

Projeto e validação de arranjo experimental para avaliação de permeação gasosa em membranas cerâmicas

(Design and validation of an experimental setup for the evaluation of gas permeation in ceramic membranes)

S. G. M. Carvalho^{1,2}; E.N.S. Muccillo¹, R. Muccillo¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo 05508-000, SP, Brasil

²Instituto de Física, Universidade de São Paulo
R. do Matão, 1371, São Paulo 05508-090, SP, Brasil
sabrina.carvalho@alumni.usp.br

Resumo

Atualmente diversas membranas cerâmicas têm sido desenvolvidas para permeação gasosa de espécies químicas como CO₂, O₂, H₂, e outros, e uma importante medida de caracterização é a eficiência de permeação. Neste trabalho, um arranjo experimental para avaliação da permeação gasosa de membranas cerâmicas foi projetado e montado, com a possibilidade de medida simultânea de espectroscopia de impedância eletroquímica para estudo do comportamento elétrico. O arranjo consiste em dois tubos de alumina, entre os quais a amostra é fixada, com termopares e eletrodos de platina em ambos os lados da amostra. A permeação de gás através de uma membrana cerâmica pôde ser monitorizada com controladores de fluxo de massa, um espectrômetro de massa, e um analisador de impedância eletroquímica. Para testes e validação de dados, membranas cerâmicas porosas de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio foram preparadas e infiltradas com uma composição eutética de carbonato de Li-Na.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, permeação gasosa, arranjo experimental.

Abstract

Currently several ceramic membranes have been developed for gas permeation of chemical species such as CO₂, O₂, H₂ and others, and an important measure of characterization is the permeation efficiency. In this work, an experimental setup for the evaluation of gas permeation of ceramic membranes was designed and assembled, with the possibility of simultaneous measurement of electrochemical impedance spectroscopy to study the electrical behavior. The arrangement consists of two alumina tubes, between which the sample is fixed, with thermocouples and platinum electrodes on either side of the sample. Gas permeation through a ceramic membrane could be monitored with mass flow controllers, a mass spectrometer, and an electrochemical impedance analyzer. For testing and data validation, porous ceramic membranes of gadolinium-doped ceria were prepared and infiltrated with a eutectic composition of Li-Na carbonate.

Keywords: ceramic membrane, gas permeation, experimental setup.

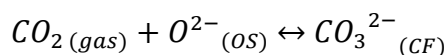
INTRODUÇÃO

Membranas cerâmicas são importantes componentes em dispositivos para produção e/ou separação de espécies gasosas, como oxigênio, hidrogênio e dióxido de carbono. Há uma contínua demanda por dispositivos eficientes para a produção de oxigênio em diversos setores da indústria, produção de hidrogênio para uso em produção de energia limpa, e para captura e separação de CO₂ para diminuir o efeito de seu acúmulo na atmosfera.

Uma das principais fontes emissoras de gases do efeito estufa, particularmente o dióxido de carbono, é o uso de combustíveis fósseis. Uma forma de minimizar esse efeito, enquanto a geração de eletricidade e conversão de energia por métodos não poluentes ainda não é aplicável financeiramente, é a captura de carbono pela separação do CO₂ emitido pelas usinas de energia que operam com a queima de carvão ou gás natural, pelas plantas industriais, e pelos automóveis com motores à combustão [1].

Membranas cerâmicas tem sido amplamente propostas em processos para separação de dióxido de carbono [2–7], e são membranas compósitas com duas fases: uma matriz cerâmica porosa condutora de íons oxigênio (e.g. óxido de cério dopado com óxido de gadolínio ou óxido de samário, zircônia estabilizada com óxido de ítrio) preenchida com uma composição eutética de sais alcalinos (carbonatos de Li-Na, Li-K, Na-K e Li-Na-K), com temperatura de fusão de 501, 498, 710 e 397 °C, respectivamente [8]. Essas membranas operam em temperaturas acima do ponto de fusão da composição eutética por longos períodos, apresentando uma taxa razoável de permeação de dióxido de carbono, variando entre 0,1 e 1,3 mL cm⁻² min⁻¹, de acordo com as características físicas da membrana, a temperatura de medida e a atmosfera na qual a membrana está imersa [9–14].

A permeação é um importante parâmetro para avaliar a performance da membrana cerâmica. Um dos requisitos para o desenvolvimento de membranas cerâmicas para a separação é a alta permeação relativa de íons CO₃²⁻. O mecanismo de permeação é baseado na reação de superfície entre o CO₂, provenientes do gás que alimenta o sistema, e os íons oxigênio, O²⁻, oriundos da fase cerâmica de óxido sólido (OS), para formar o íon carbonato (CO₃²⁻). O íon carbonato é transportado através da mistura eutética de carbonato fundido (CF) para o outro lado da membrana, de acordo com a equação:



No lado permeado da membrana, com baixa pressão parcial de CO₂, a reação reversa ocorre, liberando CO₂ de volta a forma gasosa. Essa reação também libera o íon oxigênio de volta a fase cerâmica no caminho reverso para que possa recomeçar a reação [15,16]. Para que o dióxido de carbono possa ser transportado através da membrana, é necessário que o fluxo de íons carbonato seja balanceado pelo contrafluxo de íons oxigênio. Se a resistência iônica de uma das fases é maior do que a da outra, a eficiência da membrana fica limitada pela fase mais resistiva.

O fluxo permeado é definido como o volume de gás que passa pela membrana por unidade de área e de tempo (mL cm⁻² min⁻¹). Permeabilidade (mol m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹) representa o fluxo permeado normalizado pela pressão parcial de CO₂ em cada lado da membrana e pela espessura da membrana, enquanto a permeância (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) é normalizada apenas pela pressão parcial [9,15]. Ambos os parâmetros podem ser utilizados para comparar a performance das membranas a uma dada temperatura, pois são características intrínsecas da membrana.

O fluxo de CO₂ depende fortemente da condutividade de íons carbonato na fase carbonato fundido, e da condutividade de íons oxigênio na fase cerâmica. Uma mistura de carbonato muito usada é a mistura eutética ternária (Li-Na-K)₂CO₃ com uma concentração molar de 43,5:31,5:25 [9,13,15,17–21].

O arranjo experimental mais comum para medidas de permeação de CO₂ consiste em um tubo de alumina, na qual a membrana é fixada em uma das extremidades enquanto pelo outro lado é inserido o gás que alimenta o sistema [6,7,10,11,13,15,21]. Esse sistema tubo-amostra é colocado no interior de um outro tubo de alumina ou quartzo junto com um termopar para monitorar a temperatura da membrana. Dentro desse segundo tubo é adicionado um gás de arraste que leva o CO₂ permeado para o analisador que geralmente consiste em um espectrômetro de massa ou um cromatógrafo de gás.

Neste trabalho mostramos em detalhes um arranjo experimental construído para medidas quantitativas e qualitativas da quantidade de espécies gasosas que fluem por uma membrana cerâmica, juntamente com a possibilidade de coleta simultânea de dados de espectroscopia de impedância eletroquímica da membrana. A análise das propriedades elétricas durante a permeação fornece informações sobre a condutividade iônica e o transporte dos portadores de carga da membrana em estudo. O desempenho do aparato experimental foi avaliado pelo monitoramento da permeação de CO₂ através de uma membrana compósita de cerâmica/carbonato infiltrada com carbonato de Li-Na.

MATERIAIS E MÉTODOS

- *Preparação da membrana:*

Para testar a performance do arranjo experimental, duas composições cerâmicas foram preparadas: (i) alumina comercial (α -Al₂O₃, Alcoa, Pittsburgh, PA, EUA) foi prensada uniaxialmente a 10 MPa e isostaticamente a 100 MPa, e sinterizada a 1600 °C/3 h para obtenção de uma amostra densa a ser usada para avaliar e validar o processo de selagem da membrana; e (ii) membrana porosa de céria dopada com 20 mol.% de gadolínia (20GDC) foi preenchida por mistura eutética de carbonato de lítio-sódio (LNC) para ser usada na avaliação da permeação por dióxido de carbono. A matriz porosa de 20GDC (Ceramic Powder Technology AS, Tiller, Noruega) foi preparada por colagem de fita usando 10 peso% de amido de arroz como formador de poro e sinterizada a 1450 °C/5 h com taxa de aquecimento lenta para remoção dos aditivos orgânicos. A mistura eutética de carbonato de Li-Na (99,99%, Alfa Aesar, Tewksbury, MA, EUA) foi preparada misturando 52 mol% Li₂CO₃ com 48 mol% Na₂CO₃ e infiltrada na matriz cerâmica a 600 °C/1 h.

- *Arranjo experimental:*

A Figura 1 mostra um desenho dos componentes do arranjo experimental usado para análise da permeação de CO₂. O arranjo consiste basicamente em uma câmara de três atmosferas (um gás em cada lado da membrana, e um terceiro gás que passa por fora eliminando possíveis vazamentos) posicionada dentro de um forno resistivo, um controlador de gás e um espectrômetro de massas. Uma pasta cerâmica contendo óxido de alumínio, dióxido de titânio, óxido de cálcio e água foi utilizada para fixar a membrana em forma de disco ao tubo de alumina. Após o tratamento térmico para cura da pasta cerâmica, uma mistura de argônio e CO₂ (gás alimentação) foi injetado na superfície da membrana. Na outra extremidade do tubo fixado próximo a amostra foi introduzido N₂ (gás de varredura) que entrou em contato com a outra superfície da membrana carregando o gás permeado até o espectrômetro de massa (ThermoStar®, Pfeiffer Vacuum, Alemanha) para que pudesse ser avaliado quantitativamente e qualitativamente.

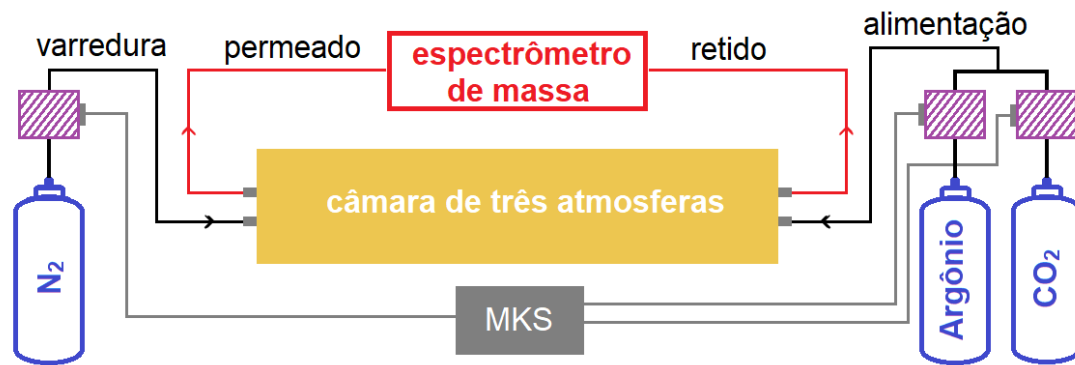


Figura 1 – Visão geral dos componentes do aparato experimental para análise de permeação de CO₂ pela membrana cerâmica.

A Figura 2 é uma ilustração que mostra em detalhes a câmara de três atmosferas utilizada para fixar a amostra e transportar os gases necessários para a análise. Dois termopares estão posicionados próximos às superfícies paralelas da membrana para monitorar com precisão a temperatura durante os experimentos de permeação. O gás de alimentação é introduzido na câmara pelo lado direito (Figura 2) próximo a superfície da amostra por um tubo fino de alumina. A entrada do gás de varredura está localizada do lado oposto, e carrega o gás permeado para o espectrômetro de massa. A figura também mostra a entrada e saída de um terceiro gás, que pode ser usado para auxiliar a remoção de possíveis vazamentos.

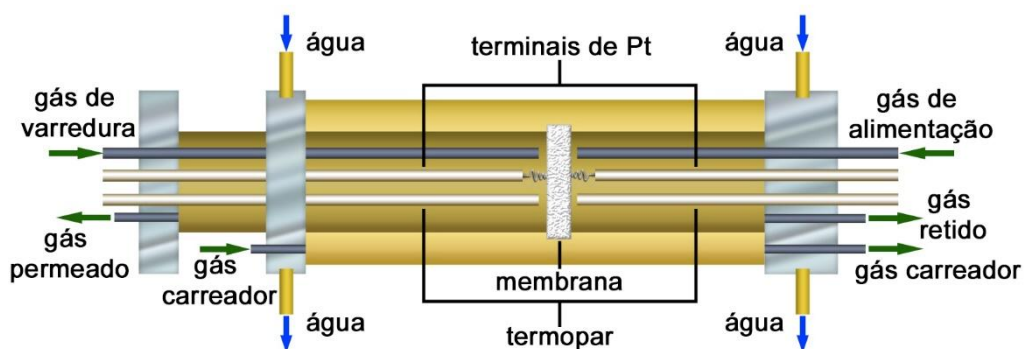


Figura 2 – Ilustração com detalhes da câmara porta amostra utilizada para medidas de permeação gasosa.

A câmara de três atmosferas também possui terminais de platina que permite que dados de permeação sejam coletados simultaneamente a medidas de espectroscopia de impedância tornando possível a análise, *in situ*, da condutividade iônica da membrana, um dos parâmetros responsáveis pela eficiência da membrana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de efetuar as medidas de permeação, um experimento para testar o vazamento do sistema foi efetuado, usando uma amostra de alumina densa ao invés da membrana cerâmica-carbonato. Para o experimento teste, foi utilizado como gás alimentação uma mistura 1:1 de argônio e dióxido de carbono, e como gás de varredura o nitrogênio, ambos da taxa de fluxo de 100 mL min^{-1} . As concentrações de Ar, CO_2 e N_2 presentes no gás permeado, avaliadas pelo espectrômetro de massas, foram analisadas em três diferentes temperaturas (550, 610 e 665 °C), escolhidas por serem próximas aos valores de interesse para o experimento com a membrana infiltrada.

Considerando que a porcentagem de N_2 representa um fluxo de 100 mL min^{-1} , a Tabela I mostra os fluxos médios de CO_2 e Ar coletado em diferentes temperaturas.

Tabela I – Fluxo dos gases medidos com espectrômetro de massas durante o teste de vazamento

Temperatura (°C)	Fluxo do gás (mL min^{-1})	
	CO_2	Ar
550	3,2	3,9
610	3,4	4,1
665	3,6	4,3

Houve um aumento no teor de argônio e CO_2 com o aquecimento, como esperado devido ao aumento da mobilidade dos portadores de carga. É interessante notar que, embora tenham sido inseridas no sistema quantidades iguais de CO_2 e Ar, o vazamento desses dois gases não ocorreu na mesma proporção; esses valores devem ser levados em consideração quando analisamos os dados coletados nos experimentos de permeação. Avaliando os valores apresentados na Tabela 1, a razão CO_2/Ar que vazou para o outro lado da amostra de alumina permanece próximo a 0,83 e não muda significativamente com a temperatura.

Após o experimento para avaliar possíveis vazamento de gases dentro do porta-amostra, a câmara de três atmosferas foi utilizada para medir a permeação de CO_2 através de uma membrana cerâmica-carbonato (GDC-LNC). A temperatura do forno resistivo foi programada para três patamares: o primeiro abaixo da temperatura de fusão do carbonato para avaliar a eficiência do selante, e outras duas temperaturas acima de 500 °C para medir a permeação efetiva. Foi utilizada uma mistura gasosa com 50% de

CO₂ e 50% de Ar como gás de alimentação para a membrana, e N₂ como gás de varredura, ambos com um fluxo de 100 mL min⁻¹ (f_{gas}).

A Figura 3 mostra os dados da concentração de CO₂, Ar e N₂ no gás permeado. A medida se iniciou em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do carbonado de Li-Na, mostrando aumento significativo na concentração de CO₂ e Ar quando a temperatura da membrana excede 500 °C. Esse efeito é observável devido a uma interação química entre o selante e o carbonato fundido. Pequenas quantidades de carbonato foram absorvidas pelo selante, levando a um preenchimento de possíveis pontos de vazamento entre a membrana e o tubo, o que seria favorável ao processo de permeação, porém diminui a concentração de carbonato na membrana, diminuindo a sua eficiência, além de, possivelmente, deixar poros abertos o que aumentaria o vazamento de espécies químicas.

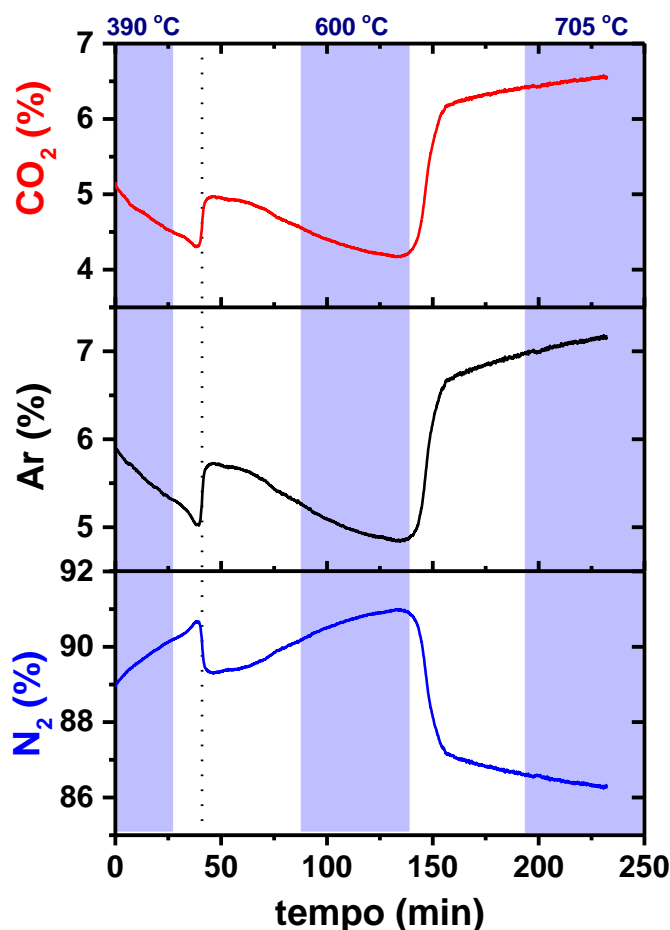


Figura 3 – Quantidades percentuais de CO₂, Ar e N₂ no lado permeado da membrana cerâmica GDC-LNC durante um experimento de permeação. As áreas coloridas representam o período de estabilidade da temperatura da membrana e a linha pontilhada vertical aponta para o momento em que a membrana atinge 500 °C.

Há um aumento significativo na detecção de CO₂ e Ar quando a temperatura aumenta para 700 °C. O aumento no teor de argônio evidencia que houve um aumento no vazamento de gás, uma vez que a membrana não é permeável ao argônio. A Tabela II mostra os fluxos médios de Ar e CO₂ detectados nos três patamares de temperatura. Analisando apenas os dados de CO₂ detectado pelo espectrômetro de massas não é possível discriminar a quantidade de dióxido de carbono proveniente da permeação e do vazamento, sendo necessário utilizar o teor de argônio para terminar o fluxo de CO₂ efetivamente permeado.

Tabela II – Fluxo dos gases medidos com espectrômetro de massas durante o teste de permeação.

Temperatura (°C)	Fluxo do gás (mL min ⁻¹)	
	CO ₂	Ar
390	5,1	6,0
600	4,6	5,4
705	7,5	8,3

As quantidades de CO₂ e Ar obtidas para temperatura de 390 °C foram utilizadas para determinar a taxa de vazamento de dióxido de carbono baseado no valor de argônio detectado, e essa taxa foi aplicada ao fluxo de CO₂ para as temperaturas de 600 e 705 °C para obter os valores de CO₂ permeado pela membrana, conforme mostra a Figura 4.

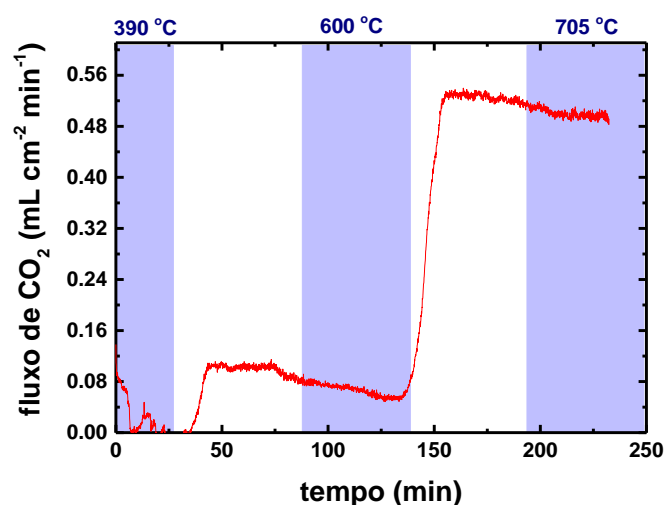


Figura 4 – Fluxo de CO₂ permeado pela membrana cerâmica-carbonato (GDC-LNC). As áreas coloridas representam o período de estabilidade da temperatura da membrana

Há uma pequena diminuição nos valores de permeação durante os períodos isotérmicos provavelmente relacionada a interação do selante com o carbonato fundido. Considerando a área ativa da membrana, o fluxo de dióxido de carbono a 705 °C foi 0,49 mL cm² min⁻¹. A permeância foi estimada em 8,58 x 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ quando considerado a pressão parcial de CO₂ em cada lado da amostra. Os valores obtidos com o arranjo experimental apresentado estão no mesmo intervalo de resultados encontrados na literatura [10,11,14,22].

CONCLUSÕES

Um arranjo experimental foi projetado e montado a partir de uma câmara de três atmosferas conectada a controladores de fluxo de massa e um espectrômetro de massa. A câmara porta-amostra, capaz de monitorar a temperatura em ambos os lados da membrana, foi inserida em um forno tubular para testes de vazamento de gás e testes de permeação de dióxido de carbono através de uma cerâmica porosa de CeO₂: 20 mol% Gd₂O₃ infiltrada com uma composição eutética de (Li-Na)₂CO₃. Os dados de permeância obtidos com o arranjo experimental estão de acordo com os valores observados em outros trabalhos na literatura científica.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela CNEN, CINE-SHELL (ANP) (FAPESP Proc. 2017/11937-4), CDMF-CEPID (FAPESP Proc. 2013/07296-2), FAPESP 2020/05250-9, e CNPq (Procs. 402966/2021-0, 302357/2018-1, 305889/2018-4).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Ozkan, R. Custelcean, MRS Bull. 47 (2022) 390–394.
- [2] A.I.B. Rondão, S.G. Patrício, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Electrochim Acta. 109 (2013) 701–709.
- [3] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A.G. Russell, Q. Wei, M. Fan, RSC Adv. 3 (2013) 22739–22773.
- [4] M. Pera-Titus, Chem Rev. 114 (2014) 1413–1492.
- [5] S.G. Patrício, E.I. Papaioannou, B.M. Ray, I.S. Metcalfe, F.M.B. Marques, J Memb Sci. 541 (2017) 253–261.
- [6] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, X. Zhu, W. Yang, Prog Energy Combust Sci. 82 (2021).
- [7] M. Starykevich, A. Jamale, K.A. Yasakau, F.M.B. Marques, J Memb Sci. 659 (2022).
- [8] S. Frangini, A. Masi, Int J Hydrogen Energy. 41 (2016) 18739–18746.

- [9] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y.S. Lin, *Catal Today*. 148 (2009) 303–309.
- [10] M. Anderson, Y.S. Lin, *J Memb Sci*. 357 (2010) 122–129.
- [11] S.G. Patrício, E. Papaioannou, G. Zhang, I.S. Metcalfe, F.M.B. Marques, *J Memb Sci*. 471 (2014) 211–218.
- [12] E.I. Papaioannou, H. Qi, I.S. Metcalfe, *J Memb Sci*. 485 (2015) 87–93.
- [13] M. Kazakli, G.A. Mutch, G. Triantafyllou, A.G. Gil, T. Li, B. Wang, J.J. Bailey, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, K. Li, I. Metcalfe, *J Memb Sci*. 617 (2021) 118640.
- [14] S.G.M. Carvalho, E.N.S. Muccillo, F.C. Fonseca, M. Müller, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenber, O. Guillon, R. Muccillo, *J Memb Sci*. 648 (2022).
- [15] J.L. Wade, C. Lee, A.C. West, K.S. Lackner, *J Memb Sci*. 369 (2011) 20–29.
- [16] G.A. Mutch, L. Qu, G. Triantafyllou, W. Xing, M.L. Fontaine, I.S. Metcalfe, *J Mater Chem A Mater*. 7 (2019) 12951–12973.
- [17] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Y. Zhao, L. Jia, Y. Li, *J Power Sources*. 188 (2009) 156–162.
- [18] T.T. Norton, B. Lu, Y.S. Lin, *J Memb Sci*. 467 (2014) 244–252.
- [19] B. Lu, Y.S. Lin, *Ind Eng Chem Res*. 53 (2014) 13459–13466.
- [20] E. V. Nikolaeva, A.L. Bovet, I.D. Zakiryanova, *Z. Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*. 73 (2017) 79–83.
- [21] J.P.F. Grilo, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, F.M.B. Marques, *Electrochim Acta*. 318 (2019) 977–988.
- [22] Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, Y.S. Lin, *J Memb Sci*. 417–418 (2012) 174–182.