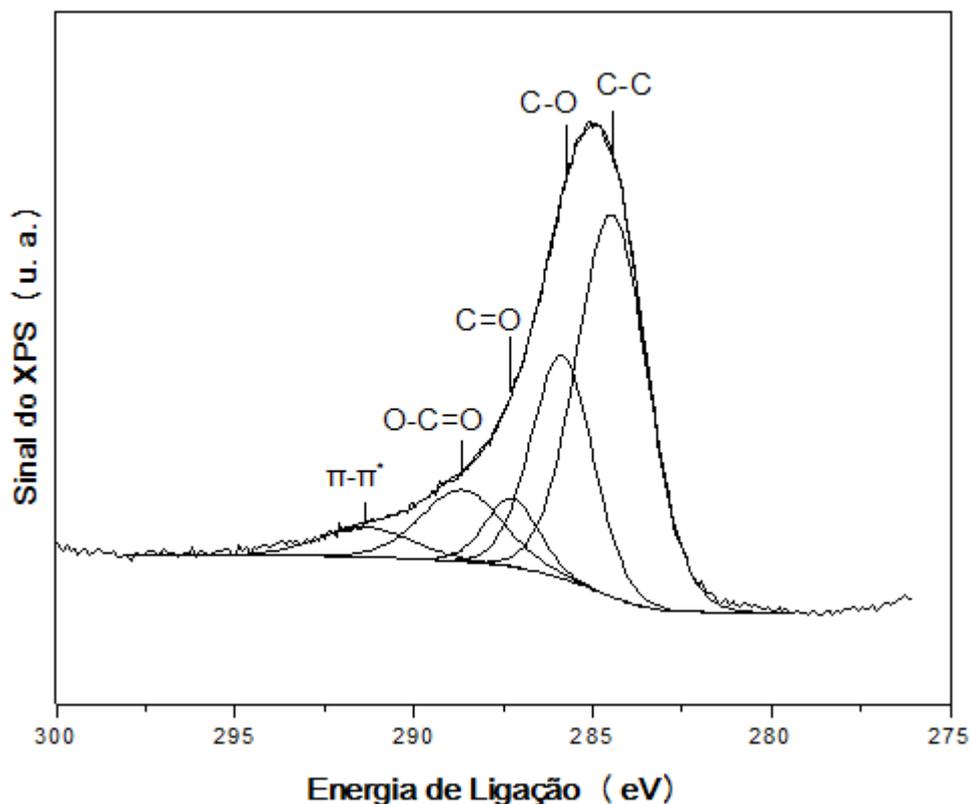


Figura 4.16. Decomposição do pico C_{1s} da Fibra Branco.

O alargamento do pico C_{1s}, após o tratamento por plasma, indica um aumento da presença de grupos oxigenados com a função carboxila e carbonila, resultado confirmado pela análise quantitativa apresentada na Tabela 4.9. A amostra Fibra branco apresentou maior intensidade para os grupos relacionados a ligação C-O quando comparado com os picos de COOH. Estes resultados, juntamente com os obtidos por TPD, confirmam uma considerável presença de grupos oxigenados que evoluem a monóxido de carbono.

A fibra FC_{30,4}, dentre as analisadas, foi a que apresentou menor intensidade para o pico COOH, mostrando que com o tratamento diminui o grau de acidez na superfície. Para um tratamento com maior tempo e intensidade (FC_{45,7}), observa-se que há um aumento simultâneo dos grupos indesejáveis (COOH), e dos grupos C-O e, principalmente, grupamentos contendo ligações C=O. Este resultado é favorável, visto

que a adição de grupos desejáveis, com maior estabilidade térmica, foi significativa.

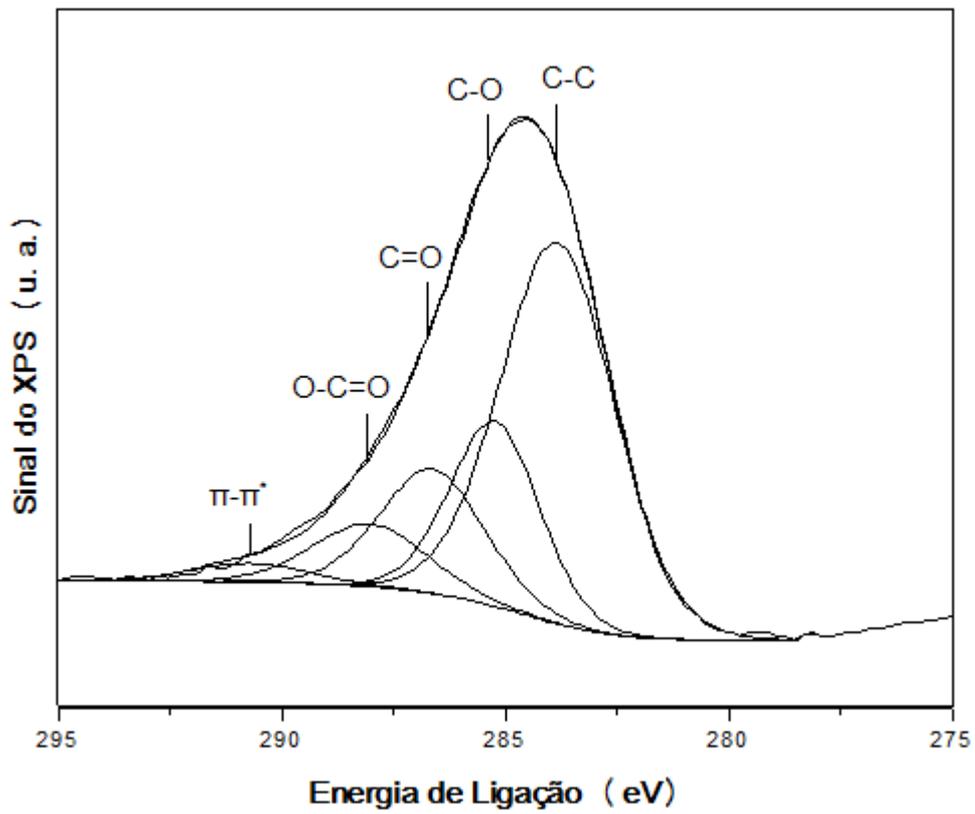


Figura 4.17. Decomposição do pico C_{1s} da fibra tratada a 30 W e 4 min.

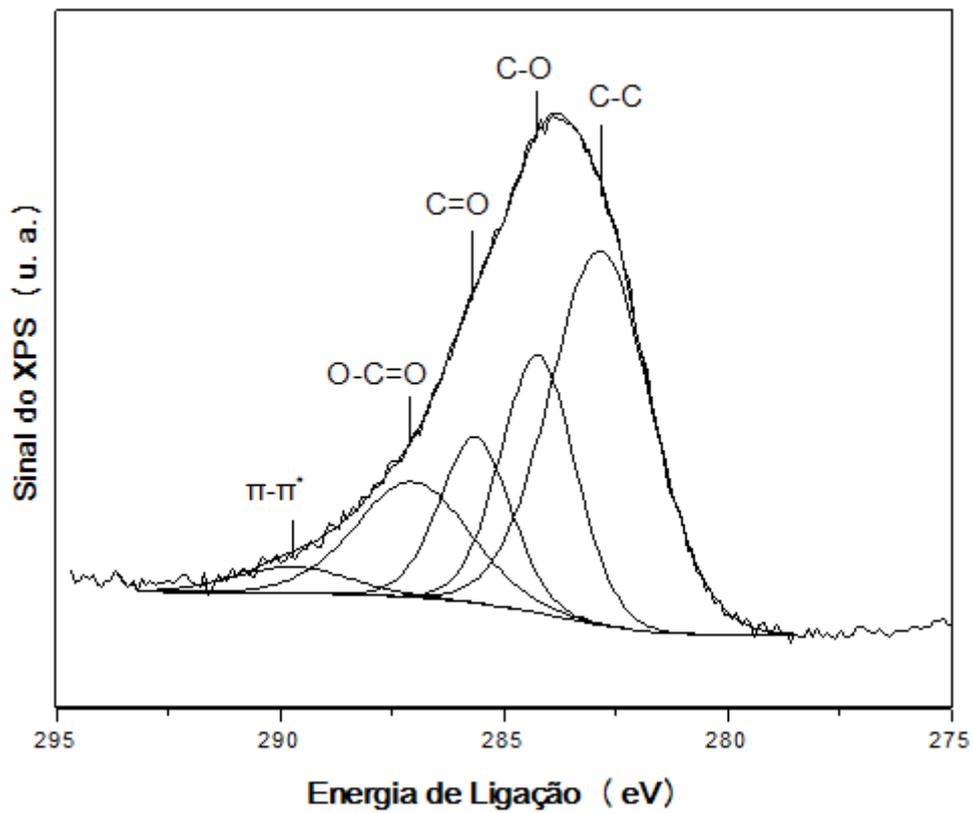


Figura 4.18. Decomposição do pico C_{1s} da fibra tratada a 45 w e 7 min.

É importante frisar que a presença do pico $\pi-\pi^*$, indica a existência de grupos aromáticos na fibra, conforme apresentado no trabalho de WAVHAL e FISHER (2002a), que notaram a diminuição da intensidade do pico $\pi-\pi^*$ após tratamento por plasma, sugerindo a ocorrência de ataque oxidativo ao anel fenila. Assim, a formação de estruturas pontiagudas na superfície da fibra, influencia a intensidade deste pico, pois altera o grau de grafitação. Portanto, quanto menor a intensidade $\pi-\pi^*$ maior o grau de desordem da superfície carbonácea, devido à redução do número de ligações do tipo sp^2 presentes nos grupos aromáticos e, conseqüentemente, o aumento de ligações do tipo sp^3 .

A Tabela 4.9 apresenta os dados obtidos através da decomposição e quantificação dos picos de C_{1s} . Um aumento significativo da relação O/C é observado em decorrência dos tratamentos, provando a expressiva oxidação da superfície da Fibra Branco. É importantes ressaltar que após o tratamento, as membranas ficaram expostas ao ar, sendo possível ocorrer reações dos sítios ativos com oxigênio atmosférico após exposição.

Tabela 4.9. Comparação da relação O/C e de grupos funcionas antes e após tratamentos.

| Amostra | Relação O/C | Relação C-O/C-C | Relação C=O/C-C | Relação O-C=O/C-C | Relação $\pi-\pi^*/C-C$ |
|--------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---|
| Fibra Branco | 0,18 | 0,51 | 0,13 | 0,21 | 0,10 |
| FC_{30,4} | 0,48 | 0,58 | 0,38 | 0,14 | 0,06 |
| FC_{45,7} | 0,75 | 0,50 | 0,31 | 0,34 | 0,08 |

WAVHAL e colaboradores (2002b) estudaram os efeitos da exposição ao ar causados na membrana de Poli (éter sulfona) após tratamento de plasma. Utilizando análises de FTIR, registraram espectros de membranas armazenadas no ar atmosférico por 24 e 48 horas, notando uma mudança significativa nas bandas dos grupos oxigenados. Com resultados concluíram que há incorporação de oxigênio após exposição à atmosfera.

Os resultados apresentados na Tabela 4.9 mostram que o tratamento por

plasma em condições adequadas possibilita a inserção expressiva de grupos oxigenados com um aumento simultâneo dos grupos com alta e baixa estabilidade térmica. Assim, a metodologia mais eficiente para inserção de grupos oxigenados estáveis na superfície da membrana é o que já foi sugerido por MÜHLEN (2010). Neste trabalho MÜHLEN (2010) sugere que a inserção de grupos funcionais seguida de tratamento térmico para eliminação dos grupos carboxilas, antes da etapa de metalização, favorece maior estabilidade à fase metálica no sistema Pt/C.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS METALIZADAS

As fibras tratadas FC_{45,7} foram metalizadas utilizando a técnica de plasma a frio. Esta fibra foi escolhida por apresentar boa homogeneidade em sua estrutura superficial, e também boa seletividade do He em relação ao CO₂. Diferentes metalizações, variando o teor de platina depositada sobre a superfície da fibra tratada, foram realizadas com objetivo de avaliar as modificações na morfologia e permeabilidade da fibra e dispersão da fase metálica.

Ao longo do trabalho, diferentes técnicas de plasma foram adotadas, sendo que, para as fibras destinadas aos testes catalíticos preliminares (menor comprimento), utilizou-se reator de plasma Quick Auto-Coater e para as fibras do reator catalítico (maior comprimento) foi usada a deposição da fase metálica por plasma indutivo.

4.4.1. Análise de Fluorescência de Raios X – FRX

O teor real de platina depositado sobre as membranas de carbono foi determinado por Fluorescência de Raios-X (FRX). A Tabela 4.10 mostra os resultados obtidos para as amostras FC₉₀₀ (900 contagens) e FC₃₀₀₀ (3000 contagens). Pode-se verificar que o teor de metal não aumenta linearmente com o tempo de metalização (contagens).

Tabela 4.10. Determinação do teor metálico dos catalisadores analisado por FRX.

| Determinações | Amostra | Amostra |
|---------------|-------------------|--------------------|
| | FC ₉₀₀ | FC ₃₀₀₀ |
| Pt | 0,14 | 0,22 |
| Si | 3,6 | 3,6 |
| O | 16,7 | 26,8 |
| C | 79,5 | 69,4 |

Como relatado por MÜHLEN (2010), fibras com 0,1% Pt/C apresentam atividades catalíticas para reação de reforma a vapor do etanol, porém o catalisador com maior atividade foi aquele contendo 2% Pt/C. Os resultados mostram que o método é eficiente para a deposição controlada da fase metálica.

4.4.2. Teste de Permeação a Gases Puros

A Tabela 4.11 mostra a permeabilidade e seletividade das fibras FC₉₀₀ e FC₃₀₀₀, metalizadas com 900 e 3000 contagens respectivamente. Nota-se que mesmo após deposição da fase metálica a fibra manteve parcialmente a permeabilidade, apresentando boa seletividade do He em relação ao CO₂ e N₂. Observa-se uma diminuição significativa da permeabilidade à temperatura ambiente com o teor de platina depositado.

Tabela 4.11. Permeabilidade e seletividade das fibras FC₉₀₀ e FC₃₀₀₀

| Tipo | Permeabilidade (GPU*) | | | Seletividade | | |
|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | He | N ₂ | CO ₂ | He/N ₂ | He/CO ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| FC ₉₀₀ | 0,08 | 1,0E-3 | 3E-3 | 64,5 | 26,7 | 3,0 |
| FC ₃₀₀₀ | 0,02 | 0,8E-3 | 1E-3 | 20,8 | 13,2 | 1,5 |
| FC _{45,7} | 0,14 | 6,1 E-3 | 7,2 E-3 | 23 | 19 | 1,1 |

*1 GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹cmHg⁻¹

Este resultado é extremamente importante porque mostra propriedades de permeabilidade para fibra catalítica.

Trabalhos anteriores realizados pelo grupo, como, por exemplo, MÜHLEN (2010), que indicavam a possibilidade de obstrução dos poros após a deposição da platina. Os resultados aqui apresentados mostram uma diminuição da permeabilidade variando com o teor de platina depositada. Contudo, o controle simultâneo do tratamento por plasma oxidativo e da metalização possibilitam o ajuste da permeabilidade.

4.4.3. Análise Morfológica das Fibras Metalizadas

A morfologia das fibras metalizadas foi analisada por MEV. A Figura 4.20 (a e b) apresenta a distribuição das partículas metálicas, indicando a deposição de agregados de platina em toda extensão analisada. Observa-se que a deposição não foi homogênea, provavelmente devido à grande rugosidade das fibras após o tratamento por plasma. Observa-se também que a fase metálica não recobriu integralmente a fibra de carbono. Este resultado, coerente com os testes de permeabilidade, é importante, uma vez que o recobrimento total da membrana provocaria a obstrução dos poros.

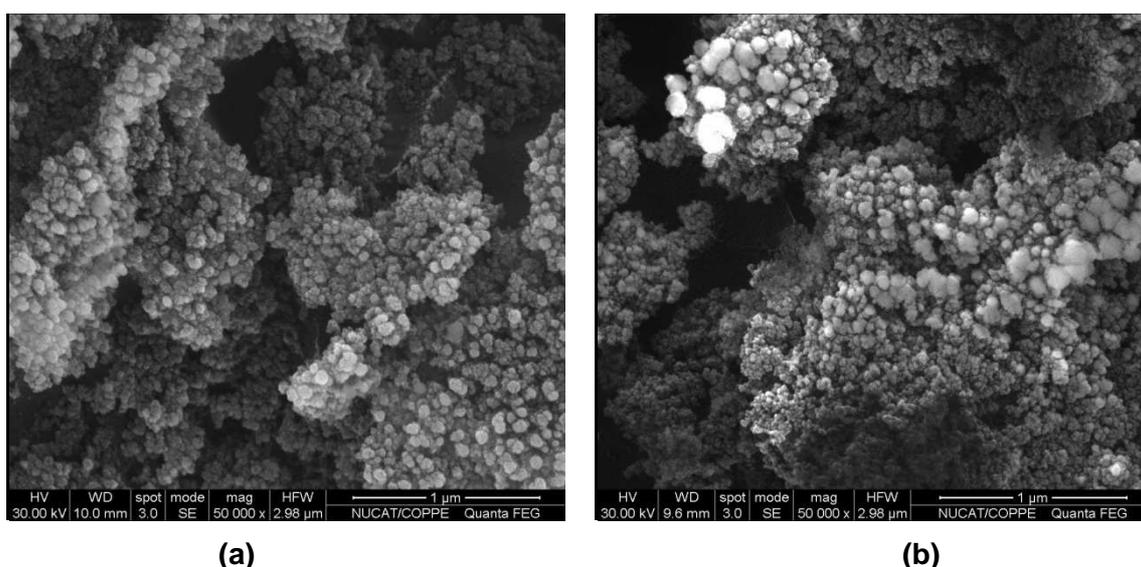


Figura 4.19. Superfície externa das fibras metalizadas: (a) 900 contagens; (b) 3000 contagens.

Na Figura 4.20 (b) verifica-se uma maior deposição da fase metálica e maior tamanho dos cristalitos em relação à Figura 4.20 (a), ocasionado por um período de deposição mais longo. Estes resultados mostram que mesmo aumentando o tempo de exposição, a deposição ocorre nas estruturas pontiagudas, preservando o espaçamento entre as estruturas. Resultado altamente desejável para inibir os processos de sinterização e para que a permeabilidade da fibra de carbono precursora seja mantida.

Análises de EDS foram realizadas com intuito de identificar a dispersão dos elementos no ponto no local em que a análise de MEV foi realizada. As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os resultados de EDS obtidos para a fibra metalizada a 900 e 3000 contagens, respectivamente.

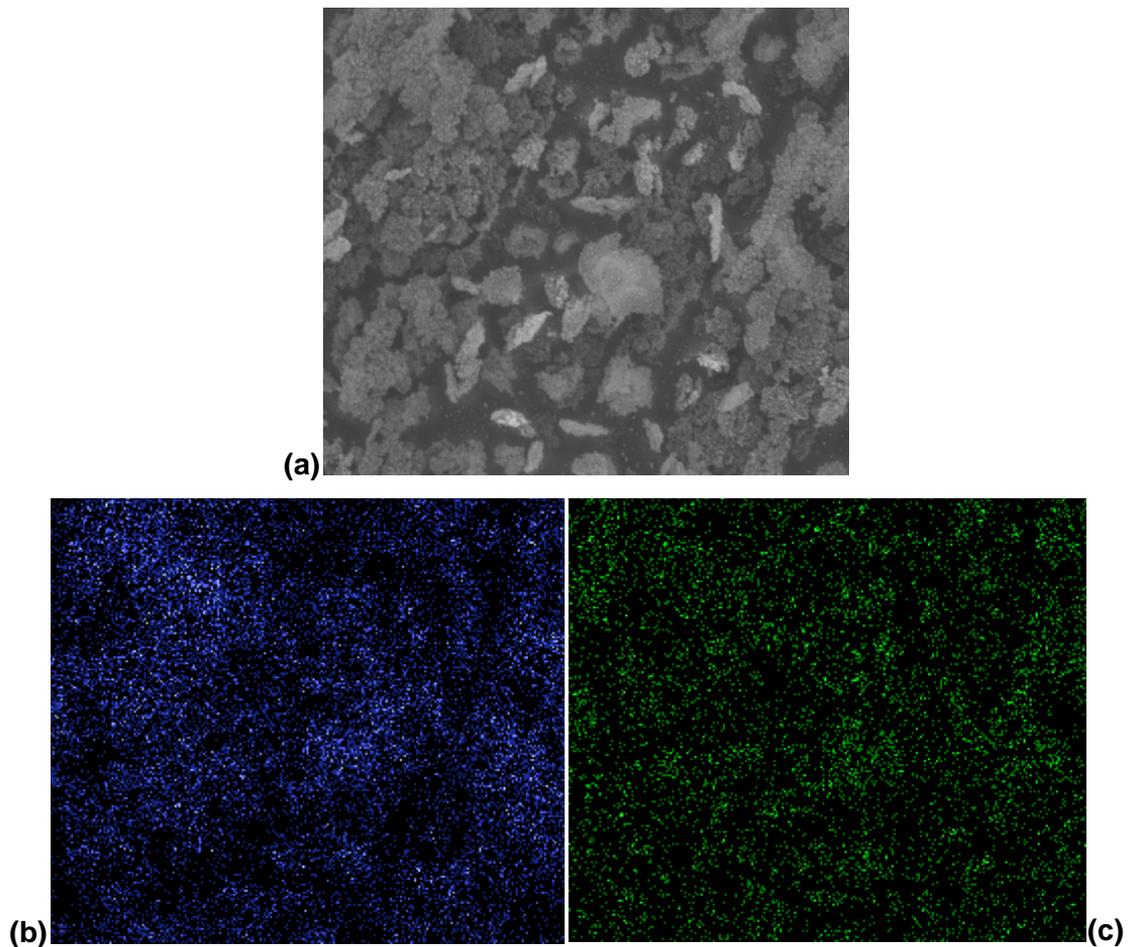


Figura 4.20. Resultados de EDS da fibra metalizada a 900 contagens: (a) Imagem eletrônica da FC₉₀₀, (b) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio e (c) pontos verdes relacionados à distribuição dos átomos de Pt.

Pode se observar que a platina se encontra bem distribuída para ambas às condições. Nota-se também que as regiões que possuem maior concentração de oxigênio e platina são similares (Figura 4.22), comprovando que os grupos oxigenados, inseridos durante o tratamento por plasma, serviram como ancoragem da platina na superfície das fibras, ou seja, houve um aumento da dispersão de platina com o aumento do número de grupos de oxigênio na superfície do suporte.

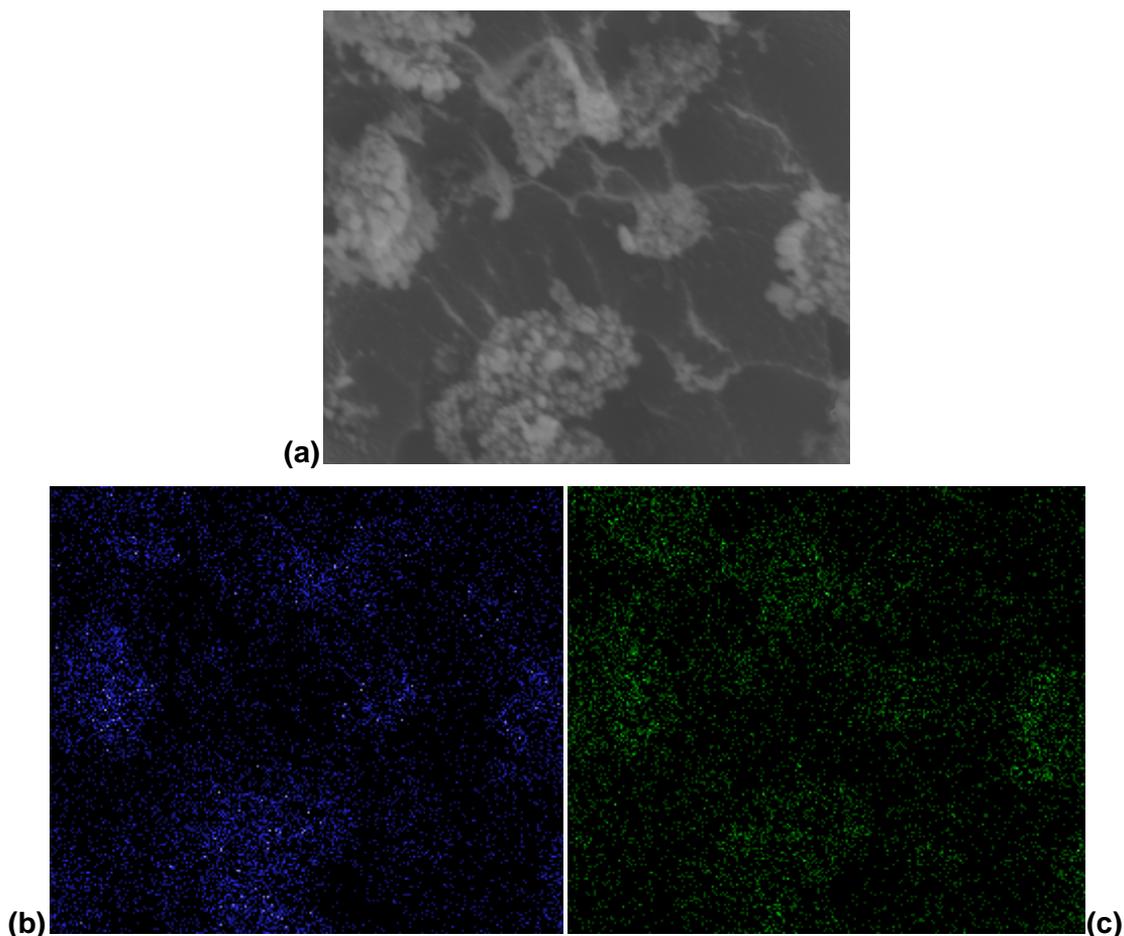


Figura 4.21. Resultados de EDS da fibra metalizada a 3000 contagens: (a) Imagem eletrônica da FC₃₀₀₀, (b) Pontos azuis relacionados à distribuição dos átomos de oxigênio e (c) pontos verdes relacionados à distribuição dos átomos de Pt.

As micrografias das fibras metalizadas por plasma indutivo, destinadas à confecção do reator catalítico, são mostradas na Figura 4.23. É possível notar a presença de maiores agregados metálicos (Figura 4.23 (a)) quando comparado com a Figura 4.20 (a,b). A aglomeração da fase metálica na superfície da membrana com tempo menor de exposição é explicada pela maior eficiência na metalização quando

se utiliza plasma indutivo.

Ampliando-se a resolução da imagem (Figura 4.23 (b)), observa-se espaços entre os agregados, mesmo com aumento da camada de platina depositada, possibilitando, provavelmente, a passagem dos gases através da fase metálica. A Figura 4.23 (c) mostra a micrografia da seção transversal da fibra metalizada. Observa-se, conforme desejado, que a inserção da platina ocorre apenas na superfície da fibra.

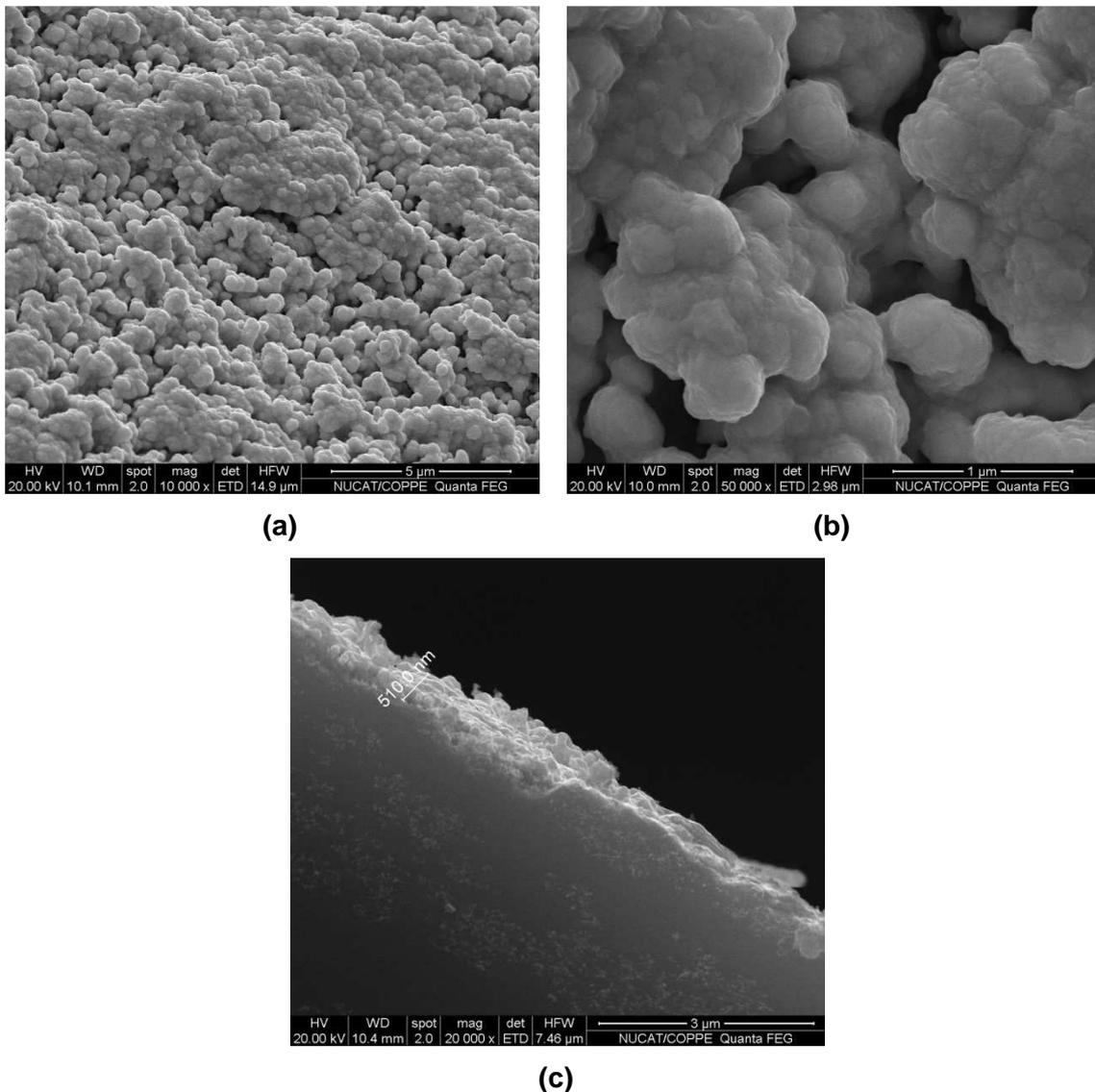


Figura 4.22. Fibra metalizada destinada ao reator catalítico: (a) Micrografia da superfície, (b) Superfície externa ampliada, (c) Seção transversal.

Cabe ressaltar que a deposição por magnetron sputtering possibilitou à metalização das fibras com maior comprimento (30 cm) e apenas a região central (9 cm). Este resultado é importante, pois permite que a permeabilidade e a seletividade de grande parte da fibra, utilizada na confecção do reator, não seja alterada (Figura 4.24).

O método de deposição por magnetron sputtering foi usado pela primeira vez no grupo e permite a confecção de fibras com maior comprimento, possibilitando a confecção de um reator catalítico mais eficiente.

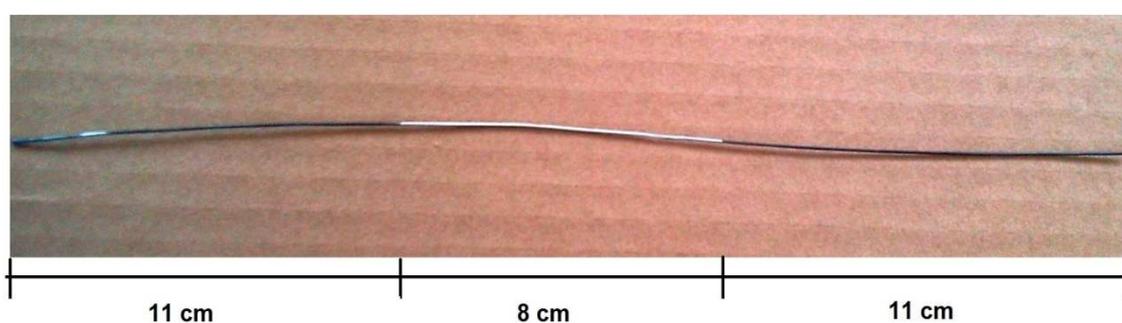


Figura 4.23. Fibra metalizada por magnetron sputtering.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

Previamente à confecção do reator de membrana catalítica, foram realizados testes para a reação de reforma do etanol com a Fibra Branco, 0,14% Pt/fibra-oca de carbono e 0,22 %Pt/fibra-oca de carbono em um reator de quartzo. O objetivo principal destes testes era avaliar de forma qualitativa a influência do suporte e o desempenho das fibras metalizadas na reação reforma autotérmica. Para isso, as duas amostras Pt/fibra-oca de carbono foram testadas na faixa de temperatura de 450-600°C. Após esta etapa, a fibra com melhor desempenho foi testada na reação de reforma a seco. Como última etapa, foi avaliado o desempenho do reator de membrana catalítica com a reação que apresentou condições mais favoráveis a realização do teste.

4.5.1. Fibra-oca de Carbono

Os testes realizados com a Fibra Branco tiveram a finalidade de avaliar a atividade suporte frente à reação de reforma autotérmica do etanol. A Figura 4.25 mostra a evolução da reação através da formação dos produtos mais prováveis, identificados pelos respectivos sinais (m/z): H₂ (m/z=2), metano (m/z=15), água (m/z=18), eteno (m/z=26), CO (m/z=28), acetaldeído (m/z=29), etanol (m/z=31), oxigênio (m/z=32) e CO₂ (m/z=44).

Pode-se observar que mesmo com a Fibra Branco, isenta de fase ativa, existe a geração de hidrogênio em temperatura mais elevadas (600°C), indicando a degradação térmica do etanol e/ou uma pequena atividade da fibra de carbono. A presença dos produtos (eteno, acetaldeído, metano, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono), foi observada, reforçando a afirmação acima.

O aumento observado para o sinal de CO era esperado, pois como mostrado anteriormente, nesta faixa de temperatura ocorre uma decomposição residual da fibra de carbono, como observado nas análises de TPD.

Os resultados deste teste em branco são diferentes do encontrados por MÜHLEN (2010), onde foi observado um consumo quase total de etanol a 600°C no teste reacional de reforma do etanol com CO₂ (reforma a seco), indicando que as mudanças nas condições de reforma são menos favoráveis na conversão do etanol.

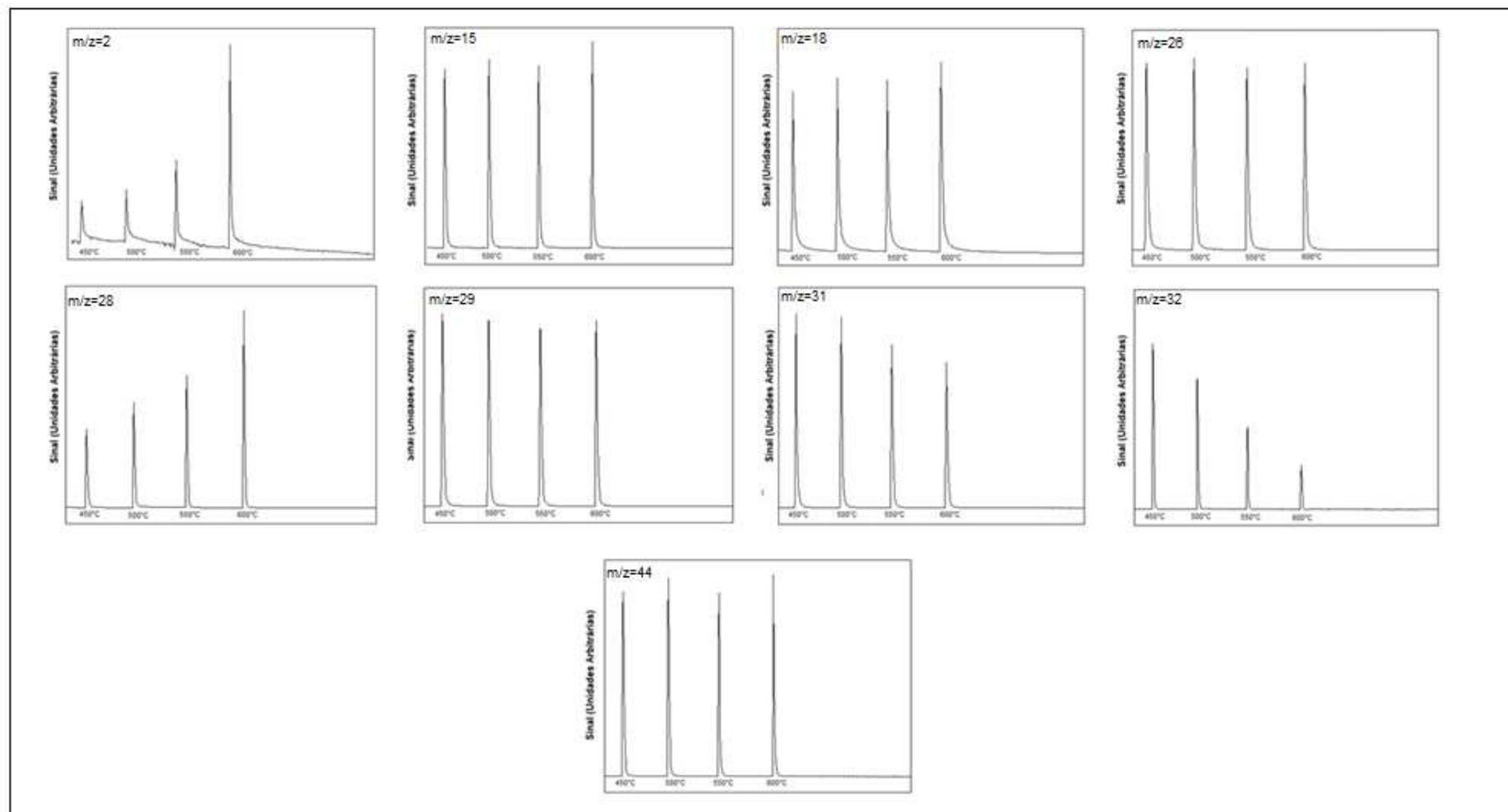


Figura 4.24. Reforma autotérmica do etanol: Fibra Branco

4.5.2. Fibras Metalizadas

Testes catalíticos para reforma autotérmica do etanol foram realizados com as fibras metalizadas 0,14% Pt/fibra-oca de carbono e 0,22% Pt/fibra-oca de carbono. A Figura 4.26 mostra os resultados referentes ao teste realizado para fibra 0,14% Pt/fibra-oca de carbono. Observa-se maior consumo de etanol a 500°C com conseqüente aumento do sinal de hidrogênio quando comparado com a Fibra Branco, comprovando atividade da amostra testada.

O consumo bem superior de oxigênio ($m/z=32$) ao de etanol mostra uma possível reação entre o suporte e O_2 em altas temperaturas. Este resultado está de acordo com o registrado por NASCIMENTO (2010) que mostra, por análise termogravimétrica, que em atmosfera oxidante a fibra de carbono é expressivamente consumida a partir de 570°C.

Posteriormente foi efetuado teste reacional de reforma autotérmica para a fibra 0,22% Pt/fibra-oca de carbono, sendo os resultados apresentados na Figura 4.27. Um aumento da produção de H_2 ($m/z=2$) é observado para as temperaturas de 400 e 500°C, quando comparado com a fibra contendo 0,14% Pt/fibra-oca de carbono, assim como um maior consumo de O_2 . A diminuição do sinal do eteno ($m/z=26$) com aumento da temperatura, mostra que nessas condições também se observa a reforma do eteno, que é um intermediário da reação.

Avaliando os resultados obtidos para as amostras testadas, conclui-se que a fibra metalizada a 0,22% Pt/fibra-oca de carbono apresenta maior atividade que a fibra 0,14% Pt/fibra-oca de carbono. Portanto, para o teste de reforma a seco de etanol, utilizou-se apenas o catalisador 0,22% Pt/fibra-oca de carbono. Este teste tinha como finalidade comparar qual a reação mais adequada para os testes no reator catalítico.

Figura 4.28 apresenta os resultados obtidos nos testes reacionais para reforma a seco do etanol. Observa-se um maior consumo de etanol para toda a faixa de temperatura testada, indicando melhor desempenho da fibra 0,22% Pt/fibra-oca de carbono para esta reação. Importante registrar que este resultado é bastante positivo uma vez que em atmosfera de CO_2 a membrana apresenta maior estabilidade a altas temperaturas, como mostrado por MOREIRA (2004).

Estes testes preliminares foram essenciais para avaliar a atividade das membranas catalíticas e discriminar as condições experimentais exigidas. É importante registrar que devido a limitações na estabilidade térmica do módulo de membrana catalíticas não é possível ultrapassar a temperatura de 600°C. Os resultados mostram que, para as condições testadas, a reação de reforma a seco do etanol é mais adequada para avaliar a eficiência do reator de membrana catalítica, nos testes de geração de hidrogênio a partir do etanol.

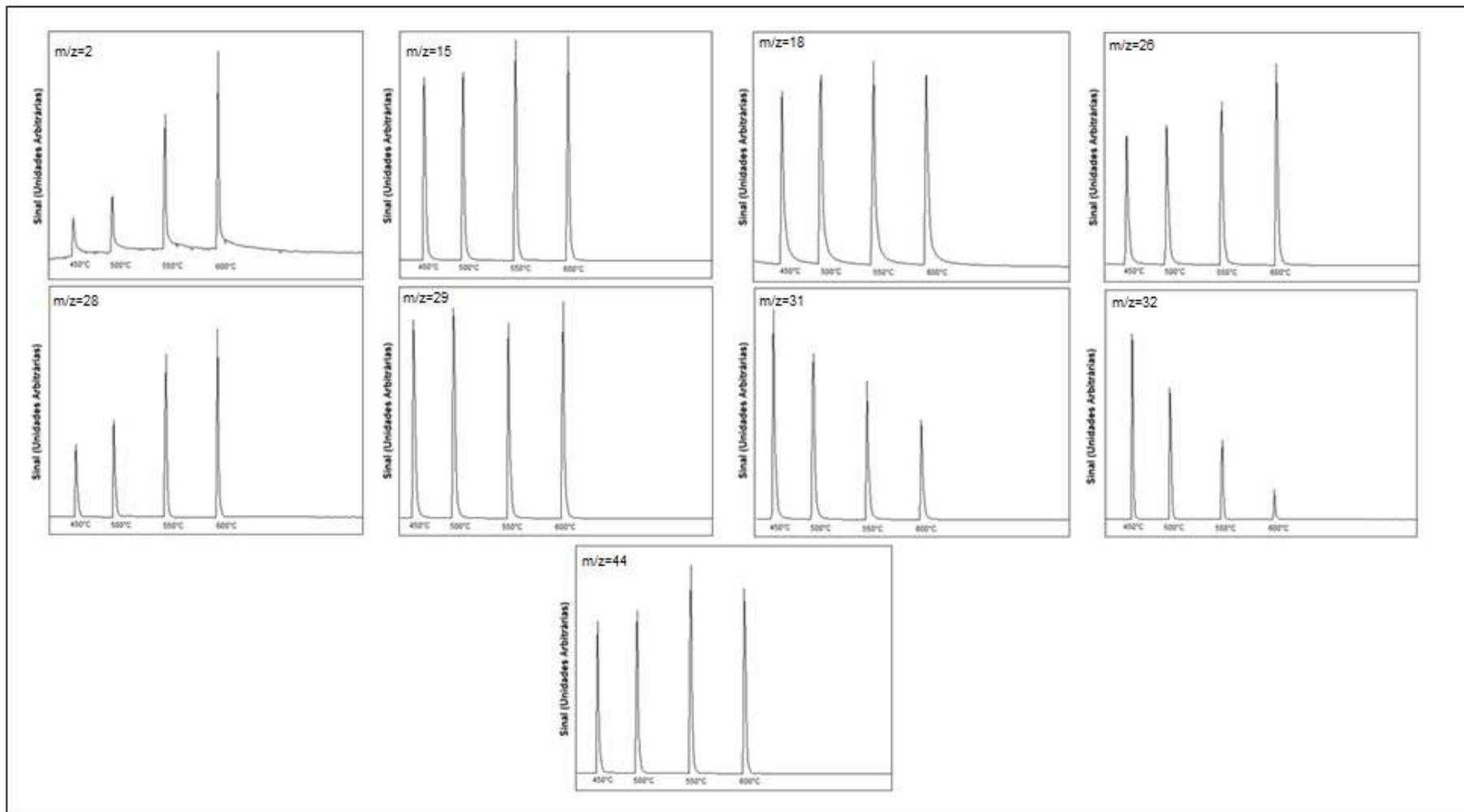


Figura 4.25. Refoma autotérmica: Fibra metalizada 0,14% Pt/fibra-oca de carbono.

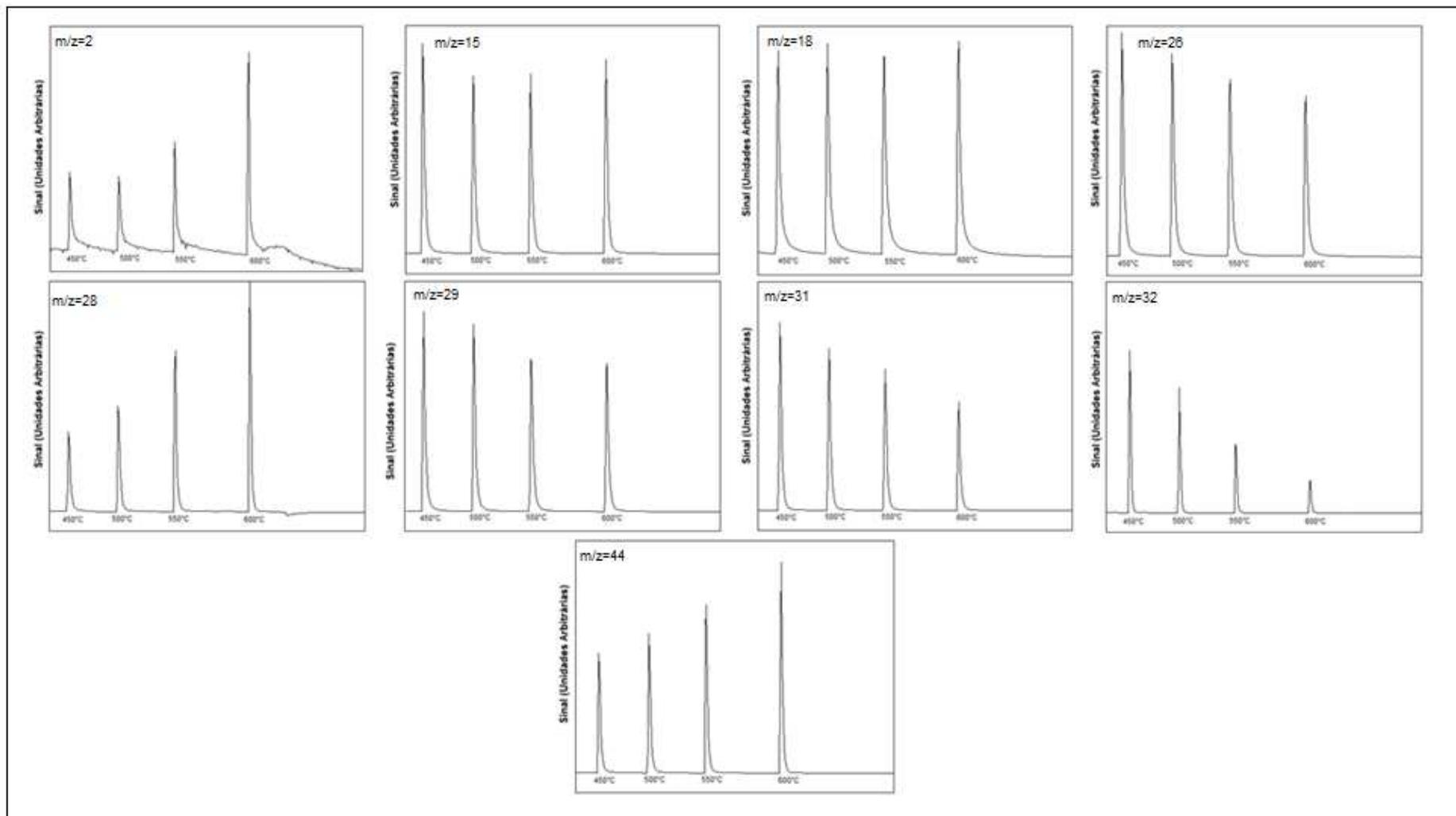


Figura 4.26. Reforma autotérmica do etanol: fibra metalizada 0,22% Pt/fibra-oca de carbono.

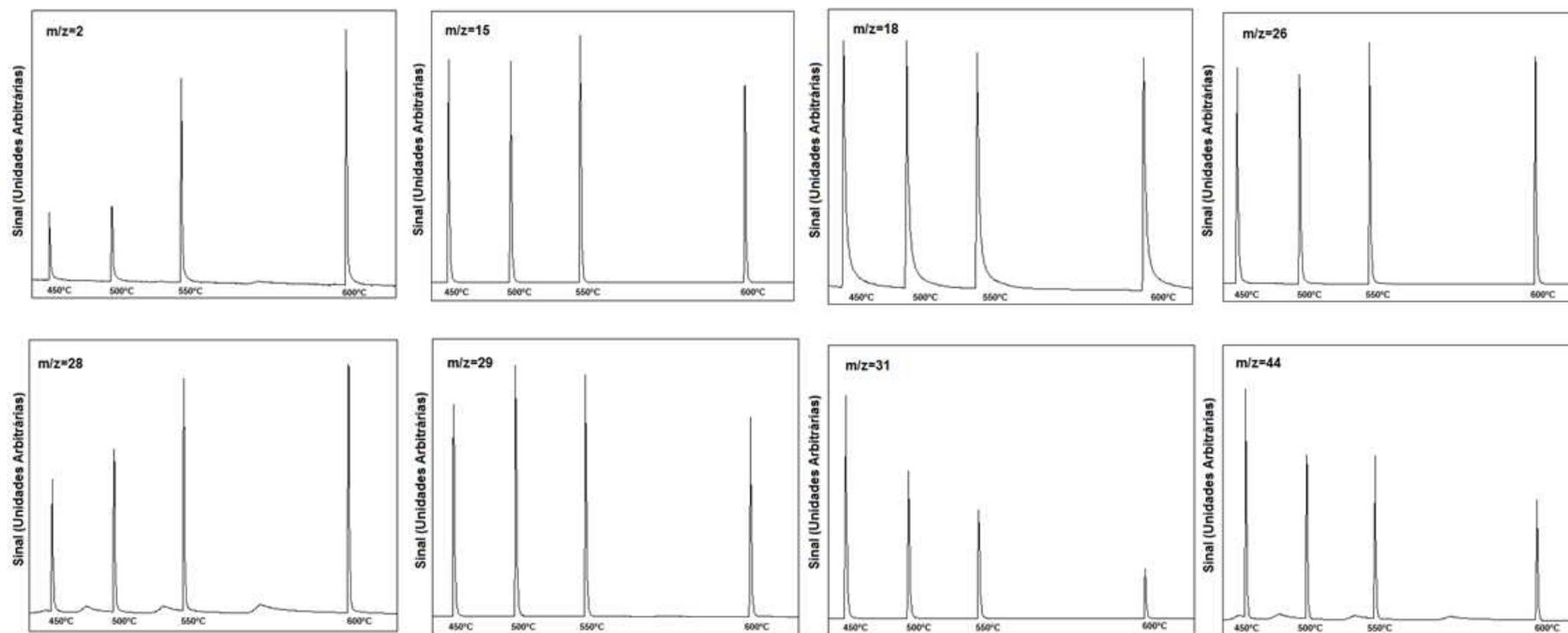


Figura 4.27. Reforma do etanol com CO₂: fibra metalizada 0,22% Pt/fibra-oça de carbono.

4.6. CONFECÇÃO E TESTE DE DESEMPENHO DO REATOR DE MEMBRANA CATALÍTICA Pt/FIBRA-OCA DE CARBONO.

O principal objetivo desta dissertação trabalho é o desenvolvimento de um reator catalítico Pt/fibra-oca de carbono, adequado para realizar em uma única etapa os processos de reação e separação dos gases, visando a obtenção do produto de interesse com alta pureza, neste caso hidrogênio, isento de monóxido de carbono. Desta forma, foi necessário cumprir todas as etapas já descritas entre elas a confecção de um módulo com cinco fibras de Pt/fibra oca de carbono com 30cm de comprimento, todas elas metalizadas com platinas apenas na região central (8cm).

O módulo confeccionado (Figura 3.10 – Capítulo 3) necessariamente deve ser resfriado nas suas extremidades, para temperaturas inferiores a 90 C, a temperatura de limite da cola usada (Araldite), e assim um trocador de calor foi acoplado as suas extremidades (Figura 3.11 – Capítulo 3). Esta concepção de reator nos permitiu trabalhar até a temperatura de 550°C garantindo uma temperatura de 70°C nas extremidades do módulo. Este resultado representa um avanço frente às concepções de módulos, testados anteriormente por (BARBORA-COUTINHO, 2004; NASCIMENTO, 2010; JORDANO, 2010).

Para a realização dos testes catalíticos o reator foi acoplado a um sistema de análise utilizando detector de massa em linha. O teste foi realizado através da injeção de pulsos de etanol com CO₂ (reforma a seco) na faixa de 450-550°C. O desempenho catalítico da membrana foi acompanhado pela evolução dos principais produtos de interesse, identificados pelos respectivos sinais (m/z): H₂ (m/z=2), metano (m/z=15), água (m/z=18), eteno (m/z=26), CO (m/z=28), acetaldeído (m/z=29), etanol (m/z=31), oxigênio (m/z=32) e CO₂ (m/z=44).

O avanço da reação na faixa de temperatura estudada pode ser acompanhado pela Figura 4.29, onde esta registra a evolução dos sinais de interesse. Cabe ressaltar que a reação ocorre somente na região externa da fibra metalizada e estes resultados são referentes a análise dos gases não permeados. Uma avaliação qualitativa da reação e do desempenho da membrana catalítica pode ser realizada através dos dados obtidos neste resultado.

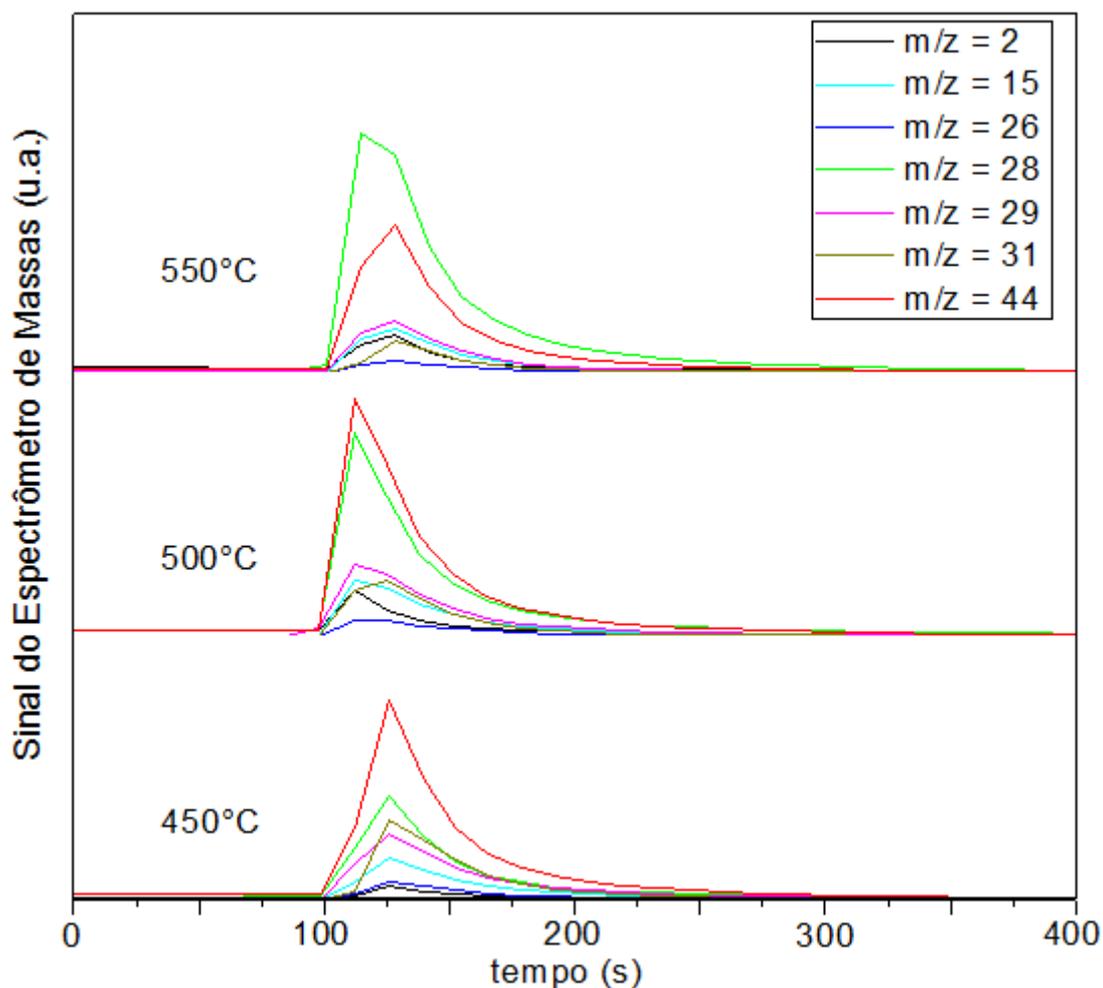


Figura 4.28. Reforma a seco do etanol: Análise dos gases não permeados nas membranas catalíticas.

Com relação ao sinal do etanol ($m/z=31$) verifica-se uma o aumento da conversão com o aumento da temperatura, representado pela diminuição expressiva desse sinal. Esta diminuição é acompanhada pela redução do CO_2 ($m/z=44$) confirmando atividade catalítica da membrana Pt/fibra-oca de carbono. A análise dos sinais do metano ($m/z=15$), eteno ($m/z=26$) e acetaldeído ($m/z=29$), mostra que esses produtos são formados como intermediários de reação. A baixa produção de eteno mostra a adequação da membrana de carbono como suporte sem as características ácidas, que promovem a reação de desidratação (Eq. 2.8 – Capítulo 2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Este é um bom resultado uma vez que o etileno é precursor de coque e causa a desativação da fase metálica, podendo provocar o recobrimento dos poros.

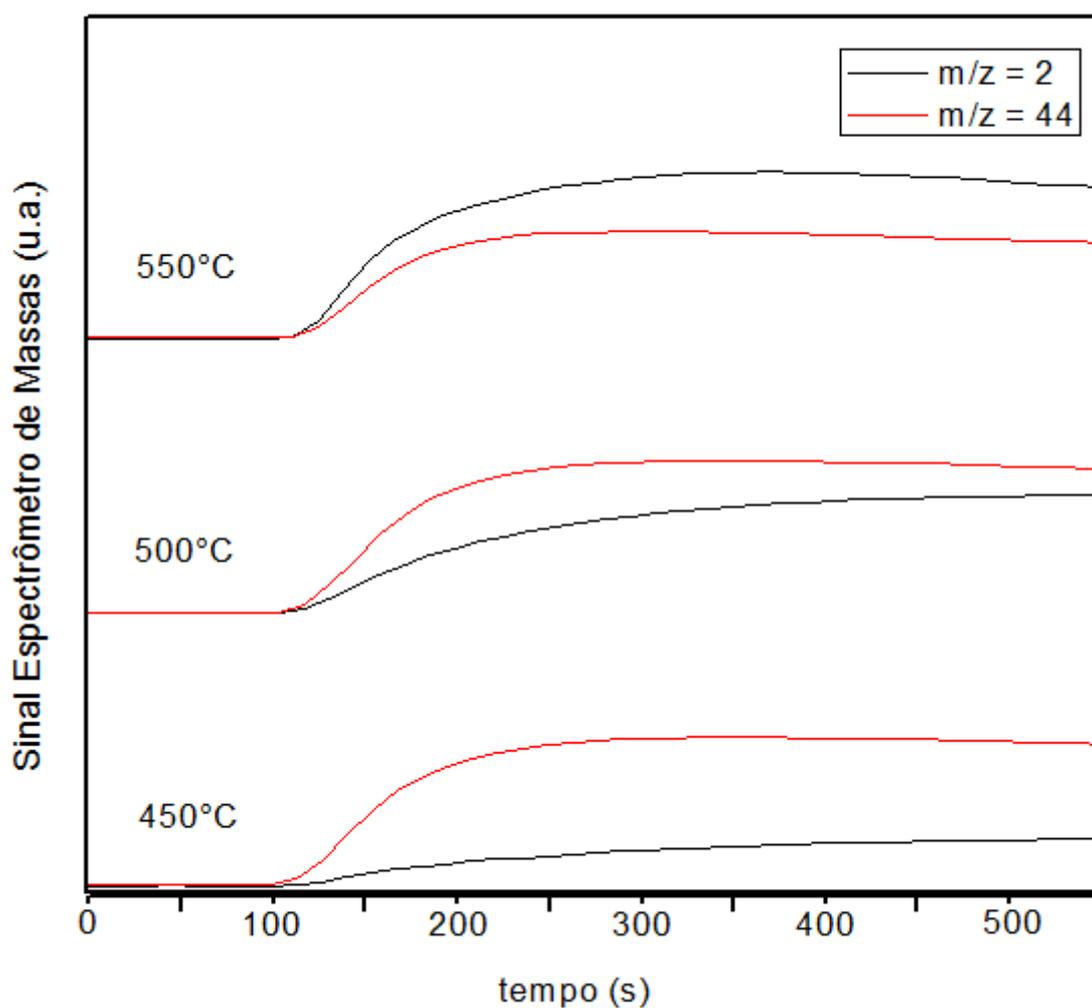
A presença de acetaldeído ($m/z=29$) confirma as características não ácidas do suporte que, simultaneamente com a fase a metálica, promovem prioritariamente a reação de desidrogenação (Eq. 2.5 – Capítulo 2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$). A diminuição deste sinal a 550°C corresponde a um avanço da reação de decomposição do acetaldeído em metano e monóxido de carbono (Eq. 2.6 – Capítulo 2: $\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$).

Com relação ao H_2 ($m/z=2$) e CO ($m/z=28$), principais produtos de reação formados por um conjunto complexo de reações, observar-se o crescimento destes dois sinais, indicando que a temperatura mais apropriada para realização desta reação é de 550°C .

Em uma avaliação geral dos testes realizados é possível afirmar que a membrana Pt/fibra-oca de carbono mostra atividade catalítica para toda a faixa de temperatura estudada e que a concepção de reator escolhida foi adequada para a etapa de reação.

O desempenho do reator frente a sua capacidade de separação foi avaliado através da análise da composição química dos gases permeados. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.30. A análise permite observar apenas a presença dos sinais do H_2 ($m/z=2$) e CO_2 ($m/z=44$). É importante registrar que, com aumento da temperatura, a seletividade ao H_2 aumenta. Este resultado mostra a sensibilidade da membrana às mudanças da concentração da mistura permeante. Para temperaturas mais altas, observa-se uma diminuição da concentração do CO_2 no lado dos gases não permeados, devido ao seu consumo na reação. Como consequência, observa-se claramente uma variação crescente da razão H_2/CO_2 com o aumento da temperatura.

A ausência de CH_4 ($m/z=15$) e CO ($m/z=28$) no lado do permeado é um resultado extremamente importante, especialmente porque a alta sensibilidade do detector de massas nos permite afirmar que o H_2 permeado atende as especificações necessárias ao seu uso para células combustíveis. É importante registrar que as Pt/fibra-oca de carbono mantiveram suas propriedades de permeabilidade e seletividade ao longo dos testes. A metalização apenas da região central das fibras-ocas de carbono se mostrou uma alternativa eficiente para garantir o desempenho de reatividade e separação das membranas catalíticas.



4.29. Reforma a seco do etanol: Análise dos gases permeados nas membranas catalíticas.

Estes resultados apresentam um avanço em relação aos trabalhos anteriores do grupo, pois pela primeira vez foi testada a permeabilidade a altas temperaturas. A ausência de CO, nas temperaturas de reação, e a boa permeabilidade da membrana, que possibilitou trabalhar em condições de pressão atmosférica, devem ser enfatizadas. Assim, os resultados obtidos satisfazem plenamente os objetivos inicialmente propostos para esta dissertação.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de um reator de membranas catalíticas Pt/fibras-ocas de carbono. Para o desenvolvimento deste trabalho, diferentes etapas foram cumpridas, todas elas descritas ao longo desta dissertação. As principais conclusões resultantes deste trabalho são as seguintes:

- A confecção de um forno maior e com uma distribuição homogênea de temperatura permitiu a confecção de fibras de carbono com maior comprimento. Esta configuração garantiu uma estrutura uniforme ao longo de toda fibra, mostrando a importância da etapa de pirólise para obtenção das fibras de carbono com as propriedades desejadas no que se refere a estabilidade térmica e mecânica, permeabilidade e seletividade.
- O acompanhamento da pirólise pelo uso simultâneo das técnicas de termogravimetria e pela termodesorção programada utilizando detector de massas permite um ajuste fino do processo de pirólise e pode possibilitar a obtenção de fibras de carbono com melhores propriedades.
- A membrana de carbono apresentou características homogêneas sem a presença de rugosidade em escala nanométrica, conforme verificado por imagens de MEV, confirmando a eficiência do processo de pirólise das membranas poliméricas precursoras.
- O tratamento oxidativo por plasma frio modifica intensamente a superfície das fibras em todo seu diâmetro, aumentando sua rugosidade e modificando sua composição superficial. Resultado benéfico, pois a sílica, devido sua alta interação com a Pt, é um suporte adequado a fase metálica.
- O tempo de exposição e potência, nos tratamentos por plasma oxidativo, influenciaram significativamente a inserção de grupos oxigenados na superfície, preferencialmente os que evoluem a C-O e C=O, contribuindo para o aumento da estabilidade das partículas de platina depositadas.
- As fibras ocas de carbono apresentaram alta seletividade a He em relação a CO₂ e N₂ para as membranas de carbono antes e após oxidação da superfície,

utilizando a técnica de plasma em diferentes condições, onde a fibra funcionalizada utilizando a potência de 45 W e tempo de exposição de 7 minutos foi a que apresentou os melhores resultados.

- As fibras metalizadas apresentaram boa homogeneidade na deposição da fase metálica, permitindo resultados relevantes na deposição por plasma ('sputtering'). Os dois métodos empregados se mostraram eficientes para deposição controlada de platina na superfície das fibras.
- Os testes reacionais mostraram o bom desempenho das fibras metalizadas, 0,14% Pt/fibra-oca de carbono e 0,22% Pt/fibra-oca de carbono, par as reações de reforma autotérmica faixa de 450-600°C.
- Os testes reacionais com as fibras metalizadas 0,22% Pt/fibra-oca de carbono mostram bom desempenho do catalisador para a faixa de temperatura de 450-600°C. Estes testes mostraram a adequação da reação de reforma a seco do etanol e do sistema Pt/fibra-oca de carbono para geração de hidrogênio, assim como sua utilização no reator catalítico.
- O reator catalítico mostrou-se adequado tanto na separação dos produtos desejáveis, quanto na atividade catalítica, mostrando maior eficiência na separação a temperaturas superiores a 500°C.
- Os resultados de permeação mostraram a ausência de CO na mistura de gases permeados, apresentando alta seletividade da fibra assim como sua boa permeabilidade em altas temperaturas e em condições de pressão atmosférica. Assim, a concepção adotada para confecção do reator de membrana catalítica mostrou-se plenamente satisfatório e atingiu plenamente os objetivos propostos por este trabalho.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Aprofundar o estudo da influencia das condições do tratamento por plasma oxidativo na permeabilidade das membranas;
- Realizar o ajuste modulado das propriedades de permeabilidade através do ajuste simultâneo da etapa de ataque por plasma e metalização.
- Estudar o comportamento da permeabilidade com a variação da temperatura na faixa usada para os testes catalíticos (400 – 550 °C);
- Estudar a influência do tratamento oxidativo seguido de um pré-tratamento térmico na estabilidade da fase metálica.
- Depositar platina em camadas mais finas e homogêneas sobre toda a superfície da fibra.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, J., CHUNG, W.-J., PINNAU, I., *et al.*, 2008, "Polysulfone/silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 314, pp. 123–133.
- BAKER, R. W., 2002, *Future directions of membrane gas separation technology*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 6, pp. 1393-1411.
- BARBOSA-COUTINHO, E., 2004, *Membranas catalíticas para a geração de hidrogênio*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BATTERSBY, S., DUKE, M. C., LIU, S. *et al.*, 2008, "Metal Doped Silica Membrane Reactor: Operational Effects of Reaction and Permeation for the Water Gas Shift Reaction", *Journal of Membrane Science*, v. 316, pp. 46–52.
- BENITO, M., SANZ, J. L., ISABEL, R. *et al.*, 2005, "Bio-Ethanol Steam Reforming: Insights on the Mechanism for Hydrogen Production", *Journal of Power Sources*, v. 151, pp. 11–17.
- BERNARDO, P., DRIOLI, E., G. GOLEMME, G., 2009, "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, pp. 4638–4663.
- BRIGUGLIO, N., ANDALORO, L., FERRARO, M., *et al.*, 2010, "Renewable Energy for Hydrogen Production and Sustainable Urban Mobility", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, pp. 9996-10003 .
- BREEN, J. P., BURCH, R., COLEMAN, H.M. *et al.*, 2002, "Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications", *Applied Catalysis B*, v. 39, pp. 65-74.
- BUSCA, G., COSTANTINO, U., MONTANARI, T., *et al.*, 2010, "Nickel Versus Cobalt Catalysts for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming: Ni-Co-Zn-Al Catalysts from Hydrotalcite-Like Precursors", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35,

pp. 5356-5366.

CAI, W., WANG, F., VAN, V. A. C *et al.*, 2008, "Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production Over an Rh/CeO₂ Catalyst", *Catalysis Today*, v. 138, pp. 152–156.

CAVALLARO, S., CHIODO, V., VITA, A. *et al.*, 2003, "Hydrogen Production by Auto-Thermal Reforming of Ethanol on Rh/Al₂O₃ Catalyst", *Journal of Power Sources*, v. 123, pp. 10–16.

CIEBIEN, J. F., ROBERT E. COHEN, R. E. C., DURAN, A., 1998, "Catalytic Properties of Palladium Nanoclusters Synthesized Within Diblock Copolymer Films: Hydrogenation of Ethylene and Propylene", *Supramolecular Science*, v. 5, n. 1-2, pp. 31-39.

CHU, P.K., CHEN, J. Y., WANG, L. P. *et al.*, 2002, "Review Journal: Plasma-Surface Modification of Biomaterials", *Materials Science and Engineering R*, v. 36, pp.143–206.

CHUNG, T.-S., SHAO, L., TIN, P.S., 2006, "Surface Modification of Polyimide Membranes by Diamines for H₂ and CO₂ Separation", *Macromol. Rapid Commun.*, v. 27, pp. 998–1003.

DALETOUA M. K., KALLITSIS, J. K., VOYIATZIS, G. *et al.*, 2009, "The Interaction of Water Vapors with H₃PO₄ Imbibed Electrolyte Based on PBI/Polysulfone Copolymer Blends", *Journal of Membrane Science*, v. 326, pp. 76–83.

DAVID, E., KOPAC, J., 2011, "Development of Palladium/Ceramic Membranes for Hydrogen Separation", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 1-9.

DAVID, L. I. B., ISMAIL, A. F., 2003, "Influence of the thermostabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation", *J. Membran. Sci.*, n. 213, pp. 285-291.

DELUGA, G. A., SALGE, J. R., SCHMIDT, L. D. *et al.*, 2004, "Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming", *Science*, v. 303, pp. 993.

- DMITRIEV, S. N., KRAVETS, L. I., SLEPTSOV, V. V., 1998, "Modification of Track Membrane Structure by Plasma Etching", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 142, pp. 43-49.
- FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., *et al.*, 1999, "Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, v. 37, pp. 1379–1389.
- FUERTES, A. B., CENTENO, T. A., 1999, "Preparation of supported carbon molecular sieve membrane", *Carbon*, n. 37, pp. 679-684.
- FREEMAN, B. D., 1999, "Basis of Permeability/selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes", *Macromolecules*, v. 32, pp. 375-380.
- FRUSTERIA, F., FRENIA, S., CHIODOA, V. *et al.*, 2006, "Steam and Auto-Thermal Reforming of Bio-Ethanol Over MgO and CeO₂ Ni Supported Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 2193 – 2199.
- FURUKAWA, K., TIAN, S. R., YAMAUCHI, H. *et al.*, 2000, "Characterization of H–Y Zeolite Modified by a Radio-Frequency CF Plasma", *Chemical Physics Letters*, v. 318, pp. 22–26.
- GALLUCCI, F., ANNALAND, M. V. S., KUIPERS, J. A. M., 2010, "Pure Hydrogen Production Via Autothermal Reforming of Ethanol in a Fluidized Bed Membrane Reactor: A Simulation Study", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, pp. 1659-1668.
- GALLUCCI, F., BASILE, A., 2008, "Pd–Ag Membrane Reactor for Steam Reforming Reactions: A Comparison Between Different Fuels", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 1671 – 1687.
- GARCÍA, M. D., LÓPEZ-GARZÓN, F. J., PÉREZ-MENDOZA, M., 2000, "Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 222, pp. 233–240.
- GUIL-LÓPEZ, R., NAVARRO, R.M., PEÑA, M.A., 2011, "Hydrogen Production by Oxidative Ethanol Reforming on Co, Ni and Cu Ex-Hydrotalcite Catalysts", *International*

Journal of Hydrogen Energy, v. 36, pp. 1512-1523.

GUPTA, A., HARRISON, I. R., 1996, "New Aspects in the Oxidative Stabilization of Panbased Carbon Fibers", *Carbon*, v. 34, n. 11, pp. 1427-1445.

GRAINGER, D., HÄGG, M. B., 2007, "Evaluation of Cellulose-Derived Carbon Molecular Sieve Membranes for Hydrogen Separation from Light Hydrocarbons", *Journal of Membrane Science*, v. 306, pp. 307–317.

HOSSEINI, S. S., CHUNG, T. S., 2009, "Carbon Membranes from Blends of PBI and Polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ Separation and Hydrogen Purification", *Journal of Membrane Science*, v. 328, pp. 174–185.

IDRISS, H., 2004, "Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts", *Platinum Metals Rev.*, v. 48, n.3, pp. 105-115.

ITOH, N., HARAYA, K., 2000, "A Carbon Membrane Reactor", *Catalysis Today*, v. 56 pp. 103–111.

IULIANELLI, A., LIGUORI, S., LONGO, T., *et al.*, 2010, "An Experimental Study On Bio-Ethanol Steam Reforming In A Catalytic Membrane Reactor. Part II: Reaction Pressure, Sweep Factor and WHSV Effects", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, pp. 3159-3164.

ISMAIL, A. F., DAVID, L. I. B., 2001, "A review on the Latest Development of Carbon Membranes for gas Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 193, pp. 1–18.

JUNG, C. H., KIM, G. W., HAN, S. H. *et al.*, 2007, "Gas Separation of Pyrolyzed Polymeric Membranes: Effect of Polymer Precursor and Pyrolysis Conditions", v. 15, n. 6, pp. 565-574.

KANG, M. S., CHUN, B., KIM, S. S., 2001, "Surface Modification of Polypropylene Membrane by Low-Temperature Plasma Treatment", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 1555–1566.

- KIM, K. S., LEE, K. H., CHO, K. *et al.*, 2002, "Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Oxygen Plasma Treatment", *Journal of Membrane Science*, v. 199, pp. 135–145.
- KLOUZ, V., FIERRO, V., DENTON, P. *et al.*, 2002, "Ethanol Reforming for Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle: Process Optimisation", *Journal of Power Sources*, v. 105, pp. 26-34.
- LAGORSSE, S., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A., 2008, "Aging Study of Carbon Molecular Sieve Membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 310, pp. 494–502.
- LAZEA, A., KRAVETS, L. I., ALBU, B., *et al.*, 2005, "Modification of Polyester Track Membranes by Plasma Treatments", *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 529–533.
- LI, R., YE, L., MAI, Y. -W., 1997, "Application of Plasma Technologies in Fibre-Reinforced Polymer Composites: A Review of Recent Developments", *Composites Part A*, v. 28A, pp. 73-86.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2003, "Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, pp. 345–354.
- LIU, C. -J., VISSOKOV, G. P., JANG, B. W. -L., 2002, "Catalyst Preparation Using Plasma Technologies", *Catalysis Today*, v. 72, pp. 173–184.
- LIU, C. -J, ZOU, J., YU, K. *et al.*, 2006, "Plasma Application for More Environmentally Friendly Catalyst Preparation", *Pure Appl. Chem.*, v. 78, n. 6, pp. 1227–1238.
- LU, C. Q., COSTA, J. C. D., DUKEC, M. *et al.*, 2007, "Inorganic Membranes for Hydrogen Production and Purification: A Critical Review and Perspective", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, pp. 589–603.
- MA, X., LI, X., LUN, N. *et al.*, 2006, "Synthesis of Gold Nano-Catalysts Supported on Carbon Nanotubes by Using Electroless Plating Technique", *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, pp. 351–356.

- MASSONI, N., MARTINENT, A. B., LAURENT, J. -Y., 2007, "Effect of an Oxygen Plasma Treatment on the Specific Surface of Platinum Electrodeposits for Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, v. 166, pp. 68–73.
- MEN, Y., KOLB, G., ZAPF, R., 2010, "Methanol Steam Reforming Over Bimetallic Pd–In/Al₂O₃ Catalysts in a Microstructured Reactor", *Applied Catalysis A: General*, v. 380, pp. 15–20.
- MOREIRA, G. F., 2008, *Membranas Tipo Fibras Ocas de Carbono a Partir da Pirólise de Fibras Poliméricas de PEI/PVP para Separação de Gases em Escala Molecular e Altas Temperaturas*, Tese de D.Sc , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MÜHLEN, L. V., 2010, *Estudo do Sistema Pt/C em Fibras-Ocas de Carbono Oxidadas e Metalizadas por Plasma para o Desenvolvimento de Membranas Catalíticas*, Tese de D.Sc , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULDER, M., 2000, ***Basic principles of membrane technology***, 2nd Ed, Holanda: Kluwer Academic Publisher.
- NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2007, "Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass", *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 3952-3991.
- NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., 2007, "A review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 3238 – 3247.
- OCKWIG N.W., NENOFF T.M., 2007, "Membrane for Hydrogen Separation", *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 4078–4110.
- O'CONNOR, A. M., ROSS, J. R. H., 1998, "The Effect of O₂ Addition on the Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Pt/ZrO₂ Catalysts", *Catalysis Today*, v. 46 pp. 203-210.

- OKAZAKI, K., NOZAKI, T., 2002, "Ultrashort Pulsed Barrier Discharges and Applications", *Pure Appl. Chem.*, v. 74, n. 3, pp. 447–452.
- OZDEMIR, S.S., BUONOMENNA, M. G., DRIOLI, E., 2006, "Review: Catalytic Polymeric Membranes: Preparation and Application", *Applied Catalysis A: General*, v. 307, pp. 167–183.
- PANDEY, P., CHAUHAN, R.S., 2001, "Membranes for Gas Separation", *Prog. Polym. Sci.*, v. 26, pp. 853-893.
- PARK, H. B., SUH, I. Y., YOUNG MOO LEE, Y. M., 2002, "Novel Pyrolytic Carbon Membranes Containing Silica: Preparation and Characterization", *Chem. Mater.*, v. 14, pp. 3034-3046.
- PHAIR J.W., S.P.S., BADWAL, S.P.S., 2006, "Materials for Separation Membranes in Hydrogen and Oxygen Production and Future Power Generation", *J. Science and Technology of Advanced Materials*, v. 7, pp. 792–805.
- RAO, P. S., WEY, M. -Y., TSENG, H. -H., 2008, "A Comparison of Carbon/Nanotube Molecular Sieve Membranes with Polymer Blend Carbon Molecular Sieve Membranes for the Gas Permeation Application", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 113, pp. 499–510.
- RABENSTEIN, G., HACKER, V., 2008, "Hydrogen For Fuel Cells from Ethanol by Steam-Reforming, Partial-Oxidation And Combined Auto-Thermal Reforming: A Thermodynamic Analysis", *Journal of Power Sources*, v. 185, pp. 1293–1304.
- RICCARDI, C., BARNI, R., SELLI, E. *et al.*, 2003, "Surface Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Induced by Radio Frequency Air Plasma Treatment", *Applied Surface Science*, v. 211, pp. 386–397.
- RESENDE, N. S., MENDES, F. B. S., SALIM, V. M. M., "Dispersion of Au Nanoparticles on Titanates Nanotubes Obtained by Cold Plasma". *X International Conference on "Nanostructured Materials"*, Roma, Italy, July 2010.

- ROBESON, L.M., 1999, "Polymer membranes for gas separation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, n. 4, pp. 549–552.
- SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F., 2004, "Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review", *Carbon*, n. 42, pp. 241-259.
- SHAO, L., LOW, B.T., CHUNG, T.-S. *et al.*, 2009, "Polymeric Membranes for the Hydrogen Economy: Contemporary Approaches, Prospects for the Future", *J Membr Sci.*, v. 327, pp. 18–31.
- SHIM, M., KAM, N. W. S., CHEN, R. J. C. *et al.*, 2002, "Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition", *Nano Letters*, v. 2, n. 4, pp. 285-288.
- SHEN, W., LI, Z., LIU, Y., 2008, "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, v. 1, pp. 27-40.
- SILVA, A. M., BARANDAS, A. P. M. G., COSTA, L.O.O. *et al.*, 2007, "Partial Oxidation of Ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ Catalysts for Hydrogen Production", *Catalysis Today*, v. 129, pp. 297–304.
- STUART, R. V., 1993, *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Nova Iorque, Academic Press.
- SU, J., LUA, A. C., 2006, "Influence of Carbonisation Parameters on the Transport Properties of Carbon Membranes by Statistical Analysis", *Journal of Membrane Science*, v. 278, pp. 335–343.
- SUN, J., QIU, X., WU, F. *et al.*, 2004, "Hydrogen From Steam Reforming of Ethanol in Low and Middle Temperature Range for Fuel Cell Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 1075 – 1081.
- TANG, Z., LI, Q., LU, G., 2007, "The Effect of Plasma Pre-Treatment of Carbon Used as a Pt Catalyst Support for Methanol Electrooxidation", *Carbon*, v. 45, pp. 41–46.

- TIN, P. S., CHUNG, T. -S., HILL, A. J., 2004, "Advanced Fabrication of Carbon Molecular Sieve Membranes by Nonsolvent Pretreatment of Precursor Polymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 6476-6483.
- THOMANN, A. -L., CHARLES, C., BRAULTY, P. *et al.*, 1998, "Enhanced Deposition Rates in Plasma Sputter Deposition", *Plasma Sources Sci. Technol.*, v. 7, pp. 245-251.
- THOMANN, A. -L., ROZENBAUM, J. P., BRAULT, P. *et al.*, 2002, "Plasma Synthesis of Catalytic Thin Films", *Pure Appl. Chem.*, v. 74, n. 3, pp. 471-474.
- TSURU, T., SHINTANI, H., YOSHIOKA, T., 2006, "A Bimodal Catalytic Membrane Having a Hydrogen-Permeable Silica Layer on a Bimodal Catalytic Support: Preparation and Application to the Steam Reforming of Methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 302, pp. 78-85.
- VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E., 2006, "Review - Insight Into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells", *Chemical Engineering Journal*, v. 117, pp. 39-49.
- VIZCAÍNO, A. J., CARRERO, A., CALLES J. A., 2007, "Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming Over Cu-Ni Supported Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 1450 - 1461.
- VU, D. Q., KOROS, W. J., 2002, "High Pressure CO₂/CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 367-380.
- WANG, Z. -B., YIN, G. -P., SHI, P. -F., 2006, "Effects of Ozone Treatment of Carbon Support on Pt-Ru/C Catalysts Performance for Direct Methanol Fuel Cell", *Carbon*, v. 44, pp. 133-140.
- WAVHAL, D. S., FISHER, E. R., 2002a, "Modification of Porous Poly (ether sulfone) Membranes by Low-Temperature CO₂-Plasma Treatment", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, pp. 2473-2488.

- WAVHAL, D. S., FISHER, E. R., 2002b, "Hydrophilic Modification of Polyethersulfone Membranes by Low Temperature Plasma-Induced Graft Polymerization", *Journal of Membrane Science*, v. 209, pp. 255–269.
- WAY, D., CESAR, D. V., SILVA, M. ; PERÉZ, C. A., *et al.*, "Cold Plasma Application for Au-hydroxiapatite Catalysts Preparation". *15th Brazilian Congress on Catalysis*, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil, 2009.
- YANG, H., XU ,Z., ZAN, M. *et al.*, 2008, "Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review", *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, pp. 14–27.
- YU, C. -Y., LEE, D. -W., PARK, S. -J. *et al.*, 2009, "Ethanol Steam Reforming in a Membrane Reactor with Pt-Impregnated Knudsen Membranes", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, pp. 121–126.
- YU, H. -Y., LIU, L. -Q., TANG, Z. -Q. *et al.*, 2008, "Surface Modification of Polypropylene Microporous Membrane to Improve its Antifouling Characteristics in an SMBR: Air Plasma Treatment", *Journal of Membrane Science*, v. 311, pp. 216–224.
- ZHANG, X., HU, H., ZHU, Y. *et al.*, 2006, "Methanol Steam Reforming to Hydrogen in a Carbon Membrane Reactor System", *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.45, pp. 7997-8001.