



**Carlos Filipe Neves
dos Santos**

Membranas de Separação de CO₂



**Carlos Filipe Neves
dos Santos**

Membranas de Separação de CO₂

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo, Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro.

O Júri

Presidente

Doutor Nelson Amadeu Dias Martins

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Vogal

Doutor Fernando Manuel Bico Marques

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (Orientador)

Vogal

Doutor Duncan Paul Fagg

Investigador Auxiliar do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação - TEMA, da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques, e ao meu coorientador Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo pela oportunidade e pela disponibilidade que apresentaram;

À Sónia Patrício por toda a ajuda prestada, pelo incentivo dado e pelo conhecimento que transmitiu o meu muito obrigado;

Ao pessoal do Laboratório pela boa disposição e pelo ambiente agradável que criaram para o trabalho;

Aos meus amigos, Anselmo, Correia, Melo, Santiago, Prezas, Fábio e a todos do grupo *OldSchool* pelo apoio, boa disposição e pelo convívio, sem vocês não teria sido fantástico;

À minha família pela oportunidade, pelo incentivo e por todo o apoio que me deram ao longo deste percurso;

À minha namorada, Solange por todo o amor, carinho e apoio incondicional ao longo destes anos, sem ti era quase impossível;

A todos os que estiveram envolvidos na minha vida académica, obrigado por todos os momentos.

Palavras Chave

Membranas de separação de CO₂; compósitos; céria dopada com gadolínio; carbonatos fundidos; espectroscopia de impedância.

Resumo

Este trabalho incide na preparação de membranas compósitas para separação de CO₂ a altas temperaturas. Estas membranas são baseadas em céria dopada com gadolínio e carbonatos alcalinos. A preparação das membranas é realizada em dois passos. No primeiro passo é feito o esqueleto cerâmico poroso e num segundo passo é feita a impregnação de carbonatos nestes mesmos esqueletos. A fase cerâmica presente na membrana assegura o transporte do ião óxido enquanto a fase carbonatos assegura o transporte do ião carbonato.

A preparação destes compósitos foi realizada através de uma calcinação prévia do cerâmico a duas temperaturas diferentes, seguida de prensagem e sinterização. Os esqueletos cerâmicos, as membranas impregnadas e os substratos porosos obtidos por remoção dos carbonatos da membrana por ataque químico, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varrimento e por espectroscopia de impedância para correlacionar a microestrutura com a condutividade do ião óxido em todos estes tipos de materiais.

Com base nos resultados de caracterização elétrica explorou-se a possibilidade de prever o comportamento dos compósitos a partir de um circuito equivalente envolvendo ramos paralelos independentes relacionados com as propriedades individuais dos seus constituintes. Por último, para confirmar a permeabilidade que esta membrana apresenta ao CO₂, foram realizados alguns ensaios preliminares envolvendo cromatografia em fase gasosa.

Key Words

CO₂ separation membranes; composites; gadolinium doped ceria; molten carbonates; impedance spectroscopy.

Abstract

This work focuses on the synthesis of composite membranes for CO₂ separation at high temperature. These membranes are based on ceria doped with gadolinium and alkaline carbonates. The synthesis of these membranes is performed in two steps. In the first step, a porous ceramic skeleton is consolidated from tailored powders and in the second step the impregnation of carbonates is obtained after heat treatment above the carbonates melting temperature. The ceramic phase present in the membrane is responsible for the transport of the oxide-ion, while the carbonate phase ensures the transport of carbonate ions.

The preparation of these composites was performed after calcination of the ceramic powder at two different temperatures, then pressing and sintering. The ceramic skeletons, the impregnated composite membranes and the porous substrates obtained after chemical removal of the carbonates from the composite, were all characterized by scanning electron microscopy and by impedance spectroscopy, to try to correlate the microstructure with the oxide-ion conductivity.

Based on these data, an equivalent circuit was tested as a tool to predict the performance of these composites. The circuit comprises two parallel branches related to the individual properties of the composite constituents.

Lastly, to check the CO₂ permeability, a preliminary study was carried out using gas phase chromatography.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	v
Lista de símbolos	vi
Lista de símbolos gregos	viii
Lista de abreviaturas	viii
Preâmbulo	ix
I. Introdução	1
1. Contextualização da problemática do CO ₂	2
1.1. Métodos de captura de CO ₂	3
2. Membranas de separação de CO ₂	5
2.1. Classificação das membranas.....	7
2.2. Mecanismos de separação	8
3. Membranas compósitas baseadas em carbonatos fundidos.....	10
3.1. Separação utilizando uma PCCF	10
3.2. Membranas compósitas com condução iônica mista por O ²⁻ e CO ₃ ²⁻	12
3.3. Permeabilidade vs composição	15
3.4. Microestrutura e processos de fabrico	17
II. Procedimento experimental.....	21
1. Precursores.....	21
2. Processos.....	22
2.1. Impregnação.....	22
2.2. Cossinterização.....	23
3. Caracterização física e microestrutural	23
3.1. Densidade.....	23
3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento	23
4. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância	24
5. Medidas de permeabilidade	29
III. Resultados e Discussão.....	33
1. Substratos porosos de CGO.....	34
1.1. Influência das condições de prensagem e de sinterização	34
1.2. Caracterização microestrutural	36

1.3.	Caraterização elétrica.....	37
2.	Membranas CGO/carbonatos obtidas por impregnação	40
2.1.	Caraterização microestrutural	41
2.2.	Caraterização elétrica.....	42
2.3.	Caraterização microestrutural e elétrica das membranas de CGO/carbonatos após ataque ácido.....	46
2.4.	Comportamento modelo.....	52
3.	Comparação entre dois tipos de compósitos.....	55
4.	Medidas de permeabilidade	57
IV.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	61
V.	Bibliografia.....	63

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de um processo de pré-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).....	3
Figura 2: Diagrama de um processo de pós-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).....	4
Figura 3: Diagrama de um processo de oxí-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).....	4
Figura 4: Princípio de funcionamento de uma membrana (Mondal et al., 2012).	6
Figura 5: Classificação de membranas (Harbert et al.,2006; Yang et al., 2008; Kentish et al.,2008).....	7
Figura 6: Representação dos mecanismos de separação presentes nas membranas. Na Figura 6.A, está representado a difusão de <i>Knudsen</i> . Na Figura 6.B é representado o processo de peneiração molecular. Na Figura 6.C está esquematizado o mecanismo de solução-difusão (Nath, 2010; Olajire, 2012).	9
Figura 7: Ilustração de uma pilha de combustível de carbonatos fundidos.	10
Figura 8: Representação esquemática do transporte de CO ₂ através de uma membrana compósita com condução iônica mista de O ²⁻ e CO ₃ ²⁻ . O lado permeável da membrana situa-se á esquerda (Wade et al., 2007).	12
Figura 9: Previsão do fluxo de CO ₂ através de uma membrana compósita de CGO e LNC em função da temperatura e da fração volúmica de CGO, de acordo com a Eq. 4.	14
Figura 10: Imagens obtidas por SEM das membranas preparadas por diferentes grupos de investigação: A) LSCF + Li/Na/K (42,5/3,5/25) (Anderson & Lin, 2010); B) YSZ + Li/Na/K (43/31/25) (Wade et al., 2011); C) BYS + Li/Na/K (42,5/32,5/25) (Rui et al.,2012).....	18
Figura 11: Diagrama de <i>Nyquist</i> de um circuito RC (Ferreira A. S., 2009).	24
Figura 12: Representação de um espectro de impedância e respetivo circuito equivalente (Ferreira A. S., 2009).....	26
Figura 13: Dispositivo experimental utilizado nas medidas de impedância.	28
Figura 14: Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de permeabilidade (adaptado de Soares, 2012).....	28
Figura 15: Imagens dos substratos porosos obtidas por SEM. As imagens A1 e A2 são do CGO1300 e as imagens B1 e B2 são do CGO1500. A1 e B1, com ampliação menor, permitem obter uma ideia geral da homogeneidade das microestruturas. A2 e B2, com uma maior ampliação, permitem visualizar as diferenças do tamanho de grão, tipos de percolação e porosidade.	34
Figura 16: Espectros de impedância obtidos a 250 °C (em cima) e 600 °C (em baixo), dos dois substratos porosos. A região de alta frequência encontra-se detalhada nos espectros obtidos a 250 °C.	35
Figura 17: Condutividades total, do grão e da interface para o CGO puro e os substratos porosos CGO1300 e CGO 1500 (esquerda). À direita comparam-se os três materiais.	37
Figura 18: Esquema dos diferentes processos de impregnação. À esquerda, utilizando uma pastilha de LNC sobre o esqueleto poroso, suportado numa barquinha cerâmica. À direita, com duas pastilhas de LNC envolvendo o substrato poroso, com que se obteve impregnação total.	39
Figura 19: Imagens obtidas por SEM/EDS dos substratos porosos impregnados com LNC. As imagens da coluna A correspondem ao CGO1300 e as da coluna B correspondem ao CGO1500. As imagens A1 e B1 obtidas com ampliações menores permitem verificar a homogeneidade das amostras, sendo as imagens A2 e B2 os respetivos mapas de número atómico obtidos por EDS, e confirmam a distribuição de fases. As imagens A3 e B3, com maior ampliação, permitem confirmar a presença contínua dos carbonatos entre os grãos de CGO.	40

Figura 20: Espectros de impedância das membranas compósitas de CGO1300 e CGO1500 a 250 °C (em cima) e 600 °C (em baixo).	41
Figura 21: Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de grão e interfaces das membranas compósitas de CGO1300 e CGO1500. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com a mistura eutética de carbonatos.	43
Figura 22: Imagens obtidas por SEM dos substratos porosos. A1 e A2 representam os substratos porosos de CGO1300 e de CGO1500 antes da impregnação, respectivamente. B1 e B2 representam os referidos esqueletos cerâmicos após a remoção dos carbonatos por ataque ácido.	45
Figura 23: Espectros de impedância dos substratos porosos antes da impregnação e após ataque ácido, obtidos a 250 °C.....	46
Figura 24: Espectros de impedância dos substratos porosos antes da impregnação e após ataque ácido, obtidos a 600 °C.....	47
Figura 25: Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de grão e interfaces das membranas de CGO1300 e CGO1500. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com o CGO puro. .	48
Figura 26: Representação do tipo Arrhenius das condutividades do grão e das interfaces das membranas de CGO1300 e CGO1500, porosas, impregnadas e após ataque ácido.	50
Figura 27: Representação de um circuito equivalente para um compósito (A). Espectros de impedância do CGO1300 (B) e de CGO1500 (C) com ajustes efetuados pelo modelo descrito.....	51
Figura 28: Espectros de impedância das duas amostras impregnadas CGO1300 e CGO1500 e, da amostra cossinterizada com uma fração volúmica de CGO de 80%.....	54
Figura 29: Representação do tipo Arrhenius da condutividade total das membranas de CGO1300 e CGO1500 impregnadas e cossinterizadas. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com o CGO puro e carbonatos.	55

Índice de Tabelas

Tabela 1: Comparação de permeabilidade de CO ₂ entre diferentes membranas compósitas.....	15
Tabela 2: Lista de pós utilizados.....	20
Tabela 3: Tabela resumo das condições de processamento e características da primeira série de amostras.	32
Tabela 4: Tabela resumo das condições de processamento e características da última série de amostras obtidas. ..	33
Tabela 5: Energia de ativação para o CGO puro, o CGO1300 e o CGO1500.....	38
Tabela 6: Energias de ativação obtidas para as membranas compósitas.....	44
Tabela 7: Energias de ativação obtidas para as membranas depois do ataque ácido. Os valores relativos ao CGO puro são incluídos como referência.	49
Tabela 8: Parâmetros de ajuste dos espectros de impedância a 250 °C dos compósitos CGO1300 e CGO1500, obtidos com base no circuito equivalente da Figura 27.....	51
Tabela 9: Sumário da informação obtida na primeira série de ensaios de permeabilidade a 600 °C.	55
Tabela 10: Sumário da informação obtida na segunda série de ensaios de permeabilidade a 600 °C	56

Lista de símbolos

A – área de eletrodo

a – área de eletrodo equivalente

ac – corrente alterna, do inglês *alternating current*

A_p – área dos picos cromatográficos

C – capacidade

C_{CO_2} – concentração de CO_2

D – densificação

D_{CO_2} – coeficiente de difusão do CO_2

EFCP – ângulo de defasamento entre o EFC e um condensador puro

$EFCP_{CGO/gr\tilde{a}o}$ – ângulo de defasamento entre EFCT e um condensador puro associado ao grão CGO

$EFCP_{CGO/interface}$ – ângulo de defasamento entre EFCT e um condensador puro associado à interface CGO

$EFCP_{LNC}$ – ângulo de defasamento entre EFCT e um condensador puro associado aos carbonatos

EFCT – pseudocapacidade do EFC

$EFCT_{CGO/gr\tilde{a}o}$ – pseudocapacidade associada ao grão CGO

$EFCT_{CGO/interface}$ – pseudocapacidade associada à interface CGO

$EFCT_{LNC}$ – pseudocapacidade associada aos carbonatos

F – constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

f – fator de resposta nas medidas de cromatografia em fase gasosa

I – intensidade da corrente elétrica

I_0 – amplitude da corrente elétrica ac

J_{CO_2} – fluxo de CO_2

j_{CO_2} – permeabilidade de CO_2

L – espessura da amostra

l – espessura da amostra equivalente

p_{CO_2} – pressão parcial de CO_2

p'_{CO_2} – pressão parcial de CO_2 no lado permeado da membrana

p''_{CO_2} – pressão parcial de CO_2 no lado permeável da membrana

p_{O_2} – pressão parcial de O_2

$\Delta p_{\text{CO}_2} = p'_{\text{CO}_2} - p''_{\text{CO}_2}$

Q_m – caudal molar

R – constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

r – razão entre o caudal de CO_2 e de N_2

$R_{\text{CGO/grão}}$ – resistência de grão do CGO

$R_{\text{CGO/interface}}$ – resistência da interface CGO

R_{LNC} – resistência da mistura de carbonatos

R_t – resistência total

S_A – a área superficial da amostra nas medidas de permeabilidade

s_i – fator geométrico equivalente

t – tempo

V – tensão elétrica

V_0 – amplitude da tensão ac

x_i – fração molar da espécie gasosa i

Z – impedância

Z' – parte real da impedância

Z'' – parte imaginária da impedância

Z_C – impedância de um condensador

Z_{EFC} – impedância de um elemento de fase constante

Z_R – impedância de uma resistência

Lista de símbolos gregos

σ – condutividade elétrica

$\sigma_{\text{grão}}$ - condutividade elétrica de grão

$\sigma_{\text{interface}}$ - condutividade elétrica de interface

σ_T - condutividade elétrica total

σ_0 – termo pré-exponencial da equação de Arrhenius

σ_{CGO} – condutividade elétrica de CGO

σ_{LNC} – condutividade elétrica de $\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,52}\text{CO}_3$

$\sigma_{\text{CGO/LNC}}$ – condutividade elétrica da mistura de CGO e LNC

ϕ - ângulo de fase entre V e I

φ – fração volúmica de CGO

ω – frequência angular

Lista de abreviaturas

CGO – $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2,8}$

EDS – espectroscopia de dispersão de energia, do inglês, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*

EFC – elemento de fase constante

GEE – gases de efeito de estufa

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

LC – Li_2CO_3

LNC – LiNaCO_3

NC – Na_2CO_3

PCCF – pilhas de combustível de carbonatos fundidos

rpm – rotações por minuto

SEM – microscopia eletrónica de varrimento, do inglês, *scanning electron microscopy*

Preâmbulo

Este trabalho tem como objetivo estudar e desenvolver membranas compósitas que separem o CO₂ resultante da queima de combustíveis fósseis. Estas membranas são constituídas por uma fase cerâmica de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) que serve de matriz e de suporte a uma segunda fase constituída por uma mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio (NC e LC, respetivamente). A matriz cerâmica de CGO assegura a condução dos iões óxido enquanto os carbonatos garantem o transporte dos iões carbonato. Esse transporte dá-se em sentidos contrários, sendo que a resultante dos fluxos estabelece a seletividade de CO₂ que a membrana apresenta. Assim sendo, pretende-se identificar a composição e as características da microestrutura que permitem obter uma membrana com total seletividade e permeabilidade apreciável.

O trabalho está organizado em cinco secções: Introdução, Procedimento Experimental, Resultados e Discussão, Conclusão e Trabalhos Futuro e, por fim, a Bibliografia. Na primeira secção faz-se uma breve introdução ao problema do CO₂ assim como a possíveis soluções para prevenir o aumento das suas emissões provenientes da queima dos combustíveis fósseis. Abordam-se também os processos de captura de CO₂ e introduzem-se os conceitos base das membranas de separação de CO₂, com ênfase nas membranas compósitas com condução iónica mista por iões óxido e carbonato. Para terminar, faz-se um levantamento do estado de arte das membranas compósitas, tendo em atenção as principais composições e resultados obtidos.

Na segunda secção deste trabalho descreve-se a parte experimental, onde se incluem os métodos de preparação utilizados, nomeadamente a mecanossíntese, sinterização e impregnação dos carbonatos. As técnicas e equipamentos utilizados para caracterização microestrutural e eletroquímica das membranas, nomeadamente microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de impedância, também são parte integrante deste capítulo. Aborda-se ainda brevemente o dispositivo experimental para o estudo da permeabilidade de CO₂ das membranas, incluindo a técnica de cromatografia em fase gasosa.

Na secção Resultados e Discussão são apresentados os principais resultados experimentais, seguindo-se a sua discussão. Nesta secção começa-se por incidir na otimização dos vários processos de preparação dos cerâmicos porosos, assim como na análise dos

resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento e de espectroscopia de impedância, de forma a avaliar o efeito que as diferenças microestruturais têm no comportamento da fase cerâmica. De seguida, discute-se a otimização das condições de impregnação, e faz-se a análise dos resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de impedância em face de comportamentos modelo. Numa última fase, faz-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos na tentativa de avaliar a permeabilidade das membranas.

Nas últimas secções do trabalho, são apresentadas as principais conclusões assim como propostas para trabalho futuro e a bibliografia utilizada no decorrer deste trabalho.

I. Introdução

Existe atualmente uma grande preocupação com o impacto ambiental negativo dos elevados níveis de CO_2 presentes na atmosfera que advêm da queima de combustíveis fósseis. As estratégias adotadas para a redução dos níveis de CO_2 são diversas, nomeadamente, legislação restritiva e novas tecnologias. No campo tecnológico, a captura de CO_2 através de membranas inorgânicas é uma das soluções mais investigada nos dias de hoje.

A separação do CO_2 presente em gases de combustão através de membranas é um processo contínuo e estacionário compatível com grandes fluxos de gases. Para além de apresentarem vantagens em termos de custo, as membranas devem apresentar boa estabilidade química e física nos ambientes em que são aplicadas. Existem membranas baseadas em materiais orgânicos que se destacam por apresentar alta seletividade e permeabilidade ao CO_2 . Contudo, estas não são estáveis a altas temperaturas. Esta desvantagem pode ser minimizada recorrendo a materiais inorgânicos no fabrico de membranas, de forma a permitir a separação a altas temperaturas. Entre estas citam-se as membranas baseadas em zeólitos, sílica e estruturas porosas de carbono.

Na última década alguns grupos de investigadores desenvolveram membranas inorgânicas compósitas com condução iónica. Estas membranas são compostas por uma fase cerâmica que serve de suporte a uma segunda fase constituída por uma mistura de carbonatos. Estas fases conferem boas características de seletividade e permeabilidade, assim como possuem a estabilidade química e física requerida para aplicações a temperaturas acima dos 550 °C. No entanto, sendo um desenvolvimento recente, estas membranas ainda necessitam de estudos mais profundos de forma a melhor compreender os mecanismos de transporte assim como o papel dos parâmetros microestruturais de cada fase.

No decorrer desta secção introdutória será feita uma breve introdução à problemática do CO_2 , enumerando possíveis soluções para prevenir o aumento das emissões provenientes da queima dos combustíveis fósseis. Prossegue-se com uma abordagem dos processos de captura de CO_2 , naturalmente com ênfase nas membranas de separação de CO_2 . A introdução termina com uma revisão dos principais resultados publicados sobre as membranas inorgânicas compósitas para aplicações de temperatura elevada, nomeadamente o princípio de funcionamento, os aspetos composicionais e microestruturais, e de como estes últimos se relacionam com a seletividade e permeabilidade.

1. Contextualização da problemática do CO₂

Com a Revolução Industrial, a produção de bens e equipamentos teve um crescimento acentuado devido à modernização dos processos de fabrico existentes na altura. Este crescimento levou ao aumento do desenvolvimento socioeconómico da sociedade. Para além deste crescimento, verificaram-se mudanças no que toca ao combustível utilizado, uma vez que o carvão substituiu os biocombustíveis, nomeadamente a madeira. Mais tarde, já no séc. XX, a utilização do petróleo e seus derivados como fonte de energia torna-se incontornável na sociedade atual, e com eles gera-se um grave problema ambiental. A queima crescente destes novos combustíveis leva à emissão de gases nocivos para o meio ambiente, tais como o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), os óxidos de azoto (NO_x) e os óxidos de enxofre (SO_x). Estes gases são designados por gases de efeito de estufa (GEE), sendo os principais responsáveis pelas alterações climáticas cujas consequências são sentidas um pouco por todo o mundo.

Uma das principais consequências atribuídas aos GEE é o aquecimento global, devendo-se em grande parte ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera. Segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2007), a concentração deste gás na atmosfera aumentou de cerca 280 ppm na época da Revolução Industrial até aos 380 ppm registados em 2005. Os efeitos do aquecimento global podem ser vistos, por exemplo, no aumento do nível médio das águas do mar em consequência do degelo verificado nos pólos, no aumento da severidade das estações do ano e no aumento da temperatura média da Terra. Estes problemas têm um forte impacto no modo e na qualidade de vida do Homem, tornando-se objeto de grande preocupação social e política. São conhecidas as iniciativas legislativas referentes ao controlo das emissões destes gases, mas a aplicação destas normas revela-se bastante dispendiosa tendo sido sistematicamente retardada, sobretudo nas economias ditas emergentes da Ásia e da América Latina, mas também nos EUA.

São estes entraves que de algum modo dão um impulso ao desenvolvimento de novos métodos e processos tecnológicos que visam reduzir as emissões de GEE. A curto prazo, os principais desenvolvimentos passam por melhorar a eficiência dos processos existentes de conversão dos combustíveis fósseis e pelo desenvolvimento de sistemas eficientes de captura do CO₂. O sequestro de CO₂ é aliás visto como a solução ideal a curto prazo devido aos seus custos potencialmente baixos e à sua fácil implementação nos principais processos de emissão de CO₂ já existentes. Contudo, para que o sequestro seja viável são necessários processos eficientes de captura.

1.1. Métodos de captura de CO₂

A captura de CO₂ pode ser aplicada a qualquer processo de queima de combustível fóssil através de três métodos diferentes: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão. O processo de pré-combustão é essencialmente aplicado em ciclos combinados com gaseificação integrada, enquanto os processos de pós-combustão e oxi-combustão são aplicados em ciclos normais de queima de carvão e de gás (Yang et al., 2008; Xu et al., 2012).

No processo de **pré-combustão** (Figura 1), o combustível é queimado juntamente com vapor de água ou oxigénio sub-estequiométrico dando origem a uma mistura de hidrogénio (H₂) e monóxido de carbono (CO) denominada *syngas* (do inglês *synthesis gas*). Após a sua produção o *syngas* é tratado com água a alta temperatura para converter o CO em CO₂ por perda de oxigénio da água numa reação de gás-de-água (ou "*water gas shift reaction*"). O CO₂ é posteriormente separado desta mistura, permitindo que o combustível para a produção de energia seja essencialmente H₂ com elevado grau de pureza (Feron & Hendriks, 2005; Mondal et al., 2012).

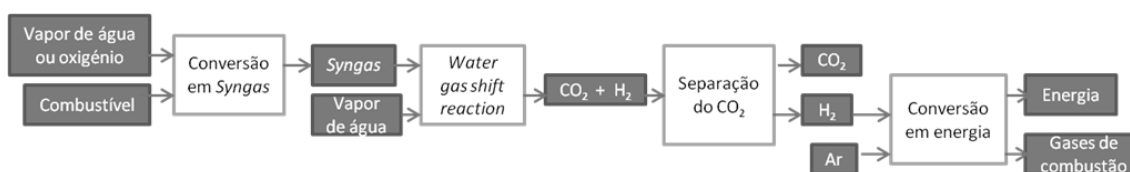


Figura 1: Diagrama de um processo de pré-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).

O processo de **pós-combustão** é o de mais fácil implementação uma vez que não existe necessidade de proceder à instalação de equipamentos secundários para tratamento prévio do combustível (Figura 2). A queima do combustível fóssil resulta numa mistura gasosa composta essencialmente por azoto (N₂) (resultante do ar), possivelmente vapor de água, quando se usam hidrocarbonetos, e CO₂. Este efluente gasoso passa num sistema de captura de CO₂ permitindo que os restantes gases de combustão sejam lançados para a atmosfera (Feron & Hendriks, 2005; Mondal et al., 2012).

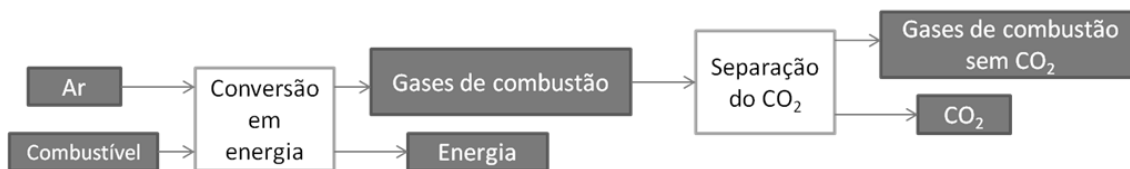


Figura 2: Diagrama de um processo de pós-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).

Um outro processo alternativo é a **oxi-combustão** que consiste em utilizar uma atmosfera de queima rica em oxigénio (Figura 3). A vantagem da utilização de uma atmosfera oxidante prende-se com o facto dos gases de combustão resultantes serem ricos em CO₂, o que facilita a captura. A desvantagem deste processo é a necessidade da instalação de uma unidade de separação de ar para a obtenção de O₂ puro. Apesar de ser uma alternativa com boas perspetivas de crescimento, ainda revela alguns desafios tecnológicos pois a produção de O₂ puro eleva em demasia os custos (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008; Mondal et al., 2012).

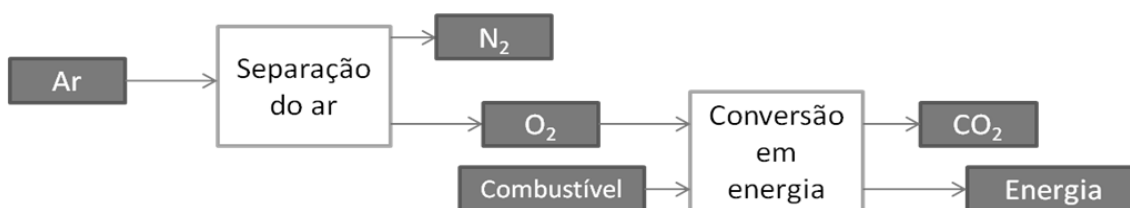


Figura 3: Diagrama de um processo de oxi-combustão (Feron & Hendriks, 2005; Yang et al., 2008).

Atualmente, a captura de CO₂ do gás de combustão é feita utilizando ad/absorventes líquidos ou sólidos. Existem também outras formas de captura envolvendo membranas ou liquefação do gás. No entanto, estas últimas podem ser mais difíceis de adotar uma vez que a concentração de CO₂ presente no gás de combustão é relativamente baixa (Mondal et al., 2012). Apesar de este processo apresentar uma melhor eficiência térmica do que o processo de pré-combustão, existem barreiras a serem ultrapassadas. A baixa concentração de CO₂ nos gases de combustão leva à necessidade de se trabalhar com maiores volumes de gases e consequentemente maiores equipamentos e maiores custos. Uma outra barreira é a temperatura dos gases que é determinante para a estabilidade química e física dos ad/absorventes utilizados (Feron & Hendriks, 2005; Mondal et al., 2012). As aminas, por exemplo, permitem que a captura seja realizada com baixa pressão de CO₂, mas a sua interação com o CO₂ é limitada e por isso o processo não é particularmente adequado para fluxos elevados. Outro processo de separação do CO₂ é baseado na reação com amónia. Este

processo tem vantagens em relação à captura com aminas, uma vez que tem mais capacidade para reagir com o CO_2 e não sofre degradação na presença de oxigénio nos gases de combustão. Um dos problemas que o processo com amónia apresenta é a sua volatilidade, o que leva a que exista a necessidade de arrefecer os gases de combustão.

A utilização de membranas para a separação de CO_2 é relativamente recente, sendo a simplicidade a principal vantagem relativamente aos processos químicos. No entanto, tanto a permeabilidade como a seletividade dos sistemas atuais devem ser melhoradas (Figueroa et al., 2008). Esta é em última análise a principal motivação para a realização do trabalho que está na base desta dissertação. Aborda-se de seguida e com maior detalhe a separação de CO_2 através de membranas.

2. Membranas de separação de CO_2

As membranas de separação são uma tecnologia relativamente recente no que toca à sua utilização para separar o CO_2 dos outros gases. A separação de CO_2 por membranas apresenta vantagens em termos de custo e energia em relação a outras técnicas com maior maturidade existentes no mercado. Contudo, as membranas de separação apresentam características que necessitam de evoluir, como a seletividade e a estabilidade físico-química a altas temperaturas (Kentish et al., 2008; Yang et al., 2008; Zhang et al., 2012).

A membrana pode ser definida como uma barreira seletiva de matéria entre duas fases (Habert et al., 2006). A membrana restringe ou exclui a passagem de um determinado componente da mistura devido às diferentes taxas de permeação (Figura 4). Existem vários mecanismos que permitem restringir a mobilidade de determinado componente através da membrana, tais como a afinidade com o material e diferentes concentrações ou pressões nos lados da membrana (Wiciak & Kotowicz, 2011).

Para haver fluxo através da membrana é necessário existir uma força motriz que permita o movimento de um determinado componente. A força que normalmente existe é um gradiente de potencial químico decorrente de diferenças de concentração ou de pressão entre os lados da membrana. Sendo assim, o mecanismo de transporte é influenciado quer pelo tipo de membrana quer pelo gradiente. (Habert et al., 2006).

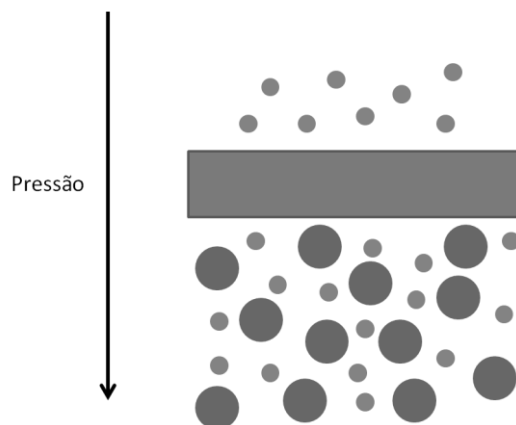


Figura 4: Princípio de funcionamento de uma membrana (Mondal et al., 2012).

A primeira Lei de *Fick* traduz a relação entre o fluxo de CO_2 por unidade de área (J_{CO_2} , podendo ser expresso em unidades do tipo $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) que é permeado através de uma membrana com uma determinada espessura, em estado estacionário, sendo o gradiente de concentração de CO_2 a força motriz para o transporte. Esta relação é descrita pela seguinte fórmula

$$J_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\partial[C_{\text{CO}_2}]}{\partial x} \quad (1)$$

onde D_{CO_2} é o coeficiente de difusão do CO_2 na membrana e C_{CO_2} é a concentração de CO_2 .

A normalização do fluxo pela espessura da membrana (L) e pela força motriz, assumida como a diferença da pressão parcial de CO_2 (p_{CO_2}) entre os dois lados da membrana (Δp_{CO_2}), é conhecida por permeabilidade ($j_{\text{CO}_2} = J_{\text{CO}_2} L / \Delta p_{\text{CO}_2}$, expressa em $\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ com base nas unidades do fluxo) e é uma das principais propriedades da membrana. Para além da elevada permeabilidade, as membranas devem ser altamente seletivas à espécie a permear. A seletividade é definida como a preferência que a membrana tem por deixar passar um determinado componente ao invés de outros. Sendo assim, a seletividade da membrana é dada pela razão da permeabilidade de um dos componentes relativamente ao total (Habert et al., 2006; Kentish et al., 2008).

2.1. Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas de diversas maneiras, tendo como base o tipo de material, a sua estrutura ou a sua morfologia (Figura 5). Consoante o tipo de material, as membranas podem ser orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas. As membranas orgânicas ou poliméricas, como o próprio nome indica são baseadas em polímeros. As membranas inorgânicas mais comuns são baseadas em zeólitos, cerâmicos, metais ou estruturas de carbono (Yang et al., 2008). As membranas podem ainda ser classificadas do ponto de vista funcional como densas ou porosas, e em termos de configuração podem ser simétricas ou assimétricas (Habert et al., 2006).

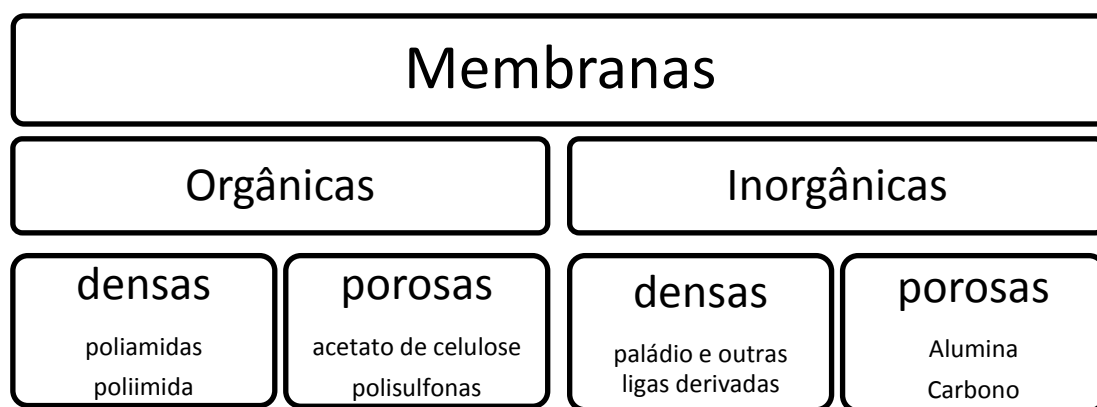


Figura 5: Classificação de membranas (Habert et al., 2006; Yang et al., 2008; Kentish et al., 2012).

As membranas poliméricas são a opção comercial mais implementada. Estas membranas têm um limite de temperatura de operação relativamente baixo, levando a que os gases de combustão tenham que ser arrefecidos para temperaturas inferiores a 100 °C (Yang et al., 2008). A eficiência das membranas poliméricas diminui com o tempo devido à sua degradação química e física, normalmente acelerada pela alta temperatura, o que implica o arrefecimento dos gases de combustão. Devido a estas limitações, tem havido um interesse crescente pelas membranas inorgânicas que permitam a captura de CO₂ a alta temperatura.

As membranas podem apresentar estruturas porosas ou densas. Se por um lado as membranas porosas permitem elevados fluxos, por outro lado a porosidade também permite a passagem de moléculas mais pequenas do que o CO₂ (como por exemplo o H₂), possuindo por isso baixa seletividade. As membranas orgânicas densas, por exemplo, apresentam

seletividade elevada para separação de hidrogénio, mas têm baixa permeabilidade, o que compromete a sua utilização em algumas aplicações (Yang et al., 2008; Abedini & Nezhadmoghadam, 2010).

Entre as membranas inorgânicas mais estudadas estão as baseadas em zeólitos ou sílica. Os zeólitos são aluminossilicatos com estrutura microporosa (tamanho de poro até 10 Å), que se caracterizam por mecanismos de permeação por difusão molecular. O reduzido tamanho de poro destas membranas confere-lhes elevada seletividade para a separação de misturas gasosas do tipo CO₂/N₂ e CO₂/H₂ a baixas temperaturas. As membranas de sílica são utilizadas devido à estabilidade química e física que apresentam em ambientes redutores e oxidantes. A sua microestrutura apresenta poros de diâmetro muito reduzido o que as torna especialmente seletivas, mas em contrapartida o processo de difusão é lento (Olajire, 2010). As membranas de zeólitos, sílica e carbono apresentam características prometedoras para serem aplicadas em condições de baixa temperatura. No entanto, estas membranas apresentam uma baixa seletividade e fraca estabilidade em ambientes de alta temperatura. Por isso, é essencial a criação de membranas que apresentem uma seletividade e estabilidade adequadas a alta temperatura (Rui et al., 2009; Xu et al., 2012; M. L. Fontaine et al., 2013).

As membranas metálicas são normalmente constituídas por ligas de paládio e/ou prata. Estas membranas são, geralmente finas e densas. Pelo fato de serem constituídas por um metal apresentam características mecânicas que possibilitam a sua utilização a temperaturas moderadamente altas (300 °C - 600 °C). Um dos problemas que estas membranas metálicas apresentam é a possível corrosão da superfície, que em membranas finas pode ser grave (Lin, 2001). Por outro lado, o custo destes metais semipreciosos é uma barreira à sua utilização em larga escala.

Neste trabalho dar-se-á maior atenção as membranas inorgânicas densas baseadas em compósitos de carbonatos fundidos com matriz metálica ou cerâmica. Antes, porém, prossegue-se com uma breve descrição dos mecanismos de separação

2.2. Mecanismos de separação

Os mecanismos de separação mais vulgares nas membranas são a solução-difusão, o transporte iónico, a difusão de *Knudsen* e a exclusão por tamanho de molécula (peneiração molecular) (Olajire, 2010).

A difusão de *Knudsen* (Figura 6.A) observa-se mais em membranas porosas e é baseado na interação que existe entre os poros das membranas e as moléculas a permear. Esta difusão dá-se quando o tamanho do poro é menor do que a distância existente entre as moléculas do gás, favorecendo as colisões com a parede dos poros da membrana. Este mecanismo é pouco atrativo quando existe a necessidade de separar gases com pesos moleculares semelhantes, sendo por isso empregue usualmente na separação de CO₂ a partir de misturas de CO₂/H₂ (Nath, 2010).

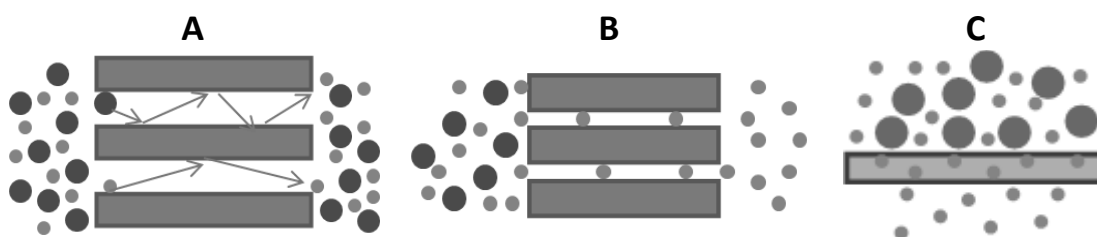


Figura 6: Representação dos mecanismos de separação presentes nas membranas. Na Figura 6.A, está representada a difusão de *Knudsen*. Na Figura 6.B é representado o processo de peneiração molecular. Na Figura 6.C está esquematizado o mecanismo de solução-difusão (Nath, 2010; Olajire, 2012).

O mecanismo de exclusão por tamanho de moléculas (Figura 6.B) depende do tamanho dos poros da membrana e do tamanho da molécula a permear. Sendo assim, a membrana deverá ter um diâmetro de poro que esteja no intervalo entre os diâmetros das moléculas dos gases a permear. Este mecanismo é caracterizado por permitir uma elevada seletividade (Nath, 2010; Olajire, 2010).

No mecanismo de solução-difusão (Figura 6.C) a espécie a ser permeada dissolve-se no interior da membrana, difundindo através desta por efeito de gradientes de concentração. Ao chegar ao outro lado da membrana ocorre a libertação da espécie química. Como a membrana não é porosa, a separação das diferentes espécies químicas baseia-se na capacidade que estas têm em se dissolver na membrana. De salientar que estes processos ocorrem a velocidades diferentes, sendo que o processo de difusão é o mais lento de todos, limitando assim a velocidade do transporte global da membrana.

O transporte iónico é um mecanismo apresentado por algumas membranas densas. No caso de membranas densas compostas por alguns tipos de cerâmicos (nomeadamente o óxido de cério dopado com gadolínio, estudado neste trabalho), o oxigénio é permeado por condução iónica através de defeitos existentes na estrutura cristalina com elevada mobilidade a altas temperaturas, que são normalmente lacunas de oxigénio. A reação eletroquímica de

incorporação de oxigênio ocorre junto à superfície da membrana, difundindo os íons óxido formados pelo interior do cerâmico. O transporte iônico está também presente na permeação de CO_2 através de carbonatos fundidos sob a forma do íon carbonato CO_3^{2-} , diferenciando-se do caso dos óxidos pelo facto de o meio ser líquido. O transporte do íon carbonato ocorre por difusão no fundido devido a um gradiente de potencial eletroquímico. Pela sua relevância para as membranas compósitas estudadas neste trabalho, refere-se este mecanismo com mais detalhe na secção seguinte

3. Membranas compósitas baseadas em carbonatos fundidos

3.1. Separação utilizando uma PCCF

O mecanismo apresentado pelas membranas compósitas constituídas por duas fases distintas tem como base o transporte iônico nas pilhas de combustível de carbonatos fundidos (PCCF) (em inglês, *Molten Carbonate Fuel Cells*), esquematicamente apresentado na Figura 7.

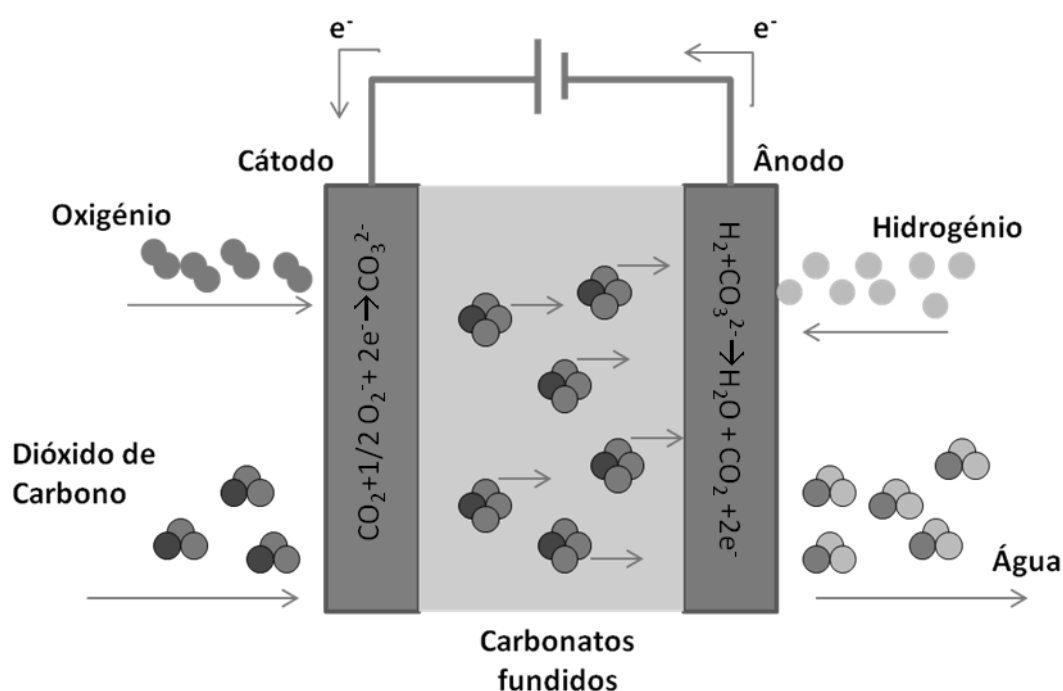
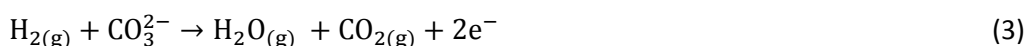


Figura 7: Ilustração de uma pilha de combustível de carbonatos fundidos.

O princípio de funcionamento de uma PCCF é baseada na reação entre o CO₂ e o O₂ no cátodo, formando o íon carbonato, CO₃²⁻, depois transportado para o ânodo através dos carbonatos fundidos (eletrólito):



No ânodo, alimentado por H₂, dá-se a reação:



A limitação deste processo prende-se com a necessidade e o custo de fornecimento de H₂ ao sistema. Contudo, o processo permite reduzir os custos devido à geração de energia elétrica assegurada pelo transporte externo dos eletrões do ânodo para o cátodo. O transporte de CO₂ é inerente aos processos descritos pelas Eqs. 2 e 3, mas para além de implicar a utilização de H₂ ou de outro combustível (com a vantagem, é certo, da produção simultânea de energia elétrica), a permeabilidade é limitada pela concentração relativamente baixa de CO₂ presente nos gases de combustão (Sugiura et al., 2003).

De modo a eliminar a necessidade de fornecer H₂ ao sistema, foi desenvolvido um processo semelhante denominado bombagem eletroquímica. Este processo requer uma fonte de energia elétrica adicional de modo a promover a mobilidade do CO₂ através do eletrólito sob a forma de íões carbonato. Os custos energéticos desta solução são óbvios, mas ela demonstra a possibilidade de se utilizarem materiais e sistemas semelhantes aos usados numa PCCF para a separação de CO₂ a alta temperatura, que, recorde-se, opera a temperaturas da ordem de 650 °C.

Tendo em conta estes conceitos, Chung et al. (2005) foram os primeiros a propor uma membrana composta por duas fases em que uma delas é uma mistura eutéctica de carbonatos alcalinos semelhante à utilizada como eletrólito nas PCCF. Neste sistema, o eletrólito líquido é suportado por uma matriz metálica constituída por aço que tem também a função de conduzir os eletrões, enquanto os carbonatos fundidos asseguram o transporte do CO₃²⁻ (Chung et al., 2005; Anderson & Lin, 2010). Apesar de apresentar uma permeabilidade de 2,6×10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ numa gama de temperatura entre 450 °C e 650 °C, a matriz metálica tende a decompor-se, o que leva a uma quebra de condutividade por parte do suporte metálico (Chung et al., 2005; Anderson & Lin, 2010). Outros autores, nomeadamente Xu et al. (2012) propuseram uma membrana com suporte metálico constituído por prata. A permeabilidade obtida a 650 °C foi de 1,4×10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ que é superior ao anterior. Este fato deve-se principalmente à estabilidade química e física que a prata apresenta a estas temperaturas (Xu et al., 2012).

A grande desvantagem deste tipo de membranas compósitas é a necessidade de um sistema complementar de alimentação do oxigénio necessário à formação dos iões CO_3^{2-} , devendo ainda ser assegurada a recirculação do oxigénio entre os dois lados da membrana, sob pena de a seletividade ser baixa devido ao transporte simultâneo de CO_2 e O_2 . Para obviar a este problema foi posteriormente desenvolvido um conceito recorrendo a condução iónica mista de iões óxido e iões carbonato de modo a que o oxigénio possa ser recirculado internamente através da própria membrana.

3.2. Membranas compósitas com condução iónica mista por O^{2-} e CO_3^{2-}

Anderson & Lin (2010) retomaram a ideia de Chung et al., (2005) substituindo o suporte metálico por um suporte cerâmico que a alta temperatura tivesse a capacidade de conduzir o oxigénio sob a forma iónica (O^{2-}), para além dos eletrões. A fase cerâmica utilizada foi o condutor misto eletrónico e iónico $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Posteriormente, o LSCF foi substituído por um eletrólito sólido à base de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio ou óxido de samário ($\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-x/2}$, $\text{A}=\text{Gd}$ e Sm) que conduz por iões O^{2-} (Wade et al., 2007; Rui et al., 2009; Anderson & Lin, 2010). A grande vantagem deste conceito é, como se verá, a elevada seletividade. O princípio de funcionamento destas últimas membranas está esquematizado na Figura 8.

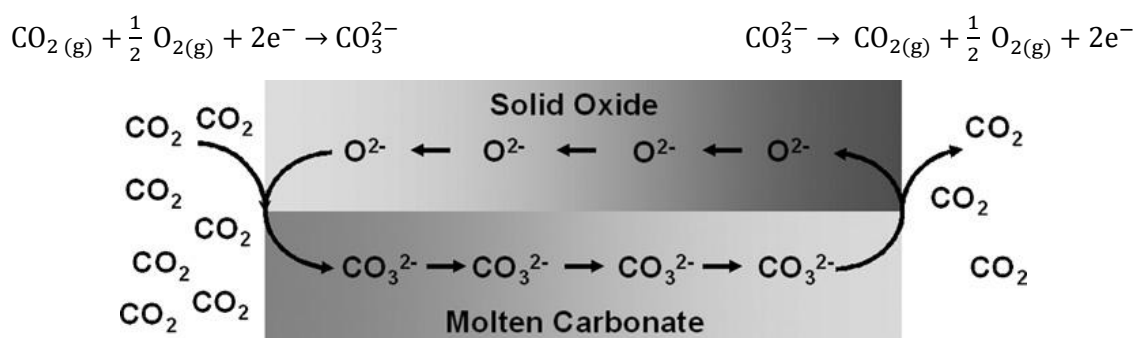


Figura 8: Representação esquemática do transporte de CO_2 através de uma membrana compósita com condução iónica mista de O^{2-} e CO_3^{2-} . O lado permeável da membrana situa-se á esquerda (Wade et al., 2007).

No lado da alimentação, o CO_2 da mistura gasosa reage com o ião O^{2-} transportado pela fase condutora de oxigénio dando origem ao ião carbonato CO_3^{2-} , que entra e atravessa a

membrana através da fase condutora de iões CO_3^{2-} . No lado oposto, o lado permeado da membrana, dá-se a reação inversa, decompondo-se o ião carbonato em CO_2 e O^{2-} , que regressa ao lado oposto possibilitando a continuação do ciclo. Trata-se pois de um mecanismo inerentemente seletivo em que o oxigénio se mantém confinado à membrana, desde que a condutividade eletrónica seja nula.

O transporte do ião carbonato (CO_3^{2-}) resulta da diferença de $p\text{CO}_2$ entre os dois lados da membrana. Os iões carbonato migram do lado que apresenta maior concentração de CO_2 para o lado que apresenta menor concentração (Li et al., 2009; Anderson & Lin, 2010). O fluxo depende também da maior ou menor resistência que cada fase oferece à difusão dos iões que transporta, o que é medido pela respetiva condutividade iónica. Na versão mais simples do modelo representado na Figura 8, em que as duas fases estão em paralelo, e assumindo que o transporte de iões óxido ocorre através de uma fase cerâmica à base de céria (por exemplo $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, CGO) com condutividade σ_{CGO} e o transporte de iões carbonato através de uma mistura de carbonatos fundidos (por exemplo a composição eutética LiNaCO_3 , LNC, que funde a partir de 500 °C) com condutividade σ_{LNC} , o fluxo máximo de CO_2 através dessa membrana com espessura L , à temperatura T , menosprezando o gradiente de atividade química de oxigénio, é dado por (Wade et al., 2011):

$$J_{\text{CO}_2} = -\frac{RT}{4LF^2} \times \frac{\varphi\sigma_{\text{CGO}}(1-\varphi)\sigma_{\text{LNC}}}{\varphi\sigma_{\text{CGO}}+(1-\varphi)\sigma_{\text{LNC}}} \times \ln\left(\frac{p'\text{CO}_2}{p''\text{CO}_2}\right) \quad (4)$$

em que F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases perfeitos, φ é a fração volúmica de CGO, e $p'\text{CO}_2$ e $p''\text{CO}_2$ são as $p\text{CO}_2$ do lado permeado e permeável da membrana, respetivamente. A Eq. 4 evidencia que em condições normais o fluxo é limitado pelas propriedades de transporte da fase com menor condutividade, devendo esta ser compensada por uma maior fração volúmica no compósito.

Nas membranas baseadas em CGO e LNC, a condução iónica do O^{2-} através da fase cerâmica é o fator limitante, sendo entre 1 e 2 ordens de grandeza inferior à condutividade por CO_3^{2-} dos carbonatos fundidos a temperaturas entre 600 °C e 900 °C (Huang et al., 2007; Kojima et al., 2007). Com base nos valores de condutividade destas duas fases e na Eq. 4, é possível calcular o fluxo de CO_2 para uma membrana à base de CGO e LNC com 1 mm de espessura admitindo $p'\text{CO}_2 = 100$ kPa e $p''\text{CO}_2 = 10$ kPa, conforme se apresenta na Figura 9.

Devido à significativa diferença de condutividade entre as duas fases, verifica-se um aumento importante do fluxo com o aumento da fração volúmica de CGO até cerca de 75%, não havendo ganhos previsíveis para frações superiores. De um ponto de vista do

processamento das membranas, este é um aspecto da maior relevância porque existe um limite mínimo da quantidade de carbonato imposto pela necessidade de assegurar a percolação desta fase através da matriz de CGO. Este volume crítico de percolação situa-se normalmente entre 20 e 30% para uma mistura de duas fases com tamanho de partícula semelhante (McLachlan et al., 1990), o que coincide com a composição ótima sugerida pela Figura 9.

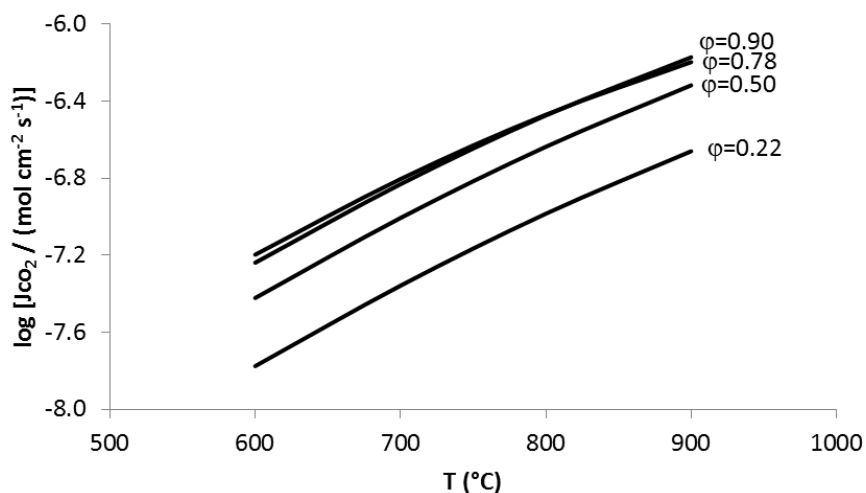


Figura 9: Previsão do fluxo de CO₂ através de uma membrana compósita de CGO e LNC em função da temperatura e da fração volúmica de CGO, de acordo com a Eq. 4.

A Eq. 4 assume que os processos de superfície são suficientemente rápidos e que o fluxo é apenas limitado pelo gradiente de potencial químico de CO₂ e pela difusão dos iões no interior da membrana. É uma equação que assume a existência de equilíbrio termodinâmico nos vários processos de superfície envolvidos. Contudo, as reações de superfície envolvem processos cuja cinética pode ser desfavorável. O seu estudo fica fora do âmbito deste trabalho, centrado na otimização da condutividade da membrana através da manipulação de parâmetros microestruturais.

3.3. Permeabilidade vs composição

Existem vários grupos de investigadores que estudam membranas compósitas, apresentando-se na Tabela 1 um resumo dos principais sistemas, condições de operação e resultados obtidos. Deste conjunto de resultados destaca-se o facto de as permeabilidades estarem na maioria dos casos entre 1×10^{-8} e 5×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, independentemente da composição e da temperatura. Seriam porventura esperadas maiores diferenças tendo em conta que são resultados obtidos por diferentes autores, utilizando materiais significativamente diferentes e realizando medidas nas condições próprias de cada laboratório, também elas diferentes. Há contudo duas exceções que merecem ser assinaladas. Por um lado a elevada permeabilidade do compósito com matriz metálica de prata (sobretudo tendo em conta a baixa temperatura de medida), e por outro, o valor mais baixo medido na membrana com a matriz cerâmica de alumina. Analisam-se de seguida os aspetos mais relevantes destes resultados.

Tabela 1: Comparação de permeabilidade de CO₂ entre diferentes membranas compósitas.

Autores	Matriz (% vol.)	Carbonatos (% mol)	Espessura	Temperatura (°C)	Permeabilidade de CO ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)
Chung et al., 2005	Aço	Li/Na/K (42,5/31,5/25)	1,58 mm	650	$2,6 \times 10^{-8}$
Xu et al., 2012	Prata (50)	Li/K (62/38)	1,67 mm	650	$1,4 \times 10^{-7}$
Anderson & Lin, 2010	LSCF (58)	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	3 mm	900	$2,01 \times 10^{-8}$
			1,5 mm		$3,7 \times 10^{-8}$
			0,75 mm		$4,6 \times 10^{-8}$
			0,375 mm		$4,8 \times 10^{-8}$
Wade et al., 2011	YSZ (66)	Li/Na/K (43/31/25)	0,2 mm a 0,4 mm	750	2×10^{-8}
	CGO (64)	Li/Na/K (43/31/25)			3×10^{-8}
	α -Al ₂ O ₃ (62)	Li/Na/K (43/31/25)			$< 4 \times 10^{-9}$
Z.Rui et al., 2012	BYS (20-30)	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	~ 50 μ m	650	$1,1 \times 10^{-8}$
Zhang et al., 2012	SDC (46)	Li/Na (52/48)	1,2 mm	650	$9,2 \times 10^{-8}$

Wade et al. (2011) prepararam membranas compósitas com base na mistura eutética de Li/Na/K e utilizando três fases cerâmicas distintas: zircónia estabilizada com ítrio (YSZ, do

inglês *yttria-stabilized zirconia*), a céria dopada com gadolínio (CGO) e óxido de alumínio (α -alumina). Neste trabalho foram obtidos valores de permeabilidade de CO_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ da ordem de $3 \times 10^{-8}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$ para as membranas baseadas em YSZ e CGO. Para o caso do YSZ, o mesmo grupo de autores utilizou uma mistura binária eutética de Na/K e os valores de permeabilidade obtidos para esta membrana são semelhantes aos obtidos com a mistura Li/Na/K. No ensaio realizado para verificar a estabilidade do fluxo de CO_2 pela membrana num período de tempo longo, verificou-se que o fluxo da membrana de YSZ se manteve estável por um período de 167 h, enquanto no caso da membrana baseada em CGO, o fluxo manteve-se estável durante 120 h. São tempos muito curtos face aos requisitos da aplicação e põe em evidência o estado ainda embrionário do desenvolvimento deste tipo de membranas, embora venha confirmar que não existe a formação de uma terceira fase aquando da sua utilização a alta temperatura (Wade et al., 2011). De especial relevância é a baixa permeabilidade da membrana com matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (atribuída essencialmente a fugas através dos selos), que comprova a importância da condutividade dos iões óxido no mecanismo de transporte global da membrana, de acordo com a Eq. 4 (Wade et al., 2011).

De forma análoga, também a elevada permeabilidade do compósito com matriz metálica de prata (Xu et al., 2012) em comparação com o valor obtido utilizando a matriz de aço (Chung et al., 2005) parece confirmar o modelo de funcionamento baseado na condução mista de O^{2-} e CO_3^{2-} , atendendo à significativa difusão de oxigénio na prata na gama de temperaturas de interesse, correspondendo a uma condutividade equivalente $>10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Vischjager et al., 1990). O CGO tem uma condutividade iónica a esta temperatura (cerca de 10^{-2} S cm^{-1}) claramente superior à da prata, mas a permeabilidade dos respetivos compósitos é inferior. Este facto pode indiciar a existência de limitações cinéticas associadas aos processos de superfície como a etapa limitante da permeação. Neste sentido, a elevada condutividade eletrónica da prata pode desempenhar um papel crucial como facilitador da reação de formação do ião CO_3^{2-} (Eq. 2).

São ainda muito poucos os estudos dedicados à influência dos processos de superfície, sendo o trabalho de Anderson & Lin (2010) talvez o único. Estes autores prepararam membranas, por infiltração direta dos carbonatos fundidos num suporte cerâmico de LSCF. O facto de a permeabilidade específica (permeabilidade multiplicada pela espessura da membrana) diminuir significativamente com a diminuição da espessura da membrana sugere que o fluxo é determinado não só pelas condutividades do LSCF e dos carbonatos, mas também pela cinética das reações de superfície, mesmo em membranas relativamente espessas (3 mm).

Rui et al. (2012) prepararam uma membrana composta por uma fase cerâmica de $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BYS) e uma fase de carbonatos. A mistura de carbonatos utilizada foi a mistura eutéctica, e o procedimento experimental para a obtenção das membranas foi o seguido por Anderson & Lin (2010). Neste trabalho obtiveram-se valores de permeabilidade de $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ à temperatura de 650 °C, em linha com os valores obtidos com as membranas de CGO tendo em conta a temperatura mais baixa. No mesmo trabalho estes autores, estudaram a dependência do fluxo com o gradiente de $p\text{CO}_2$ entre os diferentes lados da membrana, concluindo que o fluxo de CO_2 é maior quanto maior for a diferença de pressão parcial de CO_2 existente entre os lados da membrana, novamente confirmando a Eq. 4.

Merece ainda destaque o resultado obtido por Zhang et al. (2012) com membranas baseadas em céria dopada com samário ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, SDC), que permitiram obter permeabilidades claramente superiores aos resultados de Wade et al. (2011) relativos a compósitos baseados em CGO, apesar de a condutividade iónica deste óxido ser muito semelhante à do SDC. A permeabilidade elevada medida por estes autores, apenas ligeiramente inferior ao do compósito com matriz de prata de Xu et al. (2012), pode dever-se à utilização de 5% de H_2 misturado com o CO_2 fornecido ao lado permeável da membrana, o que baixa a pressão parcial de O_2 promovendo o transporte adicional de O^{2-} .

3.4. Microestrutura e processos de fabrico

Como descrito acima, as membranas podem ser produzidas recorrendo a diferentes cerâmicos condutores de oxigénio. Contudo, existe uma relação desejável entre os fluxos de CO_3^{2-} e O^{2-} , de modo a que não haja influência predominante de uma espécie no comportamento global da membrana. Isto pode fazer-se atuando na composição da fase cerâmica tentando seleccionar a que apresente a condutividade mais elevada, ou através da modificação da fração volúmica de cada fase ou de outros parâmetros microestruturais que influenciem a conectividade intergranular da matriz cerâmica, por via do processamento.

No trabalho realizado por Rui et al. (2009), a diferença existente na microestrutura tem influência no fluxo de CO_2 . A membrana produzida por este grupo apresenta uma distribuição heterogénea de porosidade devido à não infiltração total dos carbonatos na membrana, o que leva a ter umas regiões mais densas do que outras. Esta diferença de densidade afeta o fluxo de CO_2 . Durante as medidas de permeabilidade ao longo tempo, existe uma modificação da estrutura da membrana influenciando o fluxo de CO_2 (Rui et al., 2012). Um efeito óbvio da porosidade é a redução da quantidade de O^{2-} e CO_3^{2-} transportados,

resultante da diminuição da condutividade da membrana com a porosidade. Desta forma, é necessário assegurar a existência da menor quantidade de poros possível durante o processo de impregnação, assim como ajustar a composição das membranas de forma a termos um fluxo equivalente das duas espécies iônicas, sendo assim é importante que a percentagem de fase cerâmica seja superior à da fase carbonatos face à menor condutividade da primeira (Rui et al., 2009).

A metodologia mais utilizada na preparação das membranas compósitas é a impregnação da matriz previamente consolidada com os carbonatos no estado líquido, a alta temperatura, de que se mostram exemplos de microestruturas na Figura 10.

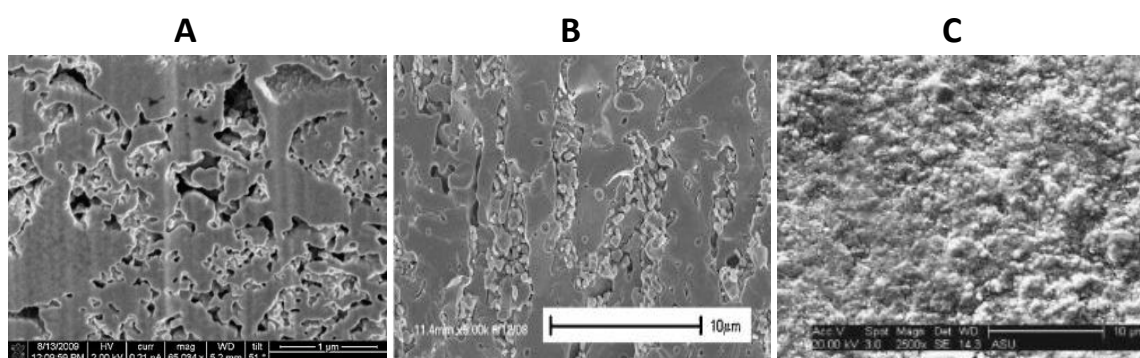


Figura 10: Imagens obtidas por SEM das membranas preparadas por diferentes grupos de investigação: A) LSCF+Li/Na/K (42,5/32,5/25) (Anderson & Lin, 2010); B) YSZ+ Li/Na/K (43/31/25) (Wade et al., 2011); C) BYS+Li/Na/K (42,5/32,5/25) (Rui et al.,2012).

Anderson & Lin (2010) processaram as membranas em duas fases. Primeiro prepararam o suporte cerâmico e posteriormente adicionaram a segunda fase através de infiltração direta dos carbonatos fundidos. A infiltração foi feita através da imersão do suporte numa mistura de carbonatos, a uma temperatura de 520 °C. A mistura de carbonatos utilizada é a composição eutética ternária Li/Na/K em percentagem molar 42,5/32,5/25 respetivamente. Wade et al. (2011) sintetizaram as suas membranas também em duas fases. Inicialmente consolidaram os suportes cerâmicos de YSZ, CGO e de α -alumina, procedendo de seguida à infiltração dos carbonatos, num forno vertical. Os carbonatos utilizados foram lítio, potássio e sódio, em diferentes percentagens molares (Wade et al., 2011). Rui et al. (2012) utilizaram na preparação das suas membranas o mesmo processo que Anderson & Lin (2010). Primeiramente consolidaram o suporte de BYS, e de seguida infiltraram o suporte cerâmico com uma mistura eutética ternária de Li/Na/K. O processo de infiltração foi realizado duas vezes para permitir uma melhor infiltração dos carbonatos (Rui et al.,2012). O método de fabrico das membranas seguido por Zhang et al. (2012) foi o mesmo utilizado por Anderson &

Lin (2010) e Wade et al. (2011). Primeiro criaram o suporte poroso de SDC e na segunda fase preencheram os poros com uma mistura eutética de carbonatos de Li_2CO_3 e Na_2CO_3 , numa percentagem molar de 52/48 respetivamente (Zhang et al., 2012).

O ponto de partida para desenvolver estas membranas é a necessidade de manipulação estrutural e composicional das mesmas. O efeito da composição é evidente uma vez que as diferenças de condutividade existentes entre o cerâmico e os carbonatos assim o requerem. Soares (2012) estudou a influência da composição das membranas variando a proporção de fase cerâmica. Os resultados apresentados revelam que a composição que permite ter uma condutividade idêntica do transporte iónico das várias espécies a cerca de 600 °C é de 85% em volume de CGO (Soares, 2012).

Tendo em conta estes resultados, um dos objetivos deste trabalho passa por explorar o efeito do processo de preparação das amostras na sua microestrutura. A divisão do processo de preparação em duas fases permite otimizar a microestrutura da membrana. Numa primeira fase assegura-se uma consolidação e percolação conveniente da fase cerâmica. A variação da temperatura de calcinação do pó cerâmico precursor permite influenciar o tamanho de grão e o empacotamento em verde. No trabalho desenvolvido por Ferreira et al. (2011), a temperatura de calcinação do CGO mostrou ter influência substancial na condutividade do óxido. O crescimento do tamanho de grão favorece colos maiores, que melhoram a condutividade do óxido, devido ao desaparecimento de zonas de constricção ao transporte.

Numa segunda fase do processo de preparação, a mistura de carbonatos é infiltrada no cerâmico poroso, sendo criadas percursos independentes ao longo da microestrutura onde apenas existe transporte destes iões. A infiltração de um sólido por um líquido ainda assim possui exigências específicas já que terá de ser tida em consideração a possibilidade de fixação de bolhas de ar em regiões de microporosidade, como tal de eventual difícil remoção. As características do líquido formado, nomeadamente a sua viscosidade e molhabilidade em relação ao sólido, determinarão em larga medida a eficiência do processo.

II. Procedimento experimental

Ao longo deste capítulo apresentam-se os procedimentos experimentais utilizados no decorrer deste estudo. Primeiramente descrevem-se os procedimentos para a obtenção das amostras, em particular as fases de processamento dos pós e conformação, tendo em vista a obtenção de diferentes tipos de matrizes cerâmicas e sua impregnação. De seguida, são descritas técnicas de caracterização física das amostras, nomeadamente, de determinação da sua densidade e microestrutura, a última das quais realizada por microscopia eletrónica de varrimento. Numa terceira parte descreve-se a caracterização eletroquímica das amostras, realizada por espectroscopia de impedância. Serão detalhados aspetos teóricos básicos da técnica, o equipamento utilizado e o procedimento para análise de resultados.

1. Precursores

Os materiais utilizados ao longo deste estudo, foram obtidos através de pós de origem comercial apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Lista de pós utilizados no decorrer deste estudo.

Composição	Acrónimo	Fornecedor	Pureza (%)	Densidade(g cm ⁻³)	Massa Molar
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95-δ}	CGO	Praxair	99,9	7,2	173,03
Na ₂ CO ₃	NC	Sigma-Aldrich	99,0	2,53	105,99
Li ₂ CO ₃	LC	Sigma-Aldrich	99,0	2,11	73,89

Numa primeira fase, o pó de CGO foi sujeito a um tratamento térmico a diferentes temperaturas. Esta calcinação serviu para obter tamanhos de grão diferenciados. A calcinação do CGO realizou-se a duas temperaturas diferentes, 1300 °C e 1500 °C, mantendo essas temperaturas durante 1 h, com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C min⁻¹. Daqui em diante, as matrizes cerâmicas obtidas com base nestes pós serão denominadas por CGO1300 e CGO1500, respetivamente.

A fase de carbonatos foi preparada no sistema binário LC/NC, numa razão molar aproximada de LC:NC = 1:1, correspondente à composição eutética 0,48:0,52. A mistura dos dois carbonatos foi efetuada num moinho de alta energia, Retsch PM100, em cubas de *Nylon*, a uma velocidade de 650 rpm (rpm, rotações por minuto), em ciclos de 5 min com intervalos

de 3 min, num total de 48 min de moagem. Como corpos moentes utilizaram-se bolas de zircónia tetragonal com 3% Y_2O_3 , numa razão entre o peso das bolas e dos reagentes de 10:1. A utilização de velocidades elevadas de rotação do planetário promove, em condições típicas da denominada moagem de alta energia, uma eficiente mistura dos reagentes e simultaneamente energia suficiente para promover a formação do carbonato misto $LiNaCO_3$ (LNC) por via mecanoquímica (Huang et al.,2007).

2. Processos

As amostras de compósitos de CGO/LNC para as medidas de condutividade elétrica e de permeabilidade foram obtidas por dois métodos, que designaremos por “cossinterização” e “impregnação”. O método de “cossinterização” tem sido extensamente utilizado no laboratório para a preparação deste tipo de compósitos e caracteriza-se pela mistura dos 3 precursores (LC, NC e CGO) por moagem, seguida de prensagem e sinterização do compacto numa única etapa. O método de “impregnação” caracteriza-se primeiro pela formação de um esqueleto poroso de CGO por sinterização, que é depois impregnado pelos carbonatos a uma temperatura acima do seu ponto de fusão.

2.1. Impregnação

Numa primeira etapa do processo, os pós de CGO foram misturados com 0,5% em massa de um ligante (álcool polivinílico - PVA). A mistura foi efetuada no moinho de bolas, em cubas de *Nylon*, durante 20 min no caso do CGO1300, e 30 min no caso do CGO1500, sempre a 300 rpm. Os pós obtidos foram conformados por prensagem uniaxial a 62 MPa no caso do CGO1300, e a 125 MPa no caso do CGO1500, em amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e uma espessura aproximada de 2 mm. Os compactos foram submetidos a uma segunda prensagem, desta vez isostática com 200 MPa durante 15 min, antes de serem sinterizados. A sinterização foi conduzida em cadinho de alumina com tampa, utilizando uma taxa de aquecimento e arrefecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras foram sujeitas a dois patamares de temperatura, primeiro a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h para remoção do PVA, e depois a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, para consolidação mecânica.

Na segunda etapa do processo, os esqueletos cerâmicos foram colocados entre duas pastilhas da mistura eutética de LNC, previamente conformadas por prensagem uniaxial a 20 MPa, num molde de 8 mm. Estes conjuntos foram colocados num forno e aquecidos a uma

temperatura de 690 °C, durante 1 h no caso dos esqueletos de CGO1500, e durante 1 h e 30 min no caso dos esqueletos cerâmicos de CGO1300, de modo a promover a impregnação das estruturas porosas com os carbonatos fundidos. De salientar que todo este processo de impregnação foi realizado sob vácuo moderado.

2.2. Cossinterização

Os compósitos foram preparados em proporções volúmicas CGO:LNC correspondentes a 80%:20%, sendo a razão da utilização destas proporções analisada mais adiante. Os materiais foram misturados por moagem num moinho de bolas nas condições já descritas durante 48 min, em ciclos de 5 min com intervalos de 3 min. A mistura de pós foi então prensada uniaxialmente a 40 MPa, e isostaticamente a 200 MPa durante 15 min. Estas pastilhas foram sinterizadas a 690 °C durante 1 h, com taxas de aquecimento e arrefecimento de 5 °C min⁻¹.

3. Caracterização física e microestrutural

3.1. Densidade

A densificação dos esqueletos cerâmicos foi obtida a partir de medidas de massa e de dimensões (diâmetro e espessura). A densificação foi estimada tendo em conta a densidade teórica do cerâmico puro (CGO) e pode ser expressa pela equação:

$$\%D = \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórico}} \times 100 \quad (5)$$

A partir dos valores de densificação foi também possível fazer uma estimativa da porosidade existente nos esqueletos cerâmicos e estimar a quantidade de carbonatos (LNC) necessária para serem impregnados.

3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

As amostras foram caracterizadas microestruturalmente recorrendo ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM, do inglês *scanning electron microscope*). O SEM em que as amostras foram analisadas é da marca Hitachi, modelo SU-70, apetrechado com detetores de eletrões secundários e retrodifundidos, e com um sistema de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) Bruker Quantax 400.

O princípio de funcionamento de um SEM consiste no varrimento da superfície da amostra por um feixe de elétrons e a detecção dos sinais de resposta emitidos pela amostra. A análise dos sinais permite caracterizar a topografia e composição química de cada região da amostra.

As amostras para poderem ser observadas no SEM precisam de atender a alguns critérios, nomeadamente suportar vácuo e possuir estabilidade física e química. Na preparação das amostras, começou-se por fazer uma fratura simples e procedeu-se à sua colagem em suporte de alumínio com cola de carbono. A condutividade elétrica superficial das amostras foi melhorada por deposição de um filme de carbono num sistema de pulverização catódica Emitech K950.

4. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

A condutividade elétrica do material foi medida recorrendo à técnica de espectroscopia de impedância. Esta técnica permite caracterizar as propriedades elétricas de uma amostra, de modo relativamente rápido e sem destruição da amostra. O princípio de funcionamento desta técnica consiste na aplicação de um sinal sinusoidal de baixa amplitude numa vasta gama de frequências, podendo atingir valores entre 10^{-3} Hz e 10^7 Hz. A amostra é colocada entre dois eletrodos, sob uma tensão sinusoidal dada por:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (6)$$

em que V_0 é a amplitude do sinal, ω é a frequência angular e t o tempo.

A resposta a este sinal é uma corrente elétrica $I(\omega, t)$ também ela sinusoidal que se pode expressar de forma análoga à tensão por:

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i\omega t + \phi} \quad (7)$$

onde I_0 é a amplitude da corrente e ϕ é o desfasamento em relação ao sinal de entrada.

De forma idêntica à lei de Ohm, podemos definir a impedância como a razão entre a tensão e a corrente alterna:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (8)$$

Esta grandeza é normalmente representada por um número complexo

$$Z = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (9)$$

onde Z' é a componente real e Z'' é a componente imaginária (Ferreira A. S., 2009).

Os valores de impedância podem ser representados num gráfico Z' vs Z'' , denominado por gráfico de *Nyquist* (Figura 11).

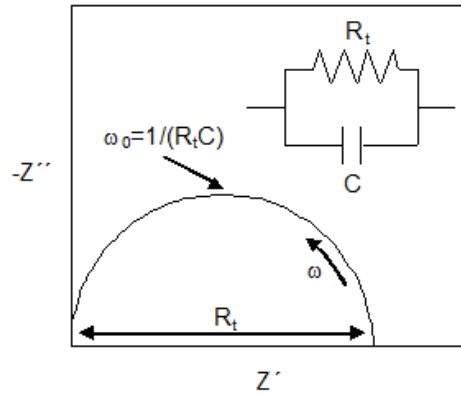


Figura 11: Diagrama de *Nyquist* de um circuito RC (Ferreira A. S., 2009).

O vasto intervalo de frequências utilizado nesta técnica permite identificar as contribuições resistivas e capacitivas de diferentes partes de uma amostra, nomeadamente o interior de grão e as interfaces entre grãos de uma mesma fase ou de fases diferentes. As contribuições resistivas são o resultado de um impedimento da circulação de cargas. As contribuições capacitivas são o resultado de fenómenos de polarização, nomeadamente por acumulação de cargas em diferentes zonas da amostra. Conhecendo estas diferentes contribuições é possível estabelecer uma relação entre os fenómenos que lhes dão origem e o comportamento de um circuito constituído por uma resistência e um condensador em paralelo (circuito RC) (Ferreira A. S., 2009).

Tendo em conta a impedância dos elementos resistivos e capacitivos

$$Z_R = R_t \quad (10)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (11)$$

em que R_t é a resistência e C é a capacidade, pode-se derivar a impedância total desse circuito como:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R_t}}{\omega C^2 + \frac{1}{R_t^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R_t^2}} \quad (12)$$

A impedância de um circuito RC, no gráfico de *Nyquist* apresentado na Figura 11, corresponde a um semicírculo de raio $r = \frac{R_t}{2}$, sendo a frequência no máximo de Z'' a frequência de relaxação obtida através de:

$$\omega_0 = \frac{1}{R_t C} \quad (13)$$

Só muito raramente a resposta de um material se traduz num semicírculo perfeito, sendo frequente que este se apresente abatido. Este comportamento pode ser descrito recorrendo a um elemento de fase constante (EFC) em vez de um condensador puro, sendo a impedância deste elemento definida por:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{EFCT(i\omega)^{EFCP}} \quad (14)$$

em que o EFCT é uma pseudocapacidade e EFCP é uma medida do ângulo de desfasamento do EFC relativamente ao condensador puro (EFCP=1), que corresponde ao ângulo entre o centro do semicírculo abatido e o eixo real do plano complexo. A frequência de relaxação é neste caso dado por:

$$\omega_0 = (R \cdot EFCT)^{\frac{1}{EFCP}} \quad (15)$$

que combinada com a Eq. 14 permite obter a capacidade

$$C = R^{\frac{1-EFCP}{EFCP}} EFCT^{\frac{1}{EFCP}} \quad (16)$$

Uma vez que as diferentes regiões de um cerâmico policristalino se caracterizam por valores típicos de R, C e ω_0 , é possível separar as contribuições para a impedância total das impedâncias associadas ao interior do grão, às fronteiras de grão e à interface amostra-elétrodo-fase gasosa. No caso mais simples, estas três componentes podem descrever-se pela associação em série de três circuitos RC paralelos, esquematizada na Figura 12, juntamente com o espectro correspondente.

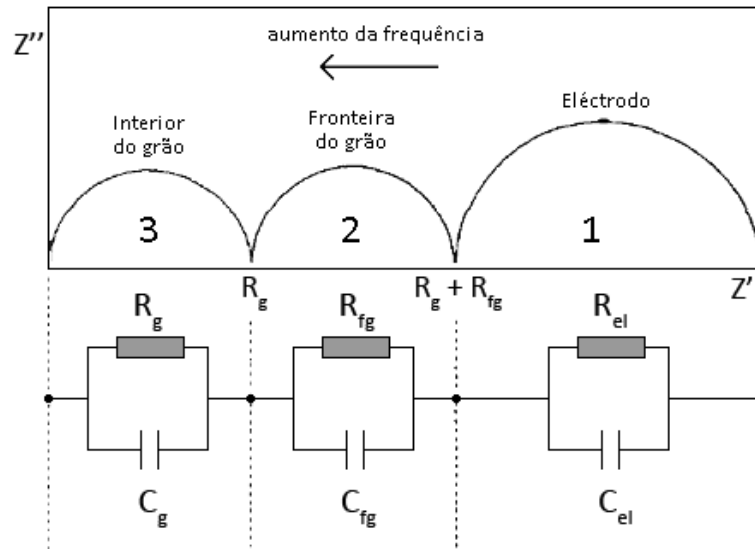


Figura 12: Representação de um espetro de impedância e respetivo circuito equivalente (Ferreira A. S.,2009).

A Figura 12 mostra três semicírculos. O semicírculo a altas frequências corresponde a fenómenos que ocorrem no interior de grão, normalmente com valores de capacidade na ordem dos 10^{-12} - 10^{-11} F. O semicírculo a frequências intermédias corresponde a fenómenos que se dão na fronteira de grão com capacidades entre 10^{-10} - 10^{-8} F. O semicírculo que ocorre a baixas frequências relaciona-se com fenómenos na interface amostra-eléctrodo-fase gasosa e caracteriza-se por capacidades na ordem de 10^{-6} F ou inferiores.

A existência de porosidade aberta num cerâmico origina uma capacidade e uma resistência adicionais devido à baixa condutividade da fase gasosa. O mesmo sucede com a resistência de constrição associada aos deficientes contactos grão-grão. Neste caso particular, os espetros de impedância podem evidenciar uma certa sobreposição das várias contribuições com particular impacte no arco de frequência intermédia, que tenderá a aumentar com o aumento da porosidade.

A separação das diferentes contribuições é possível recorrendo ao ajuste dos espetros de impedância a circuitos equivalentes adequados, recorrendo à rotina de regressão não linear implementada na aplicação ZView® V3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). No caso dos espetros com dois semicírculos aparentes utilizam-se circuitos compostos por dois elementos $R||EFC$ em série, sendo o primeiro elemento substituído por uma resistência simples no ajuste de espetros em que apenas um semicírculo é visível, com início num ponto que não passe pela origem do plano complexo. A resistência (R) associada a cada uma das contribuições pode então ser utilizada para o cálculo da respetiva condutividade (σ) em função

do fator geométrico da amostra, determinado pela sua espessura (L) e pela área dos elétrodos (A):

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (17)$$

Nos intervalos de temperatura em que a condutividade obedece à lei de Arrhenius

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (18)$$

pode-se determinar a energia de ativação (E_a) por regressão linear em representações de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$, em que σ_0 é um termo pré-exponencial.

As medidas de impedância foram realizadas em amostras cilíndricas com diâmetro entre os 0,8 e os 0,9 mm, e uma espessura (L) de cerca de 0,2 mm, recorrendo a elétrodos de ouro para promover o contacto elétrico. Após a retificação da superfície das amostras com lixas de granulometria variável, os elétrodos foram aplicados por pintura de uma pasta de ouro comercial (Engelhardt), sendo posteriormente consolidados por tratamento térmico em ar a 600 °C durante 20 ou 30 min. A continuidade elétrica dos elétrodos foi verificada através de medidas de resistência entre vários pontos da superfície do eléctrodo, considerando-se válidos aqueles com resistência inferior a 1 Ω .

O dispositivo experimental utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância é constituído por um porta-amostras, um analisador de impedância (Hewlett Packard 4284A – Precision LCR Meter) e um forno. No porta-amostras (Figura 13), a extremidade onde se coloca a amostra é constituída por um tubo de alumina de suporte e uma cânula cerâmica nas quais passam fios de ouro para promover o contacto elétrico entre a amostra e o analisador de impedância. O sistema inclui ainda um termopar para controlar a temperatura real da amostra e uma mola para assegurar a estabilidade mecânica dos contactos elétricos. De salientar que o porta-amostras, que opera em atmosfera ambiente, permite a medição simultânea de duas amostras. De modo a garantir um perfeito ajuste de temperaturas foram feitas curvas de calibração, onde se estabeleceu a relação entre a temperatura na posição da amostra e na posição do termopar de controlo, na gama de temperaturas de medida.

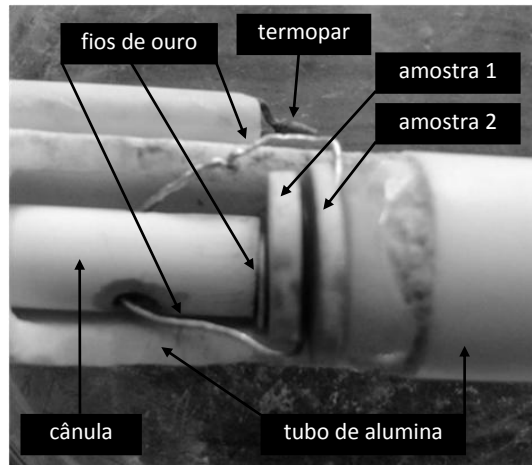


Figura 13: Dispositivo experimental utilizado nas medidas de impedância em ar.

5. Medidas de permeabilidade

A Figura 14 apresenta o esquema do sistema utilizado nos ensaios de permeabilidade.

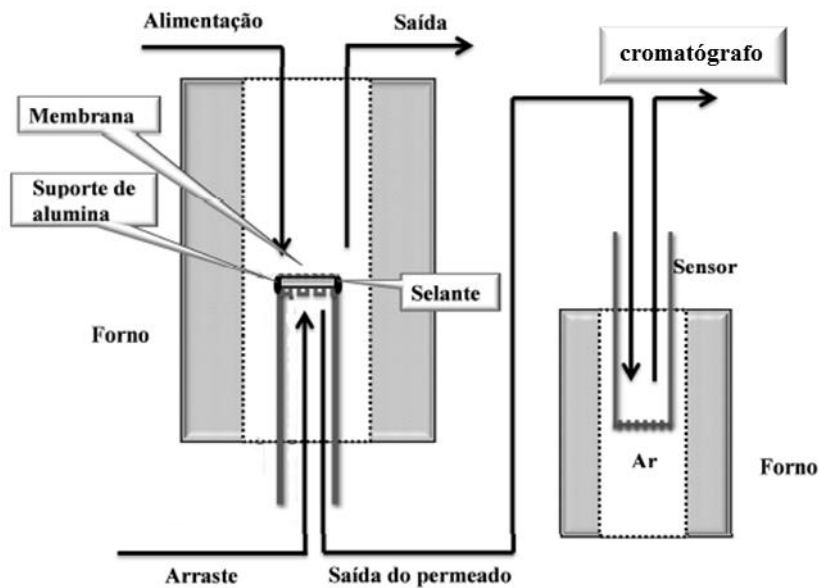


Figura 14: Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de permeabilidade (adaptado de Soares, 2012).

Estes ensaios no essencial envolvem uma célula selada sobre um tubo de alumina impermeável, sendo usados distintos fluxos gasosos junto às diferentes faces da célula. Este conjunto encontra-se dentro de um tubo com flanges para entrada e saída de gases, colocado no interior de um forno tubular com temperaturas máximas de operação de cerca de 1000 °C. As células a testar são amostras em forma de disco com diâmetro aproximado de 15 mm e espessura 1,5 mm.

Os gases usados para ensaios de separação de CO₂ consistem em diferentes misturas deste componente com N₂ ou com O₂. Do lado permeado, usa-se um gás nobre como gás de arraste (He). A mistura obtida pode ser analisada por cromatografia de fase gasosa usando uma coluna eficaz para a detecção de CO₂ e N₂, e complementarmente com um sensor de zircónia estabilizada com ítria (de fabrico próprio) para medidas de pressão parcial de O₂ (pO₂).

Para confirmação da adequação das condições de operação, usou-se uma membrana compósita de CGO1300 infiltrada com carbonatos, selada ao suporte de alumina com um compósito de CGO+LNC numa proporção 50-50 vol%. A selagem foi conseguida após aquecimento até 650 °C, com taxa de 2 °C min⁻¹, permanecendo 1 h a essa temperatura. Seguidamente arrefeceu-se o sistema para 600 °C (taxa de 2 °C min⁻¹), temperatura à qual foram realizados os ensaios de permeabilidade. Durante o arrefecimento, introduziu-se CO₂ (100 mL min⁻¹) como gás de alimentação e He (128 mL min⁻¹) como gás de arraste para transportar o permeado ao sensor/GC. Após atingir a temperatura desejada, o sistema permaneceu 1 h a estabilizar. Seguidamente registou-se o valor do sinal do sensor de oxigénio e após 30 min adquiriu-se o cromatograma para a correspondente atmosfera gasosa. Efetuaram-se medições utilizando-se na alimentação misturas gasosas de CO₂:N₂ nas proporções 1:0, 1:1 e 1:3, para um caudal total de 100 mL min⁻¹. Entre cada composição o sistema permaneceu 1 h a estabilizar.

O registo do sinal do sensor de oxigénio teve como principal objetivo correlacionar a fração molar de oxigénio (calculada a partir da lei de Nernst) e de azoto no gás de arraste, permitindo deste modo diferenciar a quantidade de N₂ parasita no gás de arraste daquela que provém por difusão do selo ou porosidade aberta da membrana. A quantificação do teor de azoto proveniente do selo ou dos poros da membrana permitiria corrigir os valores do fluxo gasoso de CO₂ permeado por subtração do CO₂ transportado por difusão. Contudo, como descrito no capítulo seguinte, não foi possível estabelecer uma correlação entre as quantidades totais de N₂ obtidas por integração direta da respetiva área de pico e os valores da pressão parcial de oxigénio no gás de arraste.

Assim sendo, a mesma pastilha foi submetida a uma segunda série de ensaios, utilizando-se na alimentação uma mistura gasosa de CO₂:N₂ nas proporções 0:1, 1:0, 1:1, segundo esta mesma sequência. O uso de 100% de N₂ e 100% de CO₂ à entrada permite quantificar o fluxo gasoso de N₂ proveniente do selo e poros e, conseqüentemente, inferir sobre o fluxo gasoso de CO₂ permeado através da membrana.

A composição do fluxo gasoso no gás de arraste foi determinada usando um micro-cromatógrafo gasoso Agilent 3000A com detetor de condutividade térmica (TDC), equipado

com uma coluna analítica Plot U (8 m × 0,32 mm) para análise de CO₂ em corrente de He (Praxair, 99,9999%).

A quantificação do teor de CO₂ e N₂ foi efetuada através do método do padrão externo. Deste modo, procedeu-se à análise de 3 padrões gasosos com diferentes concentrações de CO₂ (500 e 1000 ppm e 1,00 vol%), em condições instrumentais idênticas às realizadas nos estudos de permeabilidade (temperaturas do injetor e da coluna). O declive obtido por regressão linear da fração molar de CO₂ em função da área de pico corresponde ao fator de resposta da espécie gasosa. No caso do azoto, prepararam-se misturas conhecidas de N₂ diluído em He através de controladores de fluxo previamente calibrados para cada um dos gases usados. A integração dos picos cromatográficos foi efetuada usando o programa Agilent Cernity.

A fração molar da espécie gasosa i (x_i), presente no gás de arraste foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$x_i = f \times A_p \quad (19)$$

em que A_p corresponde à área do pico da espécie i e f ao fator de resposta.

O fluxo total de CO₂ foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$J_{CO_2, total} = x_{CO_2} \cdot Q_m \cdot \frac{1}{S_A} \quad (\text{mol min}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (20)$$

sendo Q_m o caudal do gás de arraste, e S_A a área superficial da amostra exposta à mistura gasosa na alimentação.

O fluxo de CO₂ corrigido pode ser calculado através:

$$J_{CO_2} = J_{CO_2, total} - r \cdot J_{N_2, difusão} \quad (21)$$

sendo r razão entre o caudal de CO₂ e N₂ à entrada, e J_{N_2} é o fluxo de N₂ através da porosidade aberta eventualmente existente na membrana ou nos selos.

A permeabilidade ao CO₂ é frequentemente expressa em mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹:

$$j_{CO_2} = \frac{n_{CO_2, permeado}}{(p'_{CO_2} - p''_{CO_2})} \times \frac{1}{S_A} \quad (22)$$

em que p'_{CO_2} e p''_{CO_2} correspondem à pressão parcial de CO₂ na alimentação (o lado permeável da membrana) e no gás de arraste (o lado permeado), respetivamente. É de referir que os gases na alimentação e de arraste foram usados em ligeira sobrepressão, que é assegurada por borbulhadores colocados à saída do sistema, correspondendo por isso a apenas alguns mm de coluna de água em relação à pressão atmosférica.

III. Resultados e Discussão

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos, seguindo a sequência cronológica dos ensaios realizados. Esta forma de organização permite perceber a coerência do estudo, as dificuldades encontradas, a forma de as solucionar e o acréscimo de conhecimento ao longo do trabalho.

Na primeira parte são apresentados o processamento e caracterização dos substratos porosos de CGO, englobando a otimização das condições de prensagem e sinterização, tendo por referência os seus efeitos na densificação e consolidação mecânica. A metodologia de processamento envolveu um pré-tratamento térmico dos pós cerâmicos tendo em vista um engrossamento do tamanho de grão. A consequente alteração das condições de empacotamento em verde foi usada enquanto geradora de porosidade. Após identificação de condições favoráveis de processamento, procedeu-se a uma caracterização microestrutural e elétrica (por espectroscopia de impedância) dos substratos porosos.

Segue-se a apresentação da metodologia de preparação dos compósitos CGO/carbonatos. Usou-se a impregnação a alta temperatura (acima do ponto de fusão dos carbonatos) em condições de ligeiro vácuo, para facilitar a migração do líquido para os poros do esqueleto cerâmico. Os compósitos preparados deste modo foram sujeitos a um processo de caracterização em tudo idêntico ao usado para os substratos.

A identificação nos compósitos de alguns sinais típicos do comportamento elétrico dos substratos justificou uma tentativa de validação desta hipótese por remoção dos carbonatos dos compósitos, com ataque ácido. Recuperados deste modo os substratos cerâmicos porosos, procedeu-se novamente a uma caracterização dos esqueletos após ataque ácido. O conjunto da informação assim obtida permitiu testar uma proposta de modelo de comportamento elétrico, baseado em circuitos equivalentes envolvendo contributos paralelos das diferentes fases.

Na última parte desta secção são apresentados os resultados das medidas de permeabilidade, obtidos por cromatografia em fase gasosa. Trata-se essencialmente de uma simples demonstração da viabilidade do estudo já que algumas dificuldades de natureza experimental e o limitado tempo disponível não permitiram desenvolver esta componente do trabalho experimental.

1. Substratos porosos de CGO

1.1. Influência das condições de prensagem e de sinterização

A primeira série de amostras foi preparada por moagem ligeira do CGO com o PVA, num almofariz de ágata, seguida de prensagem uniaxial a diferentes pressões (dependendo do estado do pó precursor), e ainda de prensagem isostática a 200 MPa. A dificuldade de conformação exigiu o recurso a valores de pressão uniaxial demasiado elevados (Tabela 3), que tornaram totalmente ineficaz a ulterior fase de prensagem isostática. Recorde-se aqui que o pó comercial de CGO foi engrossado por tratamento térmico a 1300 e 1500 °C, conforme descrito na parte experimental, o que manifestamente terá gerado aglomerados inibidores de um bom empacotamento de partículas.

Como se pode ver nos resultados apresentados na Tabela 3, as amostras de CGO1300 apresentam um aumento pouco significativo da percentagem de densificação quando se aumenta a pressão uniaxial aplicada, sendo mais importante o efeito da temperatura de sinterização. No caso do CGO1500, não se apresentam resultados quantitativos uma vez que as amostras obtidas através deste processo não tinham suficiente resistência mecânica para manipulação após sinterização.

Tabela 3: Tabela resumo das condições de processamento e características da primeira série de amostras

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão uniaxial (MPa)	Densificação(%)
CGO1300	1300	125	Friáveis
		187	71
		250	74
		250	72
		312	78
	1400	375	86
	1500	375	85
CGO1500	1300	375	Friáveis
	1400	437	Friáveis

Nos cerâmicos porosos de CGO1300, variando a temperatura de sinterização conseguiu-se atingir uma gama de densificação da fase cerâmica em torno de 80%, valor alvo. Ainda assim, para a primeira temperatura de sinterização (1300 °C) e baixos valores de pressão, ficou-se abaixo do valor pretendido. Numa segunda série de amostras, mantendo a pressão uniaxial nos 375 MPa, temperaturas de sinterização de 1400 ou de 1500 °C

mostraram-se inadequadas por densificação excessiva. Contudo, este conjunto de resultados permitiu delimitar condições de processamento a explorar.

Com base nas limitações antes descritas e de modo a tentar obter amostras com densificação e resistência mecânica adequada, alterou-se o procedimento experimental. A mistura de PVA com o CGO passou a ser feita em moinho de bolas, conseguindo-se deste modo uma mistura mais homogênea e a destruição de aglomerados, com grande vantagem em termos de prensagem/conformação. Os valores de pressão uniaxial aplicados foram também ajustados. Os resultados obtidos com este novo procedimento (Tabela 4) mostram claramente que um melhor processo de mistura e desaglomeração dos pós iniciais é essencial em termos de processamento.

Nesta série de amostras, os compósitos foram prensados (pressão uniaxial) a 62 MPa e 125 MPa para o CGO1300 e o CGO1500, respetivamente (Tabela 4). A pressão isostática utilizada foi sempre de 200 MPa. A densificação das amostras de CGO1300 variou entre os 76 e os 80% e a das amostras de CGO1500 variou entre 73% e 76%.

Tabela 4: Tabela resumo das condições de processamento e características da última série de amostras.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão uniaxial (MPa)	Densificação (%)	Densificação média (%)
CGO1300	1500	62	80	78,2
			80	
			77	
			78	
			76	
CGO1500	1500	125	76	73,8
			73	
			73	
			74	
			73	

As amostras de CGO1300 sinterizadas a 1500 °C mostram uma gama de valores de densificação muito perto do pretendido. Nas amostras de CGO1500 houve um ganho considerável de resistência mecânica, podendo agora proceder-se à sua manipulação sem problemas, embora a densificação ficasse um pouco abaixo do ideal. Como no seu conjunto as diferenças em densificação final não se revelaram muito acentuadas, optou-se por utilizar uma temperatura comum de sinterização (1500 °C), permitindo que todas as amostras fossem sinterizadas em simultâneo.

1.2. Caraterização microestrutural

Após a otimização do processo de preparação dos cerâmicos porosos, tentou-se analisar o tipo de tamanho de grão, porosidade e percolação da fase cerâmica, mediante caraterização microestrutural. Os resultados obtidos por SEM podem ser observados na Figura 15.

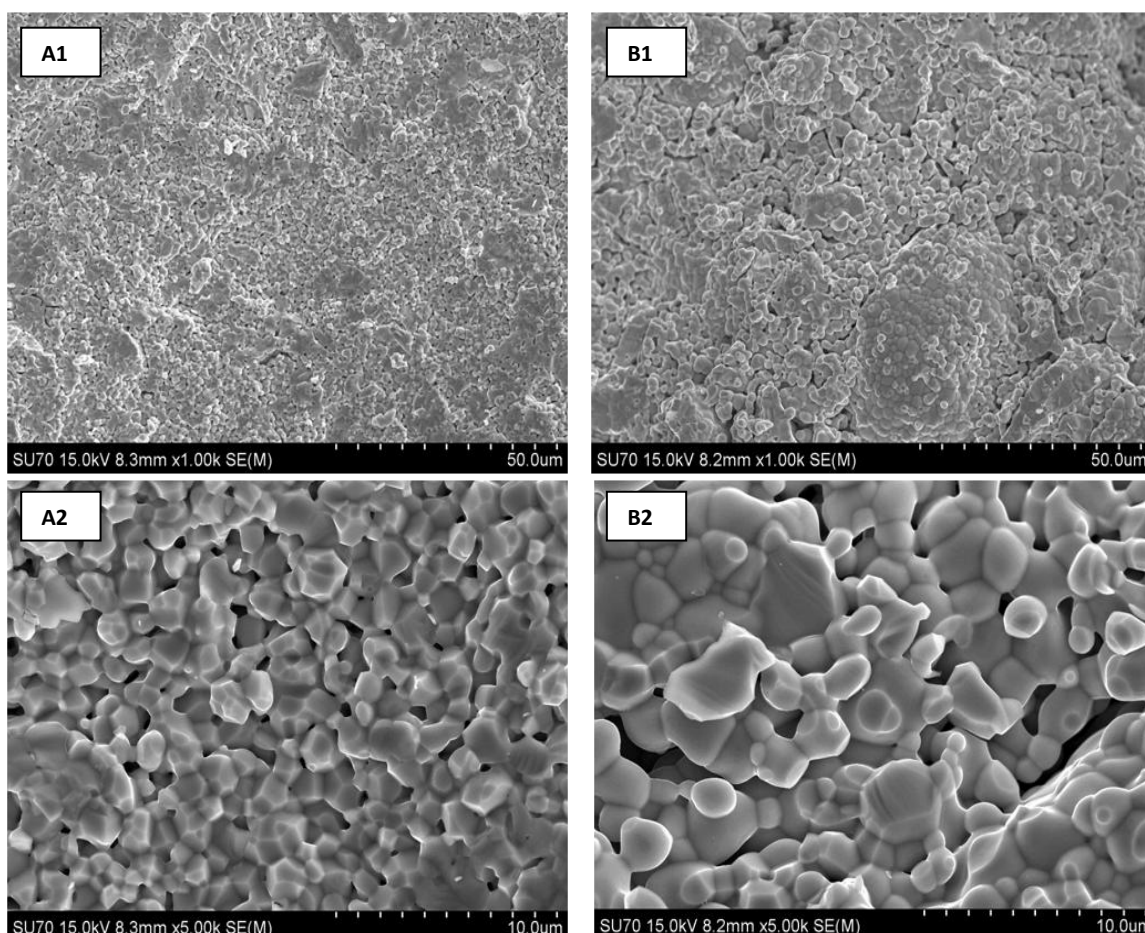


Figura 15: Imagens dos substratos porosos obtidas por SEM. As imagens A1 e A2 são do CGO1300 e as imagens B1 e B2 são do CGO1500. A1 e B1, com ampliação menor, permitem obter uma ideia geral da homogeneidade das microestruturas. A2 e B2, com uma maior ampliação, permitem visualizar as diferenças do tamanho de grão, tipos de percolação e porosidade.

O CGO1300 possui uma microestrutura mais homogênea, constituída por grãos de menor diâmetro e com porosidade fina muito distribuída. O CGO1500 possui uma microestrutura menos homogênea, onde a coalescência de alguns grãos originou grandes aglomerados. A porosidade encontra-se menos distribuída, concentrando-se em regiões específicas do esqueleto.

1.3. Caracterização elétrica

As diferenças entre microestruturas podem ser indiretamente seguidas por espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância aqui reproduzidos correspondem a condições extremas de utilização: a baixa temperatura, 250 °C, e a alta temperatura, 600 °C (Figura 16).

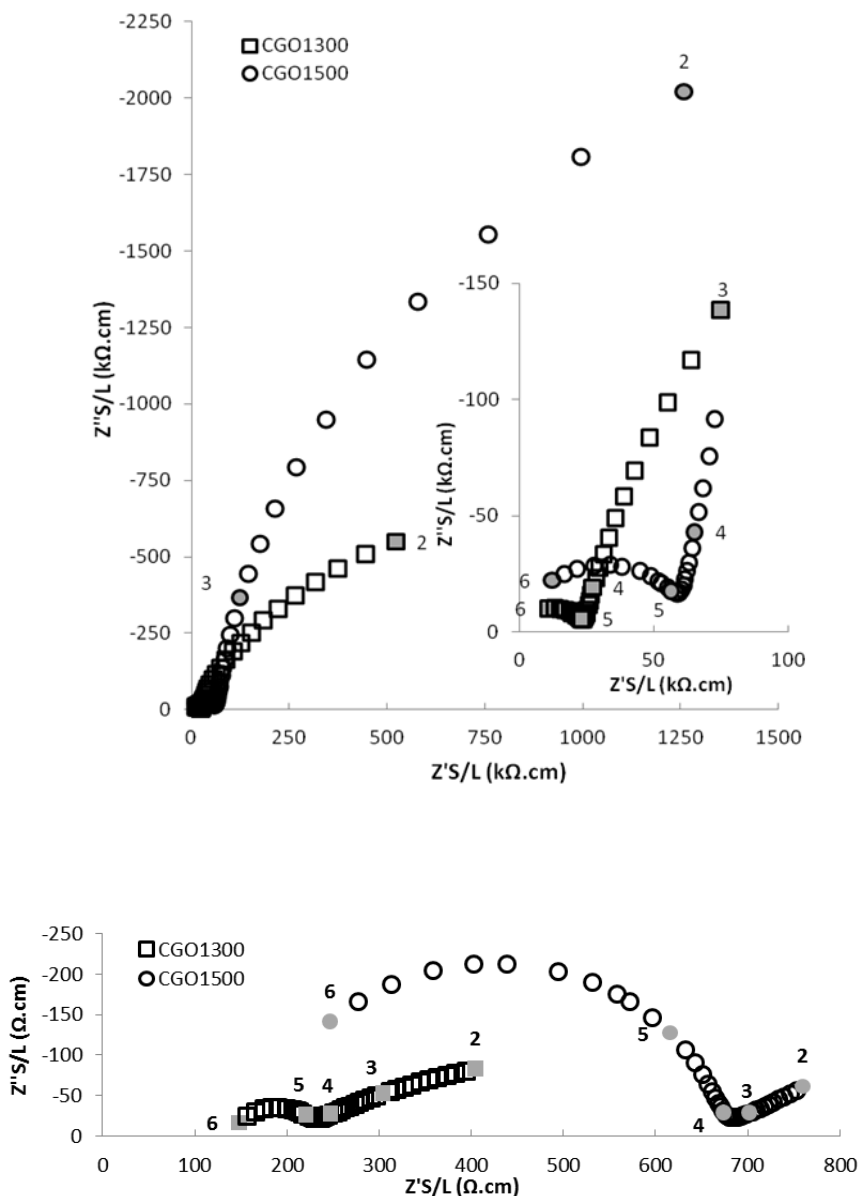


Figura 16: Espectros de impedância obtidos a 250 °C (em cima) e 600 °C (em baixo), com dois substratos porosos. A região de alta frequência encontra-se detalhada nos espectros obtidos a 250 °C.

A baixa temperatura, nos espectros de ambos os substratos pode-se verificar a presença de um arco pequeno a alta frequência, típico do comportamento do interior de grão do cerâmico. Embora a gama das frequências se mantenha nos valores característicos do

interior de grão (A.R. West et al., 1990), a resistência do CGO1500 é cerca de 50% maior que a do CGO 1300. O arco seguinte (frequências mais baixas, mal definido) pode ser visto como típico da fronteira de grão do cerâmico. A esta temperatura existe uma diferença substancial no que toca à resistência desta componente, muito influente no comportamento global dos dois cerâmicos porosos.

Note-se que as designações agora usadas de arco de grão e de fronteira de grão possuem uma validade limitada já que estamos na presença de amostras altamente porosas, com diferentes tipos de tamanho de grão e percolação. Estas características microestruturais determinam mudanças substanciais nos espectros de impedância relativamente aos vulgarmente obtidos com um cerâmico policristalino denso, com uma microestrutura regular. Ainda assim, por simplicidade e por ser o menos influenciado por estas características microestruturais, como se verá no decurso da restante apresentação e discussão dos resultados experimentais, continuar-se-á a usar a designação de arco de grão para o contributo de alta frequência a baixa temperatura. Relativamente à fronteira de grão, esta designação será substituída pela mais genérica de interface, especialmente adequada quando em vez de cerâmicos porosos estivermos na presença de compósitos com carbonatos. Saliente-se ainda que a natureza compósita de muitos dos materiais estudados ao longo deste trabalho implica que os valores e características destes espectros correspondam ao contributo conjunto de duas fases, o que acentua a importância da presente chamada de atenção sobre as limitações destas designações.

Com o aumento da temperatura vai-se perdendo a capacidade de observar o arco do grão (Figura 16 em baixo). Os espectros a alta temperatura mostram somente um arco relativo à interface na gama de frequências mais elevada, e um outro a baixas frequências, relativo ao processo de eléctrodo. Como a altas temperaturas não é possível ver a contribuição do interior de grão, acede-se a este valor por extrapolação. Prolongando-se o semicírculo de alta frequência (agora interface) para a esquerda, até cruzar o eixo das abcissas, encontra-se o ponto relativo ao valor da resistência do interior de grão. Sendo a interseção de alta frequência deste arco a resistência total do eletrólito, a diferença entre os dois valores corresponde naturalmente à resistência interfacial.

A partir dos resultados obtidos através da espectroscopia de impedância podem-se estimar as condutividades total, do grão e da interface, nos termos antes descritos. A condutividade é normalmente apresentada em função da temperatura em gráficos de tipo Arrhenius ($\log \sigma$ vs $1/T$). Os resultados agora obtidos para os diferentes compósitos

encontram-se na Figura 17. Para termo de comparação, apresentam-se ainda os valores obtidos para o CGO puro, com elevada densificação.

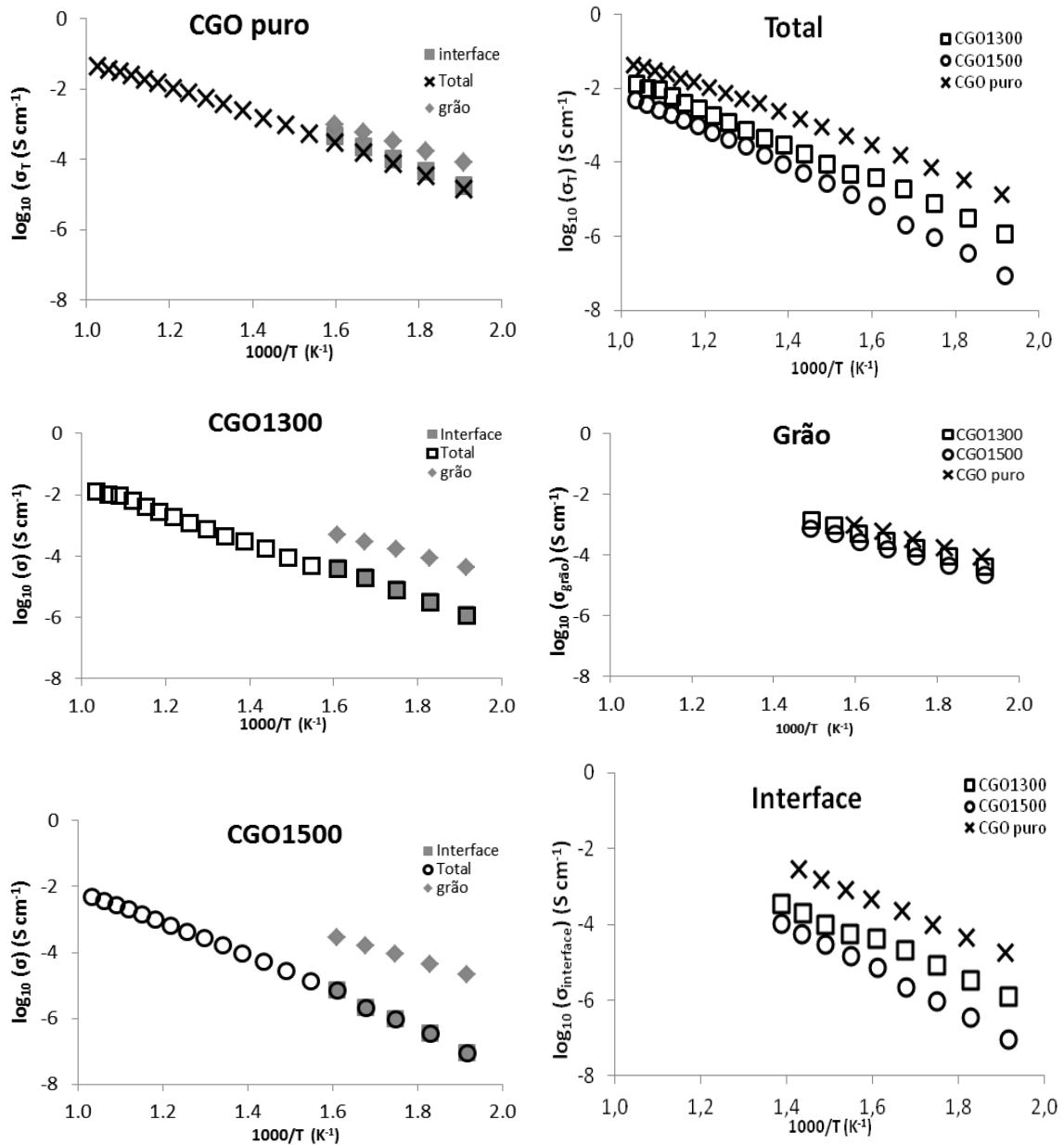


Figura 17: Condutividades total, do grão e da interface para o CGO puro e os substratos porosos CGO1300 e CGO 1500 (esquerda). À direita comparam-se os três materiais.

Os valores de condutividade do grão são idênticos em todas as amostras, podendo identificar-se um pequeno efeito relacionado com a porosidade total das mesmas. Uma correção deste efeito considerando a fração volúmica da porosidade acentuaria ainda mais a semelhança de comportamentos. No caso da condutividade interfacial, as diferenças são mais

visíveis e podem ser explicadas com base nas diferentes microestruturas. A amostra CGO1300, tendo muitos grãos pequenos com melhor conectividade, tem maior condutividade interfacial do que a CGO1500. Neste último caso podem-se adivinhar resistências de constrição nos contactos entre os grandes aglomerados de grãos identificados na caracterização microestrutural.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de energia de ativação obtidos para as diferentes amostras a partir desta caracterização elétrica. A semelhança de valores de energia de ativação para o grão é de novo assinalável. Ao contrário, os valores obtidos para as interfaces denotam as grandes diferenças microestruturais entre materiais.

Tabela 5: Energias de ativação obtidas para o CGO puro, o CGO1300 e o CGO1500.

Composto	Total	Grão	Interface
	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
CGO puro	82	70	97
GGO1300	94	73	101
CGO 1500	107	75	116

2. Membranas CGO/carbonatos obtidas por impregnação

Na fase anteriormente descrita foi estudado o comportamento elétrico dos cerâmicos porosos. Após a conclusão desse estudo, seguiu-se para uma segunda fase, que consistiu em impregnar as membranas porosas com uma mistura eutéctica de carbonatos (LNC). Após a impregnação dos cerâmicos porosos com os carbonatos (denominados a partir de agora de membranas compósitas), estes foram preparados para SEM e espectroscopia de impedância.

A impregnação dos cerâmicos porosos foi primeiramente tentada num forno tubular, aplicando ligeiro vácuo durante 60 min e 30 min para os cerâmicos porosos de CGO1300 e de CGO1500, respetivamente. Nesta tentativa, a mistura eutéctica de carbonatos era colocada sob a forma de pastilha (com sensivelmente o dobro da massa requerida para preencher a porosidade do cerâmico) sobre o substrato poroso, e a impregnação era feita de cima para baixo, favorecida pela ação da gravidade. No entanto, este procedimento demonstrou-se insuficiente para assegurar a total impregnação dos cerâmicos porosos. Assim, aumentou-se o tempo de impregnação em 30 min para ambos os compósitos e colocou-se uma segunda pastilha de LNC por baixo do cerâmico. Deste modo, a impregnação ocorre quer por

capilaridade quer por ação da gravidade, verificando-se que o cerâmico poroso fica completamente impregnado pelos carbonatos.

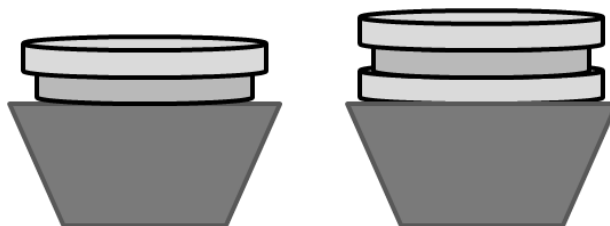


Figura 18: Esquema dos diferentes processos de impregnação. À esquerda, utilizando uma pastilha de LNC sobre o esqueleto poroso, suportado numa barquinha cerâmica. À direita, com duas pastilhas de LNC envolvendo o substrato, com o que se obteve impregnação total.

Após impregnação, as amostras foram guardadas num exsiccador para prevenir a ação da humidade do ar, antes de serem preparadas para SEM e espectroscopia de impedância.

2.1. Caracterização microestrutural

Nas imagens da Figura 19 encontram-se resultados típicos de caracterização microestrutural envolvendo as membranas compósitas. Podemos verificar que as amostras estão totalmente impregnadas, com exceção de alguma porosidade fechada residual.

As imagens da esquerda da Figura 19 (A1, A2 e A3) correspondem a membranas compósitas de CGO1300+LNC e as da direita (B1, B2 e B3) representam a membrana compósita de CGO1500+LNC. Numa apreciação visual meramente qualitativa, a microestrutura dos cerâmicos (cinzento claro) manteve-se praticamente inalterada em relação à dos substratos porosos (Figura 15). Os carbonatos (cinzento escuro), amorfos, encontram-se bem distribuídos entre grãos cerâmicos e de forma contínua. Nas maiores ampliações é fácil visualizar os carbonatos no espaço intergranular, sendo que os mapas de número atómico obtidos por EDS oferecem uma ainda melhor perceção desta distribuição de fases. De recordar que por esta técnica não é possível analisar o lítio. Como seria de prever, existe uma predominância da fase cerâmica relativamente à fase de carbonatos, e confirmam-se os diferentes tipos de percolação na fase cerâmica obtidos com os substratos CGO1300 e CGO1500 (rede fina e homogénea de grãos e contactos no CGO1300 e contactos dispersos entre grandes aglomerados cerâmicos no CGO1500).

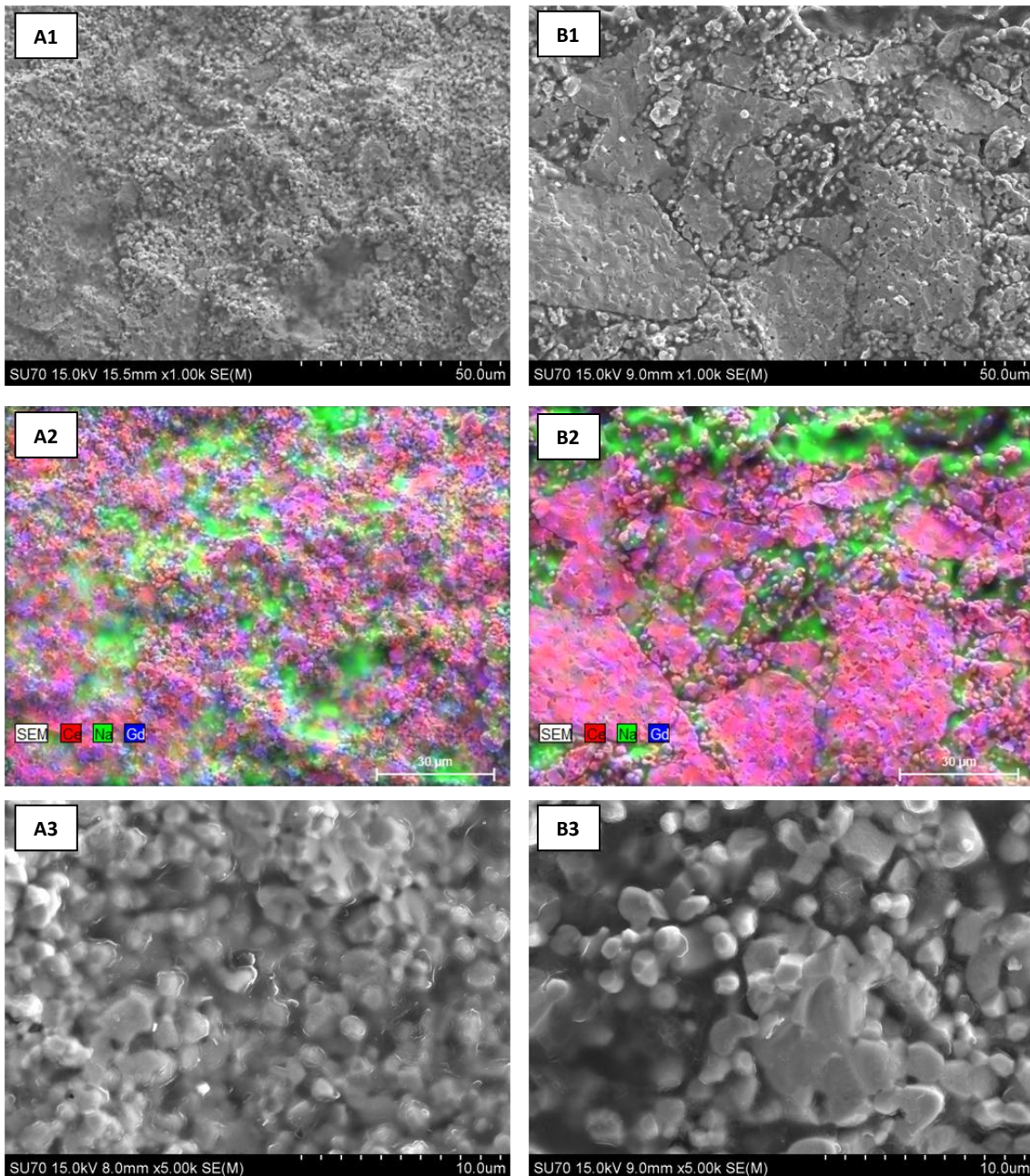


Figura 19: Imagens obtidas por SEM/EDS das membranas compósitas impregnadas com LNC. As imagens da coluna A correspondem ao CGO1300 e as da coluna B correspondem ao CGO1500. As imagens A1 e B1 obtidos com ampliações menores, permitem verificar a homogeneidade das amostras, sendo as imagens A2 e B2 os respectivos mapas de número atômico obtidos por EDS, e confirmam a distribuição de fases. As imagens A3 e B3, com maior ampliação, permitem confirmar a presença contínua dos carbonatos os grãos de CGO.

2.2. Caraterização elétrica

Após a impregnação foi também realizada espectroscopia de impedância com as membranas compósitas. Antes, as amostras foram polidas para remover o excesso de carbonatos à superfície. Este último aspeto torna-se relevante uma vez que corrige a distribuição de fases à superfície. Os espectros destas amostras, apresentados na Figura 20,

obtidos às mesmas temperaturas que anteriormente (250 °C e 600 °C), tornam possível uma comparação do comportamento depois da impregnação.

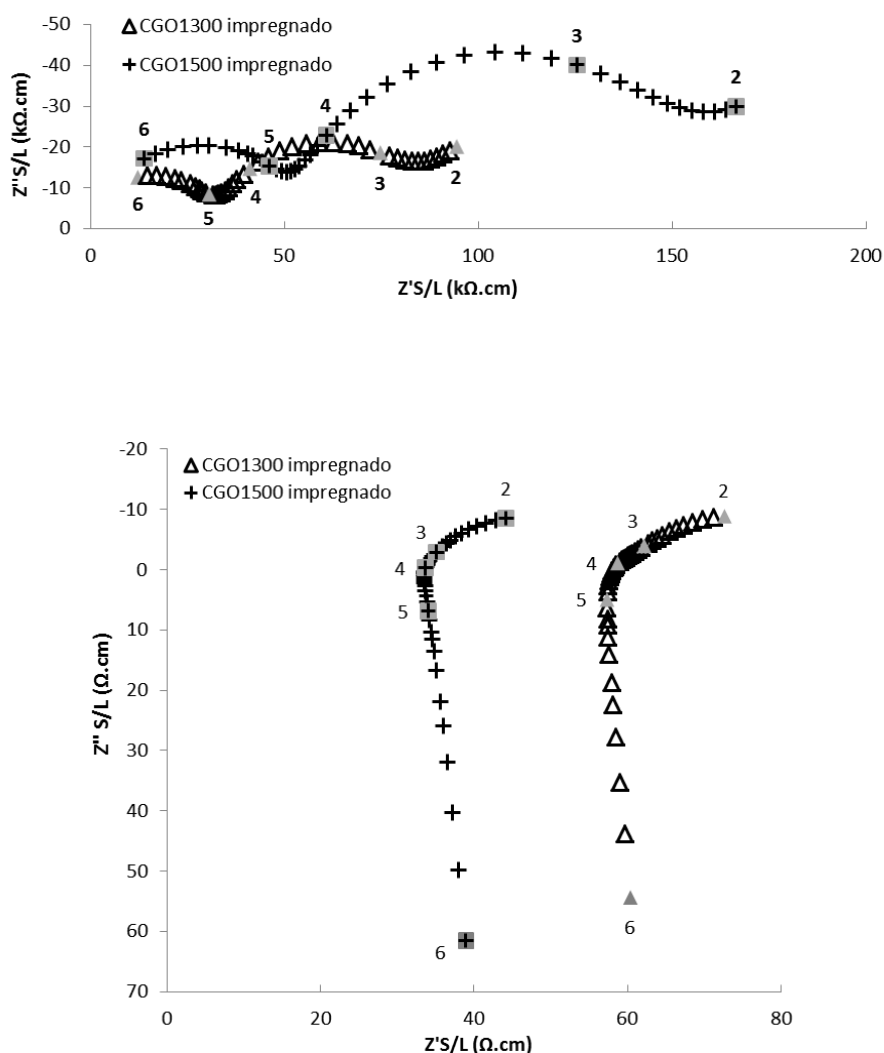


Figura 20: Espectros de impedância das membranas de CGO1300 e CGO1500 a 250 °C (em cima) e 600 °C (em baixo).

Nos espectros obtidos a 250 °C podemos observar dois arcos em muito semelhantes aos observados com os substratos porosos: interior de grão a altas frequências e interface a frequências intermédias. Contudo, a presença e importância dos carbonatos pode ser adivinhada principalmente no arco de interface. O abatimento do arco e a alteração da gama de frequências deve-se certamente à formação de uma nova interface cerâmico/carbonato. Esta interface adivinha-se pouco favorável à condução pelo ião O^{2-} , mas ainda assim com uma resposta elétrica distinta da interface cerâmico/ar (caso dos cerâmicos porosos), e coexistindo em paralelo com a clássica interface entre grãos de CGO. Como se pode verificar, há ainda um

aumento global de resistividade elétrica da membrana de CGO1300 para a membrana de CGO1500, e a mais baixas frequências surge um arco de eletrodo bastante claro, novamente indicador de alterações decorrentes da presença dos carbonatos nas membranas compósitas.

Um dos aspetos mais interessantes evidenciado pelos espectros de baixa temperatura é a já referida preservação dos arcos de alta frequência (grão) face ao observado na análise dos substratos porosos. Verifica-se uma conservação da ordem de grandeza das gamas de frequência em que estes arcos são visíveis e verifica-se ainda a preservação da relação entre os valores de resistência de grão já observados entre o CGO1300 e o CG1500 poroso. A impregnação pelos carbonatos não apagou ou diluiu esta realidade, o que se pode entender numa lógica de contributos em circuitos elétricos essencialmente paralelos, em que os carbonatos são a fase mais resistiva.

Nos espectros obtidos a 600 °C existe um ramo quase vertical a alta frequência que se prolonga para baixo do eixo Z' , que advém da contribuição indutiva do sistema de medição. A baixa frequência o arco observado é característico do eletrodo. Nestes espectros, o valor da resistência total pode ser novamente obtido através da análise da intersecção de altas frequências do arco de eletrodo com o eixo das abcissas.

Com base nos resultados obtidos por espectroscopia de impedância é novamente possível analisar comparativamente o comportamento destas amostras em função da temperatura. As condutividades total, de grão e interfacial destas amostras estão apresentadas na Figura 21, aí se incluindo ainda os valores relativos aos carbonatos puros, como termo de comparação.

A baixa temperatura a condutividade é dominada essencialmente pela fase cerâmica, pelos motivos já expostos. A partir dos 490 °C aparecem indícios de uma transição de fase dos carbonatos de sólido a líquido (com uma temperatura eutética de cerca de 500 °C), aumentando rapidamente a condutividade dos compósitos numa estreita gama de temperaturas. De salientar a observação a alta temperatura, em ambos os compósitos, de uma certa variabilidade dos valores de condutividade em torno do comportamento linear, o que pode dever-se a ligeiras alterações microestruturais, favorecidas pelo estado viscoso dos carbonatos fundidos no interior da matriz.

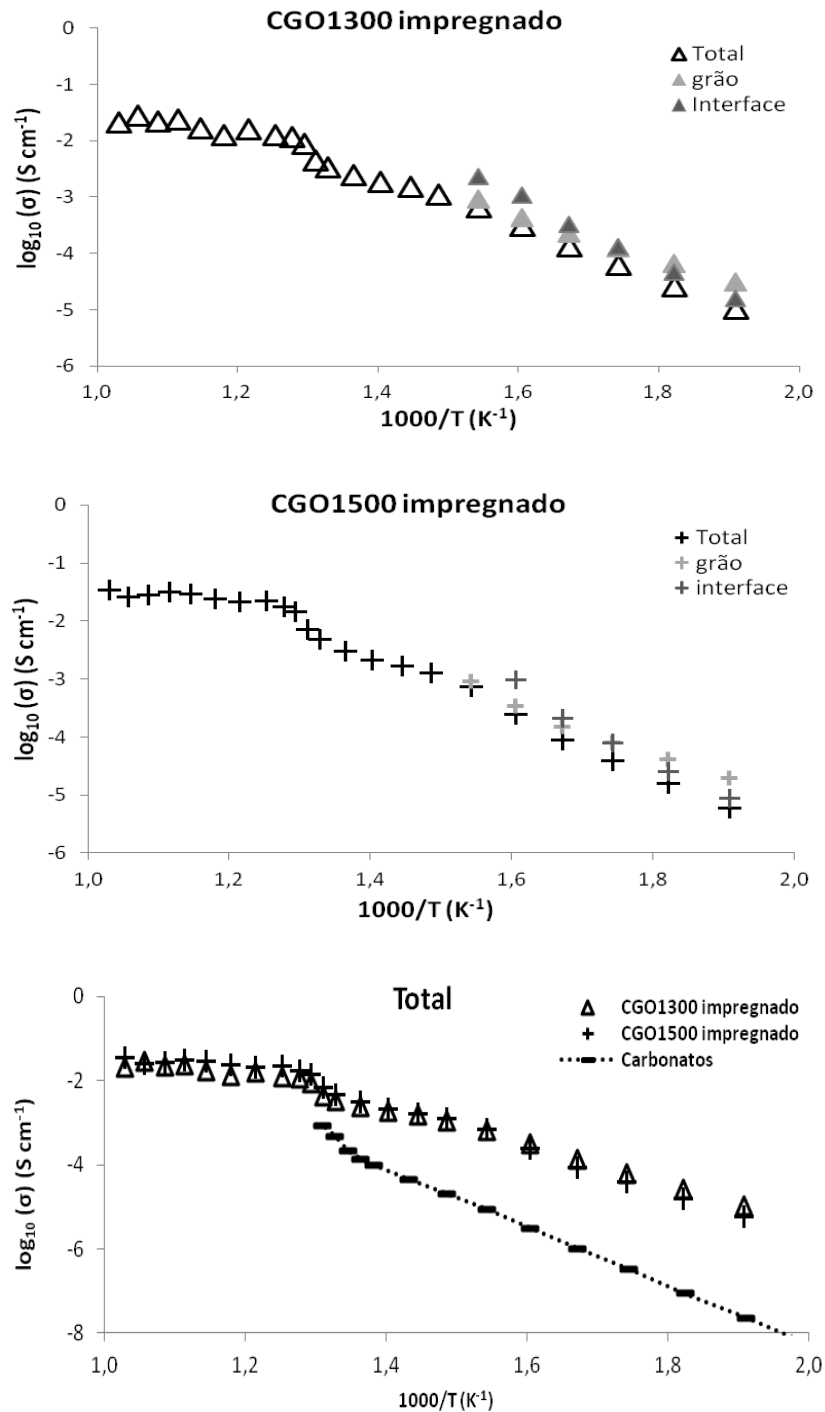


Figura 21: Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de grão e interfaces das membranas compósitas de CGO1300 e CGO1500. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com a mistura eutética de carbonatos.

De salientar também que a diferença de comportamentos entre as duas membranas com diferentes microestruturas é globalmente pouco significativa. Contudo, a baixa temperatura, onde é superior a condutividade da fase cerâmica, domina a membrana com base no CGO1300. A alta temperatura domina a membrana com base no CGO1500. Uma vez que a impregnação foi efetuada com uma percentagem de carbonatos ligeiramente superior

no caso do CGO1500 (menor densificação), e a fase de carbonatos se encontra mais finamente distribuída no caso do CGO1300, no CGO1500 parecem conjugar-se positivamente a menor tortuosidade e maior fração dos carbonatos.

Os resultados agora comentados podem ser igualmente usados para estimar energias de ativação, cujos valores se encontram na Tabela 6. As energias de ativação de baixa temperatura são dominadas pela interface, sendo as de alta temperatura dominadas pelos carbonatos.

Tabela 6: Energias de ativação obtidas para as membranas compósitas.

Compósito	Total		Grão	Interface
	E_a (bt)* (kJ mol ⁻¹)	E_a (at)* (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
	(250 - 375 °C)	(550 - 750 °C)		
GGO1300	98	34	80	120
CGO 1500	105	23	89	142

*As energias de ativação foram calculadas a partir de zonas lineares identificadas a baixas temperaturas (bt) e a altas temperaturas (at).

Os valores de baixa temperatura associados ao grão e à interface são respetivamente 10% e 20% superiores aos obtidos com os substratos porosos antes da impregnação (Tabela 5). Esta variação pode indiciar pequenas alterações microestruturais na matriz de CGO, ainda que pouco aparentes nas observações realizadas por SEM (Figura 19). Em alternativa, pode assumir-se a contribuição do transporte através dos carbonatos, mas o impacto de uma contribuição aditiva simples assumindo um modelo paralelo de distribuição das duas fases deveria ser inferior tendo em conta o facto de a condutividade do CGO ser entre 1 e 2 ordens de grandeza superior à do carbonato no intervalo de temperaturas em questão. Assim, resta como causa mais provável para a diferença a possível contribuição de interfaces entre o CGO e os carbonatos, cuja natureza permanece por caracterizar. Como se verá a seguir, a energia de ativação diminui após a remoção da fase carbonato dos compósitos, retomando valores muito semelhantes aos dos substratos porosos iniciais.

2.3. Caracterização microestrutural e elétrica das membranas de CGO/carbonatos após ataque ácido

Os resultados obtidos na análise comparativa das membranas compósitas e substratos porosos pareciam indicar uma aparente preservação do esqueleto cerâmico durante a impregnação com carbonatos fundidos. No entanto, qualquer tentativa de modelação do comportamento dos compósitos exigia a confirmação desta situação de forma mais categórica.

Sendo os carbonatos alcalinos muito sensíveis ao ataque ácido decidiu-se tentar a remoção total dos carbonatos para recuperar o substrato poroso de partida, e deste modo confirmar (ou não) eventuais alterações microestruturais. Para tal, as amostras de CGO1300 e de CGO1500 impregnadas com carbonatos foram colocadas numa solução diluída de ácido clorídrico, numa proporção de 10 mL de água para 1 mL de ácido, durante 24 h. Seguidamente, as amostras foram colocadas em ultrassons com água destilada, e sujeitas a repetidos ciclos de lavagem de 5 min, para remoção de carbonatos e de ácido acumulado no interior da amostra. A análise microestrutural foi novamente realizada com auxílio de imagens obtidas por SEM e a caracterização elétrica feita por espectroscopia de impedância.

Como se pode verificar qualitativamente pelas imagens de SEM obtidas antes da impregnação com carbonatos e após a impregnação e remoção dos carbonatos, não existem modificações substanciais da microestrutura cerâmica (Figura 22). As diferenças que se podem notar são essencialmente devidas a uma análise de regiões necessariamente diferentes, pelo que as microestruturas nunca poderiam ser exatamente iguais.

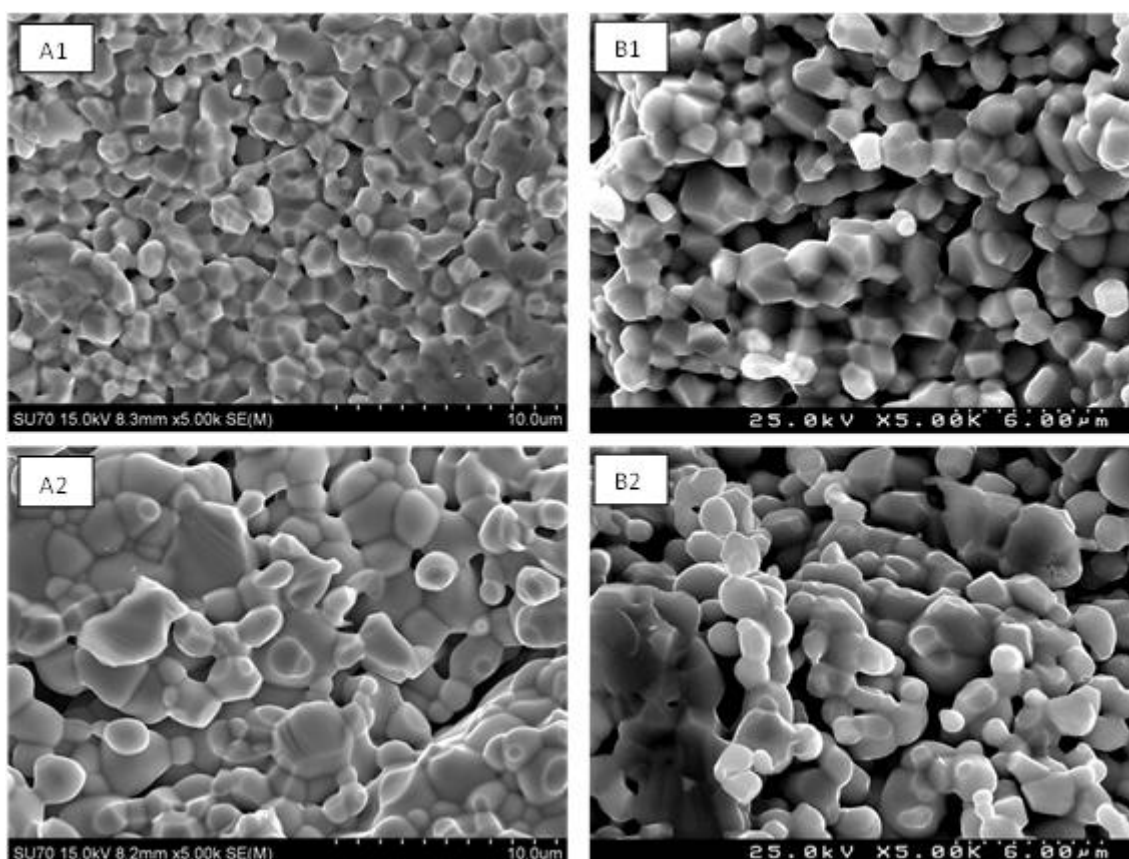


Figura 22: Imagens obtidas em SEM dos substratos porosos. A1 e A2 representam os esqueletos cerâmicos de CGO1300 e de CGO1500 antes da impregnação, respetivamente. B1 e B2 representam os referidos esqueletos cerâmicos após a remoção dos carbonatos por ataque ácido.

Para melhor identificar eventuais diferenças entre amostras, realizou-se o estudo usual destes materiais por espectroscopia de impedância, com os resultados apresentados nas Figuras 23 e 24. Na primeira destas figuras apresentam-se aquilo que temos vindo a designar por espectros de baixa temperatura. Na segunda destas figuras apresentam-se os espectros de alta temperatura. As amostras de CGO1300 e de CGO1500 aqui usadas passaram pela sequência completa de processamento, incluindo consolidação do substrato, impregnação e remoção dos carbonatos com ácido. Nas legendas destes gráficos as amostras correspondendo às fases inicial e final deste ciclo de processos são denominadas por substrato "poroso" e "após ataque ácido".

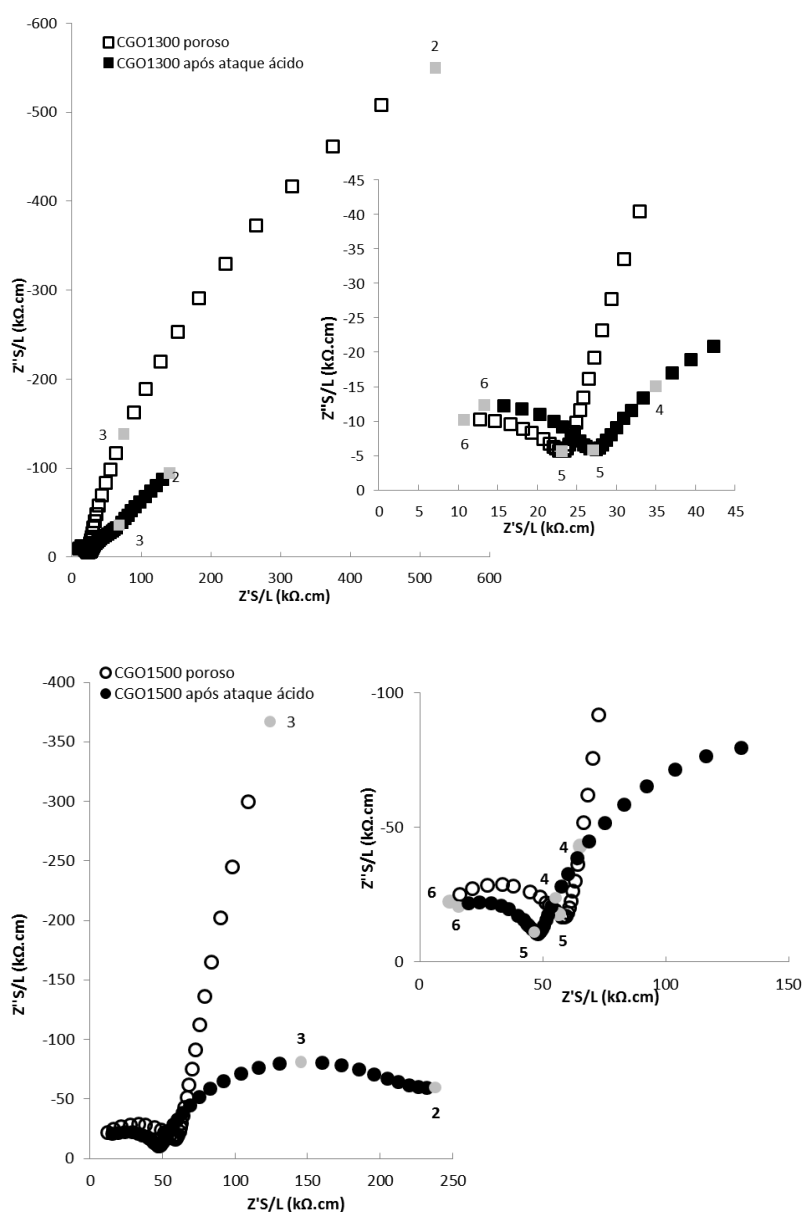


Figura 23: Espectros de impedância dos substratos cerâmicos antes da impregnação e após ataque ácido, obtidos a 250 °C.

Nos espectros de impedância antes da impregnação e depois do ataque ácido, a baixa temperatura (Figura 23), podemos ver que não existe uma grande alteração do arco de alta frequência (grão). A variação que se verifica, principalmente no arco de frequências intermédias, poderá ficar a dever-se ao segundo ciclo térmico a que os compósitos foram sujeitos (impregnação), levando potencialmente a um ligeiro crescimento do grão e alteração das dimensões dos colos entre grãos.

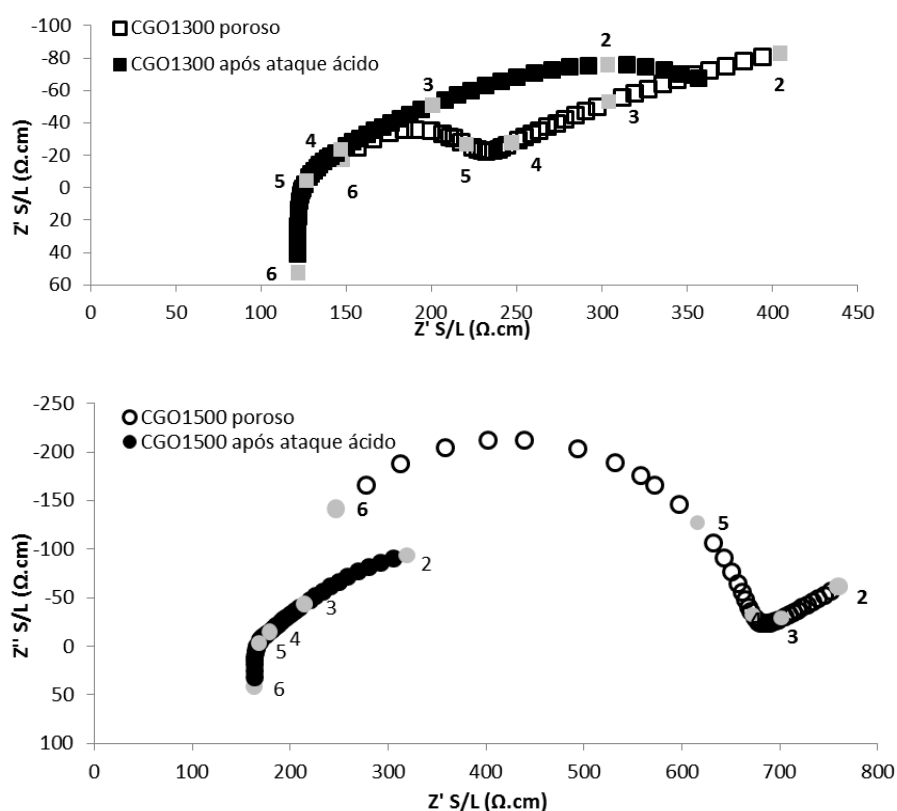


Figura 24: Espectros de impedância dos substratos porosos antes da impregnação e após ataque ácido, obtidos a 600 °C.

Nos espectros a alta temperatura (Figura 24), nota-se uma diferença significativa no comportamento do arco de elétrodo, para além de uma pouca reprodutiva contribuição indutiva a altas frequências. O comportamento muito distinto observado em termos de arco de elétrodo pode estar relacionado com a presença residual de carbonatos, uma vez que estes podem não ter sido totalmente removidos. Ainda assim, comparando os resultados antes da impregnação e após ataque ácido, se analisarmos as resistências totais dos compósitos (interseção de alta frequência) podemos verificar uma grande coerência entre os resultados apresentados em todos os espectros.

Na linha do anteriormente feito interessa igualmente apreciar o comportamento em função da temperatura, o que é novamente feito usando representações do tipo Arrhenius (Figura 25).

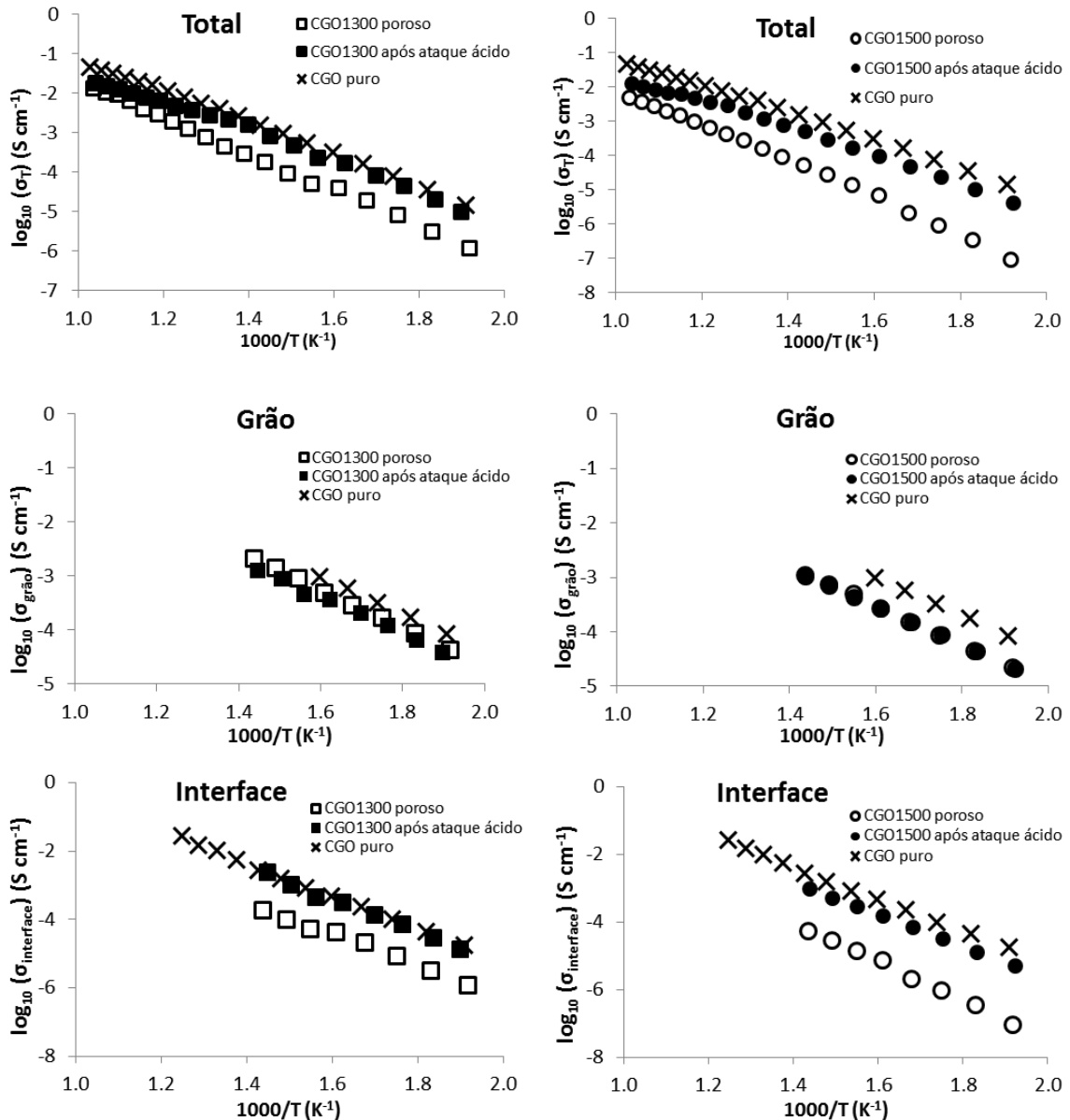


Figura 25: Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de grão e interfaces das membranas de CGO1300 e CGO1500. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com o CGO puro.

Em geral podemos ver que existe um aumento da condutividade entre a condição antes da impregnação e após ataque ácido. É ainda de salientar que as diferenças verificadas na condutividade total das amostras se devem essencialmente a mudanças verificadas na interface, uma vez que a condutividade do grão permanece praticamente a mesma. Em contrapartida, as condutividades da interface aumentam após a remoção dos carbonatos. Em

termos de energias de ativação (Tabela 7), conserva-se inalterado o comportamento do grão, sendo igualmente diminutas as diferenças observadas para a componente interfacial. Estes resultados parecem confirmar que a natureza dos processos envolvidos é essencialmente a mesma antes da impregnação e depois do ataque ácido. A Figura 26, incluindo um sumário dos resultados (grão e interface) obtidos com os diferentes tipos de células confirma de forma muito clara que as grandes diferenças entre materiais se encontram na componente interfacial.

Tabela 7: Energias de ativação obtidas para as membranas depois do ataque ácido. Os valores relativos ao CGO puro são incluídos como referência.

Material	Total	Grão	Interface
	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
CGO puro	82	70	97
GGO1300	78	69	96
CGO 1500	82	71	101

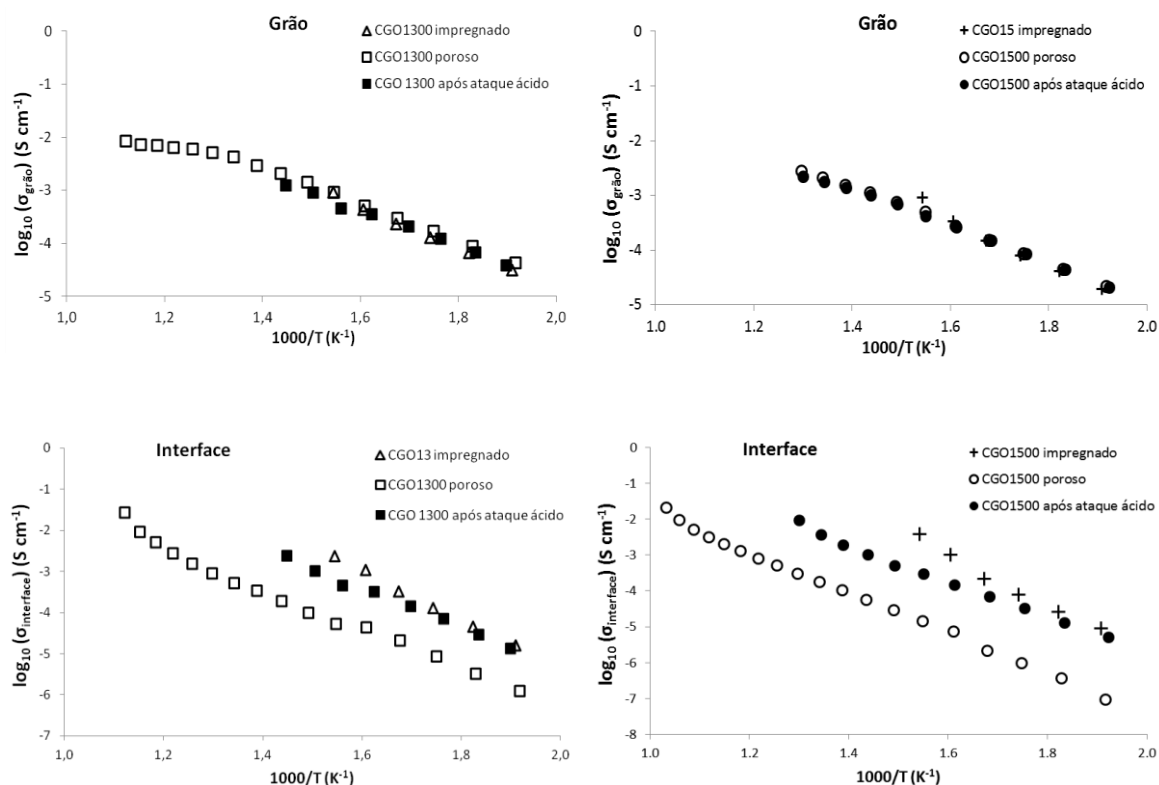


Figura 26: Representação do tipo Arrhenius das condutividades de grão e das interfaces das membranas de CGO1300 e CGO1500 porosas, impregnadas e após ataque ácido.

2.4. Comportamento modelo

Os espectros de impedância obtidos a baixa temperatura para os compósitos podem ser analisados à luz do modelo paralelo simplificado apresentado na Introdução (secção 3.2) para se obterem estimativas da resistência elétrica associada a cada uma das fases. O circuito equivalente mais simples para um compósito composto por uma matriz policristalina de CGO e uma segunda fase dispersa composta pelo carbonato misto de lítio e sódio (LNC) é apresentado na Figura 27.A. Este circuito compreende dois ramos paralelos, um constituído por dois elementos em série, cada um composto por uma R em paralelo com um EFC ($R \parallel \text{EFC}$), que simulam o transporte de O^{2-} através do grão ($R_{\text{CGO/grão}} \parallel \text{EFC}_{\text{CGO/grão}}$) e das interfaces ($R_{\text{CGO/interface}} \parallel \text{EFC}_{\text{CGO/interface}}$) de CGO, e outro constituído por um único elemento $R_{\text{LNC}} \parallel \text{EFC}_{\text{LNC}}$ que simula o transporte de iões CO_3^{2-} no LNC.

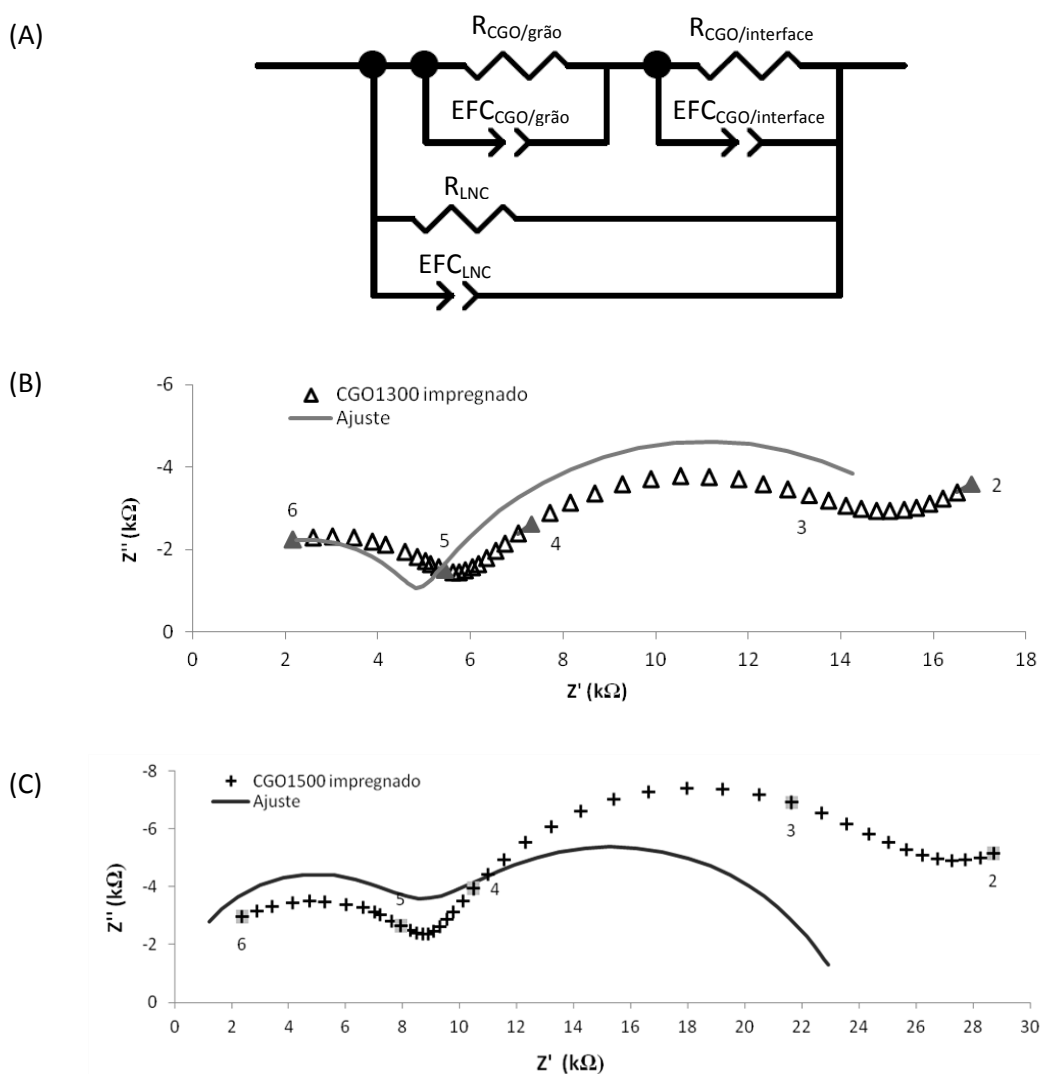


Figura 27: Representação de um circuito equivalente para um compósito (A). Espectros de impedância do CGO1300 (B) e do CGO1500 (C) com ajustes efetuados pelo modelo descrito.

A utilização deste circuito é possível num conjunto relativamente restrito de condições. Por um lado, só os espectros de baixa temperatura contêm a informação microestrutural passível de ser analisada, na forma de semicírculos associados à impedância de grão e de interfaces. Por outro lado, o circuito completo contempla um total de nove parâmetros de ajuste (três por cada elemento $R||EFC$), o que conduz a múltiplas soluções, muitas delas sem qualquer significado físico. A desejável redução do número de parâmetros é possível recorrendo aos parâmetros obtidos por ajuste dos espectros de impedância das amostras obtidas após remoção dos carbonatos por ataque ácido, cuja análise se detalhou na secção anterior. Estes parâmetros podem assim ser fixados no ajuste dos resultados experimentais de modo a ter como variáveis do modelo apenas os parâmetros relativos à fase carbonato (R_{LNC} e EFC_{LNC}). Os espectros dos compósitos CGO1300 e CGO1500 foram assim ajustados com os parâmetros da matriz de CGO sendo obtidos os valores de R_{LNC} e $EFCT_{LNC}$ (com $EFCP_{LNC}=0,90$ fixo) apresentados na Tabela 8, para uma temperatura típica de 250 °C. Os correspondentes espectros simulados são comparados com os resultados experimentais nas Figuras 27.B e 27.C.

Tabela 8: Parâmetros de ajuste dos espectros de impedância a 250 °C dos compósitos CGO1300 e CGO1500, obtidos com base no circuito equivalente da Fig. 27.

	CGO1300	CGO1500
$R_{CGO/grão}$	4828 Ω	9290 Ω
$EFCT_{CGO/grão}$	$8,79 \times 10^{-11}$ Ss	$8,36 \times 10^{-11}$ Ss
$EFCP_{CGO/grão}$	0,94	0,97
$R_{CGO/interface}$	13794 Ω	39179 Ω
$EFCT_{CGO/interface}$	$4,29 \times 10^{-8}$ Ss	$1,66 \times 10^{-8}$ Ss
$EFCP_{CGO/interface}$	0,79	0,74
R_{LNC}	299160 Ω	45948 Ω
$EFCT_{LNC}$	$1,33 \times 10^{-11}$ Ss	$1,8 \times 10^{-11}$ Ss
$EFCP_{LNC}$	0,90	0,90

Tendo em conta as restrições impostas, é notável o acordo entre a simulação e o resultado experimental para o caso do compósito CGO1300, o que sugere que a microestrutura da matriz cerâmica de CGO não sofreu alterações significativas após o ataque ácido, deste modo validando o modelo proposto. O mesmo não sucede no caso do compósito

CGO1500, onde o significativo desacordo na região de baixas frequências constitui forte indicação da existência de diferenças entre a microestrutura do CGO no compósito impregnado e após a remoção do carbonato. A menor estabilidade da matriz cerâmica do compósito CGO1500 não é totalmente inesperada em face do caráter grosseiro dos aglomerados de CGO que caracterizam esta amostra (Figura 19), e cuja interconectividade é em princípio mais sensível à saída da fase carbonato do que a matriz homogênea do compósito CGO1300, esta constituída por uma rede tridimensional de pequenos grãos interligados entre si.

Considerando uma mistura de camadas paralelas de CGO e LNC, e assumindo uma regra de mistura simples, a condutividade total (por iões O^{2-} e CO_3^{2-}) do compósito pode ser expressa em função da fração volúmica de CGO através de:

$$\sigma_{CGO/LNC} = \varphi\sigma_{CGO} + (1 - \varphi)\sigma_{LNC} \quad (23)$$

Com base na Eq. 23 e nas condutividades totais medidas em amostras puras e densas de CGO e LNC (Figura 30), verifica-se para $T=250$ °C e $\varphi=0,78$, (assumindo a impregnação total da porosidade do substrato CGO) que $\varphi\sigma_{CGO} : (1 - \varphi)\sigma_{LNC} \approx 15$. O excelente acordo entre este valor e a razão de condutâncias (~ 16) estimada a partir dos resultados do ajuste apresentado na Tabela 8, confirma a adequação do modelo paralelo para a análise mais detalhada destes resultados. Nomeadamente, possibilita a determinação do fator geométrico equivalente (s_i) de cada uma das fases i do compósito que correlaciona a resistência (R_i) com a respetiva condutividade (σ_i) através de

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i s_i}, \quad (24)$$

em que s_i se pode expressar em função das dimensões de um elemento (por exemplo) cilíndrico equivalente com comprimento l_i e com faces de área a_i :

$$s_i = \frac{a_i}{l_i}. \quad (25)$$

Combinando as Eqs. 23 e 24 juntamente com uma relação de igualdade entre o fator geométrico global do compósito $s_{CGO/LNC}$ e a soma de s_{CGO} e s_{LNC} é possível escrever um sistema de duas equações tendo como duas únicas incógnitas s_{CGO} e s_{LNC} . Este sistema é facilmente resolúvel substituindo os valores de R_i da Tabela 8 e admitindo $\varphi=0,78$:

$$\begin{cases} \frac{1}{R_{CGO/LNC} s_{CGO/LNC}} = \frac{\varphi}{R_{CGO} s_{CGO}} + \frac{1-\varphi}{R_{LNC} s_{LNC}} \\ s_{CGO/LNC} = s_{CGO} + s_{LNC} \end{cases} \implies \begin{cases} s_{CGO} = 2,92 \text{ cm} \\ s_{LNC} = 0,20 \text{ cm} \end{cases} \quad (26)$$

Admitindo que a microestrutura do compósito não se altera de forma significativa com o aumento da temperatura, os valores de s_{CGO} e s_{LNC} estimados com base nos espectros de impedância de baixa temperatura podem agora ser utilizadas em conjunto com os valores da condutividade de cada uma das fases para prever as respectivas resistências através da Eq. 24. Aplicando para $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtém-se $R_{CGO}=17,5\ \Omega$ e $R_{LNC}=2,70\ \Omega$, sendo a correspondente razão de condutâncias $G_{CGO}:G_{LNC}\approx 0.154$. Contrariamente às estimativas obtidas para $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, este valor é claramente inferior ao previsto com base na Eq. 23, que é de 0,032. Isto é, relativamente ao ótimo previsto de acordo com a regra de misturas para a composição nominal $\varphi=0,78$, a presente análise sugere que a condutância da fase carbonato pode ser melhorada. De facto, com base na estimativa da resistência total $R_{CGO}+R_{LNC}=20,2\ \Omega$ e nas dimensões da amostra, prevê-se uma condutividade total de $0,137\ \text{S cm}^{-1}$ que é cerca de 3 vezes inferior ao valor previsto pela Eq. 23 ($0,424\ \text{S cm}^{-1}$). Contudo, qualquer destes valores é muito superior à condutividade do compósito CGO1300 medida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,017\ \text{S cm}^{-1}$), o que implica algumas considerações sobre a aplicabilidade da estratégia aqui apresentada para obter informação sobre os parâmetros de transporte de alta temperatura de cada fase a partir dos espectros de impedância de baixa temperatura.

Para além dos efeitos microestruturais que se pretendem avaliar, as diferenças verificadas entre o comportamento previsto e o modelo podem ser de vária ordem, desde logo pelo facto de a fração volúmica de LNC poder ser inferior ao valor nominal (22%) assumido com base na porosidade dos substratos porosos antes da impregnação. Contudo, os desvios relativamente a este valor não devem ser significativos em face das micrografias apresentadas na Figura 19, que evidenciam apenas porosidade fechada residual. Outra possível causa para os desvios observados pode estar relacionada com a mencionada desestabilização microestrutural induzida pelo escoamento viscoso dos carbonatos fundidos (pg. 42). Finalmente, a heterogeneidade da distribuição de ambas as fases no compósito pode também contribuir para as diferenças observadas, pondo em evidência as limitações do modelo paralelo simples.

3. Comparação entre dois tipos de compósitos

A condição do esqueleto cerâmico é essencial em termos de condutividade por iões óxido. Como se pretende otimizar a condução iónica mista das membranas e o processo limitante é o transporte do ião óxido, é essencial identificar em que circunstância se obtém um esqueleto cerâmico com melhores características. Pesando a simplicidade de processamento

conseguida por mistura e sinterização conjunta de todos os constituintes, importa comparar os compósitos obtidos por esta via com os estudados neste trabalho.

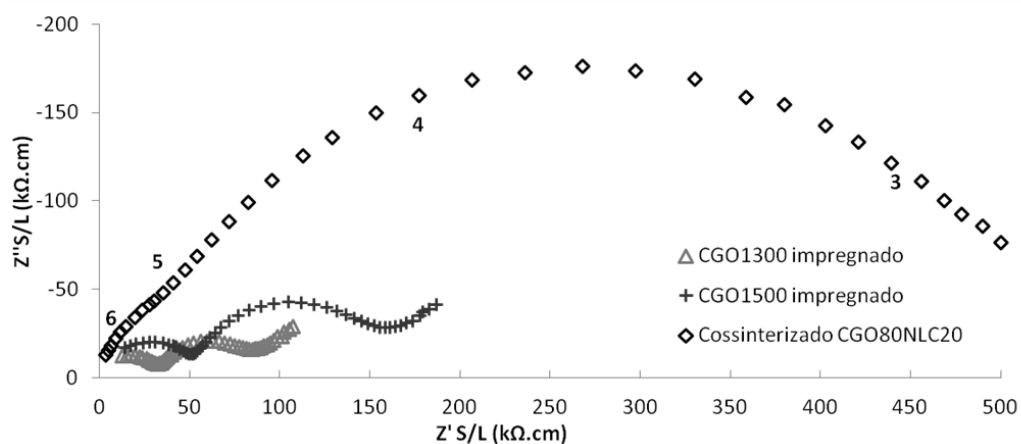


Figura 28: Espectros de impedância do CGO1300 e CGO1500 impregnados e da amostra cossinterizada com uma fração volúmica nominal de CGO de 80%.

As figuras 28 e 29 apresentam os resultados obtidos com amostras preparadas por impregnação ou por moagem e sinterização conjunta de todos os constituintes do compósito, com percentagens nominais semelhantes de fase cerâmica e de carbonatos. A baixas temperaturas temos uma maior condutividade das amostras impregnadas o que confirma que o papel da microestrutura é muito relevante. Por um lado, as amostras preparadas por cossinterização revelaram níveis de porosidade muito superiores aos das amostras preparadas por impregnação. Isto significa que nas amostras preparadas por cossinterização, a percolação de qualquer das fases constituintes é mais deficiente. Em termos de esqueleto cerâmico, este resultado é essencial e por isso tão evidente a baixa temperatura, nomeadamente na maior amplitude do semicírculo associado às interfaces (Figura 28).

A alta temperatura (Figura 29) a amostra cossinterizada mostra melhor condutividade o que poderá estar associado a migrações dos carbonatos enquanto líquido viscoso, favorecendo a sua percolação nestas condições. Como conclusão deste conjunto de ensaios saliente-se ainda que em amostras impregnadas é-nos mais fácil fazer alterações microestruturais da fase cerâmica nomeadamente alterando a temperatura de calcinação, podendo assim otimizar a condutividade do ião óxido.

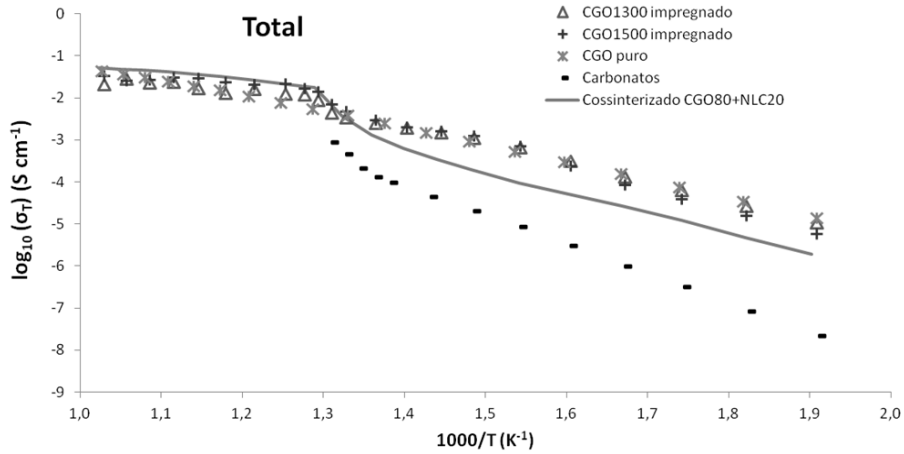


Figura 29: Representação do tipo Arrhenius da condutividade total das membranas de CGO1300 e CGO1500 impregnadas e cossinterizadas. Como termo de comparação incluem-se também os resultados obtidos com o CGO puro e carbonatos.

4. Medidas de permeabilidade

Os resultados obtidos na primeira série de ensaios de permeabilidade encontram-se listados na Tabela 9. Com base neste conjunto de resultados foi possível concluir que a fração molar de N₂ no permeado se mantém praticamente constante e independente da composição da mistura de gases na alimentação. Esta constatação parece confirmar a eficiência do selo usado bem como a ausência de porosidade aberta na membrana compósita.

Tabela 9: Sumário da informação obtida na primeira série de ensaios de permeabilidade a 600 °C.

Mistura de CO ₂ :N ₂ na alimentação (%)	V _{sensor} (V)	pO ₂ (atm)	A _p CO ₂	A _p N ₂	x CO ₂ ⁽¹⁾	x N ₂ ⁽¹⁾	x N ₂ ⁽²⁾	n CO ₂ (mol s ⁻¹)	J CO _{2, total} (mol s ⁻¹ m ⁻²)
100:0	0,1163	7,6×10 ⁻⁴	109	5890	2,18×10 ⁻⁵	2,67×10 ⁻⁴	2,87×10 ⁻³	2,08×10 ⁻⁹	1,56×10 ⁻⁵
50:50	0,1144	8,2×10 ⁻⁴	65	5951	1,30×10 ⁻⁵	2,85×10 ⁻⁴	3,08×10 ⁻³	1,24×10 ⁻⁹	9,33×10 ⁻⁶
25:75	0,1145	8,2×10 ⁻⁴	49	5916	9,80×10 ⁻⁶	2,75×10 ⁻⁴	3,10×10 ⁻³	9,33×10 ⁻¹⁰	7,03×10 ⁻⁶

⁽¹⁾ Calculado a partir das retas de calibração

⁽²⁾ Determinado a partir da razão $(x N_2/x O_2)_{ar} \times pO_2$

Uma vez que x N₂ se mantém constante e insensível à composição do gás de alimentação, resta admitir que o azoto existente no gás de arraste seja proveniente do ar. Contudo, os valores de pressão parcial de O₂ medidos com o sensor de oxigênio implicariam que os valores de x N₂ medidos deveriam ser superiores aos obtidos por cromatografia, para

que se verifique a proporção típica entre estes gases no ar. Não tendo sido possível esclarecer a razão exata para esta divergência, admite-se como causa uma deficiente calibração na análise por cromatografia, envolvendo misturas doseadas com um sistema menos rigoroso do que o usado na calibração do dióxido de carbono. Deste modo, a conversão da área de pico em fração molar poderá não corresponder aos valores reais de x_{N_2} . Exclui-se por agora a hipótese de erro na medição do sensor de oxigénio atendendo ao respetivo princípio de funcionamento, não necessitando de calibração, e não se esperando mais que erros marginais associados a eventuais pequenos gradientes de temperatura entre os elétrodos de medição e os de referência.

Numa segunda série de ensaios com a mesma membrana, retomou-se a tentativa de identificação de alguma eventual difusão entre gases de alimentação e arraste, explorando composições extremas no gás de alimentação, entre somente azoto e somente dióxido de carbono. Pretendia-se com estas condições obter uma estimativa concreta do valor de azoto que permeia através do selo ou da amostra, por difusão. No primeiro ensaio com dióxido de carbono puro na alimentação, todo o azoto no gás de arraste teria de ser devido a fugas neste sistema. No ensaio com azoto puro na alimentação, o azoto no gás de arraste deveria ter o contributo antes determinado e ainda o eventual transporte por difusão através do selo e/ou membrana. Os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Sumário da informação obtida na segunda série de ensaios de permeabilidade a 600 °C.

Mistura de CO ₂ :N ₂ na alimentação (%)	V _{sensor} (V)	pO ₂ (atm)	A _p CO ₂	A _p N ₂	x CO ₂ ⁽¹⁾	x N ₂ ⁽¹⁾	x N ₂ ⁽²⁾	n CO ₂ (mol s ⁻¹)	J _{CO₂, total} (mol s ⁻¹ m ⁻²)
0:100	0,1145	8,2×10 ⁻⁴	16	5577	3,20×10 ⁻⁶	1,73×10 ⁻⁴	3,10×10 ⁻³	3,05×10 ⁻¹⁰	2,30×10 ⁻⁶
100:0	0,1144	8,3×10 ⁻⁴	23	5664	4,60×10 ⁻⁶	1,99×10 ⁻⁴	3,11×10 ⁻³	4,38×10 ⁻¹⁰	3,30×10 ⁻⁶
50:50	0,1139	8,7×10 ⁻⁴	18	5396	3,60×10 ⁻⁶	1,19×10 ⁻⁴	3,28×10 ⁻³	3,43×10 ⁻¹⁰	2,58×10 ⁻⁶

⁽¹⁾ Calculado a partir das retas de calibração

⁽²⁾ Determinado a partir da razão $(x_{N_2}/x_{O_2})_{ar} \times pO_2$

As variações marginais encontradas no teor em azoto no gás de arraste confirmaram no essencial a presunção de um sistema eficaz em termos de selagem e impregnação do esqueleto cerâmico. Contudo, os valores de permeabilidade obtidos neste conjunto de ensaios foram sempre inferiores aos anteriores, agora quase insensíveis ao teor em dióxido de carbono no gás de alimentação. Este tipo de informação sugere que a membrana deixou de funcionar

entre o primeiro e o segundo ensaio. Como causa possível admite-se a provável decomposição superficial dos carbonatos ainda antes do início do ensaio de permeabilidade. Na subida de temperatura a membrana fica exposta ao N₂ puro (alimentação) e He (arraste), situação que se prolonga após atingir os 600 °C com a estabilização de 1 h antes de adquirir o primeiro cromatograma. Nestas condições espera-se uma ligeira decomposição dos carbonatos, com perda de CO₂, o que também justificaria a deteção deste gás no cromatógrafo mesmo quando ausente na alimentação. Na realidade, alguns autores usam 1% de CO₂ no gás de arraste, o que se presume ter como objetivo evitar esta decomposição parcial dos carbonatos (Wade et al., 2011).

Importa ainda comentar os valores de permeabilidade obtidos no ensaio inicial, que são para todos os efeitos os mais significativos. Os termos de comparação na literatura são reduzidos por respeitarem a temperaturas normalmente superiores às usadas nestes ensaios, atingindo mesmo os 900 °C. Com membranas de LSCF atingiram-se fluxos de $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 900 °C (Anderson & Lin, 2010), enquanto com membranas de YSZ e CGO se atingiram os valores de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 750 °C e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 850 °C, respetivamente (Wade et al., 2011). Em condições mais próximas das agora relatadas, com membranas de BYS atingiram-se fluxos de $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 650 °C (Rui et al., 2012) e $1,37 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 700 °C com membranas de SDC (Zhang et al., 2012).

Uma comparação muito rápida de todos estes valores permite concluir que os mesmos se encontram acima dos agora obtidos, aumentando esta diferença com a temperatura de ensaio. Esta relação parece confirmar o papel relevante do transporte dos iões óxido através da fase cerâmica, já que somente este processo possui uma energia de ativação compatível com a tendência referida. Nesta linha de pensamento, os valores mais baixos agora obtidos ajustam-se a esta tendência em função da temperatura de ensaio. Falta comentar o valor invulgarmente alto obtido por Zhang et al. Neste caso foram adicionados 5% de H₂ na alimentação para baixar a pressão parcial de O₂ e promover o contra-transporte de O²⁻ em relação aos iões carbonato.

A impossibilidade de prolongar este tipo de ensaios não permite aprofundar a presente discussão. Ficam por analisar eventuais problemas relacionados com a cinética das reações de superfície, essencialmente desconhecida e que poderá também contribuir para a forte dependência da permeabilidade em relação à temperatura.

IV. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

No âmbito do presente trabalho conseguiu-se proceder à preparação de membranas compósitas para separação de CO₂ adotando uma metodologia de processamento com duas etapas, a primeira de consolidação do esqueleto cerâmico e a segunda de impregnação com carbonatos fundidos. Deste trabalho resultou a obtenção de compósitos com elevada densificação, comparativamente melhores do que os preparados por moagem conjunta dos precursores e sinterização.

No domínio da caracterização por espectroscopia de impedância foi possível estabelecer correlações entre os espectros dos substratos porosos (antes da impregnação), dos compósitos (depois da impregnação) e dos esqueletos cerâmicos após remoção dos carbonatos por ataque ácido, com base num circuito equivalente simples combinando em paralelo as propriedades das duas fases. Em particular, os espectros de baixa temperatura revelam a condição do esqueleto cerâmico, permitindo a identificação de dois arcos que se podem relacionar com o transporte volúmico através do óxido e o comportamento das interfaces. Deste modo, esta técnica pode ser usada para diagnóstico e otimização das microestruturas destes compósitos.

Em termos de análise dos espectros de impedância fica por definir um circuito equivalente que consiga descrever de forma coerente a importância da microestrutura e composição do compósito no seu comportamento eléctrico a alta temperatura, nomeadamente levando em consideração o papel da interface cerâmico/carbonatos e a eventualidade de processos de transporte iónico mais complexos no seio dos carbonatos fundidos, envolvendo mais espécies e mesmo cooperação com o transporte do ião óxido na fase cerâmica.

Em termos de processamento cerâmico ficam por explorar muitas soluções complementares de fabrico de cerâmicos porosos, incluindo a introdução de formadores de poro (por combustão). Este tipo de estudo permitiria explorar a obtenção de diferentes microestruturas e de algum modo otimizar as propriedades de transporte do compósito. Em termos complementares, fica também por fazer uma caracterização quantitativa das microestruturas em termos de tamanho de grão, conectividade, etc.

Em termos de compreensão dos modelos de comportamento das membranas compósitas, um estudo sistemático da permeabilidade em função de todos os parâmetros experimentais envolvidos (propriedades do compósito mas também temperatura e

composição das atmosferas envolventes) deverá permitir construir uma base de conhecimento sobre a cinética do transporte através do compósito e da cinética dos processos de superfície.

V. Bibliografia

- Abedini, R., & Nezhadmoghadam, A. (2010). Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum and Coal*, 52, 69-80.
- Anderson, M., & Lin, Y. S. (2010). Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 357, 122-129.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. West Sussex: Wiley.
- Chung, S. J., Park, J. H., Li, D., Ida, J. -I., Kumakiri, I., & Lin, J. Y. (2005). Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 7999-8006.
- Feron, P. H., & Hendriks, C. A. (2005). CO₂ capture process principles and costs. *Oil & Gas Science and Technology*, 60, 451-459.
- Ferreira, A. S. (2009). *Síntese e caracterização de electrólitos compósitos baseados em céria*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Aveiro.
- Ferreira, A. S., Soares, C. M., Figueiredo, F. M., & Marques, F. M. (2011). Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. 36, 3704-3711.
- Figuerola, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastav, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 9-20.
- Fontaine, M. L., Peters, T. A., Cann, M. T., Kumakiri, I., & Bredesen, R. (2013). CO₂ removal at high temperature from multi-component gas stream using porous ceramic membranes infiltrated with molten carbonates. *Energy Procedia*, 37, 941-951.
- Habert, A. C., Borges, C. P., & Nobrega, R. (2006). *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers.
- Huang, J., Mao, Z., Liu, Z., & Wang, C. (2007). Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 9, 2601–2605.
- Ida, J.-i., & Lin, Y. S. (2003). Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate. *Environmental Science Technology*, 37, 1999-2004.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2007). *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007*.

- Kentish, S. E., Scholes, C. A., & Stevens, G. W. (2008). Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 52-66.
- Kojima, T., Miyazaki, Y., Nomura, K., & Tanimoto, K. (2007). Electrical conductivity of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-X}_2\text{CO}_3$ (X: Na, K, Rb, and Cs) and $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Z}_2\text{CO}_3$ (Z: K, Rb, and Cs). *Journal of The Electrochemical Society*, 154, 222-230.
- Li, Y., Rui, Z., Xia, C., Anderson, M., & Lin, Y. S. (2009). Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO_2 permeation membrane. *Catalysis Today*, 148, 303-309.
- Lin, Y. (2001). Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. *Separation and Purification Technology*, 25, 39-55.
- McLachlan, D. S., Blaszkiewicz, M., & Newnham, E. R. (1990). Electrical Resistivity of Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 2187-2203.
- Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46, 431- 441.
- Nath, K. (2008). *Membrane Separation Processes*. New Delhi: Prentice- Hall of India Private Limited.
- Olajire, A. A. (2010). CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 35, 2610 - 2628.
- Pérez-Coll, D., Sánchez-López, E., & Mather, G. C. (2013). Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 181, 1033-1042.
- Rui, Z., Anderson, M., Li, Y., & Lin, Y. (2012). Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 417-418, 174-182.
- Rui, Z., Anderson, M., Lin, Y. S., & Li, Y. (2009). Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes. *Journal of Membrane Science*, 345, 110-118.
- Soares, C. M. (2012). *Compósitos céria/sais alcalinos para membranas de separação de CO_2* . Dissertação de Mestrado, Univerdidade de Aveiro, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica.
- Vischjager, D., van Zomeren, A., Schoonman, J., Kontoulis, I., & Steele, B. (1990). Ionic conductivity of ceramic superconductors. *Solid State Ionics*, 40-41, 810-814.
- Wade, J. L., Lackner, K. S., & West, A. C. (2007). Transport model for a high temperature, mixed conducting CO_2 separation membrane. *Solid State Ionics*, 178, 1530-1540.

- Wade, J. L., Lee, C., West, A. C., & Lackner, K. S. (2011). Composite electrolyte membranes for high temperature CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 369, 20-29.
- West, A. R., Sinclair, D. C., & Irvine, J. T. (1990). Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 2, 132-138.
- Wiciak, G., & Kotowicz, J. (2011). Experimental stand for CO₂ membrane separation. *Journal of Power Technologies*, 91, 171 - 178.
- Xu, N., Li, X., Franks, M. A., Zhao, H., & Huang, K. (2012). Silver-molten carbonate composite as a new high-flux membrane for electrochemical separation of CO₂ from flue gas. *Journal of Membrane Science*, 401- 402, 190-194.
- Yamaguchi, T., Niitsuma, T., Nair, B. N., & Nakagawa, K. (2007). Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 294, 16-21.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 14-27.
- Zhang, L., Xu, N., Li, X., Wang, S., Huang, K., Harris, W. H., & Chiu, W. K. (2012). High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes. *Energy & Environmental Science*, 5, 8310 - 8317.