



Universidade de Aveiro Departamento de Eng^a de Materiais e Cerâmica
Ano 2015

**Sónia Cecília
Cardoso Fragão**

Membranas compósitas para separação de CO₂



**Sónia Cecília
Cardoso Fragão**

Membranas compósitas para 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 co-orientação científica da Doutora Sónia Gonçalves Patrício, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica/CICECO da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento- Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques

Professor Catedrático, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica- Universidade de Aveiro

(Orientador)

Prof. Doutor Duncan Paul Fagg

Equiparado a Investigador Principal, Departamento de Engenharia Mecânica- Universidade de Aveiro

(Arguente)

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Professor Fernando Marques a oportunidade de integrar este tema de dissertação e por todo o apoio, disponibilidade e conhecimento transmitidos.

A todas as pessoas do Departamento de Eng^a de Materiais e Cerâmica que de uma forma ou de outra disponibilizaram um pouco do seu tempo para me ajudar.

A todos os colegas de laboratório pela boa disposição e bons momentos em particular à Mestre Inês Rondão pela ajuda prestada.

Um agradecimento muito especial à Doutora Sónia Patrício por todo o acompanhamento, disponibilidade, conhecimentos, companheirismo e tempo dedicados.

E por fim, mas não por último, a toda a minha família e amigos pela motivação, carinho, compreensão e apoio que me deram ao longo desta caminhada.

Sem os contributos de todos teria sido muito difícil concluir esta etapa académica. Obrigada a todos.

Palavras-chave

Membranas compósitas; permeação do CO₂; espectroscopia de impedância; céria dopada com gadolínio; condutividade; eficiência faradaica; carbonatos; aluminato de lítio

Resumo

O presente trabalho envolveu a produção de membranas compósitas para separação de CO₂ a altas temperaturas. Os compósitos habituais são constituídos por duas fases, uma cerâmica, de céria dopada com gadolínio (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{0.95} - CGO) condutora de íons óxido, que funciona como suporte da segunda fase composta por uma mistura eutética de carbonatos alcalinos (Li₂CO₃ e Na₂CO₃), que assegura o transporte de íons carbonato.

O objetivo do trabalho prende-se com o estudo do transporte de íons através destes compósitos, por forma a perceber se os sais destes compósitos apresentam condução iónica singular ou condução mista. Neste sentido a resposta a esta questão teve por base a realização de ensaios de eficiência faradaica com recurso a amostras compósitas envolvendo matrizes de CGO (condutor de íons óxido) e de aluminato de lítio (não condutor de íons óxido).

A preparação tanto de esqueletos porosos como de compósitos foi realizada tendo por base métodos e precursores semelhantes aos usados na literatura. Primeiramente efetuou-se o processamento dos esqueletos porosos para posteriormente impregnação com mistura eutética de carbonatos. Obtidos os compósitos estes foram caracterizados por microscopia de impedância e por microscopia eletrónica de varrimento de forma a serem submetidos mais tarde aos ensaios de eficiência faradaica. Os resultados de eficiência faradaica revelaram que na realidade existem processos de condução mista cuja importância depende das condições de operação da membrana.

Keywords

Dual-phase membranes; CO₂ permeation; impedance spectroscopy; conductivity; faradaic efficiency; gadolinium-doped ceria; carbonates; lithium aluminate

Abstract

The present work is focused on composite membranes for CO₂ separation at high temperatures. The standard composites are constituted by two phases, a ceramic phase, of gadolinium doped ceria (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{0.95} - CGO) that acts as support of the second conductive phase and is an oxide ion conductor, and a phase composed of a eutectic mixture of alkali carbonates (Li₂CO₃ and Na₂CO₃), which ensures the transport of carbonate ions.

The objective of this work is the study of ion transport through these composites, in order to understand if the salt phases of these composites have unique ionic conduction or mixed conduction. To answer this question faradaic efficiency tests were used involving CGO-based composite samples (ion-conducting oxide) and samples based on lithium aluminate (not oxide-ion conducting oxide).

The preparation of both composite and porous skeletons was carried out based on precursors and methods similar to those used in the literature. Firstly porous skeletons were produced before impregnation with eutectic mixture of carbonates. The composites were thus characterized by impedance microscopy and scanning electron microscopy and then subjected to faradaic efficiency tests. The faradaic efficiency results revealed that we do have mixed conduction and that the relevance of distinct species will depend on the membrane operating conditions.

Índice

Índice de tabelas	VI
Lista de símbolos	VII
Símbolos gregos	VII
Lista de acrónimos.....	IX
I. Introdução.....	1
1. Combustíveis fósseis e CO ₂	1
1.1. Métodos de captura de CO ₂	4
2. Membranas de separação de CO ₂	5
2.1. Classificação.....	7
3. Membranas compósitas com carbonatos fundidos	10
3.1 Permeabilidade.....	15
4. Projetos à escala industrial	16
5. Objetivo do trabalho	16
II. Procedimento experimental	18
1. Precursores	18
2. Preparação do suporte poroso de CGO	19
3. Processamento das membranas compósitas à base de CGO	19
4. Preparação do aluminato de lítio e membranas compósitas.....	20
5. Caracterização estrutural e microestrutural.....	21
5.1 Densidade.....	21
5.2 Teste de estanqueidade	22
5.3 Microscopia eletrónica de varrimento.....	23
5.4 Difração de Raios-X.....	25
6. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância	26
6.1 Fundamentos teóricos.....	26

6.2	Análise dos espectros de impedância.....	29
6.3	Metodologia	31
7.	Eficiência faradaica	32
7.1	Fundamentos	32
7.2	Metodologia	33
III.	Resultados e discussão	35
1.	Otimização do esqueleto cerâmico	35
2.	Caraterização das membranas	37
2.1	Compósitos à base de CGO.....	37
2.2	LA	44
3.	Eficiência faradaica	51
3.1	Transporte iónico nas membranas	51
3.2	Comportamento dc e ac das membranas	53
3.3	Análise complementar pós-eficiência faradaica.....	56
IV.	Conclusões e sugestões de trabalho futuro	59
V.	Referências bibliográficas	61

Índice de Figuras

Figura 1. Evolução do degelo dos Pólos da Terra ao longo dos anos.	3
Figura 2. Emissões globais de CO ₂	3
Figura 3. Esquemas representativos dos processos de pré e pós-combustão.	5
Figura 4. Tipos de membranas de separação: (a) membrana densa; (b) membrana de suporte líquido; (c) membrana porosa.	9
Figura 5. Membrana de duas fases com matriz metálica.	11
Figura 6. Esquema de uma pilha de combustível de carbonatos fundidos.....	11
Figura 7. Esquema representativo do funcionamento de uma membrana compósita.	13
Figura 8. Dispositivo usado para infiltração de carbonatos.	20
Figura 9. Imagens do teste de estanqueidade. As imagens A1 e A2 são do esqueleto poroso de CGO15 enquanto que as imagens B1 e B2 se referem ao compósito de CGO15. A1 e B1 mostram a (não) libertação de gás ocorrida com a aplicação de ar comprimido usando álcool sobre a amostra porosa (compósita). As imagens A2 e B2 mostram o que sucede quando as mesmas amostras são imersas em álcool.....	22
Figura 10. Imagens do teste de estanqueidade. As imagens A1 e A2 são do esqueleto poroso de LA enquanto que as imagens B1 e B2 são do compósito de LA. A1 e B1 mostram a (não) libertação de gás ocorrida com a aplicação de ar comprimido usando álcool sobre a amostra porosa (compósita). As imagens A2 e B2 mostram o que sucede quando as amostras são imersas em álcool.....	23
Figura 11. Radiações emitidas pela amostra e volume relativo de emissão para as diferentes radiações.....	24
Figura 12. Exemplo de um difratograma obtido por DRX para CGO em pó.	26
Figura 13. Representação tipo <i>Nyquist</i> do comportamento elétrico de um circuito RC paralelo.....	27
Figura 14. Esquema de um espectro de impedâncias e respetivo circuito equivalente associado (R_g - resistência do interior de grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência de polarização do eletrodo; C_g - capacidade do interior de grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do eletrodo).....	29

Figura 15. Espectros de impedâncias do compósito de CGO15 a: (a) 250 °C; (b) 350 °C e (c) 800 °C.	30
Figura 16. Dispositivo experimental usado nas medidas de impedância.	31
Figura 17. Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de permeabilidade: 1A) zona de contacto do elétrodo com fios de ouro; 1B) detalhe do selo com o tubo de alumina.	33
Figura 18. Amostras de CGO15 com PVA antes e depois de peneirado: A) amostra de CGO15 porosa com PVA grosseiro; B) amostra de CGO15 porosa com PVA peneirado.....	36
Figura 19. Padrões de DRX de: (a) NLC; (b) Esqueleto (CGO15); (c) Compósito (CGO15 + NLC). Também assinaladas em (a) as posições dos picos do LC e NC.	38
Figura 20. Imagens obtidas por SEM: (a) esqueleto poroso de CGO15; (b) e (c) microestrutura e mapa de distribuição de números atômicos do compósito.	39
Figura 21. Espectros de impedância do esqueleto poroso de CGO15: (a) 250, 300 e 350 °C; (b) 550 °C; (c) 775 e 800 °C.....	40
Figura 22. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de interior de grão e interface do esqueleto poroso.	41
Figura 23. Espectros de impedância do compósito de CGO15: (a) 250 °C; (b) 550 e 800 °C.....	42
Figura 24. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do compósito de CGO15.	43
Figura 25. DRX da síntese do aluminato de lítio.	44
Figura 26. Padrões de DRX de: (a) Esqueleto de LiAlO_2 ; (b) Compósito $\text{LiAlO}_2 + \text{NLC}$	45
Figura 27. Imagens do esqueleto poroso e do compósito de LA obtidas por SEM: (a) microestrutura do esqueleto poroso; (b) e (c) representam a microestrutura do compósito de LA e mapa atômico.	46
Figura 28. Espectros de impedância do esqueleto poroso de LA: 250 °C; (b) 550 °C; (c) 775 e 800 °C.....	47
Figura 29. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do esqueleto poroso de LA. .	48
Figura 30. Espectros de impedância do compósito de LA: (a) 275 °C; (b) 375 e 420 °C; (c) 500 e 800 °C.....	49

Figura 31. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do compósito e esqueleto poroso de LA.....	50
Figura 32. Diferenças de potencial na célula (V_{dc} Célula) em função da corrente (I_{dc}), para as duas atmosferas aplicadas, ar + N ₂ e ar + CO ₂ : a) compósito de CGO15 e b) compósito de LA.....	54
Figura 33. Espectros de impedância a 650 °C, em atmosfera assimétrica e antes de aplicação de corrente para os compósitos: a) CGO15 e b) LA.	55
Figura 34. Difractogramas obtidos após os ensaios de eficiência faradaica para as células compósitas de: (a) CGO15 e (b) LA. Os números correspondem aos seguintes padrões de DRX: (1) da superfície do compósito não submetido a qualquer ensaio, (2) superfície exposta à sequência de atmosferas N ₂ +ar e CO ₂ +ar e (3) superfície em contacto com o gás de arraste N ₂	56
Figura 35. Micrografias adquiridas por SEM após os ensaios de eficiências faradaica das células compósitas de (a) e (c) CGO15 e (b) e (d) LA. As imagens (a) e (b) correspondem à superfície das células submetidas à sequência de atmosferas ar+N ₂ e ar+CO ₂ e as imagens (c) e (d) à secção transversal da fratura.	57

Índice de tabelas

Tabela 1. Valores de permeação do CO ₂ obtidos para amostras com características diferentes de vários autores.	16
Tabela 2. Fases usadas e respectivas características.....	18
Tabela 3. Valores das densificações para os esqueletos porosos e compósitos infiltrados.	21
Tabela 4. Valores das densificações por Arquimedes e geométrica para os diferentes PVA aplicados.....	36
Tabela 5. Valores das densificações de Arquimedes e geométrica para as diferentes condições de sinterização.....	36
Tabela 6. Valores das densificações de Arquimedes e geométrica para as diferentes condições de sinterização aplicadas.	37
Tabela 7. Energias de ativação obtidas para o esqueleto poroso de CGO15.	41
Tabela 8. Energias de ativação e condutividades obtidas para o compósito de CGO15, esqueleto e NLC.	44
Tabela 9. Parâmetros obtidos para a condutividade eléctrica do esqueleto poroso de LA.....	48
Tabela 10. Energias de ativação a altas e a baixas temperaturas obtidas para o esqueleto poroso de LA.....	50
Tabela 11. Valores das pressões parciais de O ₂ , tensão da célula, correntes iónica e total obtidos a 650 °C quando aplicadas diferentes correntes, em presença de diferentes atmosferas, ar + N ₂ e ar + CO ₂ para a amostra de CGO15.....	51
Tabela 12. Valores das pressões parciais de O ₂ , tensão da célula, correntes iónica e total obtidos a 650 °C quando aplicadas diferentes correntes, em presença de diferentes atmosferas, ar + N ₂ e ar + CO ₂ para a amostra de LA.	52
Tabela 13. Resumo das condutividades obtidas por eficiência faradaica (σ_{ac}) e por espectroscopia de impedância (σ_{ac}) para as amostras compósitas de CGO e LA expostas a diferentes atmosferas.	55

Lista de símbolos

ac - corrente alterna, do inglês *alternating current*

C_{CO_2} - concentração de CO₂

D – densificação

dc - corrente contínua, do inglês *direct current*

D_{CO_2} – coeficiente de difusão do CO₂

F – constante de Faraday

I – intensidade da corrente elétrica

I_0 – amplitude da corrente elétrica ac

J_{CO_2} – fluxo de CO₂

L – espessura da amostra

ρ_{CO_2} - pressão parcial de CO₂

ρ'_{CO_2} - pressão parcial de CO₂ no lado permeado da membrana

ρ''_{CO_2} - pressão parcial de CO₂ no lado permeável da membrana

rpm – rotações por minuto

R_t - resistência total

t – tempo

V – tensão elétrica

V_0 – amplitude da tensão ac

Z – Impedância

Z_C – impedância de um condensador

Z_R - impedância de uma resistência

Z' – parte real da impedância

Z'' – parte imaginária da impedância

Símbolos gregos

φ – fração volúmica de CGO15

ω – frequência angular

Lista de símbolos

ρ – densidade

σ – condutividade elétrica

σ_0 – termo pré-exponencial da equação de Arrhenius

σ_{CGO15} – condutividade elétrica do CGO15

σ_{NLC} – condutividade elétrica do NLC

$\sigma_{\text{CGO15/NLC}}$ – condutividade da mistura de CGO15 com NLC

Lista de acrónimos

A_{BET} - Área de superfície

CGO – Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{0,95} (gadolínio dopado com céria)

DRX- difração de raios-X

GEE – Gases com Efeito de Estufa

GICC – Gaseificação Integrada de Ciclo Combinado

LA – aluminato de lítio

LC – Li₂CO₃

NLC – LiNaCO₃

NC – Na₂CO₃

PVA – álcool polivinílico

SEM – microscopia eletrónica de varrimento, do inglês *Scanning Electron Microscopy*

Preâmbulo

O objetivo deste trabalho é o estudo do transporte iônico através de membranas compósitas para separação de CO₂, para alta temperatura. Neste sentido foram produzidas membranas compósitas constituídas por uma fase cerâmica porosa, céria dopada com gadolínio (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{0,95} – CGO) que para além de assegurar o transporte de iões óxido serve também de suporte a uma segunda fase, mistura eutética (NLC) de carbonatos alcalinos (Li₂CO₃ e Na₂CO₃), que assegura o transporte de iões carbonato. Para testar o papel da mistura de carbonatos foram ainda produzidas membranas envolvendo uma segunda fase cerâmica, o aluminato de lítio (LA), supostamente inerte em termos de transporte iônico e estabilidade química no meio.

O trabalho apresenta-se organizado em 5 capítulos: Introdução, Procedimento Experimental, Resultados e Discussão, Conclusões e sugestões de trabalhos futuros e Referências Bibliográficas.

No primeiro capítulo foi feita uma breve abordagem à utilização dos combustíveis fósseis bem como às consequências que daí advêm, como o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, apresentando algumas estratégias como forma de diminuir este problema. Foram ainda apresentados e descritos os métodos de captura de CO₂, os conceitos base sobre membranas de separação e a classificação dos vários tipos de membranas existentes. Como o objetivo deste trabalho está centrado em membranas compósitas de CGO e no transporte iônico que ocorre através das mesmas foi feito um levantamento de informação sobre membranas compósitas com carbonatos fundidos e sobre a permeação das mesmas. Por fim são apresentados alguns projetos, relacionados com a separação de CO₂ à escala industrial, desenvolvidos nos últimos anos.

O segundo capítulo detalha as técnicas, materiais e equipamentos usados no procedimento experimental ao longo do trabalho. Neste capítulo são descritos os precursores e as características dos mesmos, os processos de preparação dos suportes porosos e dos compósitos de CGO e LA e os testes que comprovam a impregnação dos compósitos. Incluem-se ainda nesta secção as caracterizações microestruturais e físicas das membranas, os fundamentos teóricos e metodologias relativos à caracterização elétrica por espectroscopia de impedância e a descrição da técnica de eficiência faradaica usada no estudo do transporte iônico das membranas.

No terceiro capítulo estão incluídos todos os resultados obtidos no decorrer do trabalho e respectiva discussão. São apresentadas as microestruturas e a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância e ainda os resultados dos ensaios de eficiência faradaica.

Na quarta secção apresentam-se as principais conclusões e a partir daí são indicadas algumas sugestões de trabalho futuro. Por fim, no capítulo 5 encontram-se as referências bibliográficas que serviram de base ao levantamento do estado de arte relativamente à elaboração de todo o trabalho de dissertação efetuado.

I. Introdução

Num planeta cada vez mais dominado pelo consumismo, inerente ao desenvolvimento da civilização moderna, a resposta a essa ânsia por novos produtos e tecnologias é acompanhada pelo aumento do ritmo da industrialização, tendo como principal consequência o aumento das emissões de CO₂ (Li et al., 2013).

A contínua utilização e dependência, sem fim à vista a curto prazo, da forma mais rápida e barata de produzir energia, que são os combustíveis fósseis, têm contribuído para o aumento da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, o que consequentemente tem provocado inúmeros efeitos negativos para o planeta Terra (Wade et al., 2011). Assim, a procura e estudo de tecnologias relacionadas com a captura e separação de CO₂ fazem cada vez mais sentido como forma de diminuir e/ou minimizar os problemas resultantes do aumento das emissões de CO₂ (Lu & Lin, 2013; Li et al., 2013).

O desenvolvimento de membranas para separação de CO₂ tem vindo a ser uma solução muito estudada com resultados positivos em diversas aplicações (Patrício et al., 2014). São vários os tipos de membranas que ao longo dos anos têm vindo a ser estudados, desde membranas poliméricas, a membranas inorgânicas. Porém, de entre as várias opções, as membranas inorgânicas compósitas são as que apresentam maior estabilidade a altas temperaturas, selectividade e permeabilidade determinadas pelo princípio de funcionamento e pelas fases que constituem a membrana. Para além disso, este tipo de membranas é o que apresenta custos mais baixos relativamente ao consumo de energia (Screenivasulu et al., 2015). Todos estes resultados são obtidos laboratorialmente o que aumenta a importância da continuação do estudo de membranas compósitas (Dong et al., 2013).

Estas membranas são compostas por duas fases, uma fase cerâmica que funciona como suporte poroso e meio para a condução de iões óxido, e uma mistura eutética de carbonatos alcalinos que preenche a fase cerâmica, na qual se assume o transporte de iões carbonato (Patrício, Papaionannou et al., 2014). Contudo, existem ainda algumas limitações a ultrapassar em termos de microestrutura, composição das membranas, nível de estabilidade, permeabilidade e selectividade das mesmas. O estudo do tipo de iões transportados através de cada fase é também muito importante de forma a entender melhor o funcionamento das mesmas. Ao longo desta introdução será abordada e apresentada informação inerente ao estado do conhecimento relacionado com o objetivo deste trabalho.

1. Combustíveis fósseis e CO₂

A revolução industrial foi um dos marcos mais importantes da história na mudança dos processos industriais tendo fomentado inúmeros avanços e transformações a vários níveis. Este aumento descontrolado da industrialização alterou completamente o panorama relativo à

indústria levando conseqüentemente à alteração do desenvolvimento económico e social. O mercado energético ganhou outra dimensão e importância levando a que utilização e dependência de combustíveis fósseis como o carvão, o petróleo e o gás natural se tornasse cada vez maior (Li et al., 2013).

No período pré-industrial a concentração de CO₂ na atmosfera era de 275 ppmv. Algumas décadas mais tarde, o valor aumentou atingindo os 387 ppmv, em 2008 (Fernandes et al., 2009). O crescimento económico é assim, actualmente, o principal responsável pelo aumento das emissões de CO₂ (Yao et al., 2014).

O dióxido de carbono é um dos gases que absorvem a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, gases com efeito de estufa (GEE), dando origem a um efeito, conhecido por “efeito de estufa” ou “efeito natural” que mantém o balanço de entrada e saída de energia da terra essencial à vida. Contudo, o aumento da concentração atmosférica deste tipo de gases leva à alteração do balanço estabelecido pelo efeito de estufa o que provoca graves problemas no clima com impactes a nível global (Fernandes et al., 2009).

As alterações climáticas são uma das ameaças ambientais que cada vez mais preocupam a sociedade e os governantes de todo o mundo com vários efeitos negativos que se têm tornado cada vez mais perceptíveis como o aumento da temperatura média global, o aumento do nível do mar e o aumento da intensidade de catástrofes naturais (Sreennivasulu et al., 2015). Apesar de todos os avanços e tecnologias desenvolvidos na tentativa de diminuir o consumo de combustíveis fósseis, as emissões de gases com efeito de estufa (como o CO₂) continuam no cerne da produção de energia (Li et al., 2013; Lu & Lin, 2013).

As consequências resultantes do aquecimento global não são evidentes apenas no aumento do nível médio do mar provocado pelo crescente degelo. As consequências vão muito para além disso pois o aumento da temperatura média global provoca ainda alterações nomeadamente nos padrões de precipitação e nas migrações dos animais (Figura 1). As catástrofes naturais tornam-se cada vez mais frequentes e graves transformando e destruindo ecossistemas e espécies, levando a mudanças na Natureza (*National Geographic*, 2015).

Todos os anos são emitidos para a atmosfera mais de 30 mil milhões de toneladas de CO₂ (Li et al., 2013). De acordo com a previsão do *International Panel of Climate Change (IPCC)* a quantidade de CO₂ existente na atmosfera em 2100 deverá atingir os 570 ppmv. Um dos principais responsáveis por esse aumento de CO₂ na atmosfera é o carvão (Sreenivasulu et al., 2015). Prevê-se que em 2050 as emissões de CO₂ resultantes do uso de carvão subam para 32 Gton/ano comparativamente com as 9 Gton/ano produzidas no ano 2000 (Lu & Lin, 2013).

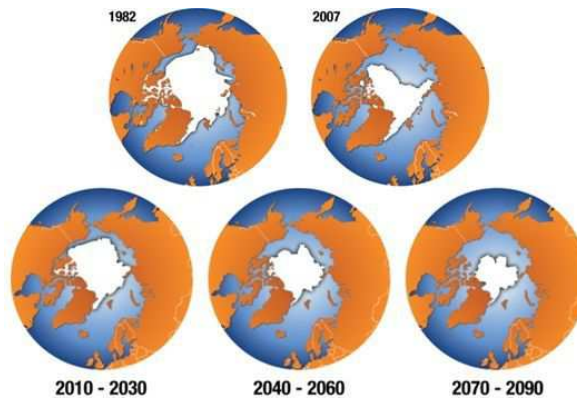


Figura 1. Evolução do degelo dos Pólos da Terra ao longo dos anos.

Fonte: (GRID, 2015)

Na Figura 2 apresenta-se a evolução recente da quantidade de CO₂ emitido para a atmosfera devido ao consumo de combustíveis fósseis, no mundo. Segundo as previsões disponíveis esta continuará a aumentar ultrapassando os 9000 milhões de toneladas métricas de carbono equivalente em 2020.

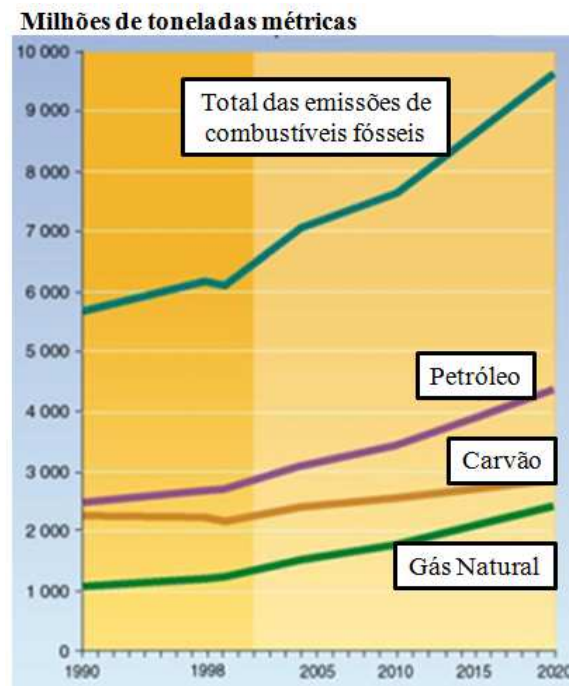


Figura 2. Emissões globais de CO₂.

Fonte: (Shark and Coral Conservation, 2015).

Apesar das evidentes consequências do seu uso, os combustíveis fósseis são e continuarão a ser durante os próximos anos a fonte mais barata e abundante de energia, comparativamente com as energias renováveis (Wade et al., 2011). No sentido de diminuir a concentração atmosférica de CO₂, resultante em grande parte da queima de combustíveis fósseis, de forma a tornar o paradigma energético mais sustentável, diversas medidas e planos têm vindo a ser implementados por vários países.

Atualmente as 4 estratégias consideradas fulcrais nessa diminuição são:

- Conservação do lado da procura
- Melhoria da eficiência do lado da oferta
- Aumento do potencial no fornecimento e uso de energias renováveis
- Implementação de tecnologias de captura e armazenamento de carbono, principalmente, em centrais elétricas em que a fonte de abastecimento são combustíveis fósseis (Lu & Lin, 2013; Zhang et al., 2012)

O desenvolvimento e procura de novas e eficientes tecnologias para a captura e armazenamento de CO₂ tem aumentado progressivamente (Lu & Lin, 2013). A tecnologia mais estudada nos últimos anos são os sistemas de membranas que são vistos como uma das soluções mais favoráveis na captura de CO₂ pois permitem a separação de CO₂ a baixos custos, sendo de fácil implementação e com reduzidas implicações ao nível do consumo de energia (Wade et al., 2011). Esta tecnologia aplica-se aos mecanismos de queima de combustíveis fósseis podendo ser efectuada através de 3 processos: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão.

1.1. Métodos de captura de CO₂

A captura de CO₂ pode ser aplicada a processos de queima de combustíveis fósseis a partir de dois métodos principais: pré-combustão e pós-combustão (Figura 3).

Os processos de **pré-combustão** caracterizam-se pela remoção de CO₂ antes da combustão do combustível sendo estes processos aplicados, normalmente, a ciclos combinados com gasificação integrada em centrais de energia para permitir a formação de H₂ puro a partir da combustão final.

A pré-combustão resulta da reacção do combustível com vapor de água ou oxigénio em condições sub-estequiométricas resultando na produção de uma mistura gasosa, denominada por gás de síntese (em inglês *syngas*), composta essencialmente por monóxido de carbono e hidrogénio. Sujeitando o gás de síntese obtido a um tratamento com vapor de água o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono por perda de oxigénio da água sendo assim produzida uma mistura de hidrogénio com dióxido de carbono. Normalmente a concentração de CO₂ existente na mistura de CO₂ e H₂ de uma corrente de gases de pré-combustão industrial varia entre 15 e 50% (Cebucean, 2014; Zhang et al., 2012). Enquanto que o hidrogénio pode ser reutilizado como combustível para produção de energia o dióxido de carbono resultante pode ser separado da mistura e enviado para unidades de compressão (Kanniche, 2010; Sreenivasulu et al., 2015; Cebucean, 2014). Contudo a pré-combustão tem algumas desvantagens como os elevados custos de investimento e de produção (Kanniche, 2010).

Em processos de **pós-combustão** a remoção de CO₂ é realizada posteriormente à combustão do combustível sendo aplicada convencionalmente a ciclos de queima de gás natural e carvão

(Cebrucean, 2014). Após a combustão do combustível fóssil com o ar o CO₂ é separado do N₂ dos gases de combustão (Zhang et al., 2012).

Tendo em conta que a temperatura dos gases de combustão resultantes do queimador é bastante elevada, variando entre os 200 °C e os 1000 °C, este tipo de efluente é bastante interessante em termos de conteúdo energético. Uma das desvantagens da pós-combustão está relacionada com o grande volume de gás a ser tratado com o objetivo de recuperar o CO₂ dos gases de escape o que se torna bastante dispendioso uma vez que a concentração de CO₂ existente nesses efluentes é relativamente baixa.

Tecnologias de captura de CO₂ como adsorção, membranas de separação e aplicações criogénicas não são as mais vantajosas a aplicar em processos de pós-combustão devido à baixa pressão parcial de CO₂ e à presença de grandes quantidades de impurezas nomeadamente SO_x, NO_x e gases condensáveis nos gases de escape, sendo assim a absorção química a tecnologia mais adequada a usar neste caso. (Sreenivasulu et al., 2015; Dong et al., 2013).

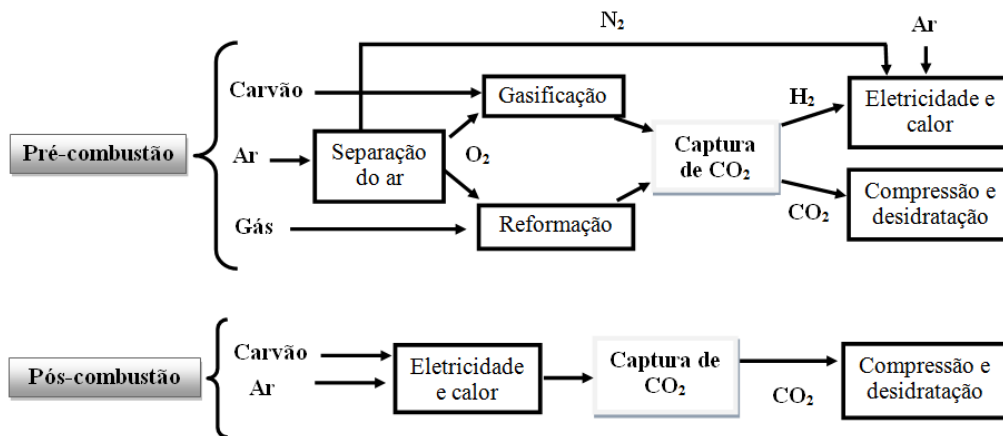


Figura 3. Esquemas representativos dos processos de pré e pós-combustão.
Fonte: Adaptado (Kanniche, 2010).

2. Membranas de separação de CO₂

Face à importância da redução das emissões de CO₂ o papel das tecnologias de captura e separação torna-se cada vez maior e mais diversificado. Para além de benefícios ambientais a implementação de tecnologias de captura e separação de CO₂ pretende também proporcionar benefícios económicos e sociais consistentes. A concepção e adoção de tecnologias mais sustentáveis tem como alvo a redução gradual da utilização de combustíveis fósseis assim como a diminuição de todos os efeitos negativos associados a esta forma de produção de energia (Sreenivasulu et al., 2015). Atualmente essas tecnologias baseiam-se no uso de solventes, adsorventes químicos, físicos ou híbridos, membranas de separação ou separação criogénica e sistemas de algas microbianas (Kanniche, 2010; Zhang et al., 2012; Li et al., 2013).

As membranas de separação são uma tecnologia com diversas vantagens que podem ser usadas tanto em processos de pré-combustão como em pós-combustão proporcionando benefícios como a melhoria da eficiência de processos de separação, uma vez que estas membranas podem facilmente ser associadas ou adicionadas a outros tipos de tecnologias (Sreenivasulu et al., 2015; Wang et al., 2015). É assim bastante importante e desejável que existam sistemas de membranas de separação com considerável nível de eficiência a elevadas temperaturas, de preferência acima dos 400 °C (Wade et al., 2011).

As membranas podem ser definidas como uma barreira semi-permeável apresentando como característica principal a separação seletiva de compostos entre fases de composições diferentes, ou seja, funcionam como uma barreira seletiva que permite a permeação de determinados constituintes e a retenção de outros (Wang et al., 2015). O movimento dos compostos através das membranas é determinado pelo gradiente de concentração e ou de diferenças de pressão sendo que a funcionalidade das mesmas depende não só das propriedades químicas e físicas como também das interações entre os componentes e a membrana. Os dois principais parâmetros usados na avaliação do desempenho das membranas são a permeabilidade definida pelo fluxo de determinada espécie através da membrana, e a seletividade associada à preferência da membrana à passagem dessa mesma espécie (Wang et al., 2015). Assim, a afinidade por grupos moleculares específicos tem um papel determinante no aumento da permeação de CO₂ (Fulk & Ratife, 2010; Cnop et al., 2007; Sreenivasulu et al., 2015).

As membranas de separação são cada vez mais parte integrante da indústria actual, estando este tipo de tecnologia presente, isoladamente ou combinado com outros tipos de tecnologias, nos mais variados sectores (indústria alimentar, produção farmacêutica, tratamento de efluentes, entre outros), aumentando consideravelmente o interesse e importância deste tipo de aplicações na separação de CO₂ a partir de fontes de produção de energia (Fulk & Ratife, 2010).

Os sistemas de membranas oferecem um número de vantagens superior aos métodos normalmente usados na remoção de gases. Os custos de capital, manutenção e operação são bastante baixos pois este tipo de tecnologia não requer grande investimento em termos de material, energia e espaço. A aplicação destes sistemas é muito simples e de fácil adaptabilidade não envolvendo a remoção periódica e manuseio de solventes ou adsorventes usados, não sendo também necessário o uso de químicos, podendo assim esta tecnologia ser vista como “amiga do ambiente”. Outra característica das membranas de separação prende-se com o facto de não existir necessidade de abastecimento de água, solventes de armazenamento e transporte, além de que estes sistemas não possuem partes móveis nem infraestruturas extensivas, sendo por isso uma tecnologia que pode ser aplicada em locais remotos. Para além disso, os gases permeados podem ser reutilizados tanto como combustível como para produção de energia e/ou armazenado e posteriormente reciclado o que torna ainda mais vantajoso o uso de membranas de separação (Cnop et al., 2007; Li et al., 2013; Sreenivasulu et al., 2015).

2.1. Classificação

Como foi referido anteriormente as membranas de separação apresentam-se como uma espécie de barreira semi-permeável tendo como função a separação de substâncias através de diversos mecanismos de transporte como: difusão de *Knudsen*, solução-difusão, adsorção-difusão, peneiramento molecular (baseado na exclusão por tamanho de molécula) e mecanismos de transporte iónico.

Os métodos de captura de carbono de gases de combustão podem ser aplicados através de várias opções técnicas como: absorção, adsorção, criogénicas, membranas, e sistemas de algas ou sistemas microbianos. Atualmente as membranas de captura de CO₂ podem ser divididas em:

Inorgânicas – este tipo de membrana caracteriza-se pela elevada permeabilidade sendo que por outro lado apresenta baixa seletividade. O mecanismo característico da separação de CO₂ destas membranas baseia-se na adsorção seletiva e difusão de superfície como fatores de separação relativamente baixos. São membranas relativamente estáveis sendo geralmente feitas de zeólitos, carbono ou sílica (Messaoud et al., 2015; Sreenivasulu et al., 2015).

Orgânicas (poliméricas) – as membranas poliméricas são compostas essencialmente por polímeros. As membranas de separação de gás são normalmente membranas densas em que as moléculas do gás permeado através das membranas seguem o mecanismo de solução-difusão. Apesar de possuírem algumas características positivas relativamente à separação de CO₂ como a facilidade de processamento, baixos custos e maior rentabilidade que as membranas inorgânicas, estas apresentam baixa seletividade e baixa estabilidade térmica (altas temperaturas) devido à decomposição de polímeros (Messaoud et al., 2015; Sreenivasulu et al., 2015; Wang et al., 2015).

Matriz mista – as membranas de matriz mista surgem como forma de contornar as desvantagens das membranas poliméricas, combinando os benefícios de polímeros (fácil processamento, baixo custo de polímeros, boas propriedades mecânicas), com materiais inorgânicos caracterizados pela elevada taxa de separação de gases. Estas membranas são assim constituídas por polímeros orgânicos que funcionam como fase contínua, e por cargas inorgânicas que compõem a fase dispersa. Nesse sentido, apresentam melhorias na estabilidade térmica, química e mecânica resultantes do aperfeiçoamento das propriedades de permeação/separação de gases quando comparadas com membranas de polímeros homogêneos. Para além disso apresentam também um bom desempenho económico (Kanehashi et al., 2015; Wang et al., 2015)

Híbridas – estas membranas resultam da combinação de materiais orgânicos em matriz de polímeros. Neste caso, os materiais normalmente usados e que apresentam grande eficácia na

separação de gases, são os materiais do grupo amina funcionalizados. O uso de gases que não dão origem à formação de complexos quando em contacto com os grupos amina, como N₂, CH₄ e H₂, podem aumentar a seletividade e a permeabilidade de CO₂ tendo em conta que se pressupõe que estes materiais do grupo amina funcionem, de uma forma reversível, através da formação de carbamatos (Messoud et al., 2015; Huang et al., 2014).

Transporte facilitado – as membranas de transporte facilitado representam um grupo único de membranas poliméricas. O princípio de funcionamento baseia-se no mecanismo de transporte facilitado que envolve e explora as rápidas reações químicas entre os “transportadores” e os compostos de CO₂. As características deste mecanismo de transporte permitem que exista um elevado fluxo de CO₂ e uma boa seletividade. O desempenho destas membranas está assim dependente do tipo de “transportadores” existente nas membranas. Contudo é de esperar uma diminuição da permeabilidade e seletividade de CO₂ à medida que a pressão de alimentação aumenta, diminuição essa provocada pela “saturação dos transportadores” (fenómeno característico deste tipo de membranas). Quer isto dizer que apesar destas membranas “oferecerem” elevada seletividade e grandes fluxos, apresentam também alguma instabilidade ao nível da separação de gases a alta pressão podendo ainda manifestar problemas de degradação da membrana (Ansaloni et al., 2015; Sreenivasulu et al., 2015).

As membranas de separação de CO₂ podem também ser separadas em membranas microporosas, membranas densas e membranas de suporte líquido (Figura 4).

As membranas inorgânicas e membranas de transporte facilitado inserem-se normalmente na categoria das **membranas microporosas**. Estas últimas são compostas por um suporte de estrutura porosa assimétrica de forma a minimizar a resistência ao fluxo podendo ser configurados como módulos de fibras ocas ou placas-planas. O suporte da membrana possui um papel fulcral no desempenho das membranas nomeadamente na seletividade das mesmas (Sreenivasulu et al., 2015).

As **membranas densas** são uma tecnologia com algumas vantagens na captura de CO₂ pois apresenta elevada permeabilidade e grandes fluxos. São caracterizadas por processos de solução-difusão. A permeação de CO₂ envolve, normalmente, a passagem seletiva de moléculas de gás através de membranas densas.

As **membranas de suporte líquido** são compostas por um suporte que pode ser poroso ou não onde se encontra um líquido disperso nesse mesmo suporte. O CO₂ do gás de combustão passa através da membrana de suporte depois de quimicamente ou fisicamente ter sido absorvido pelo líquido. Esta tecnologia tem vindo a ser demonstrada à escala laboratorial podendo vir daqui a algum tempo a ser comercializada a escala industrial (Sreenivasulu et al., 2015).

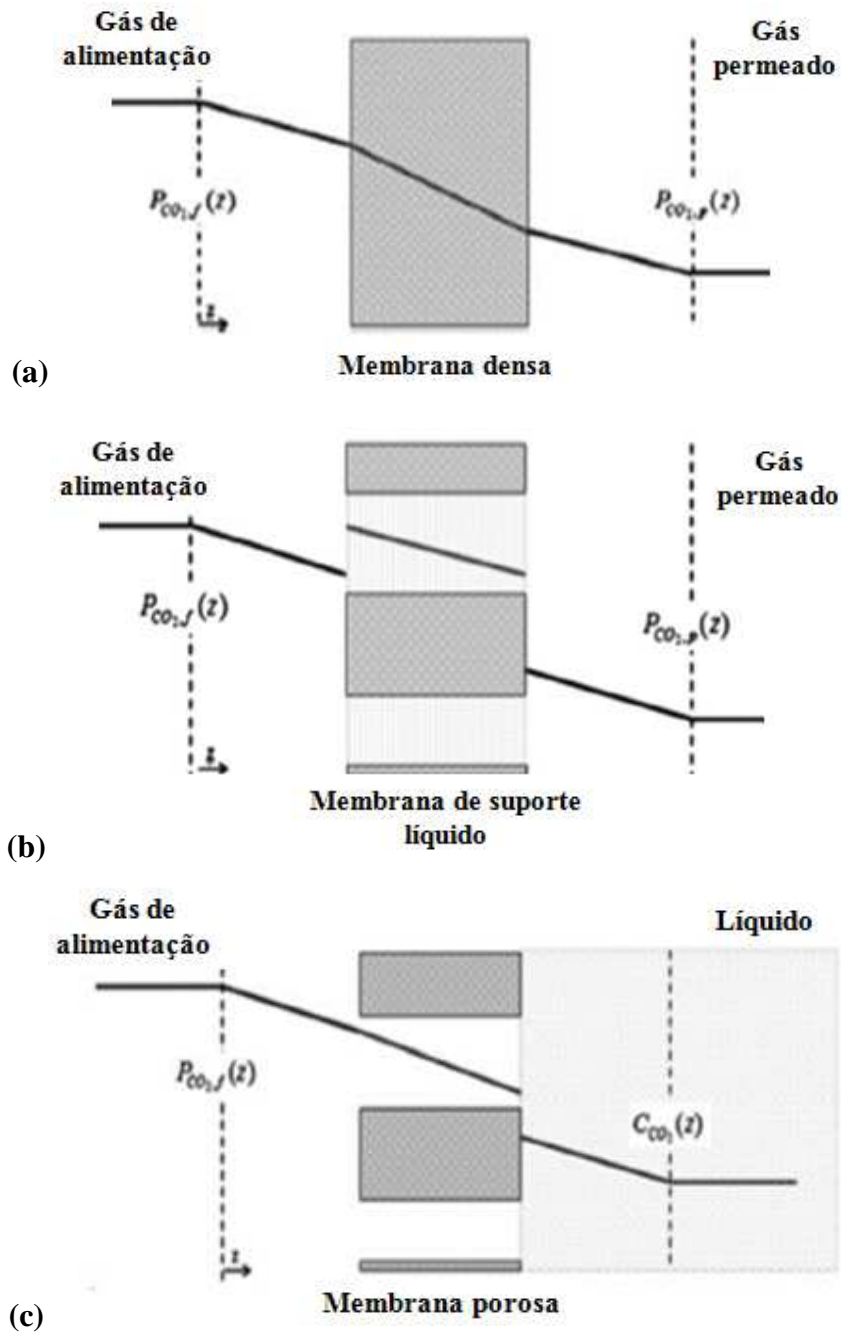


Figura 4. Tipos de membranas de separação: (a) membrana densa; (b) membrana de suporte líquido; (c) membrana porosa.

Fonte: (Sreenivasulu et al., 2015)

A separação dos componentes nas membranas está dependente das diferentes taxas de permeação através da barreira seletiva, de como se dissolvem e difundem os diferentes compostos através da membrana, das interações entre os compostos e a própria membrana e da força motriz que promove o movimento desses compostos. Geralmente funciona como força motriz o gradiente de potencial químico resultante de diferenças de pressão e concentração que existe entre as faces da membrana (Fulk & Ratife, 2010; Cnop et al., 2007).

A **1ª Lei de Fick** pode ser aplicada de forma a obter o fluxo de CO₂ (ou taxa de permeação), J_{CO_2} , por unidade de área, através de uma membrana, com uma dada espessura, em estado estacionário, em que o gradiente de concentração parcial de CO₂ funciona como força motriz do transporte. Esta 1ª Lei de Fick pode ser expressa segundo a equação:

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2} \frac{\partial CO_2}{\partial x} \quad \text{Equação 1}$$

sendo que D_{CO_2} representa o coeficiente de difusão de CO₂ através da membrana.

Pretende-se que as membranas de separação possuam elevada permeabilidade pois assim também as taxas de separação serão elevadas. Contudo, é necessário ter em atenção que a permeabilidade e a seletividade são inversamente proporcionais (Fulk & Ratife, 2010).

3. Membranas compósitas com carbonatos fundidos

Em 2005 foi proposta por Chung e os seus colaboradores a primeira membrana composta por duas fases. Estas membranas eram constituídas por uma fase porosa metálica em que o metal exerce as funções de suporte e condutor de eletrões, e por uma fase de carbonatos fundidos que preenche a fase porosa e assegura o transporte de CO₂ através da membrana, sob a forma do ião carbonato, CO₃²⁻. Neste tipo de membrana a separação de CO₂ é promovida pelo gradiente de pressão parcial de CO₂ que funciona como força motriz (Figura 5).

No lado onde a pressão parcial de CO₂ é maior, alimentação, o CO₂ combina-se com o oxigénio e eletrões cedidos pela matriz metálica dando origem à formação de CO₃²⁻. O ião carbonato é transportado pela fase de carbonatos fundidos, ao longo da membrana, até ao lado oposto, onde a pressão parcial de CO₂ é menor. No lado permeado dá-se então a reação inversa, na qual o ião carbonato se decompõe em CO₂ e O₂ com perda de eletrões que retornam ao lado da alimentação através da fase metálica. Neste caso o uso de conectores e elétrodos externos não é necessário.

A partir de resultados experimentais Chung et al., (2005) conseguiram provar que com este tipo de membrana era possível separar CO₂ a temperaturas entre os 450 e os 650 °C. Contudo, as membranas de duas fases apresentaram algumas desvantagens, nomeadamente a degradação da fase metálica (o que levava a uma diminuição da condutividade por parte da matriz metálica) e a necessidade de fornecer O₂ ao sistema de modo a que se desse a formação de CO₃²⁻. Para além disso era ainda necessário assegurar a recirculação de O₂ entre os dois lados da membrana de forma a evitar a diminuição de seletividade da mesma e fazer face a todos os custos daí resultantes (Chung et al., 2005); Zuo et al., 2014).

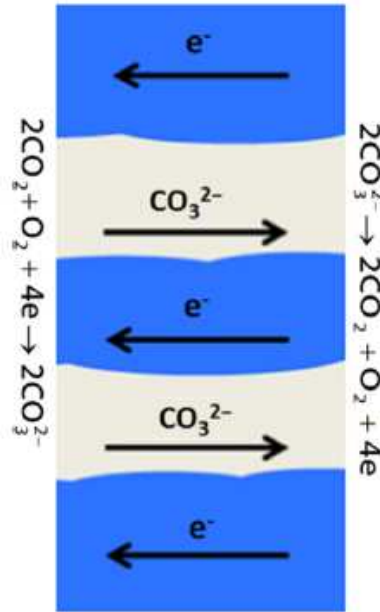


Figura 5. Membrana de duas fases com matriz metálica.
 Fonte: (Zuo et al., 2014)

O desenvolvimento destas membranas de duas fases teve por base o princípio de funcionamento de pilhas de combustível de carbonatos fundidos, PCCF, ou do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC, em que o transporte de CO₂ do cátodo para o ânodo é efetuado sob a forma de íon carbonato (Figura 6).

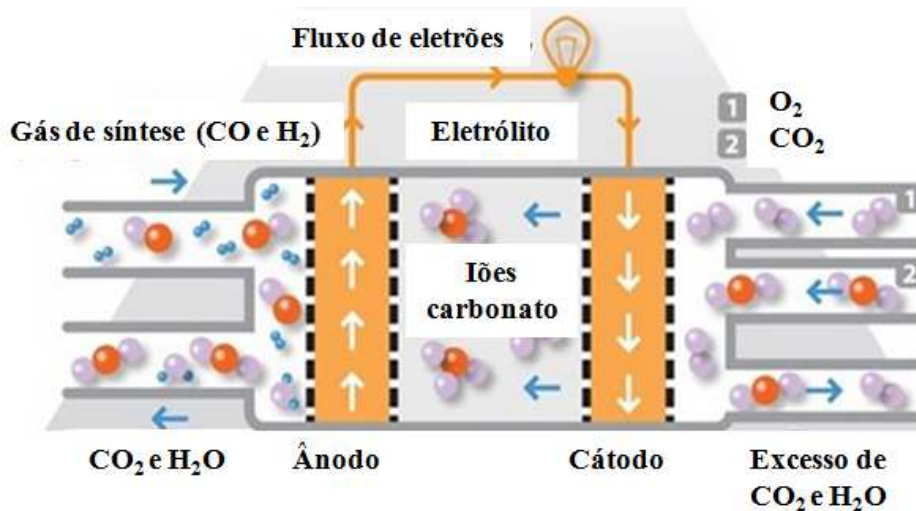


Figura 6. Esquema de uma pilha de combustível de carbonatos fundidos.
 Fonte: (fuelcell, 2015)

O íon carbonato é formado no cátodo a partir da reação entre o CO₂ e o O₂ (Equação 2) sendo posteriormente transportado através da fase de carbonatos fundidos até ao lado oposto da pilha, o ânodo. Este transporte é possível pois os carbonatos que compõem o eletrólito ao

fundirem a elevadas temperaturas (aproximadamente aos 600 °C) funcionam como ótimos condutores de iões carbonato. No ânodo, ao ser fornecido H₂ este reage com ião carbonato formando assim água, CO₂ e eletrões (Equação 3). Apesar deste processo proporcionar duas grandes vantagens, a produção de energia elétrica e a separação de CO₂, apresenta também algumas limitações como os custos inerentes à necessidade de fornecer H₂ ao sistema.



Por forma a suprimir a necessidade de fornecimento de H₂ ao sistema e tendo em conta o sistema anteriormente referido, foi desenvolvido um sistema designado por bombagem eletroquímica que se baseia no mesmo princípio de funcionamento do processo anterior sendo que neste caso não há necessidade de fornecer H₂. Contudo, a limitação da bombagem eletroquímica prende-se com o facto de ser preciso promover a bombagem de CO₂ sendo por isso de extrema importância a existência de uma fonte de energia elétrica levando a inevitáveis custos energéticos. As reações envolvidas nos dois lados da membrana podem ser descritas pelas equações 4 e 5:



Numa tentativa de contornar todos estes aspectos Anderson e Lin desenvolveram uma membrana compósita composta por uma fase de carbonatos fundidos que funciona como condutora de iões carbonato e uma matriz cerâmica porosa, que veio substituir a matriz metálica até aí usada, com capacidade de conduzir O₂ sob a forma de O²⁻. A conversão do CO₂ a CO₃²⁻ ocorre no lado da alimentação pela reação do CO₂ com o O²⁻ da fase cerâmica segundo a equação 6:



O ião carbonato formado migra através da fase de carbonatos até ao lado permeado da mesma, onde se decompõe libertando CO₂ e O²⁻. O ião O²⁻ retorna à alimentação através da fase cerâmica (Figura 7).

Para além de não ser necessário o uso de circuitos exteriores elétricos, este sistema permite o transporte seletivo de CO₂ levando a que a elevada seletividade seja uma das vantagens destas membranas (Zuo et al., 2014; Anderson et al., 2012).

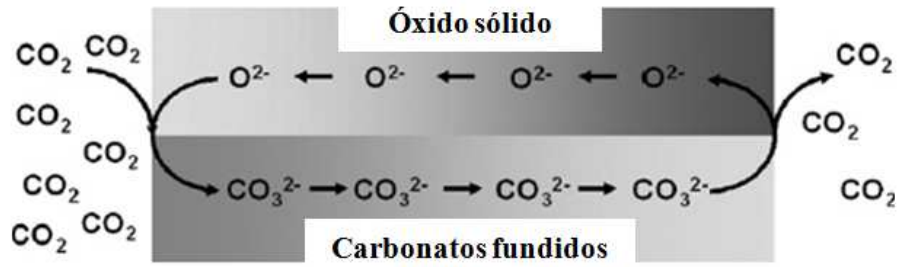


Figura 7. Esquema representativo do funcionamento de uma membrana compósita.
 Fonte: (Wade et al., 2011).

Em 2011, Wade e os seus colaboradores desenvolveram uma membrana compósita constituída por uma fase de carbonatos que preenche uma matriz cerâmica de zircónia estabilizada com ítrio (em inglês *Ytria-Stabilized Zirconia*, YSZ) ou céria dopada com gadolínio, CGO. Relativamente a estes dois tipos de matrizes cerâmicas, verificou-se que os materiais compósitos com YSZ reagem com a mistura de carbonatos podendo originar fraturas nas membranas. Assim, comparativamente as matrizes constituídas por CGO tornam-se mais vantajosas uma vez que estas não apresentam reatividade química com os carbonatos.

Desde então vários estudos têm vindo a ser desenvolvidos como forma de otimizar os processos e materiais usados na preparação de membranas compósitas (Zuo et al., 2014; Norton & Lin, 2014; Wade et al., 2011; Patrício et al., 2014).

A mobilidade do ião carbonato está dependente da diferença de pressão parcial entre o lado permeável, $p'CO_2$, onde a concentração de CO₂ é maior, e o lado permeado, onde a concentração de CO₂ é mais baixa, $p''CO_2$. Para além disso, o fluxo de CO₂ resulta ainda da resistência criada por cada uma das fases que compõem a membrana quando estas transportam os iões, e que pode ser determinada pela respetiva condutividade iónica.

No presente trabalho, em que a matriz cerâmica à base de CGO, com condutividade σ_{CGO} , se combina com uma mistura eutética de carbonatos alcalinos, NLC, com condutividade σ_{NLC} , o fluxo máximo de CO₂ (J_{CO_2}) para uma membrana de espessura L pode ser determinado segundo a equação 7:

$$J_{CO_2} = -\frac{RT}{4LF^2} \times \frac{\varphi\sigma_{CGO}(1-\varphi)\sigma_{NLC}}{\varphi\sigma_{CGO}+(1-\varphi)\sigma_{NLC}} \times \ln\left(\frac{p'CO_2}{p''CO_2}\right) \quad \text{Equação 7}$$

sendo R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday e φ a fração volúmica de CGO (Wade et al., 2011; Norton & Lin, 2014).

Em tudo o que antes ficou dito fez-se sempre referência ao facto de os carbonatos fundidos serem condutores iónicos de iões carbonato. Importa contudo referir que este tipo de ideia não é consensual. De acordo com diferentes autores a condutividade iónica dominante nos carbonatos fundidos está associada ao transporte de iões de metais alcalinos. Nestas circunstâncias a

observação aparente de um fluxo de CO_3^{2-} estaria associada a um processo de transporte em sentidos opostos envolvendo moléculas de A_2CO_3 e iões A^+ , em que A representa um metal alcalino como o Na, Li ou K.

Sendo do maior interesse a elucidação do real mecanismo envolvido na operação destas membranas importa referir que em termos práticos a exigência de maior eficiência de separação acaba sempre por residir na necessidade de aumentar a condutividade ambipolar das espécies iónicas transportadas através das duas fases.

Ainda nesta linha de pensamento, este resultado exige uma otimização do transporte iónico na fase cerâmica por ser a que possui níveis de condutividade iónica mais baixos, funcionando deste modo como passo limitante em termos de cinética de separação de CO_2 . Aqui assumem papel essencial a composição do eletrólito cerâmico (muito limitada em termos de escolha pela forte agressividade química dos carbonatos alcalinos fundidos) e a sua microestrutura. Na realidade, o esqueleto cerâmico que serve de base às membranas não deixa de ser um material policristalino, com fronteiras de grão a inibir o transporte iónico nesta fase. Percebe-se por isso que grande parte da investigação em curso procure encontrar soluções adequadas para a minimização destas limitações.

Interessa também notar aqui a diferença essencial entre a natureza dos cerâmicos usados nas membranas de separação de CO_2 e os usados nas MCFC.

Durante muitos anos os carbonatos fundidos foram usados nas MCFC como eletrólito. A escolha e uso de um eletrólito adequado é um dos parâmetros com maior importância na melhoria do desempenho de pilhas de combustível de carbonatos fundidos. Desde a década de 50 que se fazem estudos nesta área sendo que o ternário Li/Na/K foi das primeiras misturas a ser testada como eletrólito nas MCFC convencionais. Desde então, diversos grupos de investigação, têm testado outras misturas de carbonatos fundidos, como misturas binárias de Li/K e Li/Na. Esta última tem apresentado inúmeras vantagens comparativamente com a mistura de Li/K nomeadamente uma elevada condutividade iónica. Contudo, estes eletrólitos continuam a ser bastante investigados uma vez que sendo corrosivos afetam a durabilidade e o desempenho das MCFC.

Mais tarde, como suporte e para diminuir a corrosão causada pela mistura de carbonatos, começou a ser testado o uso de aluminato de lítio (LiAlO_2 , LA) como suporte do eletrólito nas MCFC dado que este material é basicamente inerte. Como já referido, um dos principais problemas que afecta a durabilidade das MCFC está relacionado com a estabilidade termodinâmica do substrato.

A síntese do LA resulta da mistura de carbonato de lítio e óxido de alumínio. São conhecidas três estruturas cristalinas para o LA: γ , α e β . A fase γ é a mais estável a alta temperatura, a fase α é a mais estável a baixa temperatura e a fase β é a fase intermédia entre as fases γ e α (Mizuhata et al., 2007, Danek et al., 2004; Takizawa & Hagiwara, 2002).

3.1 Permeação

O desenvolvimento, estudo e otimização de membranas compósitas continua numa tentativa de criar membranas que colmatem as falhas encontradas até hoje. Os materiais usados e os processos de produção têm sofrido várias alterações no sentido de melhorar o desempenho geral das membranas compósitas. A permeabilidade das membranas é uma das principais características através da qual se analisa e avalia o desempenho dessas membranas.

A primeira membrana de duas fases proposta por Anderson e Lin era composta por uma matriz cerâmica de material do tipo perovskite, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, LSCF, condutora mista de iões e eletrões, e por uma mistura eutética de carbonatos, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3 . Neste caso a permeabilidade máxima obtida foi de $4.77 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a 900 °C, para membranas com 0.375 mm de espessura sendo que se constatou que o mecanismo de permeação era controlado pela condutividade do ião oxigénio na fase cerâmica da membrana (Ortiz-Landeros et al., 2013; Norton & Lin, 2014).

Em 2011 Wade et al. apresentaram um estudo em que analisaram dois tipos de matrizes cerâmicas: uma de YSZ e outra de CGO, sendo que a mistura de carbonatos usada nos dois casos foi a mesma, neste caso Li/Na/K. Estas membranas têm a vantagem de separar CO₂ numa gama de temperaturas entre os 500 e os 900 °C. As permeabilidades registadas aos 750 °C foram de $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ relativa à matriz YSZ e de $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para a matriz de CGO.

Em 2012 Rui et al. desenvolveram uma membrana com estrutura assimétrica baseada em $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ com espessuras de aproximadamente 50 µm, as quais foram impregnadas por infiltração direta da mistura de carbonatos. Este tipo de membrana tem a capacidade de separar CO₂ a temperaturas entre os 500 e os 650 °C uma vez que a estas temperaturas exibem elevada condutividade iónica por parte da fase cerâmica. Os valores de permeabilidade registados a 650 °C foram de $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Os resultados experimentais relativos às membranas compósitas até aí desenvolvidas mostraram que a permeabilidade de CO₂ pode ser aumentada melhorando a condutividade iónica de oxigénio na fase cerâmica ou reduzindo a espessura da membrana (Dong et al., 2013; Ortiz-Landeros et al., 2013; Norton & Lin, 2014). Neste sentido o método de síntese de membranas tem elevada importância no desempenho das mesmas.

As membranas de eletrólitos baseados em céria dopada com samário, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, SDC, apresentam elevada condutividade sendo a permeabilidade observada para este tipo de membranas (com uma espessura de 1.2 mm) de $1.35 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para temperaturas de 700 °C. Na Tabela 1 apresenta-se um sumário de alguns dos resultados mais representativos obtidos com diferentes tipos de membranas. As membranas baseadas em CGO têm apresentado valores de permeação elevados e por isso são consideradas bastante promissoras.

Tabela 1. Valores de permeação do CO₂ obtidos para amostras com características diferentes de vários autores.

Fase cerâmica (vol%)	Espessura [μm]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Permeação do CO ₂ [$10^{-8}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$]	Referência
LSCF (60)	375	900	4.7	Anderson & Lin (2010)
YSZ (66)	200 - 400	850	2.0	Wade et al. (2011)
CGO (64)	200 - 400	850	3.0	Wade et al. (2011)
BYS (70-80)	~ 50	650	1.1	Rui et al. (2012)
SDC (50)	1200	700	13.5	Zhang et al. (2012)
LCGFA (60)	750	900	0.6	Norton & Lin (2014)
CGO15 (73)	1000	850	8.5	Patrício et al. (2014)

4. Projetos à escala industrial

Existem atualmente alguns projetos de captura e armazenamento de carbono à escala industrial dispersos um pouco por todo o mundo. Um dos projetos que mais se destacou à escala mundial entre 2008 e 2009 foi o projeto CO₂CRC Otway em que foram injetadas aproximadamente 65000 ton de CO₂ num reservatório de gás empobrecido, no estado de Victoria, Austrália. Na Argélia, mais especificamente em Salah existe um projeto de recuperação de CO₂ a partir de gás natural o qual é posteriormente re-injetado em reservatórios de hidrocarbonetos.

Para além deste tipo de projectos existem ainda outros, bastante interessantes economicamente, como a produção, em grandes quantidades, de oxigénio, através de processos de membranas de transporte de iões. Estas membranas são feitas de material cerâmico, material este que se ioniza dando origem à separação das moléculas de oxigénio a partir do ar, quando se encontra sob pressão e temperatura. Esta tecnologia tem vindo a ser desenvolvida com o intuito de ser usada em sistemas avançados de produção de energia como na alimentação de Gaseificação Integrada de Ciclo Combinado (GICC) ou gaseificação subterrânea de carvão. Para além disso, este tipo de tecnologia não requer quaisquer tipos de fonte externa de energia elétrica e pode diminuir em 30% a procura de energia interna quando comparada com unidades tradicionais criogénicas de separação de ar (World Nuclear Association, 2015).

5. Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho incide sobre o transporte iónico que ocorre através das membranas compósitas. Sabe-se que nos compósitos com base em óxido de cério (dopado) e carbonatos alcalinos há transporte iónico de O²⁻ através da fase cerâmica e que há transporte de CO₃⁻² (ou

iões alcalinos) através da fase de carbonatos. Com este trabalho pretende-se averiguar se através da fase de carbonatos há também transporte de O²⁻ usando para o efeito ensaios de eficiência faradaica. Tendo em conta que o LA é um material isolante em termos elétricos, ou seja, não é condutor de iões óxido, pretende-se testar o comportamento de compósitos baseados neste mesmo cerâmico impregnado com uma mistura de carbonatos para avaliar o comportamento específico dos carbonatos.

II. Procedimento experimental

Neste capítulo são apresentados e descritos os procedimentos experimentais e os métodos usados ao longo do trabalho. Numa primeira fase são descritos os precursores e processos usados na preparação de amostras usando tanto o CGO como o LA com a função de suporte cerâmico poroso para a mistura de carbonatos. Seguidamente apresentam-se as técnicas através das quais se procedeu à impregnação da mistura de carbonatos nesses mesmos esqueletos porosos. Posteriormente são referidos os métodos de caracterização física usados na determinação de densidade, a descrição dos testes de estanqueidade e a caracterização estrutural efetuada com recurso a Difração de Raios-X (DRX). Será feita ainda referência à microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usada com o intuito de comprovar a impregnação das membranas com carbonatos. Apresentam-se também os aspetos relativos à técnica de espectroscopia de impedância, fundamental na caracterização elétrica das amostras. Por fim, será descrito o procedimento usado no estudo do transporte iónico (eficiência faradaica), de forma a perceber se os compósitos possuem condução simples ou mista.

1. Precursores

Tendo em conta que esqueletos e compósitos desenvolvidos anteriormente (Santos, 2013) apresentaram resultados positivos, foi efetuada uma tentativa de reprodução desses mesmos esqueletos porosos com o intuito de dar continuidade a este trabalho. A reprodução dos esqueletos teve por base a utilização de métodos e precursores semelhantes aos já utilizados (Santos, 2013). A preparação das amostras cerâmicas porosas e dos compósitos foi efetuada tendo por base pós de origem comercial (excepto o aluminato de lítio o qual a sua síntese se procedeu em laboratório) com as características que se encontram descritas na Tabela 2. Contudo, algumas das características físicas dos precursores usados neste trabalho foram diferentes das usadas antes. De referir a diminuição da área superficial do CGO.

Tabela 2. Fases usadas e respetivas características.

Composição	Acrónimo	Fornecedor	Grau de pureza (%)
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{0.95}$	CGO	Praxair	99.9
$[CH_2CH(OH)]_n$	PVA	Merck	>98
Na_2CO_3	NC	Sigma-Aldrich	99
Li_2CO_3	LC	Sigma-Aldrich	≥ 99
Al_2O_3	AO	BDH	-
$LiAlO_2$	LA	Síntese em laboratório	

2. Preparação do suporte poroso de CGO

Os esqueletos porosos de CGO foram preparados após calcinação do CGO comercial ($A_{\text{BET}} = 6.6 \text{ m}^2/\text{g}$) a 1500 °C durante 1 hora em cadinho de alumina de forma a promover o crescimento de grão. Este pó sujeito a tratamento térmico será doravante designado por CGO15. De forma a desaglomerar o CGO15 procedeu-se a uma primeira moagem a seco, em moinho de alta energia (*Retsch PM200*) durante 10 minutos, a 200 rpm, com uma razão entre bolas de TZP (zircónia tetragonal policristalina, 3 mol% Y₂O₃) e pó de 10:1. Finalizada a primeira moagem foi efectuada uma segunda moagem, em etanol, a baixa energia 300 rpm completando um período de 20 minutos efetivos, desta vez com o objetivo de promover a mistura do CGO15 com o PVA (% m/m 0.5 %) que tem a função de ligante e de formação de poros.

Posteriormente o pó foi conformado através de prensagem uniaxial, em moldes com diferentes dimensões, obtendo corpos cilíndricos com cerca de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, aos quais foi aplicada uma pressão de 125 MPa, durante 20 segundos, e corpos cilíndricos com cerca de 15 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, sendo que a estes foi aplicada a mesma pressão por um período de 30 segundos.

Com o objetivo de obter uma melhor compactação e conseqüentemente uma maior resistência nas amostras anteriormente prensadas, estas foram sujeitas a prensagem isostática a 200 MPa por um período de 15 minutos. Após a prensagem isostática os esqueletos foram sinterizados em cadinho de alumina tapado. A base do mesmo foi preenchida com pó de sacrifício com o propósito de minimizar contaminações. Foram aplicados dois patamares de temperatura, um primeiro a 400 °C durante 1 hora sendo que o objetivo desta primeira fase foi a queima do composto orgânico, PVA (fase denominada, normalmente, por *burnout stage*). Com o segundo patamar de temperatura promoveu-se a consolidação mecânica das amostras, ou seja, a densificação das mesmas, aplicando para tal uma temperatura de 1450 °C por um período de 4 horas.

Todas estas condições experimentais, nomeadamente o tempo de moagem, a temperatura de sinterização e o patamar foram optimizadas de modo a obter esqueletos porosos com características microestruturais próximas às descritas na literatura (Santos, 2013; Patrício et al., 2014), uma vez que as características do pó precursor (designadamente a área de superfície) eram distintas das usadas.

3. Processamento das membranas compósitas à base de CGO

A preparação do compósito resulta da impregnação da amostra cerâmica porosa de CGO15 com uma mistura eutética de carbonatos, neste caso de carbonato de lítio (LC-Li₂CO₃), e carbonato de sódio (NC-Na₂CO₃). Numa primeira fase promove-se então a mistura eutética de LC com NC através de uma moagem em moinho de bolas a 650 rpm com intervalos de 5

minutos perfazendo 30 minutos de moagem. Posteriormente foram produzidas amostras cilíndricas, com dimensões semelhantes às dos suportes porosos de CGO15, através de prensagem uniaxial.

De forma a promover uma impregnação uniforme e total dos suportes porosos foi criado um dispositivo (Figura 8) que permite que a infiltração da mistura de carbonatos se dê tanto pela face inferior como pela face superior dos mesmos. Assim no suporte de alumina é disposta uma “pastilha” de carbonatos, seguida de uma amostra porosa de CGO15 à qual se volta a sobrepor outra “pastilha” de carbonatos. Este dispositivo é então levado ao forno a 700 °C durante uma hora e meia, com taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C/min sendo que a partir dos 480 °C a taxa é reduzida para 2.5 °C/min com o objetivo de favorecer a impregnação pois os carbonatos fundem a 500 °C. Quando a temperatura atinge os 700 °C procede-se à introdução do vácuo para favorecer a remoção de bolhas de ar dos poros do substrato e assegurar que a impregnação seja total, durando este processo uma hora e meia.

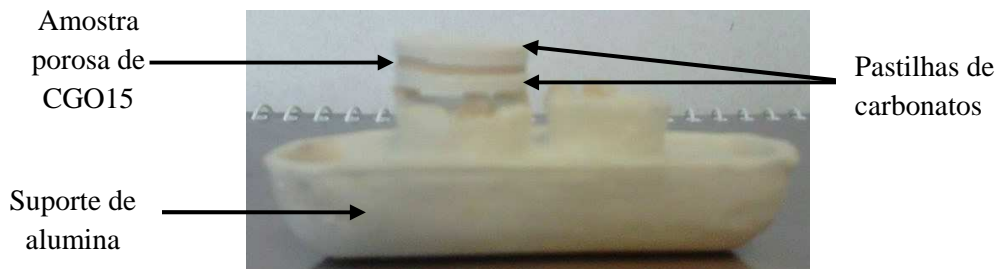


Figura 8. Dispositivo usado para infiltração de carbonatos.

4. Preparação do aluminato de lítio e membranas compósitas

Primeiramente é necessário proceder à síntese do aluminato de lítio a partir da mistura de carbonato de lítio com óxido de alumínio, como se pode observar pela equação 8:



Uma vez obtido o aluminato de lítio este foi sujeito a moagem de 450 rpm durante um tempo efetivo de 30 minutos e a um tratamento térmico de 800 °C durante 20 horas. Depois foi aplicada mais uma moagem de 500 rpm durante 30 minutos, seguida de prensagem manual, prensagem isostática e finalmente sinterização a 1300 °C durante 4 horas. No sentido de comprovar que a síntese do aluminato de lítio foi bem-sucedida foi efetuado um DRX.

A preparação dos substratos porosos de LA foi efetuada com o intuito de obter substratos com valores de porosidade aberta próximos dos valores obtidos nos esqueletos porosos de CGO15. Nesse sentido, foi efetuada uma otimização das condições de sinterização.

Preparadas as amostras cilíndricas porosas de LA procedeu-se à impregnação das mesmas com mistura eutética de carbonatos através do método usado na impregnação das amostras cerâmicas porosas de CGO15, finalizando assim o processo de preparação destes compósitos.

5. Caraterização estrutural e microestrutural

5.1 Densidade

A densidade, ρ , das amostras foi determinada, após sinterização, a partir do método geométrico, que se baseia na medição das massas e dimensões (diâmetro e espessura) dos esqueletos porosos, fazendo uso de uma balança de precisão, uma craveira e um micrómetro.

O cálculo da densificação foi efetuado a partir do método de Arquimedes, que se baseia na medição das massas seca, aparente (imersa) e húmida das amostras e da temperatura da água destilada usada no método. Assim, foram calculadas as densificações geométrica e de Arquimedes.

A densificação relativa foi estimada a partir do valor teórico da densidade do CGO15 puro, podendo ser expressa segundo a equação 9:

$$D = \frac{\rho}{\rho_{teórico}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

As densificações obtidas permitiram relacionar as porosidades aberta e fechada dos suportes porosos de forma a determinar as quantidades adequadas de carbonatos a impregnar na fase de impregnação. Na Tabela 3 encontram-se os valores das densificações das amostras de CGO15 produzidas bem como a percentagem de porosidade aberta e o ensaio a que cada amostra foi sujeita.

Tabela 3. Valores das densificações para os esqueletos porosos e compósitos infiltrados.

Amostra	Esqueleto		Compósito	
	⁽¹⁾ D _{geom} (%)	D _{arq} (%)	⁽²⁾ V _{NLC} (%)	Densificação (%)
CGO15	68	67	30	99
LA	79	80	16	96

⁽¹⁾ Razão entre massa e volume exterior da pastilha/valor teórico para o óxido expressa em %.

⁽²⁾ Diferença em % entre o volume exterior do compósito e o volume do óxido determinado pelo método de Arquimedes.

5.2 Teste de estanqueidade

Com o objetivo de comprovar que as membranas compósitas se encontram totalmente impregnadas com a mistura de carbonatos, ou seja, que a mesma é fisicamente impermeável, foi efetuado um teste de estanqueidade, tanto aos esqueletos porosos e compósitos de CGO15 como às amostras de LA porosas e impregnadas, apresentados nas Figuras 9 e 10, respetivamente.

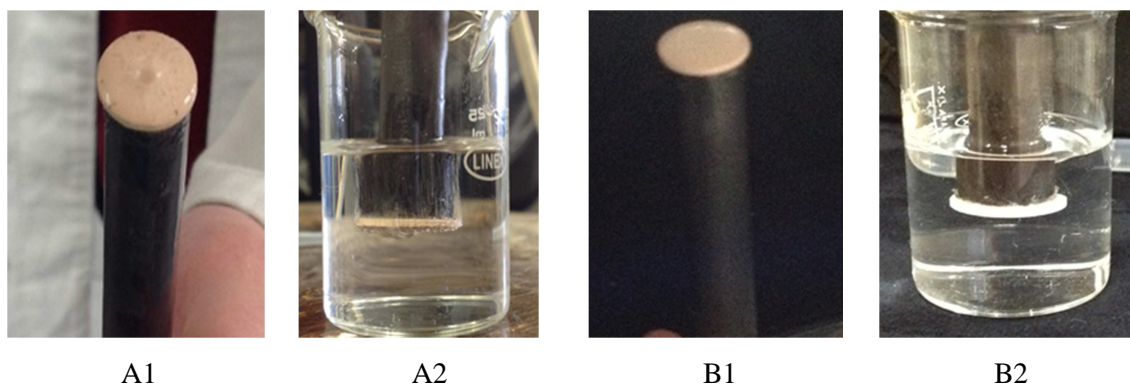


Figura 9. Imagens do teste de estanqueidade. As imagens A1 e A2 são do esqueleto poroso de CGO15 enquanto que as imagens B1 e B2 se referem ao compósito de CGO15. A1 e B1 mostram a (não) libertação de gás ocorrida com a aplicação de ar comprimido usando álcool sobre a amostra porosa (compósita). As imagens A2 e B2 mostram o que sucede quando as mesmas amostras são imersas em álcool.

Primeiramente colou-se uma amostra porosa de CGO15 na extremidade de um tubo metálico, com cola termoplástica, onde depois aplicou ar comprimido. No primeiro caso (A1, amostra de CGO15) pode observar-se que existe formação de bolhas quando se colocam algumas gotas de álcool sobre a amostra, comprovando que o ar atravessa a amostra através dos poros existentes e que a mesma é permeável ao gás. No segundo caso (B1, amostra de CGO15 + carbonatos) a libertação de gás não se verifica porque a amostra se encontra completamente impregnada. Efetuaram-se ainda testes em que se promoveu a imersão da pastilha em álcool de forma a provar a impregnação das amostras de duas formas, como se pode verificar pela figura 9 (A2 e B2).

Foram adoptados os mesmos procedimentos, para as amostras de LA de forma a comprovar a impermeabilidade destes compósitos. Como se verifica pelas imagens A1 e A2 da Figura 10, relativas ao esqueleto poroso de LA, existe a formação de bolhas o que indica que a amostra é permeável a gás. Após a impregnação dessas amostras de LA com mistura eutética de carbonatos estas tornam-se impermeáveis a gás como se comprova pelas imagens B1 e B2, relativas ao compósito, onde a formação de bolhas não se verifica.

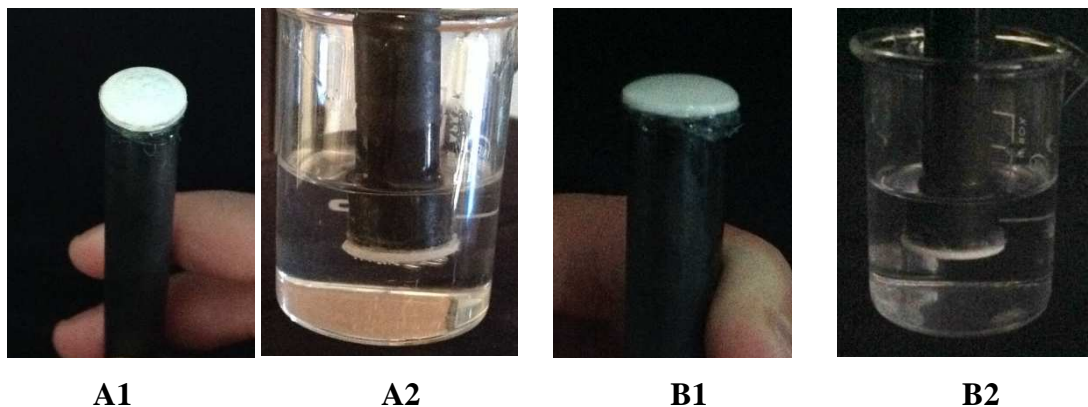


Figura 10. Imagens do teste de estanqueidade. As imagens A1 e A2 são do esqueleto poroso de LA enquanto que as imagens B1 e B2 são do compósito de LA. A1 e B1 mostram a (não) libertação de gás ocorrida com a aplicação de ar comprimido usando álcool sobre a amostra porosa (compósito). As imagens A2 e B2 mostram o que sucede quando as amostras são imersas em álcool.

5.3 Microscopia eletrónica de varrimento

A caracterização das microestruturas das amostras foi efectuada com recurso a um microscópio de varrimento da marca *Hitachi*, modelo *SU-70* com detetor de espectroscopia de dispersão de energia *EDE, Bruker Quantax 400*. O objetivo desta caracterização passa pela análise da composição e distribuição das fases de cada amostra.

Previamente à avaliação microestrutural é necessário proceder à preparação das amostras de forma a melhorar a condutividade elétrica superficial das mesmas melhorando não só o escoamento eletrónico através das amostras como a qualidade de imagem sendo que assim os fenómenos de acumulação de carga são também prevenidos. A amostra para caracterização microestrutural é fraturada sendo que uma das fraturas é disposta num suporte metálico com o auxílio de cola de carbono. Posteriormente, o suporte com a amostra é sujeito a uma deposição de filme de carbono efetuada por um sistema de pulverização catódica, *Emitech K950*.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) proporciona a obtenção de imagens com informação sobre a topografia, orientação dos materiais, estrutura cristalina e composição química das amostras analisadas, resultado da deteção de sinais de resposta por parte dessas amostras quando estas são sujeitas a um processo de varrimento da superfície por um feixe eletrónico, finamente focado, com elevada energia cinética.

A interação local entre o feixe primário e a amostra leva à produção de vários tipos de sinais sendo que os mais comuns são: i) eletrões retrodifundidos, ii) eletrões secundários que servem de base para a microscopia eletrónica de varrimento e iii) emissão de raios-X usados na análise química elementar da amostra, Figura 11.

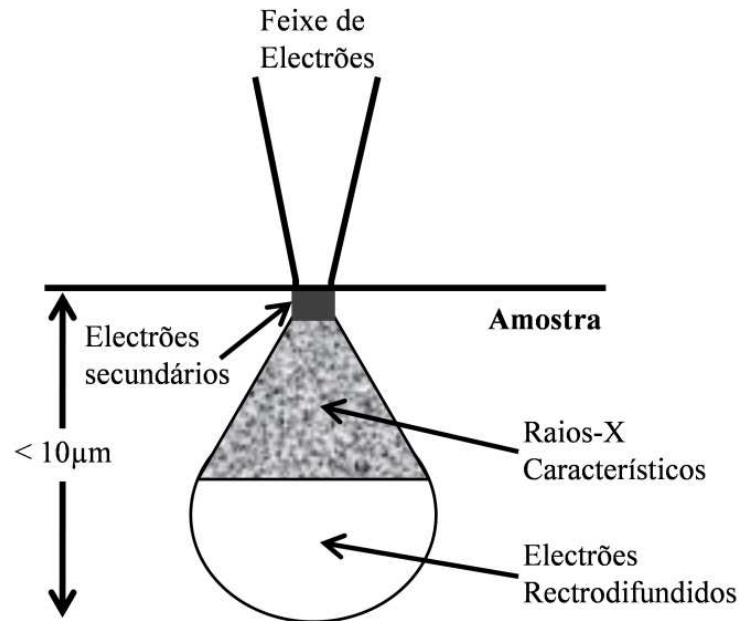


Figura 11. Radiações emitidas pela amostra e volume relativo de emissão para as diferentes radiações.

Os elétrons secundários provêm de uma vizinhança próxima do ponto de impacto do feixe eletrónico, e de uma profundidade que não chega a atingir algumas dezenas de nanómetros. A imagem que resulta da deteção de elétrons secundários tem um elevado contraste topográfico, representando o relevo de uma forma semelhante ao que teria por observação através de uma lupa ou por observação visual direta.

Os elétrons retrofundidos correspondem aos elétrons do feixe primário que sofrem colisões quase elásticas com os átomos do material acabando por emergir da superfície da amostra com elevada energia (fenómeno de retrodifusão), sendo esta energia próxima da dos elétrons primários. Relativamente à imagem de elétrons retrofundidos, as zonas mais brilhantes estão associadas a elementos mais pesados, razão pela qual este tipo de imagem é muito vantajoso no que diz respeito tanto à obtenção de informação sobre os constituintes que compõem a amostra como à distribuição dos mesmos nessa mesma amostra.

Em termos de facilidade de observação por SEM, as amostras condutoras são mais fáceis de observar, minimizando o aparecimento de artefactos associados à acumulação de carga. Para amostras não-condutoras é essencial a aplicação de um filme metálico fino de forma a ter a condutividade elétrica necessária para a obtenção de imagens por SEM (Sarkar et al., 2001; Geochemical Instrumentation and Analysis, 2015).

A microscopia eletrónica de varrimento permitiu assim a obtenção de imagens de esqueletos porosos e compósitos, onde se observam e distinguem as diferentes fases que compõem as amostras e a sua respetiva distribuição, proporcionando informações sobre a composição e estrutura cristalina das mesmas.

5.4 Difração de raios-X

A DRX, difração de raios-X, é uma técnica padrão, não destrutiva utilizada com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina dos materiais a partir da aplicação de um feixe altamente energético com capacidade de atravessar os mesmos e identificá-los. Através do estudo de cada material usado é possível obter e analisar os padrões de difração com os picos característicos dos mesmos, sendo por isso fácil comprovar a composição das amostras.

Esta técnica pode ser usada na determinação da pureza de amostras, na identificação de estruturas cristalinas e na determinação de células unitárias. Caracteriza-se por ser uma técnica bastante poderosa e rápida, em que a interpretação dos dados pode ser relativamente simples e onde a preparação requerida para as amostras é reduzida.

O difratômetro de raios-X é constituído geralmente por 3 elementos: um tubo de raios-X, um suporte onde se coloca a amostra a analisar e um detetor de raios-X. A difração de raios-X baseia-se na interferência construtiva de raios-X monocromáticos e uma amostra cristalina. Estes raios são gerados pelo tubo de raios catódicos, filtrados de forma a produzir e concentrar radiação monocromática que posteriormente é direcionada para a amostra. Em resultado da interação entre os raios incidentes e a amostra, e quando se satisfazem as condições da Lei de *Bragg*, são produzidas uma interferência construtiva e um raio difratado, ou seja, verifica-se um pico de intensidade. A Lei de *Bragg* pode ser traduzida pela expressão:

$$n\lambda=2d \sin\theta$$

Equação 10

onde n é um número inteiro, denominado por ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda de raios-X, d é o espaçamento característico entre os planos cristalinos de uma determinada amostra e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a normal ao plano cristalino.

Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento de rede de uma determinada amostra cristalina. Através de um detetor de raios-X, os mesmos são detetados, processados e convertidos numa taxa de contagem, de forma a poderem ser posteriormente analisados num dispositivo, como uma impressora ou computador. A digitalização da amostra através de uma gama de 2θ (ângulo) permite que todas as possíveis direções de difração da estrutura sejam alcançadas devido à orientação aleatória do material em pó. Para padrões típicos de pó, os dados são recolhidos para 2θ entre aproximadamente 5° e 70° . A Figura 12 mostra um padrão típico de difração de raios-X obtido para o CGO. Geralmente, na análise de difratogramas, é importante ter em atenção três factores: o número de picos existentes, a intensidade e respetiva posição, uma vez que o conjunto destes fatores corresponde às características exclusivas de cada substância cristalina (Machado et al., 2011; Chatterjee, 2000; Geochemical Instrumentation and Analysis, 2015).

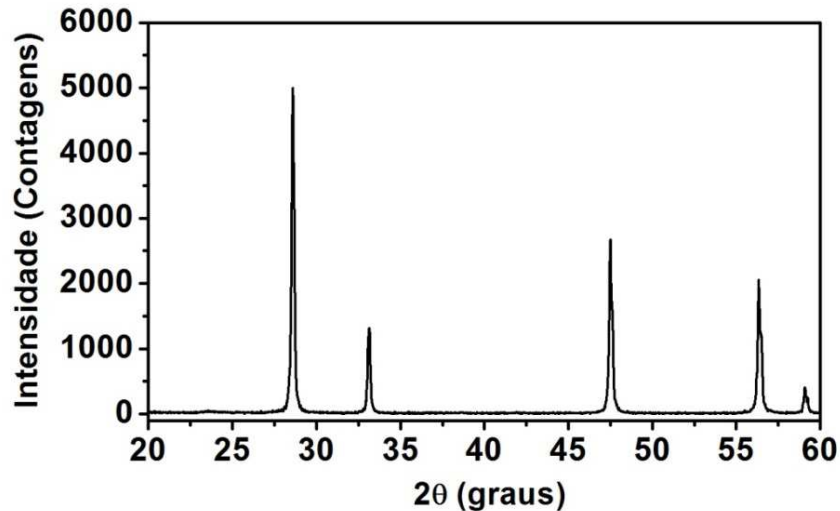


Figura 12. Exemplo de um difratograma obtido por DRX para CGO em pó.

6. Caraterização elétrica por espectroscopia de impedância

6.1 Fundamentos teóricos

A espectroscopia de impedância é uma ferramenta de medição com grande interesse, que tem vindo a ser cada vez mais usada nos últimos anos, tornando-se numa técnica essencial à caraterização elétrica, nomeadamente na determinação da condutividade elétrica das amostras estudadas. Esta técnica é bastante útil podendo ser usada como forma de perceber se a resistência total de um material é dominada pelo interior de grão ou pela fronteira de grão, como meio de análise no sentido de avaliar a qualidade e homogeneidade de um eletrocerâmico ou com o objetivo de medir os valores relativos aos componentes capacitivos e resistivos (Irvine et al., 1990).

O princípio de funcionamento da espectroscopia de impedância baseia-se na aplicação de uma tensão sinusoidal de baixa amplitude que irá provocar uma perturbação no equilíbrio do sistema em estudo. Essa tensão pode ser traduzida pela equação:

$$V(\omega, t) = V_o e^{i\omega t} \quad \text{Equação 11}$$

onde V_o representa a amplitude do sinal, ω a frequência angular [rad.s^{-1}] e t o tempo [s].

Como resposta a essa perturbação é produzida uma corrente elétrica I , que é expressa sob a forma de um sinal sinusoidal:

$$I(\omega, t) = I_o e^{i(\omega t + \phi)} \quad \text{Equação 12}$$

em que I_o é a amplitude de corrente e ϕ corresponde ao ângulo de fase entre o sinal sinusoidal da tensão que foi aplicada e o sinal, também sinusoidal, da respetiva resposta, ou seja, é a diferença de fase relativamente à tensão.

Assim sendo, a impedância é definida como a razão entre a tensão aplicada e a corrente elétrica:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega t)}{I(\omega t)} \quad \text{Equação 13}$$

A impedância é uma grandeza vetorial que pode ser tratada como um número complexo, podendo ser expressa sob a forma algébrica:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad \text{Equação 14}$$

onde Z' é a parte real, Z'' representa a parte imaginária e i é a unidade complexa, sendo, por definição, $i = \sqrt{-1}$.

A representação, num plano complexo, dos valores de impedância medidos, dá origem a um gráfico $-Z''$ vs Z' , normalmente designado por gráfico de *Nyquist* (Figura 13).

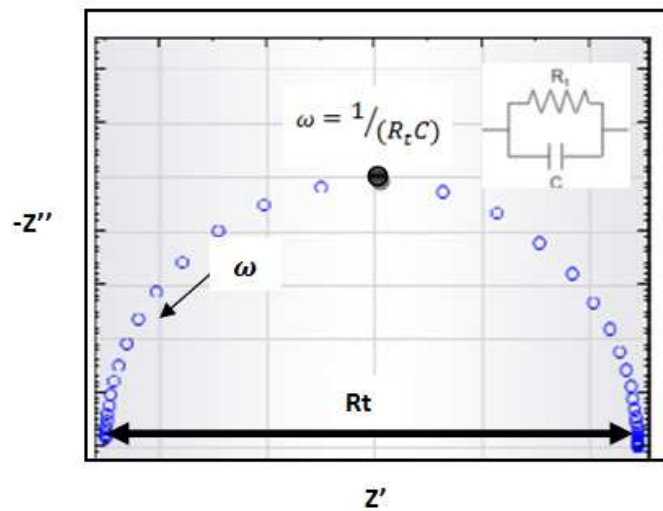


Figura 13. Representação tipo *Nyquist* do comportamento elétrico de um circuito RC paralelo.

No gráfico cada ponto representado corresponde a um valor de impedância a frequência diferente. Através duma ampla gama de frequências é possível proceder à identificação de contribuições tanto resistivas como capacitivas em diferentes zonas das amostras. No caso das contribuições resistivas pode dizer-se que estas estão associadas à circulação de cargas (iões). Relativamente aos contributos capacitivos estes estão relacionados com acumulação de cargas em diferentes regiões das amostras, fonte de fenómenos de polarização.

A interpretação dos espetros de impedância pode ser efetuada através de circuitos equivalentes, sendo para tal necessário estabelecer uma relação entre os fenómenos resistivos e capacitivos de um material e o comportamento de um circuito composto por uma resistência (R) e um condensador (C), normalmente assumidos em paralelo, idêntico ao representado no canto superior direito da Figura 13.

Considerando que a impedância de um elemento resistivo (Z_R) é dada pela expressão,

$$Z_R = R_t$$

Equação 15

em que R_t corresponde à resistência total, e que a impedância de um elemento capacitivo se traduz pela equação:

$$Z_c = 1/i\omega C$$

Equação 16

onde C é a capacidade. A impedância total equivalente do circuito pode ser expressa como:

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

Equação 17

A impedância obtida a partir da representação desta equação corresponde a uma circunferência centrada em $R_t/2$ e de raio $r = R_t/2$. Graficamente é também possível determinar a frequência de relaxação do processo, pois esta corresponde ao máximo de $|Z''|$, podendo ser determinada igualmente através da equação 18:

$$\omega_o = \frac{1}{R_t C}$$

Equação 18

Os sólidos policristalinos apresentam, normalmente, três regiões com contribuições distintas: o interior de grão, a fronteira de grão e a interface material-elétrodo. Essas contribuições podem ser descritas através da associação em série de circuitos RC apresentando tempos de relaxação diferentes, estando dependentes dos fenômenos de polarização associados a cada uma das contribuições.

Na Figura 14 apresenta-se uma resposta modelo de um eletrólito cerâmico onde se consegue fazer a distinção entre três semi-círculos. O semi-círculo de baixas frequências corresponde à contribuição de fenômenos da interface material-elétrodo relacionados com a polarização do eletrodo. A frequências intermédias encontram-se fenômenos que ocorrem nas fronteiras de grão enquanto que o semi-círculo a altas frequências corresponde a fenômenos relativos ao interior de grão. Tendo em conta que as frequências de relaxação correspondentes a cada um dos fenômenos diferem em mais de uma ordem de grandeza, a técnica de espectroscopia de impedância é uma ferramenta de grande interesse no que diz respeito à separação das diferentes contribuições (Autolab, 2011; Ivers-Tiffée et al., 2010; Fleig & Maier, 1999; Irvine et al., 1990).

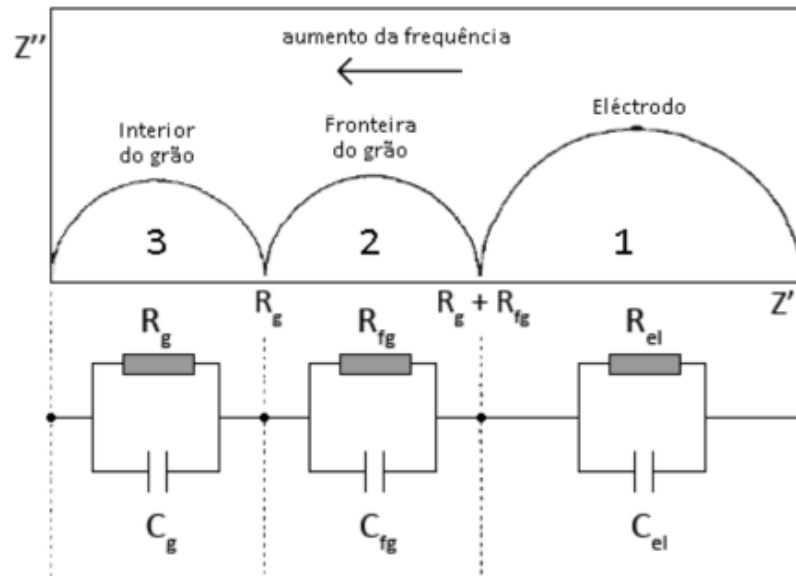


Figura 14. Esquema de um espectro de impedâncias e respectivo circuito equivalente associado (R_g - resistência do interior de grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência de polarização do eléctrodo; C_g - capacidade do interior de grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do eléctrodo).

6.2 Análise dos espectros de impedância

Como foi referido anteriormente, os espectros de impedância de sólidos policristalinos geralmente apresentam 3 semi-círculos: de altas, médias e baixas frequências associados, respectivamente, à contribuição do interior de grão, fronteira de grão e ao comportamento do eléctrodo. Contudo, as designações atribuídas às contribuições (interior de grão, fronteira de grão e eléctrodo) são características de espectros relativos a cerâmicos densos (Fleig & Maier, 1999; Mizuhata et al., 2007). Como as amostras agora estudadas são porosas a contribuição da fronteira de grão do óxido encontra-se normalmente influenciada por outros processos associados a efeitos de constricção relativamente à circulação de cargas. Assim, esta contribuição será antes designada por interface.

Na Figura 15, para o caso dos compósitos CGO15 infiltrado (CGO15i), observa-se o comportamento eléctrico obtido a diferentes temperaturas. A baixas temperaturas, neste caso em particular, a 250 °C, verifica-se a existência de dois arcos, um pequeno a altas frequências associado à impedância do interior de grão e um segundo arco incompleto a baixas frequências associado à resposta eléctrica da contribuição interfacial. A resistência total do eletrólito corresponde ao ponto de interseção do segundo arco com o eixo do Z' . Com o aumento da temperatura, o arco relativo ao interior de grão vai desaparecendo, observando-se a elevada contribuição da resposta eléctrica associada à interface bem como o aparecimento da contribuição de eléctrodo. Neste caso a resistência total do eletrólito é determinada pelo valor mínimo de Z' entre os arcos da interface e da impedância de eléctrodo.

II- Procedimento Experimental

A altas temperaturas, é somente evidente a existência da contribuição relativa ao eletrodo. Neste caso, a contribuição do eletrólito é determinada através da interseção do arco de eletrodo com o eixo das abscissas (Z').

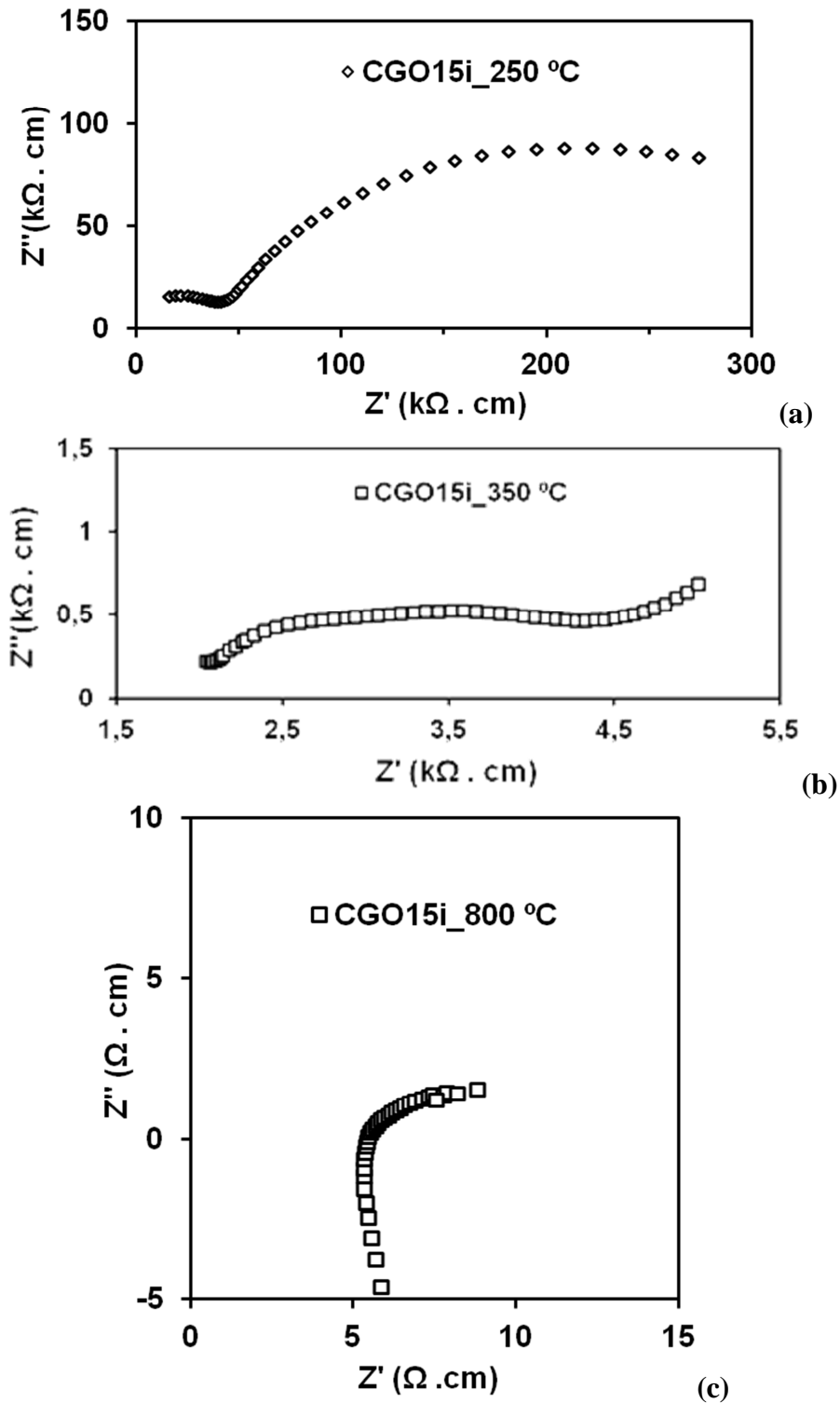


Figura 15. Espectros de impedâncias do composto de CGO15 a: (a) 250 °C; (b) 350 °C e (c) 800 °C.

6.3 Metodologia

O estudo e análise das propriedades eléctricas de todas as amostras, cerâmicos porosos e compósitos, foram efetuados por espectroscopia de impedância, tendo sido para tal utilizados um porta amostras, um forno *Carbolite*, e um analisador de impedância HP 4284A (20 Hz – 1 MHz).

No que diz respeito ao procedimento usado na caracterização eléctrica das amostras, foi necessário proceder à sua preparação. Com o objetivo de promover o contacto eléctrico foi aplicada uma camada de pasta de ouro (*Engelhardt*) em cada uma das faces das amostras, como eléctrodo. A consolidação do eléctrodo foi conseguida sujeitando as amostras a um tratamento térmico a 600 °C durante 15 minutos.

Posteriormente, as amostras foram colocadas no porta-amostras, o qual é constituído por um tubo de alumina que possui no seu interior uma cânula cerâmica, dentro da qual passam fios de ouro que promovem o contacto eléctrico entre o analisador de impedância e as amostras (Figura 16). A cânula tem também como função impedir que os fios de ouro entrem em curto-circuito. Para manter todos os elementos do porta-amostras seguros e assegurar o contacto eléctrico, o mesmo também inclui duas molas metálicas.

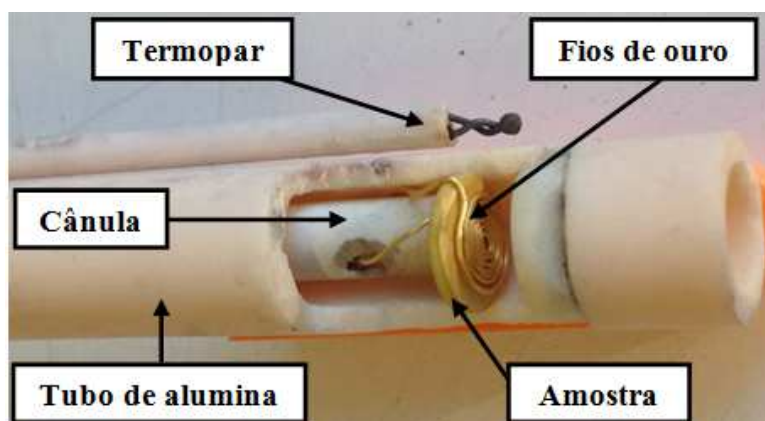


Figura 16. Dispositivo experimental usado nas medidas de impedância.

O sistema de medição de temperatura foi calibrado a partir da comparação entre a temperatura medida por um termopar no interior do forno e a temperatura fornecida pelo controlador. A gama de temperaturas usada na caracterização eléctrica das amostras porosas foi de 200 a 800 °C, de 25 em 25 °C, com recolha de resultados de 15 em 15 minutos. A gama de temperatura usada na caracterização eléctrica dos compósitos foi a mesma que se usou para os esqueletos porosos (200 a 800 °C) mas nem todas as medições foram efetuadas de 25 em 25 °C. Contudo, foram efectuadas medições com intervalos de 10, 15 e 20 °C, na gama entre os 400 e os 525 °C. O tempo decorrido entre cada medição manteve-se.

A análise de todos os espectros obtidos foi efetuada com o auxílio do programa *ZView*[®] V3.0 (1990 - 2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). A partir deste programa foi possível obter os valores da resistência total do electrólito e sua posterior utilização e inserção na determinação e cálculo da condutividade (σ) tendo em conta as dimensões das amostras:

$$\sigma = \frac{L}{R_t S} \quad \text{Equação 19}$$

em que L é a espessura da amostra, S é a área do eléctrodo e R_t a resistência total do eletrólito.

A resistência dos fios de ouro não foi tida em conta uma vez que a sua resistência é bastante baixa, $< 0.1 \Omega$. Foram ainda calculadas as energias de ativação, E_a , inerentes à condutividade iónica das amostras, usando para tal a equação do tipo *Arrhenius*:

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_o - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 20}$$

sendo que R corresponde à constante dos gases perfeitos, σ_o é um termo pré-exponencial e T a temperatura absoluta.

7. Eficiência faradaica

7.1 Fundamentos

Dado que o objetivo principal do trabalho será avaliar o transporte iónico de oxigénio nos compósitos, o método usado foi o da eficiência faradaica. A eficiência faradaica é uma técnica através da qual é possível estimar correntes iónicas através de uma célula tendo por base a informação relativa aos fluxos de espécies neutras em fase gasosa originados por essa corrente iónica. Estes fluxos são medidos no exterior da célula de forma independente, sendo comparados com os da corrente total imposta. Por exemplo, o transporte de iões carbonato pode ser estimado através da medição do fluxo gerado de CO_2 e de O_2 :



Contudo, por cada mole de iões transportada também deveremos ter duas moles de electrões. Quer isto dizer que a técnica permite relacionar a corrente iónica com a corrente eléctrica total que for imposta à célula, medida através de um circuito exterior, e com as variações de composição na fase gasosa.

No caso de um condutor iónico de O^{2-} , numa atmosfera em que se encontrem presentes $\text{O}_2 + \text{N}_2$ o O_2 é reduzido no cátodo a O^{2-} e forçado a atravessar a membrana através da fase cerâmica. Quando este alcança o lado oposto da mesma sofre oxidação dando origem à formação de oxigénio. Teremos assim uma relação entre corrente e fluxo de oxigénio molecular.

Na linha do antes referido, no caso de um condutor de iões carbonato, quando se usa uma atmosfera na qual se encontram presentes $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ a tendência destas duas espécies é

combinarem-se com captação de elétrons (cátodo) formando o ião carbonato. O ião carbonato percorre a membrana até ao outro lado onde é oxidado (ânodo), originando 1 mol de CO₂, ½ mol de O₂ e 2e⁻.

Assim, dependendo das espécies moleculares presentes nos gases de alimentação e de arraste e da natureza do transporte iónico na membrana, pode perceber-se qual o tipo de transporte que ocorre nas membranas. Caso no gás de arraste estejam presentes CO₂ e O₂ em proporções estequiométricas 2:1 pode concluir-se que o transporte que se dá através da membrana ocorre exclusivamente por iões carbonato. Existindo apenas transporte de oxigénio através da membrana conclui-se que a condução se dá pelo ião óxido.

A partir da técnica de eficiência faradaica é possível determinar o número de transferência iónica (t_0) estabelecendo uma relação entre a corrente iónica que é medida (I_0), e a corrente elétrica total conduzida através da amostra resultado da aplicação de um campo elétrico (I_{total}):

$$t_0 = \frac{I_0}{I_{total}} \quad \text{Equação 22}$$

Neste trabalho, por limitações de ordem prática, foi somente analisado o fluxo de iões óxido através das membranas.

7.2 Metodologia

Os ensaios de permeabilidade foram todos realizados tendo por base um dispositivo experimental de eficiência faradaica representado na Figura 17.

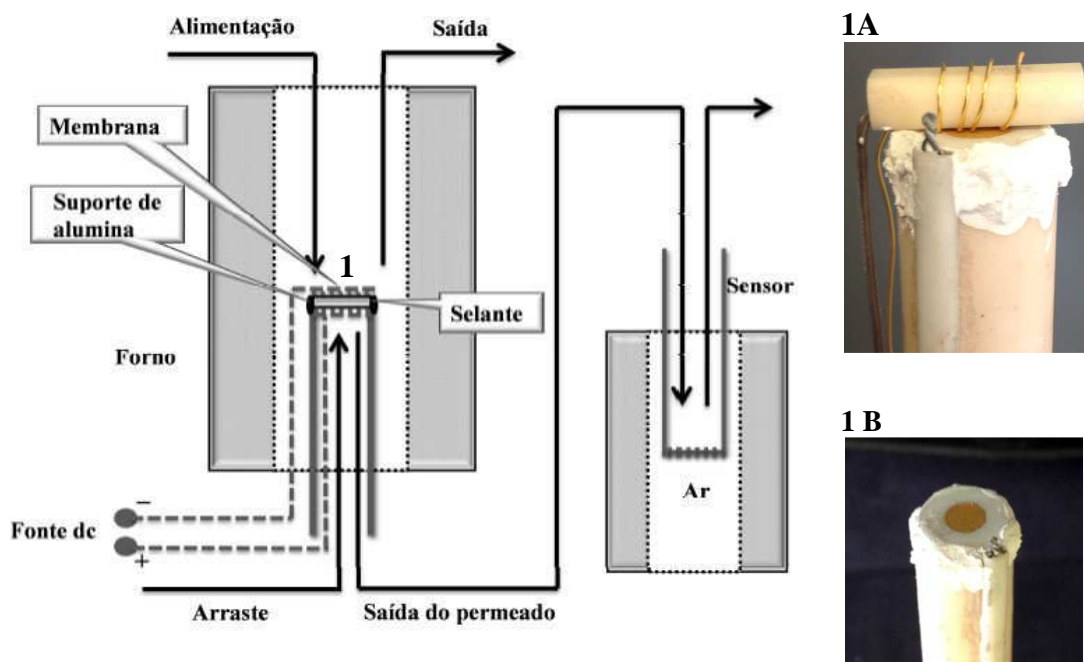


Figura 17. Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de permeabilidade: 1A) zona de contacto do eletrodo com fios de ouro; 1B) detalhe do selo com o tubo de alumina.

II- Procedimento Experimental

A amostra com elétrodos é colocada num tubo de alumina com as duas faces expostas a atmosferas distintas. A amostra é selada no tubo de alumina com uma pasta resultante da mistura de carbonatos com o pó precursor. Nos ensaios realizados com compósitos CGO15 o selante resultou da mistura de carbonatos com CGO15, no caso de compósitos de LA o selante resultou da mistura dos carbonatos com o LA (Figura 17). Posteriormente promoveu-se o contacto com os elétrodos através de fios de ouro ligados a uma fonte de tensão dc (Figura 17). Tendo em conta que o oxigénio molecular foi a única das espécies envolvidas alvo de análise, foi necessário acoplar externamente um sensor de oxigénio ligado a um multímetro de modo a que a diferença de potencial gerada pelo sensor fosse medida. Os ensaios de permeabilidade foram efetuados em amostras cilíndricas com diâmetro aproximado de 15 mm, com elétrodos aplicados no centro das faces, com um raio médio de 0.3 cm e área de aproximadamente 0.28 cm².

Foram efetuados dois ensaios independentes a 650 °C. No primeiro foi introduzida uma mistura de ar com N₂ (70:30 mL) e aplicada corrente no intervalo de 10 a 30 mA, registando para cada valor de corrente aplicada a voltagem dc na amostra e a voltagem no sensor. Num segundo ensaio, o azoto é substituído por dióxido de carbono, originando uma mistura de CO₂ com ar (30:70 mL). Os valores de corrente aplicados foram os mesmos e o registo dos valores da voltagem da amostra e do sensor foi efetuado de forma igual à do ensaio anterior. O gás de arraste usado no lado permeado foi o azoto.

III. Resultados e discussão

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho bem como a discussão dos mesmos.

Primeiramente são apresentados os passos relativos à optimização do esqueleto poroso de CGO, determinado pelas diferentes características dos pós de partida relativamente a anteriores trabalhos. Seguidamente apresentam-se os resultados associados à caracterização microestrutural das membranas de CGO15 e de LA, nomeadamente os padrões de DRX, as microestruturas tanto do esqueleto poroso como do compósito, onde se comprova que os esqueletos estão devidamente infiltrados, e os espectros de impedância que fornecem informações sobre as energias de ativação e as condutividades das membranas. Conclui-se com a apresentação dos resultados dos ensaios de eficiência faradaica, envolvendo medidas de condução por iões óxido em compósitos com diferentes matrizes cerâmicas (CGO e LA).

1. Optimização do esqueleto cerâmico

A produção dos esqueletos teve por base a utilização de métodos e precursores com origens semelhantes aos antes utilizados. Todos os esqueletos cerâmicos de CGO e LA produzidos no decorrer do trabalho foram sujeitos às mesmas condições de calcinação, ou seja, 1500 °C durante 1 hora. Contudo, este perfil de sinterização resultou da optimização das condições de processamento e foi indispensável já que algumas das características físicas dos precursores usados neste trabalho diferiam dos usados antes. Na realidade, a simples mudança de lote de fornecimento originou a necessidade de trabalhar com um óxido com uma área superficial mais baixa (CGO).

Um dos primeiros problemas encontrados teve por origem o PVA usado inicialmente, grosseiro, o que resultou na produção de amostras cerâmicas com grandes defeitos, visíveis à superfície. Como as amostras com PVA grosseiro possuíam estes defeitos na superfície a hipótese de uso deste tipo de PVA foi imediatamente descartada. De forma a contornar este problema o PVA grosseiro foi peneirado (com redes com duas malhas distintas, uma mais grossa outra mais fina, mas não especificadas) no sentido de diminuir o tamanho de partícula do PVA e consequentemente de defeitos (Figura 18).

Embora esta solução tivesse permitido resolver o problema dos enormes defeitos encontrados nas amostras, relativamente às densificações estas apresentavam valores elevados face aos valores pretendidos (Tabela 4). Uma vez que as amostras resultantes do uso de PVA peneirado com rede fina apresentavam as densificações mais elevadas optou-se por ajustar as condições de sinterização.

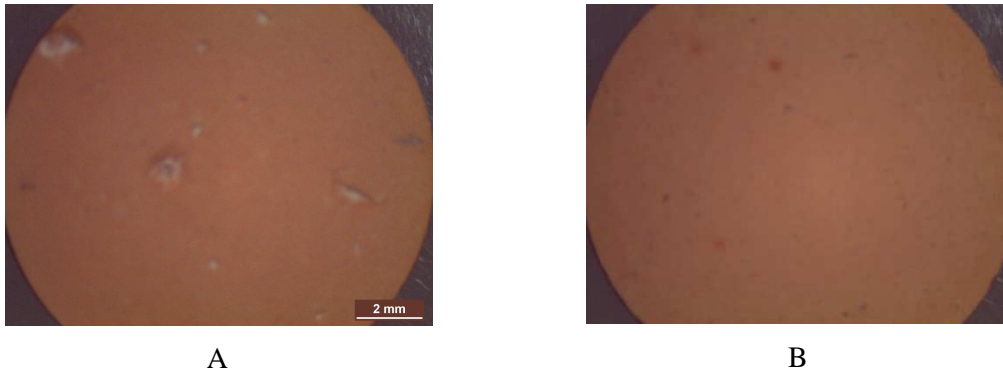


Figura 18. Amostras de CGO15 com PVA antes e depois de peneirado: A) amostra de CGO15 porosa com PVA grosseiro; B) amostra de CGO15 porosa com PVA peneirado.

Tabela 4. Valores das densificações por Arquimedes e geométrica para os diferentes PVA aplicados.

Amostra	PVA	D _{Arq} (%)	D _{geom} (%)
CGO15 esqueleto	PVA grosseiro	77	75
	PVA rede malha grossa	79	77
	PVA rede malha fina	77	75

As condições de sinterização usadas inicialmente foram de 1500 °C durante 4 horas, sendo que posteriormente essas condições sofreram alterações tendo sido efectuadas sinterizações de 1450 °C/4 h e 1500 °C/1 h para conseguir reduzir os níveis finais de densificação (Tabela 5). A caracterização microestrutural efetuada com amostras sinterizadas em diferentes condições revelou microestruturas muito semelhantes onde se verifica a existência evidente de porosidade aberta e alguma porosidade fechada pouco significativa. Os esqueletos cerâmicos sinterizados a 1450 °C/4 h apresentaram densificações de Arquimedes e geométrica muito próximas, característica favorável à impregnação. Optando por estas condições de sinterização conseguiu-se ainda uma redução de 50 °C na temperatura de processamento.

Tabela 5. Valores das densificações de Arquimedes e geométrica para as diferentes condições de sinterização.

Amostra	Condições de sinterização	D _{Arq} (%)	D _{geom} (%)
CGO15 esqueleto	1500 °C/4h	79	77
	1500 °C/1h	68	65
	1450 °C/4h	66	67

Ainda na produção de esqueletos cerâmicos de CGO15, foi também testada uma alteração na moagem em que se promoveu a mistura de CGO com PVA, mais especificamente, um

aumento do tempo efetivo da moagem, passando para 30 minutos comparativamente com os 20 minutos usados inicialmente. Contudo, esta alteração não se verificou como vantajosa uma vez que ao aumentar o tempo de moagem, a densificação das pastilhas também aumentou. Assim, optou-se por continuar a usar o tempo de moagem de 20 minutos efetivos.

À semelhança do que aconteceu com os esqueletos cerâmicos de CGO15 também foi necessária a otimização das condições de sinterização usadas na produção dos esqueletos porosos de LA. Na primeira série de pastilhas produzidas foi usada uma temperatura de sinterização de 1450 °C durante 4 horas o que originou amostras com densificações muito elevadas com valores de 88% de densificação de Arquimedes e 83% relativamente à densificação geométrica. No sentido de diminuir este parâmetro baixou-se em 150 °C a temperatura de sinterização mantendo o mesmo tempo, 4 horas. Com esta redução conseguiu-se obter amostras com densificações de Arquimedes e geométrica mais baixas, 78% e 80%, respetivamente (Tabela 6), favorecendo a base para uma análise comparativa entre as amostras de CGO15 e LA. Densificações mais baixas e mais próximas das densificações obtidas para as amostras de CGO15 permitem que a comparação entre as mesmas seja mais correta e que a impregnação das membranas seja mais eficiente.

Tabela 6. Valores das densificações de Arquimedes e geométrica para as diferentes condições de sinterização aplicadas.

Amostra	Condições de sinterização	D _{Arq} (%)	D _{geom} (%)
LA	1450 °C/4h	88	83
esqueleto	1300 °C/4h	78	80

2. Caraterização das membranas

2.1 Compósitos à base de CGO

2.1.1 DRX

Como se referiu anteriormente, a DRX permite identificar ou confirmar a presença de fases cristalinas. Nestes ensaios foram usadas três amostras, uma de carbonatos, outra de CGO15 (esqueleto poroso) e outra do compósito (CGO15 + mistura de carbonatos). Confirmou-se inicialmente o padrão tipo dos carbonatos (NLC), presente na Figura 19 (a), que deverá também incluir picos característicos dos carbonatos simples (NC e LC), de que se assinalam os picos principais. A estrutura tipo fluorite relativa ao esqueleto de CGO encontra-se na Figura 19 (b). Por fim, na Figura 19 (c) observa-se a mistura de fases cristalinas na amostra. A presença do NLC é perceptível através de pequenos picos assinalados com (*), entre os 20° e os 25° e os 40° e os 45°, e a presença do CGO através dos picos assinalados com (o), evidentes entre os 25° e 35°

e entre os 45° e os 60°. Ligeiras diferenças observadas nos picos dos carbonatos principalmente para valores elevados de 2θ poderão resultar do tipo não ideal de amostra (em pastilha) ou de desvios estequiométricos em relação à composição nominal NLC. Não é também de excluir a presença de algumas fases secundárias adicionais já que o aquecimento do NLC pode facilmente originar descarbonatação com ulterior hidratação ao ar. Independentemente de todas estas reservas, consegue-se assim provar que a amostra infiltrada contém carbonatos.

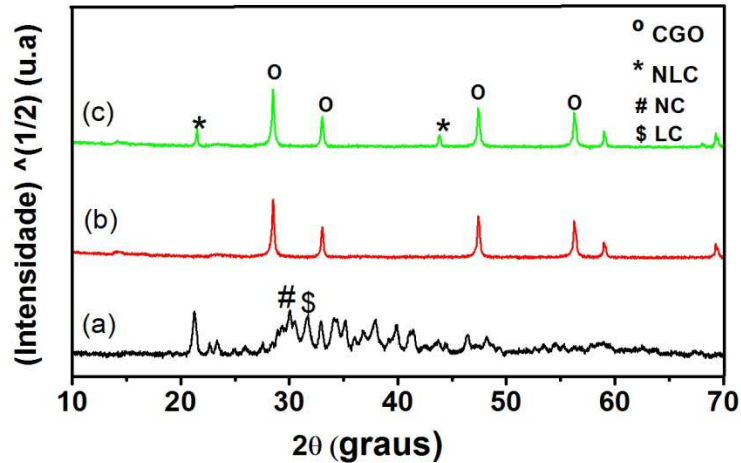


Figura 19. Padrões de DRX de: (a) NLC; (b) Esqueleto (CGO15); (c) Compósito (CGO15 + NLC). Também assinaladas em (a) as posições dos picos do LC e NC.

2.1.2 Microestrutura

As imagens da Figura 20 mostram as microestruturas obtidas por SEM de um esqueleto poroso de CGO15 e de uma amostra impregnada com a mistura eutética de carbonatos, e o respetivo mapa de distribuição de números atômicos. Na Figura 20 (a) verifica-se que o suporte é poroso, com evidente porosidade aberta, porventura porosidade fechada muito pouco significativa. Os poros do esqueleto aparecem como zonas mais escuras enquanto que a fase cerâmica surge a cinzento claro sendo perceptível a presença de grandes blocos constituídos por pequenos grãos.

A Figura 20 (b) representa o suporte poroso já impregnado com a mistura eutética de carbonatos. Pode observar-se que a impregnação das amostras é total sendo clara a presença da fase de carbonatos (mais escura) de forma contínua por entre os grãos cerâmicos. Na Figura 20 (c) confirma-se que o compósito se encontra completamente infiltrado pela fase de carbonatos. Através do mapa de cores percebe-se que os poros do esqueleto se encontram preenchidos pelo Na (verde). O Na encontra-se distribuído entre regiões de percolação óbvia onde predomina a fase cerâmica (vermelho). O Li não é susceptível de análise por esta técnica, pelo que se presume somente acompanhar a distribuição do Na.

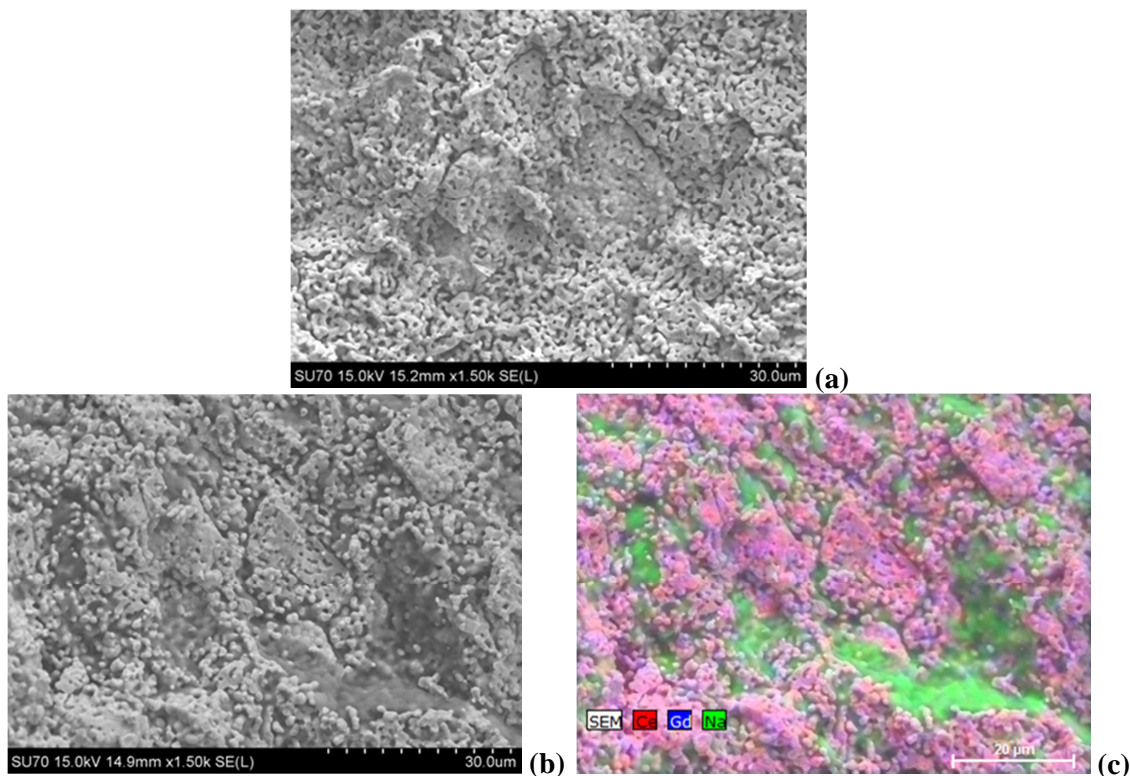


Figura 20. Imagens obtidas por SEM: (a) esqueleto poroso de CGO15; (b) e (c) microestrutura e mapa de distribuição de números atômicos do composto.

2.1.3 Espetroscopia de impedância

2.1.3.1 Esqueleto poroso

As Figuras 21 (a)-(c) apresentam os espectros de impedância do esqueleto poroso de CGO15 a diferentes temperaturas. As temperaturas selecionadas pretendem mostrar os diferentes espectros obtidos a baixas, médias e altas temperaturas permitindo a observação dos arcos associados às contribuições do interior de grão, de interface e do comportamento de eletrodo.

A temperaturas mais baixas consegue-se identificar a contribuição do interior de grão, que corresponde ao primeiro arco a altas frequências (Figura 21 (a)). Esta identificação foi feita comparando os espectros de diferentes esqueletos porosos com o espectro típico do CGO denso. Verifica-se total coincidência em termos de gama de frequências e ordem de grandeza dos valores de condutividade. À medida que a temperatura vai aumentando este primeiro arco vai desaparecendo dando lugar ao segundo arco que reflete a resposta da interface (Figura 21 (b)), incluindo contributos da fronteira de grão e das resistências de constricção originadas pela porosidade. A altas temperaturas verifica-se somente a presença do arco correspondente à resposta do eletrodo (Figura 21 (c)).

Quando não é possível visualizar o arco relativo à resposta do interior de grão, a resistência do mesmo é determinada prolongando o arco da interface na gama das altas frequências até encontrar o eixo das abcissas (Z'). A temperaturas superiores o valor da resistência total do

electrólito é dado pelo valor resultante da interseção do arco de eléctrodo (único visível) com o eixo das abcissas.

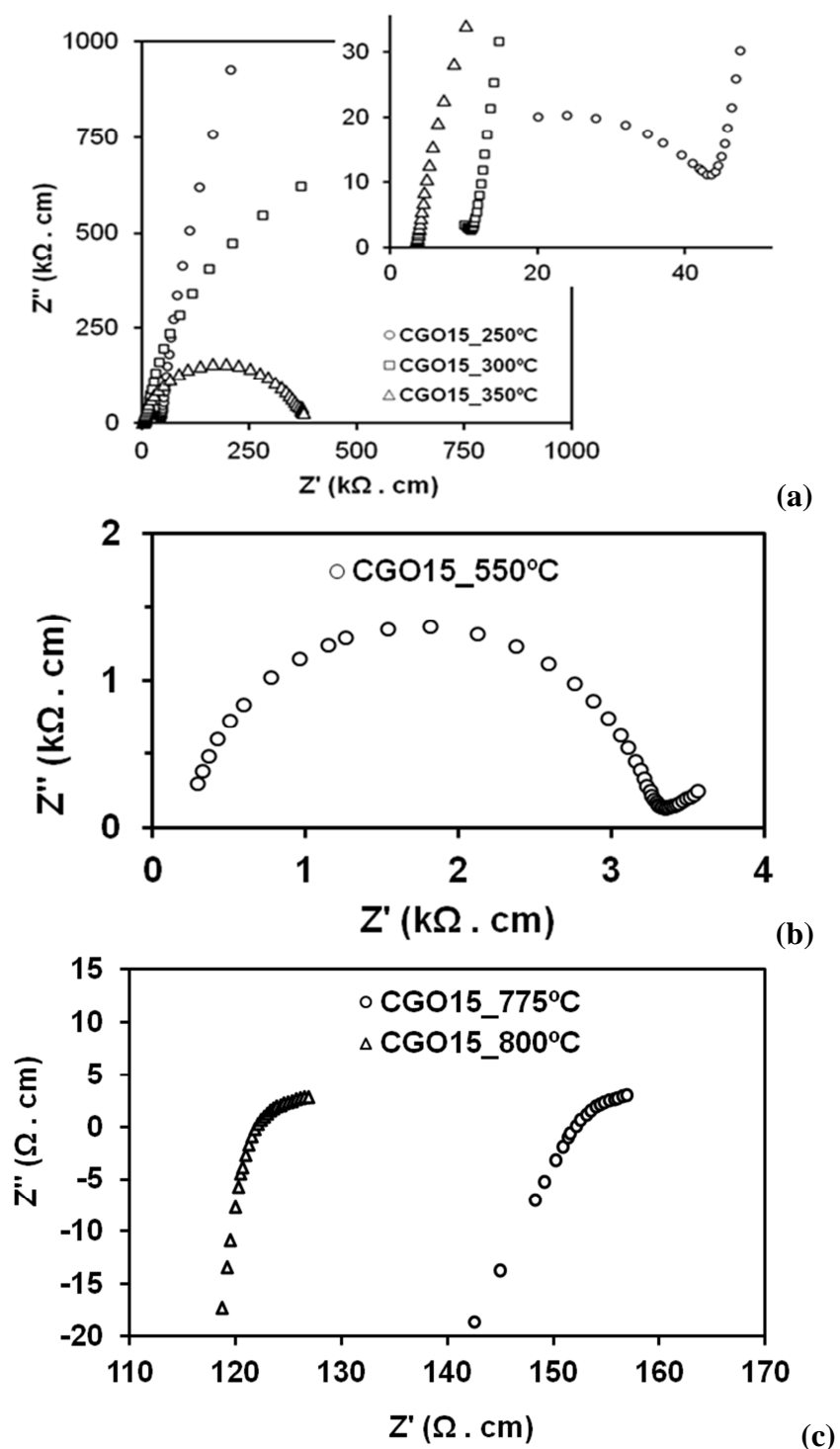


Figura 21. Espectros de impedância do esqueleto poroso de CGO15: (a) 250, 300 e 350 °C; (b) 550 °C; (c) 775 e 800 °C.

As condutividades total, de grão e de interface determinadas segundo o procedimento anteriormente referido, podem ser apresentadas em gráficos tipo Arrhenius em função da

temperatura ($\ln \sigma T$ vs $1/T$). Os resultados para o esqueleto poroso de CGO15 encontram-se ilustrados na figura 22.

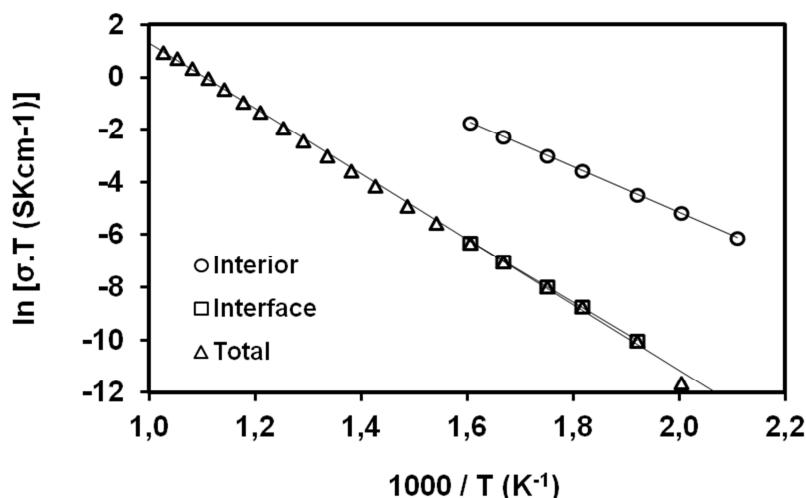


Figura 22. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total, de interior de grão e interface do esqueleto poroso.

À medida que a temperatura aumenta a condutividade também aumenta como seria de esperar. Relativamente às condutividades das diferentes contribuições e analisando os resultados obtidos verifica-se que a condutividade total é determinada pela condutividade da interface.

A partir desta caracterização elétrica é ainda possível determinar os valores das energias de ativação e fatores pré-exponenciais, apresentados na Tabela 7. Os resultados da regressão linear com base nos valores desta e restantes representações tipo Arrhenius a apresentar ao longo deste trabalho revelaram um excelente acordo com o modelo usual (equação 20). Os valores típicos de erro padrão decorrentes desta análise originaram intervalos de confiança normalmente inferiores a $\pm 5\%$ para os valores determinados de fatores pré-exponenciais e energias de ativação. Note-se que estes intervalos são manifestamente reduzidos face às diferenças quantitativas de energias de ativação de carbonatos fundidos e óxidos sólidos, não limitando em nada a capacidade de os usar como indicadores das fases dominantes em termos de transporte de carga. No presente caso a energia de ativação da interface (98 kJ/mol) é superior à energia de ativação do interior de grão (72 kJ/mol), na linha do usual neste tipo de materiais.

Tabela 7. Energias de ativação obtidas para o esqueleto poroso de CGO15.

$E_{a_{\text{grão}}}$ [kJ/mol]	$E_{a_{\text{interf}}}$ [kJ/mol]	$\sigma_{0_{\text{grão}}}$ [S.cm ⁻¹]	$\sigma_{0_{\text{interf}}}$ [S.cm ⁻¹]
72	98	1,76E+05	3,17E+05

2.1.3.2 Compósito

As Figuras 23 (a) e (b) apresentam os espectros de impedância do CGO15 infiltrado a diferentes temperaturas (CGO15i). A baixas temperaturas, 250 °C, a altas frequências verifica-se a existência de um arco pequeno relativo à contribuição do interior de grão da fase cerâmica (Figura 23 (a)). Esta observação é em tudo coerente com a já realizada com o esqueleto poroso. Com o aumento de temperatura este arco vai desaparecendo, ficando somente o arco de interface e um incipiente arco de eléctrodo. A resistência total do eletrólito neste caso corresponde ao valor de Z' correspondente ao mínimo de Z'' entre os dois arcos do espectro. A média (550° C) e altas (800° C) temperaturas verifica-se somente a contribuição do eléctrodo. O valor de resistência total é obtido através da interseção deste arco com o eixo das abcissas (Z') (Figura 23 (b)).

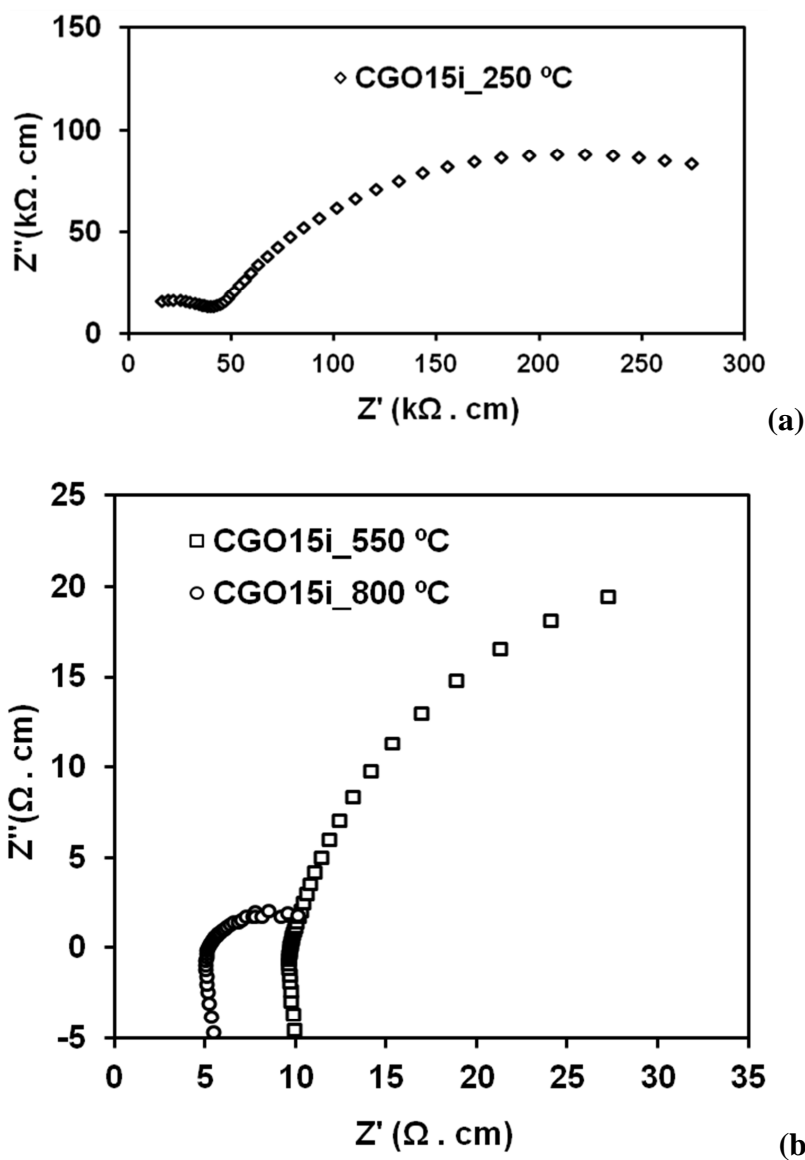


Figura 23. Espectros de impedância do compósito de CGO15: (a) 250 °C; (b) 550 e 800 °C.

De modo idêntico ao antes ensaiado com o esqueleto poroso, na Figura 24 encontram-se representadas a condutividade total do compósito e as gamas de temperatura onde prevalecem distintas energias de activação: a altas (EaAT) e a baixas (EaBT) temperaturas. Como termo de comparação inclui-se ainda a condutividade total do esqueleto poroso.

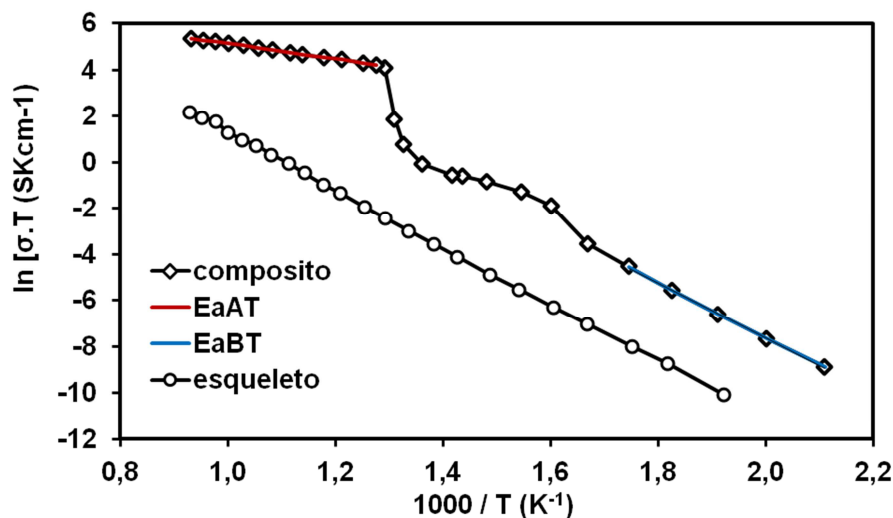


Figura 24. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do compósito de CGO15.

A condutividade total do compósito é ligeiramente superior à condutividade do esqueleto poroso, como se verifica pelo gráfico. No caso do compósito, e apesar de existirem duas fases, a baixas temperaturas a fase de carbonatos encontra-se no estado sólido e a mobilidade dos iões alcalinos é modesta. Isto poderá explicar o valor da energia de activação, próximo do CGO poroso (Tabela 8). Ainda assim o contributo dos carbonatos ou da interface entre fases não pode ser negligenciado já que a condutividade total é superior à do esqueleto cerâmico. Em compósitos com composições semelhantes foi identificado um efeito associado a uma provável mobilidade de defeitos catiónicos ao longo das interfaces, que aqui pode igualmente estar presente. Neste caso, a melhor condutividade do compósito relativamente ao esqueleto poroso estaria intimamente ligada a efeitos microestruturais.

Por volta dos 500 °C verifica-se um aumento drástico da condutividade iónica do compósito. Tendo em atenção que a esta temperatura ocorre a fusão da mistura eutética dos carbonatos, o transporte iónico passa a ser maioritariamente assegurado pelos iões carbonato. A condutividade iónica da fase pura a 650 °C é cerca de duas ordens de grandeza superior à do CGO denso ($\sigma_{\text{NLC}} \approx 1 \text{ S/cm}$ e $\sigma_{\text{CGO}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, a 650 °C). Para além disso, a forte contribuição dos iões carbonato é igualmente evidenciada pelo valor de energia de activação obtido a altas temperaturas (27 kJ/mol) que é próximo do valor referido na literatura para a mistura eutética de NLC (17 kJ/mol). Contudo, é ainda de referir que atendendo à grandeza do valor obtido (superior à da fase pura de NLC), verifica-se a influência do transporte iónico do ião óxido, sugerindo assim a presença de um transporte misto a intermédia-altas temperaturas (Tabela 8).

Tabela 8. Energias de ativação e condutividades obtidas para o compósito de CGO15, esqueleto e NLC.

Amostra	E_{aBT} [kJ/mol]	E_{aAT} [kJ/mol]	σ_{0BT} [S.cm ⁻¹]	σ_{0AT} [S.cm ⁻¹]
CGO15i	99	27	1,10E+07	4,57E+03
CGO15 esqueleto	103		9,30E+05	
NLC *	17		20,8	

* Valores da literatura (Spedding, 1973).

2.2 LA

2.2.1 Síntese do aluminato de lítio

O padrão de difração do aluminato de lítio preparado por reacção em estado sólido encontra-se apresentado na Figura 25. Este padrão revela que o material obtido é composto por duas fases, a fase α que é a fase estável a baixa temperatura e a fase γ que é a fase estável a alta temperatura (Antolini, 2013), sendo que a fase γ é a predominante. Através do padrão de difração obtido pode observar-se que a síntese de aluminato de lítio atingiu um elevado nível de conversão relativamente aos precursores, sendo que apenas se observa um pequeno pico relativo ao carbonato de lítio que não reagiu totalmente. Não existem picos associados à alumina que reagiu totalmente. A existência de algum carbonato de lítio pode significar que teremos também fases secundárias minoritárias, ricas em alumina. Contudo, não foi possível confirmar a sua formação com base na informação disponível.

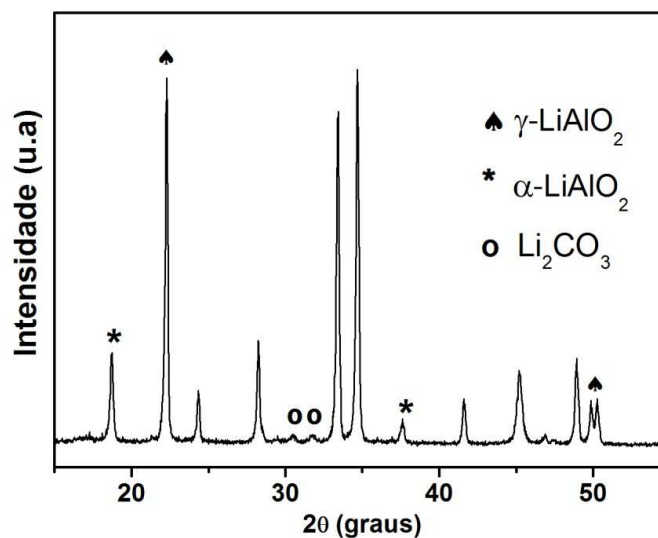


Figura 25. DRX da síntese do aluminato de lítio.

2.2.2 DRX dos compósitos com LA

Para a análise de DRX dos compósitos foram usadas duas amostras, uma porosa de LA e outra do compósito LA impregnado com a mistura eutética de carbonatos. Na Figura 26 encontram-se apresentados os padrões de DRX relativos ao esqueleto poroso de LA (a) e à amostra de LA infiltrada com NLC (b). Os picos dominantes correspondentes ao cerâmico poroso podem ser observados em múltiplas posições no padrão do compósito, com grande intensidade. A presença de picos característicos da estrutura cristalina do NLC, identificados com (*), é evidente entre os 30 e os 35°, sendo também perceptível a sua presença entre os 45 e os 50°. Consegue-se assim comprovar que a amostra infiltrada contém carbonatos.

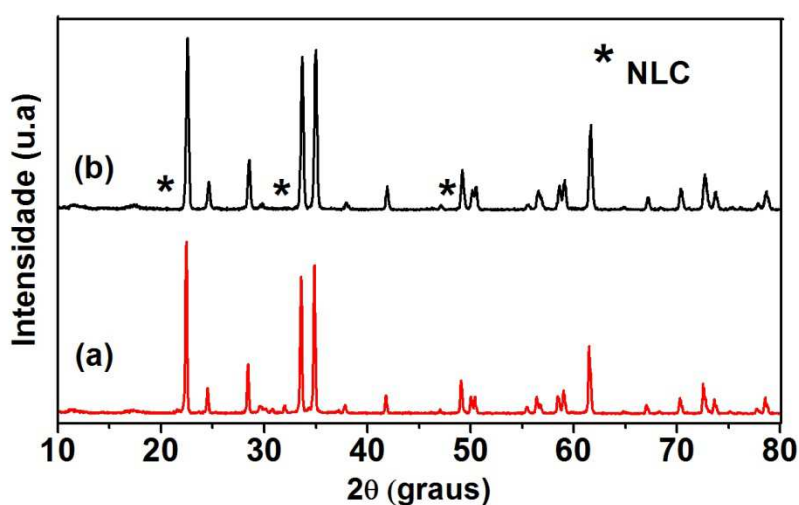


Figura 26. Padrões de DRX de: (a) Esqueleto de LiAlO₂; (b) Compósito LiAlO₂ + NLC.

2.2.3 Microestrutura

As imagens da Figura 27 mostram as microestruturas obtidas por SEM do esqueleto poroso de LA (a) assim como a de uma amostra impregnada com mistura eutética de carbonatos (b) e o respetivo mapa atômico (c). À semelhança do que se verificou no esqueleto poroso de CGO15 os poros do esqueleto de LA também aparecem como zonas quase negras enquanto que a fase cerâmica surge a cinzento claro. Confirma-se assim que o suporte é poroso, observando-se a existência de porosidade aberta e porosidade fechada quase imperceptível.

A Figura 27 (b) apresenta o suporte poroso já impregnado com a mistura eutética de carbonatos. Comprova-se que a impregnação foi bem-sucedida uma vez que se verifica a presença de carbonatos (cinzento escuro) de forma contínua por entre os grãos cerâmicos. Os poros do esqueleto (negros) encontram-se quase completamente preenchidos pela segunda fase. A Figura 27 (c) mostra de forma mais conclusiva que na realidade o compósito se encontra perfeitamente impregnado. No mapa de cores é claro que os poros do esqueleto se encontram

preenchidos pelo Na (verde). O Na (verde) encontra-se distribuído entre regiões de percolação óbvia da fase cerâmica, representada a tons de laranja/vermelho.

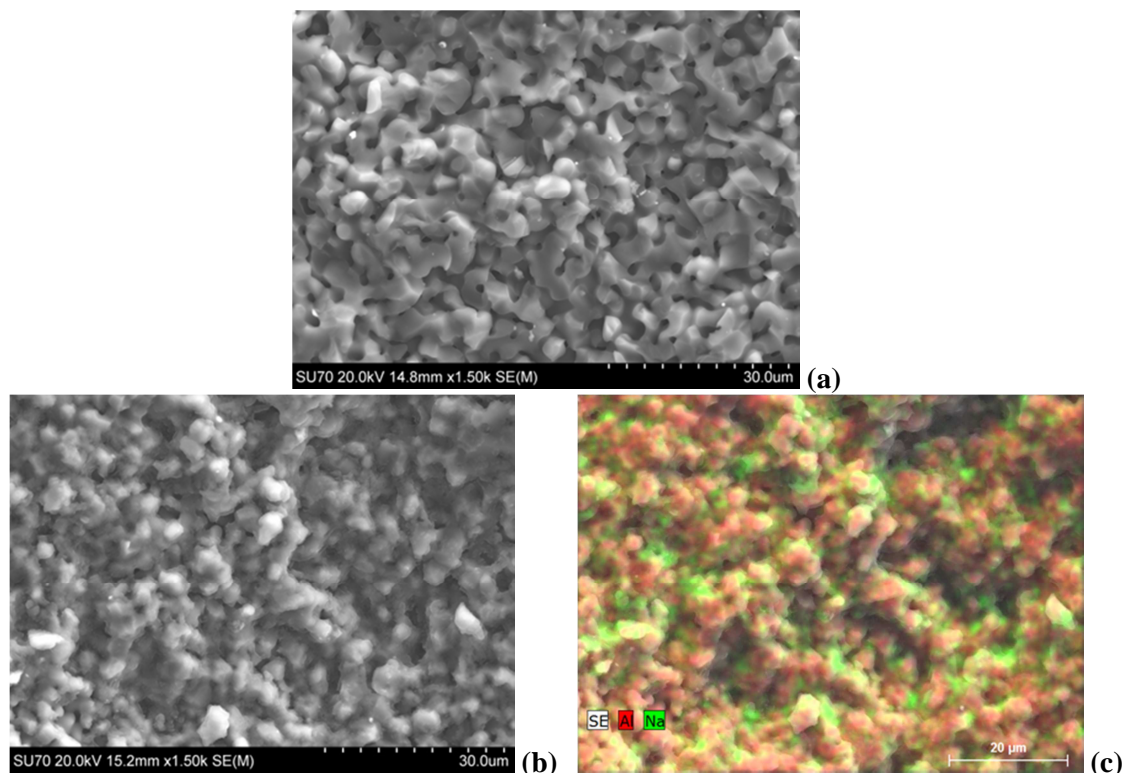


Figura 27. Imagens do esqueleto poroso e do compósito de LA obtidas por SEM: (a) microestrutura do esqueleto poroso; (b) e (c) representam a microestrutura do compósito de LA e mapa atômico.

Interessa fazer um comentário global comparativo sobre os compósitos com base em CGO e em LA. No primeiro caso parece evidente um tamanho de grão do cerâmico mais pequeno, com regiões de extensão considerável ocupadas predominantemente pelos carbonatos. No segundo caso o tamanho de grão do LA é maior e os carbonatos parecem estar mais finamente distribuídos no esqueleto poroso. Em qualquer dos casos parece indiscutível a percolação perfeita de ambas as fases.

2.2.4 Espectroscopia de impedância

2.2.4.1 Esqueleto poroso

As Figuras 28 (a), (b) e (c) apresentam os espectros de impedância do esqueleto poroso de LA a diferentes temperaturas. Trata-se de um material normalmente classificado como isolador, com condutividade eléctrica muito modesta mesmo a alta temperatura, bastante inferior aos valores das condutividades quer do NLC quer do CGO. Os espectros podem ser normalmente descritos como consistindo de um arco incompleto correspondendo ao comportamento global deste cerâmico. Em função da temperatura só temos acesso a uma parte deste arco. O aparecimento de uma pequena cauda a baixas frequências e altas temperaturas parece indiciar a

presença de condução iónica, porventura do ião Li⁺, situação frequente em muitos compostos com esta espécie iónica. Trata-se contudo de um nível de condutividade eléctrica muito baixo.

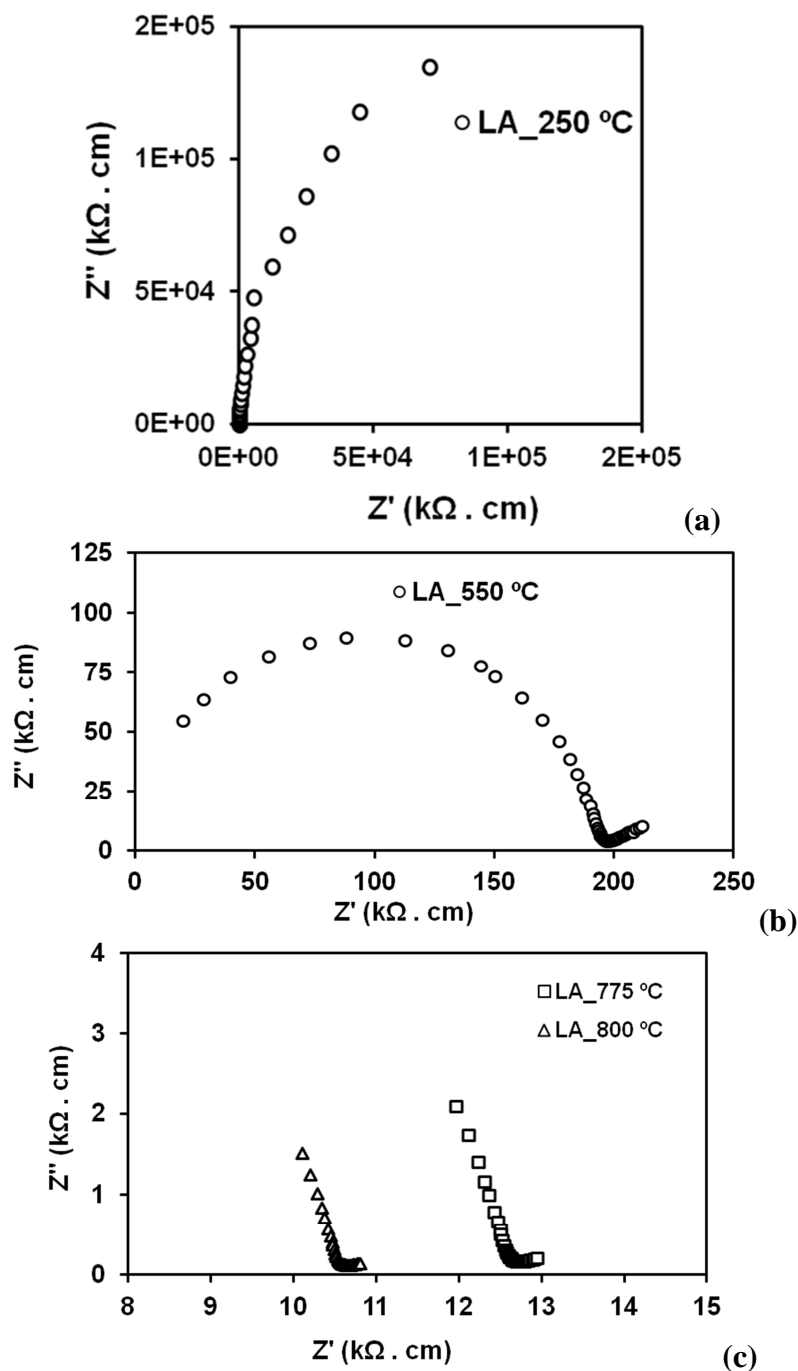


Figura 28. Espectros de impedância do esqueleto poroso de LA: 250 °C; (b) 550 °C; (c) 775 e 800 °C.

A Figura 29 apresenta a variação da condutividade total do esqueleto poroso de LA com a temperatura. Embora se percebam algumas ligeiras diferenças de declive, que poderão estar associadas a transições de fases, no essencial os resultados seguem uma tendência única ao longo da gama completa de temperaturas.

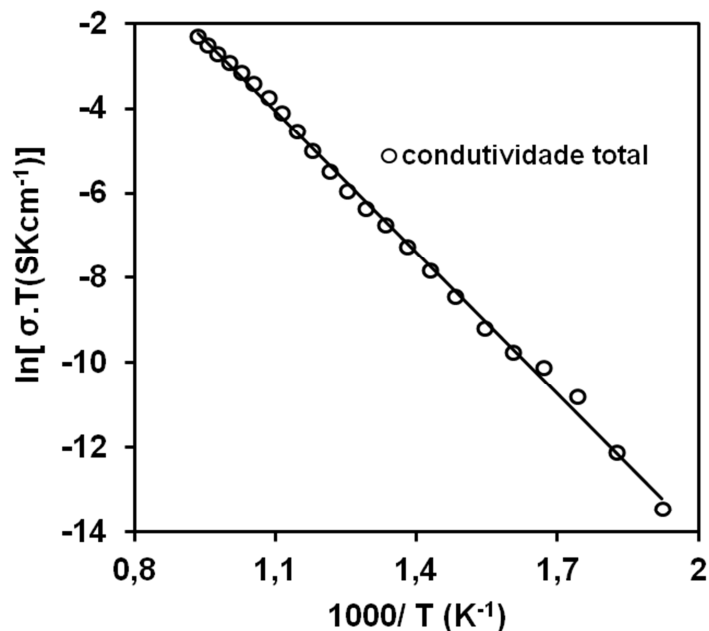


Figura 29. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do esqueleto poroso de LA.

Com base nestes valores foi igualmente possível determinar os parâmetros característicos da condutividade elétrica, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros obtidos para a condutividade elétrica do esqueleto poroso de LA.

$E_{a_{total}}$ [kJ/mol]	σ_{0total} [S.cm ⁻¹]
92	3,48E+03

2.2.4.2 Compósito

Nas Figuras 30 (a), (b) e (c) apresentam-se os espectros do LA infiltrado (LAI) obtidos para diferentes temperaturas. Verifica-se a baixas temperaturas a existência de um arco sendo que a resistência total neste caso é o comprimento do eixo Z' entre a origem e a interseção de baixa frequência do arco com Z'. À medida que a temperatura aumenta e se aproxima ou mesmo ultrapassa a temperatura de fusão dos carbonatos verifica-se o aparecimento da resposta do eletrodo. A resistência total é assim determinada a partir do ponto de interseção do arco de eletrodo com o eixo Z'.

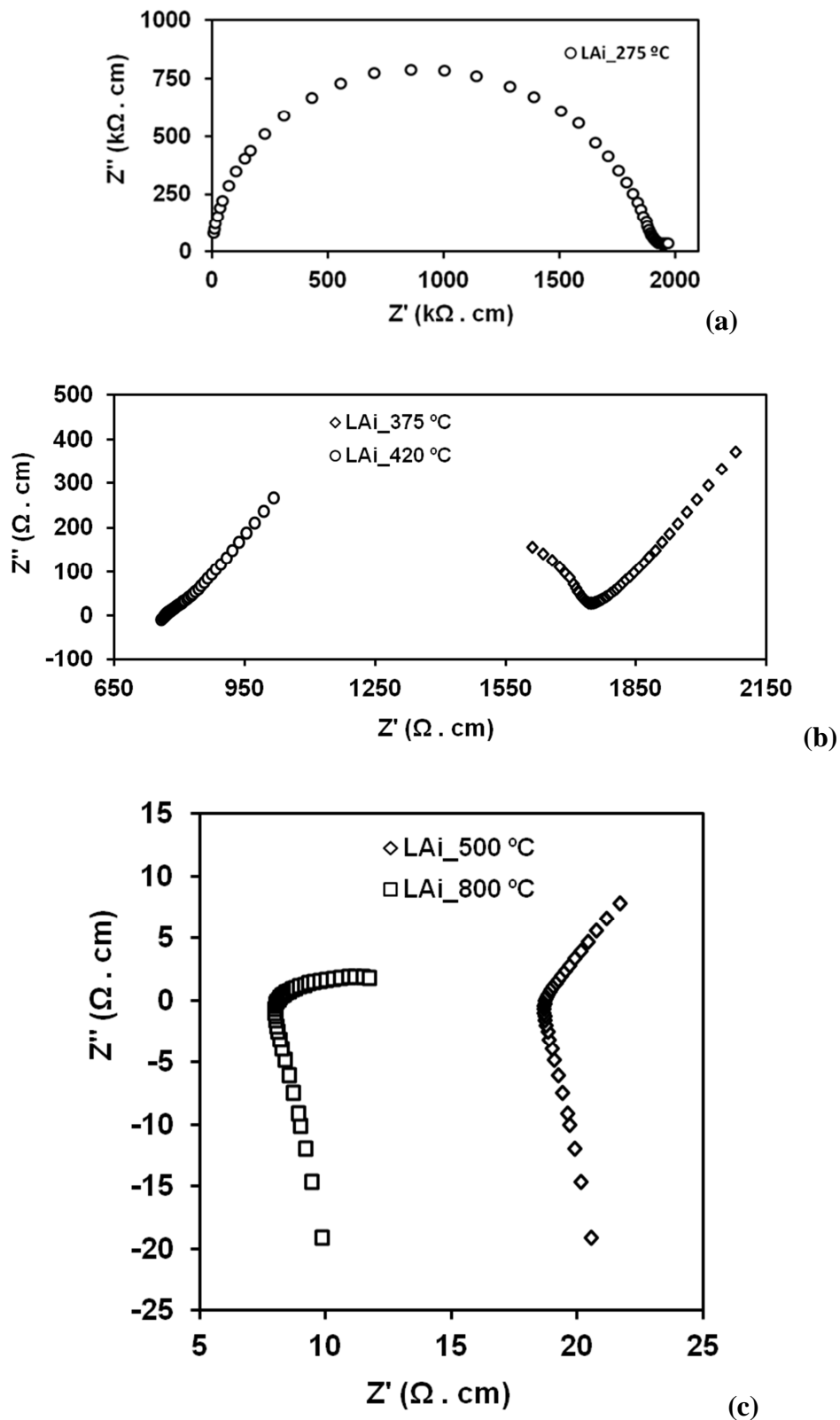


Figura 30. Espectros de impedância do composto de LA: (a) 275 °C; (b) 375 e 420 °C; (c) 500 e 800 °C.

Na Figura 31 encontram-se representadas a condutividade total do composto de LA e as gamas de temperaturas usadas para determinar as respectivas energias de activação a altas

(EaAT) e a baixas temperaturas (EaBT). Como termo de comparação inclui-se ainda a informação relativa ao esqueleto poroso.

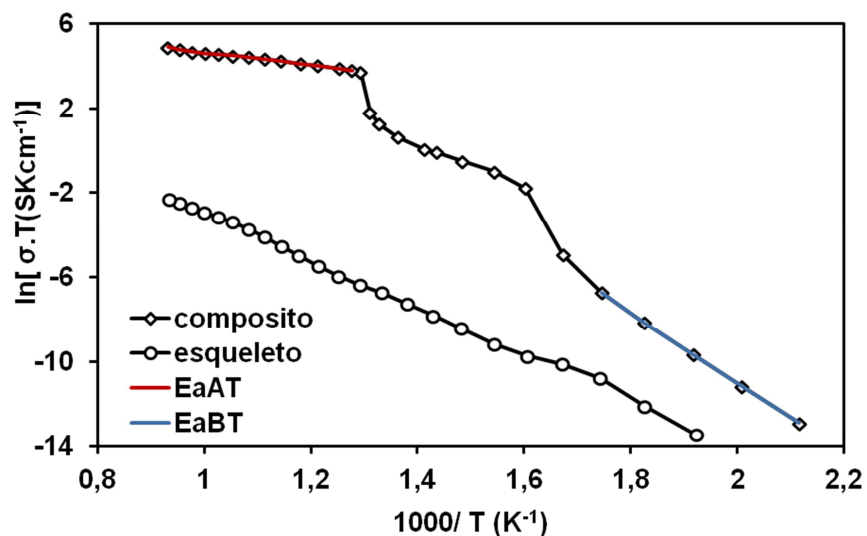


Figura 31. Representações do tipo Arrhenius da condutividade total do compósito e esqueleto poroso de LA.

À semelhança do que se verificou para o compósito de CGO15 os valores de condutividade obtidos para o compósito de LA são igualmente mais elevados que os obtidos para o esqueleto poroso de LA estando esta diferença porventura associada a uma mobilidade iónica mais fácil através das interfaces cerâmico/sal. Tal como referido anteriormente verifica-se uma variação brusca da condutividade quando se atinge a temperatura de fusão dos carbonatos.

Os valores das energias de activação total, a altas e a baixas temperaturas, obtidas para o compósito de LA encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Energias de ativação a altas e a baixas temperaturas obtidas para o esqueleto poroso de LA.

Amostra	Ea _{BT} [kJ/mol]	Ea _{AT} [kJ/mol]	σ _{0BT} [S.cm ⁻¹]	σ _{0AT} [S.cm ⁻¹]	Ea _{total} [kJ/mol]	σ _{total} [S.cm ⁻¹]
LAi	138	25	4,71E+09	2,01E+03	-	-
LA esqueleto	-	-	-	-	92	3,48E+03

Comparando as energias de ativação obtidas a baixas e altas temperaturas observa-se que a altas temperaturas estas são bastante mais baixas que a baixas temperaturas e se aproximam dos valores já observados nos compósitos com base em CGO, confirmando o papel dominante dos carbonatos nestas condições de operação.

3. Eficiência faradaica

Após a avaliação da condutividade global dos compósitos de CGO15 e LA por espectroscopia de impedância, recorreu-se à técnica de eficiência faradaica na tentativa de quantificar a importância relativa do ião óxido no transporte iônico nas diferentes membranas. Espera-se assim que estes resultados permitam contribuir para clarificar o mecanismo de transporte iônico, ainda alvo de controvérsia.

3.1 Transporte iônico nas membranas

Nas Tabelas 11 e 12 encontram-se sistematizados os resultados obtidos em atmosfera de N₂+ar seguida de CO₂+ar para os compósitos de CGO e LA, respetivamente. Listam-se os valores de corrente imposta (I), diferença de potencial na membrana (V), pressões parciais de oxigénio (pO₂) antes (in) e após (out) imposição de corrente, fluxos (F) equivalentes à corrente imposta (cor) e determinados no gás permeado (gás). Finalmente, na última coluna apresenta-se a razão entre os fluxos decorrentes da corrente imposta e os determinados pela análise de gases.

Tabela 11. Valores das pressões parciais de O₂, tensão da célula, correntes iónica e total obtidos a 650 °C quando aplicadas diferentes correntes, em presença de diferentes atmosferas, ar + N₂ e ar + CO₂ para a amostra de CGO15.

Mistura na alimentação: ar + N₂ (70:30 mL min⁻¹)						
Reação catódica de referência: O₂ + 4e⁻ → 2 O²⁻						
Corrente e tensão na célula		Pressão parcial de O₂		Fluxos		Razão
I (A)	V_{cel} (V)	pO_{2in} (atm)	pO_{2out} (atm)	*F_{cor} (mol s⁻¹)	F_{gás} (mol s⁻¹)	F_{cor}/F_{gás}
1,00E-02	0,1780	6,34E-03	6,85E-03	2,59E-08	1,89E-08	1,37
2,00E-02	0,3698	6,33E-03	7,37E-03	5,18E-08	3,88E-08	1,34
3,00E-02	0,5585	6,37E-03	7,91E-03	7,77E-08	5,71E-08	1,36
Mistura na alimentação: ar + CO₂ (70:30 mL min⁻¹)						
Reação catódica de referência: CO₂ + ½ O₂ + 2e⁻ → CO₃²⁻						
Corrente e tensão na célula		Pressão parcial de O₂		Fluxos		Razão
I (A)	V_{cel} (V)	pO_{2in} (atm)	pO_{2out} (atm)	*F_{cor} (mol s⁻¹)	F_{gás} (mol s⁻¹)	F_{cor}/F_{gás}
1,00E-02	0,180	7,26E-03	7,73E-03	2,59E-08	1,76E-08	1,47
2,00E-02	0,4255	7,30E-03	8,30E-03	5,18E-08	3,69E-08	1,40
3,00E-02	0,6815	7,23E-03	8,74E-03	7,77E-08	5,60E-08	1,39

*F_{gás} = f_{N₂} × ΔpO₂, sendo f_{N₂} o caudal molar do gás de arraste

Recorde-se que quando o gás de alimentação inclui somente oxigénio, o único mecanismo possível de transporte iônico estará associado ao ião óxido. No caso das atmosferas envolvendo também CO₂ torna-se possível o transporte conjunto desta espécie e do oxigénio combinados sob a forma de ião carbonato. Como presunção, o CGO é considerado o único condutor iônico

de iões óxido. Assim, na ausência de CGO, o transporte isolado de oxigénio sob a forma iónica deveria ser impossível.

Procedendo-se à análise do efeito da bombagem eletroquímica de O₂ (Tabelas 11 e 12), observa-se sempre um aumento da pressão parcial de oxigénio no gás de arraste com o aumento sucessivo da corrente imposta às células (pO_{2,out} > pO_{2,in}). Importa ainda referir que os valores iniciais da pressão parcial de oxigénio na ordem de 10⁻³ atm sugerem eventuais problemas de estanqueidade do sistema de medição. Contudo a ordem de grandeza dos valores medidos permite extrair conclusões com relevo quantitativo.

Tabela 12. Valores das pressões parciais de O₂, tensão da célula, correntes iónica e total obtidos a 650 °C quando aplicadas diferentes correntes, em presença de diferentes atmosferas, ar + N₂ e ar + CO₂ para a amostra de LA.

Mistura na alimentação: ar + N₂ (70:30 mL min⁻¹)						
Reação catódica de referência: O₂ + 4e⁻ → 2 O²⁻						
Corrente e tensão na célula		Pressão parcial de O₂		Fluxos		Razão
I (A)	V_{cel} (V)	pO_{2,in} (atm)	pO_{2,out} (atm)	*F_{cor} (mol s⁻¹)	F_{gás} (mol s⁻¹)	F_{cor}/F_{gás}
5,00E-03	0,3499	8,83E-03	9,21E-03	1,30E-08	1,41E-08	0,92
1,00E-02	1,4180	8,82E-03	9,55E-03	2,59E-08	2,71E-08	0,96
2,00E-02	1,9256	8,86E-03	1,02E-02	5,18E-08	5,14E-08	1,01
Mistura na alimentação: ar + CO₂ (70:30 mL min⁻¹)						
Reação catódica de referência: CO₂ + 1/2 O₂ + 2e⁻ → CO₃²⁻						
Corrente e tensão na célula		Pressão parcial de O₂		Fluxos		Razão
I (A)	V_{cel} (V)	pO_{2,in} (atm)	pO_{2,out} (atm)	*F_{cor} (mol s⁻¹)	F_{gás} (mol s⁻¹)	F_{cor}/F_{gás}
5,00E-03	0,10264	7,64E-03	7,99E-03	1,30E-08	1,31E-08	0,99
1,00E-02	0,019	7,63E-03	8,32E-03	2,59E-08	2,58E-08	1,00
2,00E-02	0,25637	7,61E-03	9,03E-03	5,18E-08	5,27E-08	0,98
3,00E-02	0,4877	7,66E-03	9,73E-03	7,77E-08	7,72E-08	1,01

*F_{gás} = f_{N₂} × ΔpO₂ sendo f_{N₂} o caudal molar do gás de arraste

Relativamente à célula compósita de CGO15, verifica-se que, em oxigénio, os valores de fluxo são inferiores aos decorrentes da corrente total imposta. Este resultado é inesperado uma vez que a matriz cerâmica de CGO é condutora de iões óxidos e, portanto, o oxigénio da atmosfera envolvente reduzido por imposição de corrente à célula deveria atravessar a amostra somente sob a forma de corrente iónica de iões óxido. Refere-se ainda que em condições oxidantes não é esperada a existência de condutividade electrónica por parte da matriz cerâmica. Além do mais, existem ainda estudos publicados que sugerem que os carbonatos suprimem a condutividade electrónica no compósito. Neste sentido, supõe-se que a restante parte da corrente seja assegurada por outros transportadores de carga.

Não é fácil ultrapassar o nível de especulação sobre o tipo de espécies iónicas que poderão justificar uma reacção catódica e uma corrente iónica paralela à dos iões óxido nas membranas com CGO. Esta corrente paralela não pode ser alimentada por outras espécies presentes na atmosfera onde além do oxigénio só se encontram gases inertes. Sendo este o resultado mais interessante obtido neste trabalho, seriam necessárias informações complementares para poder sugerir alguma hipótese consistente. A hipótese de envolvimento dos iões alcalinos ou carbonato parece ser a única com alguma viabilidade mas não é fácil encontrar mecanismos sustentáveis, que não envolvam a decomposição das membranas ou não originem a produção de oxigénio no ânodo.

Ainda na linha dos resultados de algum modo surpreendentes note-se que nas membranas com base em LA se consegue identificar a presença de uma corrente iónica quando a alimentação só possui oxigénio. Supostamente os carbonatos alcalinos e o LA não são condutores de oxigénio. Contudo, atendendo aos valores residuais de corrente face à voltagem imposta na membrana, pode-se presumir que o par Na⁺, Li⁺ conjugado com os respectivos óxidos (Na₂O, Li₂O) possa assegurar o transporte de oxigénio por contra-migração de espécies no interior da membrana. Trata-se de um mecanismo em tudo semelhante ao sugerido para justificar o transporte de CO₂ por contra-migração de iões alcalinos e moléculas de carbonatos alcalinos (Näfe, 2014).

3.2 Comportamento dc e ac das membranas

De um modo geral, observa-se que a diferença de potencial nas células compósitas aumenta gradualmente com a corrente aplicada. Este aumento é visivelmente mais significativo na célula de LA em atmosfera de N₂+ar. De facto, representando graficamente a diferença de potencial das células em função da corrente imposta (Figura 32 (a) e (b) para os compósitos de CGO15 e LA, respetivamente) observa-se um comportamento tendencialmente linear, com valores de coeficientes de correlação muito próximos do valor unitário forçando as linhas a passar na origem. Esta tendência linear é mais evidente para o compósito de CGO15, o que é típico de um comportamento óhmico puro. Os declives obtidos representam a resistência total da célula, ou seja a sua contribuição óhmica e a polarização dos eléctrodos.

Para avaliar quantitativamente a contribuição da sobretensão associada ao processo de eléctrodo, registaram-se alguns espectros de impedância antes da aplicação de corrente, a 650 °C e nas condições de atmosfera assimétrica em que foram realizados os ensaios de eficiência faradaica. Estes espectros encontram-se representados na Figura 33 (a) e (b) para os compósitos de CGO15 e LA, respetivamente. O compósito de CGO15 apresenta uma resistência mais baixa em ar puro do que na presença de CO₂, tal como observado no gráfico da Figura 33 (a). Importa referir que o somatório das resistências associadas ao compósito e ao arco de eléctrodo atingem valores muito próximos da resistência da célula obtida por representação gráfica dos

ensaios de eficiência faradaica, pelo que é possível corrigir o efeito da sobretensão introduzida pela polarização dos eléctrodos.

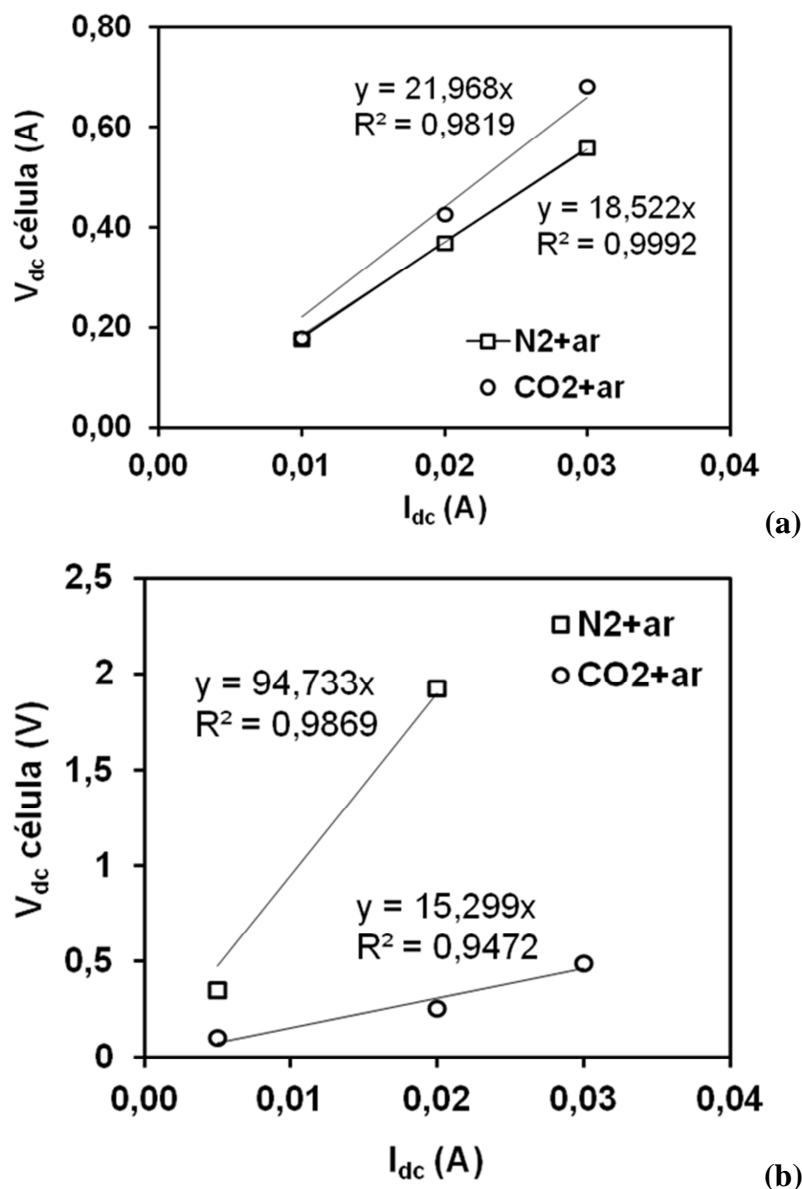


Figura 32. Diferenças de potencial na célula (V_{dc} Célula) em função da corrente (I_{dc}), para as duas atmosferas aplicadas, ar + N_2 e ar + CO_2 : a) compósito de CGO15 e b) compósito de LA.

Relativamente ao compósito de LA, a introdução de CO_2 provoca um efeito positivo ligeiro na condutividade global do compósito, observando-se um decréscimo da resistência do electrólito comparativamente ao ar. Salienta-se contudo que os valores das resistências da amostra nas diferentes atmosferas são muito próximos, oscilando entre 12 e 14 Ohm em $CO_2 + ar$ e somente em ar, respetivamente. No caso do compósito com LA é mais difícil proceder a uma estimativa da polarização de eléctrodo já que o respetivo arco se encontra incompletamente definido. Isto impede uma análise comparativa mais delicada dos valores obtidos pelas diferentes técnicas, o que ainda assim se tenta na Tabela 13 considerando somente as

componentes ôhmicas obtidas por espectroscopia de impedância e os declives das curvas V vs I antes apresentadas.

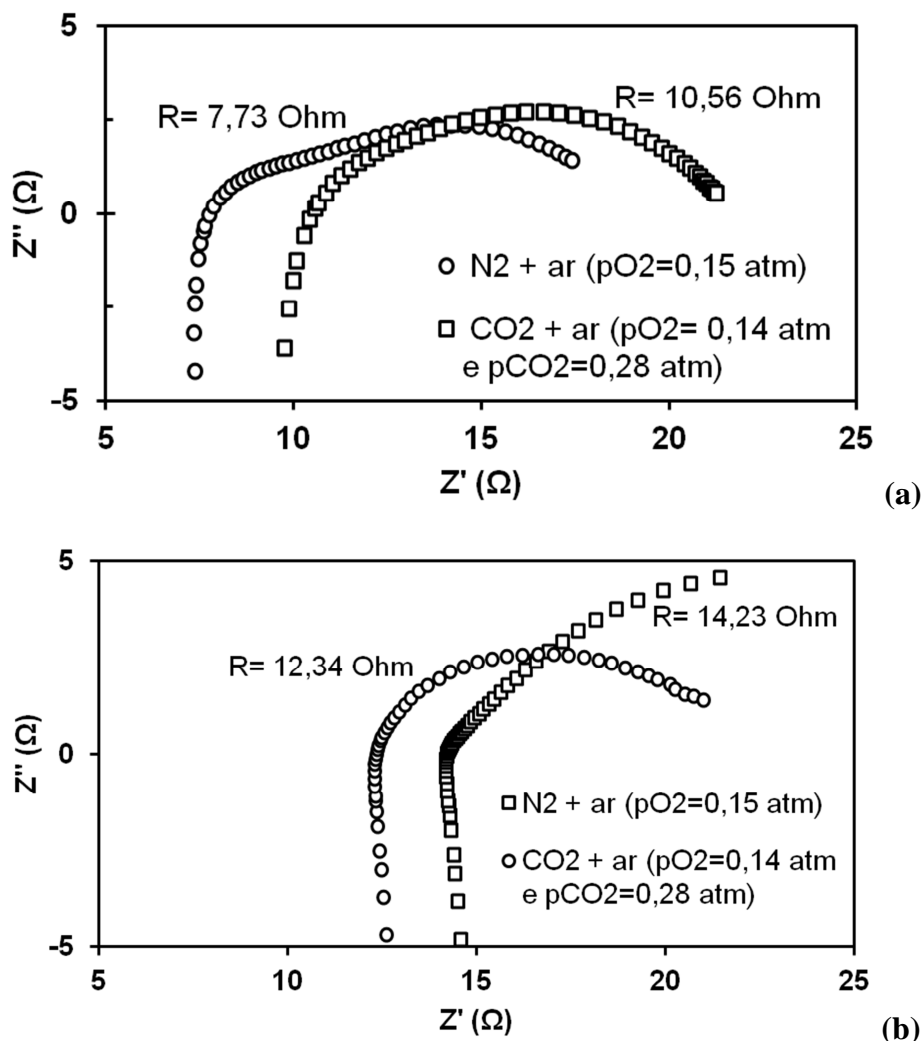


Figura 33. Espectros de impedância a 650 °C, em atmosfera assimétrica e antes de aplicação de corrente para os compósitos: a) CGO15 e b) LA.

Tabela 13. Resumo das condutividades obtidas por eficiência faradaica (σ_{dc}) e por espectroscopia de impedância (σ_{ac}) para as amostras compósitas de CGO e LA expostas a diferentes atmosferas.

Compósito	ar + N ₂		ar + CO ₂	
	σ_{dc} (s/cm)	σ_{ac} (s/cm)	σ_{dc} (s/cm)	σ_{ac} (s/cm)
CGO15	2,28E-02	5,46E-02	1,92E-02	4,00E-02
LA	4,00E-03	2,66E-02	2,48E-02	3,07E-02

Como esperado, as condutividades obtidas por eficiência faradaica são mais baixas do que os valores obtidos por espectroscopia de impedância, devido ao efeito de polarização dos eléctrodos que contribui para o aumento global da resistência da célula.

3.3 Análise complementar pós-eficiência faradaica

Após os ensaios de eficiência faradaica procedeu-se à análise dos compósitos por DRX e SEM com o objectivo de recolher mais informação que pudesse contribuir para esclarecer a discrepância dos resultados obtidos para as duas matrizes cerâmicas. Na Figura 34 apresentam-se os difratogramas obtidos à superfície das células compósitas expostas à sequência de atmosferas N_2+ar e CO_2+ar bem como da superfície sujeita ao gás de arraste, N_2 .

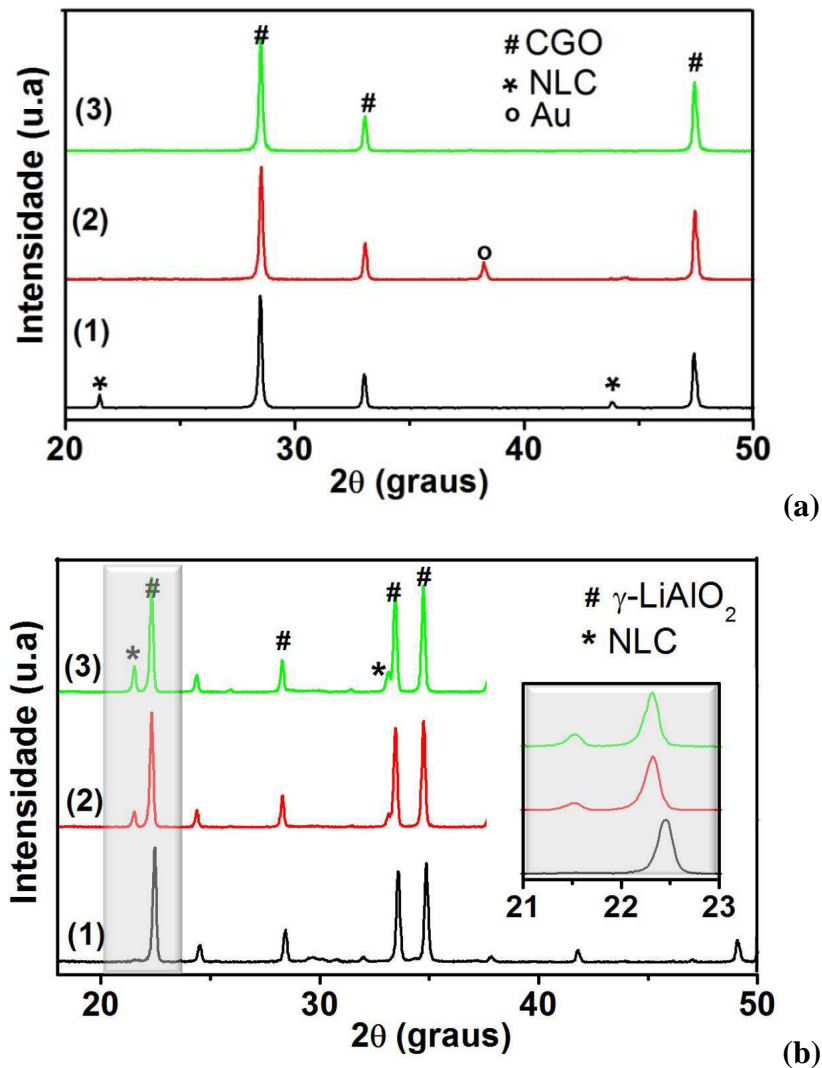


Figura 34. Difratogramas obtidos após os ensaios de eficiência faradaica para as células compósitas de: (a) CGO15 e (b) LA. Os números correspondem aos seguintes padrões de DRX: (1) da superfície do compósito não submetido a qualquer ensaio, (2) superfície exposta à sequência de atmosferas N_2+ar e CO_2+ar e (3) superfície em contacto com o gás de arraste N_2 .

A análise da Figura 34 (a) permite constatar o desaparecimento do pico relativo à mistura eutética de carbonatos, provavelmente por efeito de drenagem ao longo da sequência experimental ou mesmo por decomposição parcial dos carbonatos quando inicialmente submetidos à atmosfera de ar. Relativamente à célula compósita de aluminato de lítio, verificou-se um aumento significativo do pico associado à mistura eutética de carbonatos em ambas as

faces expostas ao gás de alimentação e ao gás de arraste comparativamente ao compósito inicial. Além disso, o pico associado à fase principal do aluminato de lítio apresenta um desvio significativo após os ensaios de eficiência faradaica, sugerindo alterações na composição desta fase cristalina, porventura envolvendo a entrada de Na⁺.

Procedeu-se ainda à inspeção química e microestrutural por EDS/SEM da superfície submetida à sequência de atmosferas N₂+ar e CO₂+ar bem como da secção transversal de amostras fraturadas. A observação da superfície da célula de CGO15 combinada com a análise química por EDS (Figura 35 (a)) revela a presença do elemento sódio, característico da mistura de carbonatos. Contudo, a análise da secção transversal da fratura demonstra uma existência vestigial de carbonatos (regiões assinaladas a tracejado, Figura 35 (c)), comprovando-se o efeito de decomposição ou mesmo de escoamento dos carbonatos ao longo da execução experimental. Observa-se ainda que o esqueleto cerâmico mantém as características microestruturais já referidas anteriormente (Figura 16).

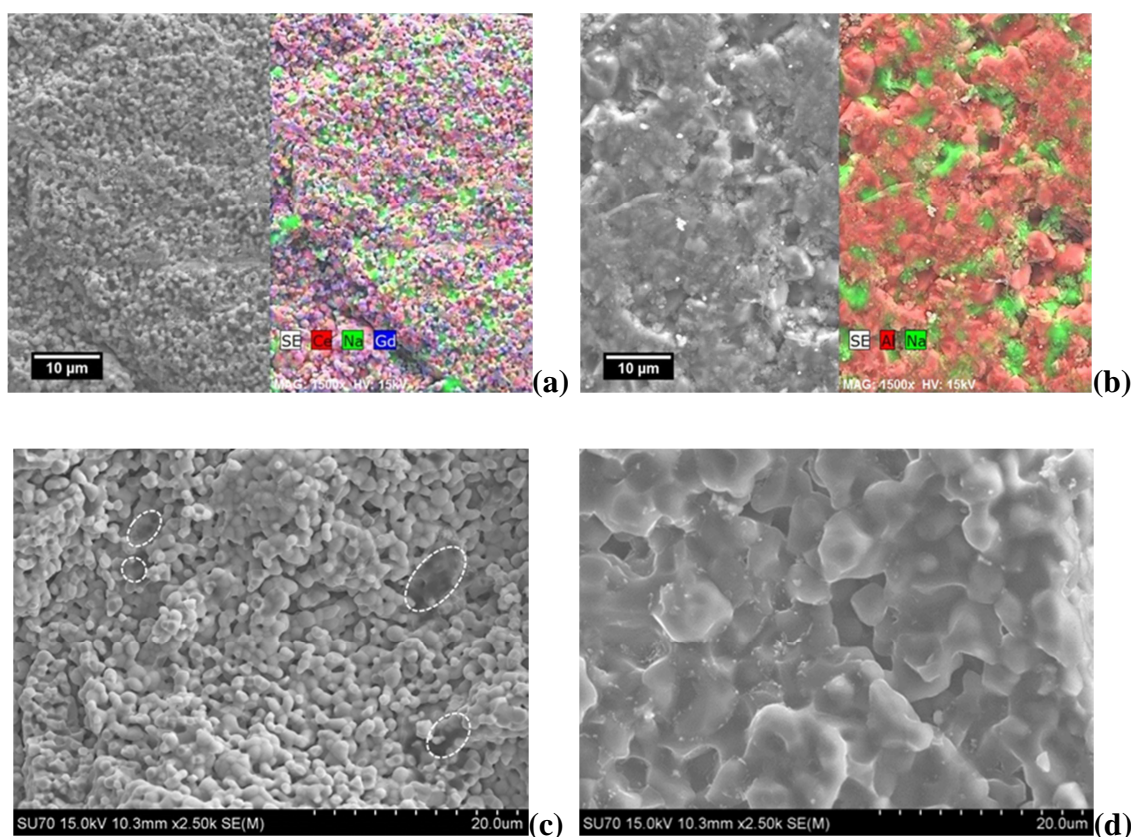
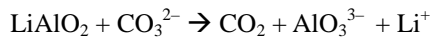


Figura 35. Micrografias adquiridas por SEM após os ensaios de eficiências faradaica das células compósitas de (a) e (c) CGO15 e (b) e (d) LA. As imagens (a) e (b) correspondem à superfície das células submetidas à sequência de atmosferas ar+N₂ e ar+CO₂ e as imagens (c) e (d) à secção transversal da fratura.

Relativamente à célula compósita de LA, a Figura 35 (b) sugere o crescimento dos grãos de aluminato recobertos por uma fase líquida. A análise por EDS revelou ainda uma abundância relativa de sódio circundando os grãos cerâmicos. A aparente presença de fase líquida bem como a existência de uma fase rica em sódio são coerentes com o aumento da intensidade do pico de NLC anteriormente observado por DRX. Por outro lado, o crescimento de grão do aluminato justifica também a alteração dos parâmetros de rede desta fase cujo pico principal surge deslocado no difractograma.

A dissolução do aluminato de lítio em presença de carbonatos fundidos em atmosferas de ar e CO₂ não é de todo surpreendente, mediante resultados referidos na literatura (Takizawa & Hagiwara, 2002). De facto, este autor demonstrou que a fase alotrópica γ do aluminato de lítio, mesmo sendo a mais estável, sofre dissolução na presença de carbonatos:



Equação 23

dando origem a um mecanismo de nucleação e crescimento de grão por deposição contínua de novas camadas. Este processo é ainda fortemente influenciado pela atmosfera envolvente, em particular na presença de ar e/ou CO₂ (Takizawa, 2002). Neste sentido, entende-se o efeito positivo da introdução de CO₂ na condutividade global dos compósitos de LA, uma vez que promove a restauração de iões carbonato potencialmente decompostos.

IV. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

O presente trabalho envolveu diferentes fases de processamento e caracterização de membranas que permitem tirar algumas conclusões e identificar oportunidades de trabalho futuro no sentido de confirmar ou solucionar alguns dos problemas que ficam em aberto.

A otimização das condições do processamento com base na consolidação prévia da matriz cerâmica de CGO seguida da impregnação com uma mistura eutéctica de carbonatos fundidos permitiu obter membranas compósitas com características físico-químicas e propriedades eléctricas semelhantes às requeridas e já obtidas em anteriores trabalhos.

Um segundo conjunto de membranas compósitas baseadas numa matriz cerâmica de LA, não condutora de iões óxido e tradicionalmente usada em PCCF, foi eficazmente preparado pela metodologia de processamento em duas etapas.

No domínio da caracterização por espectroscopia de impedância, verificou-se a baixas temperaturas um comportamento coerente na evolução da condutividade eléctrica destes compósitos com a natureza da matriz cerâmica, obtendo-se valores máximos de σ_{BT} para os compósitos com CGO. Na região das altas temperaturas (acima do ponto de fusão da mistura eutéctica de carbonatos), ambos os compósitos apresentam uma condutividade total muito próxima, sugerindo que o transporte seja dominado pelos carbonatos.

Os valores de condutividade total dos compósitos a baixa temperatura excedem os valores individuais das fases constituintes o que sugere a existência de mecanismos envolvendo interfaces entre fases como percursos favoráveis ao transporte iónico.

Contrariamente ao presumido, os ensaios de eficiência faradaica combinados com a caracterização complementar por DRX e SEM-EDS indicaram a interação do aluminato de lítio com os carbonatos fundidos e a atmosfera envolvente, com influência positiva na condutividade total, em particular na presença de dióxido de carbono.

Relativamente ao compósito de CGO, verificou-se que em condições de condução iónica singular supostamente por O²⁻, parte da corrente imposta parece ser assegurada por outros transportadores de carga iónica. A informação disponível não permitiu identificar espécies alternativas com impacto no mecanismo de condução.

Com o compósito de LA verificou-se condução iónica residual supostamente por O²⁻. A informação disponível permite sugerir os pares metal alcalino/óxido de metal alcalino como possíveis espécies responsáveis por este processo de condução, em alternativa ao O²⁻ direto.

Tendo por referência as conclusões acima apresentadas e as limitações do presente trabalho, seria interessante:

Explorar em maior detalhe a técnica de eficiência faradaica em compósitos densos com matriz tipo CGO no sentido de explorar o efeito de outras condições de operação (ex: temperatura, atmosfera envolvente e microestrutura) na aparente condução mista identificada

IV- Conclusões e sugestões de trabalho futuro

nestas membranas. Deste modo obter-se-ia informação adicional quanto à natureza da condução mista nos compósitos e nos carbonatos fundidos.

Explorar a técnica de eficiência faradaica em compósitos densos com matriz cerâmica com uma fraca condutividade iônica e não reativa em presença dos carbonatos fundidos com o propósito ainda de obter informação adicional quanto à natureza condutora dos carbonatos fundidos.

Complementar a análise de gases agora centrada somente no oxigênio, incluindo outras espécies potencialmente presentes como o CO, CO₂ e H₂O, no sentido de pode clarificar eventuais mecanismos paralelos de condução ou mesmo processos de decomposição parcial das membranas.

Relativamente ao processamento cerâmico, a dificuldade em reproduzir os esqueletos cerâmicos com porosidade controlada usando o PVA, polímero orgânico de elevado peso molecular, sugere a exploração de formadores de poros mais simples, como o carbono, ou ainda formadores de poro inorgânicos que possam ser sinterizados em simultâneo com a matriz cerâmica e posteriormente removidos por ataque ácido ou dissolução.

Testar a eficiência das membranas produzidas na separação de CO₂, no sentido de perceber as relações entre a natureza das membranas e o seu desempenho, confirmar o potencial dos compósitos preparados em termos de aplicações práticas, e obter informação sobre condições ideais de operação para as diferentes membranas.

V. Referências bibliográficas

Anderson, M., Wang, H., Lin, Y.S. (2012). Inorganic membranes for carbon dioxide and nitrogen separation. *Chemical Engineering Journal*, 28 (2-3).

Ansaloni, L., Zhao, Y., Jung, B. T., Ramasubramanian, K., Baschetti, M. G., & Ho, W. S. W. (2015). Facilitated transport membranes containing amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for high-pressure CO₂ separations. *Journal of Membrane Science*, 490, 18–28.

Antolini, E. (2013). The stability of LiAlO₂ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment. *Ceramics International*, 39 (4), 3463–3478.

Autolab Application Note EIS01. (2011). *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1- Basic Principles*. Metrohm- Autolab B.V., 1-3.

Carbon Capture and Storage- UKCCSC Project (2008). Acedido a 15 de Maio de 2015, Shark and coral conservation: <http://www.sharkandcoralconservation.com/articles.php?id=39>

Cebucean, D., Cebucean, V., & Ionel, I. (2014). CO₂ Capture and Storage from Fossil Fuel Power Plants. *Energy Procedia*, 63(ii), 18–26.

Chung, S. J., Park, J. H., Li, D., Ida, J. I., Kumakiri, I., & Lin, J. Y. S. (2005). Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(21), 7999–8006.

Clean Coal Technologies, Carbon Capture & Sequestration (2015). Acedido a 6 de Junho de 2015, World Nuclear Association: <http://www.world-nuclear.org/info/Energy-and-Environment/-Clean-Coal--Technologies/>

Cnop, T., Dortmund, D., & Schott, M. (2007). Continued development of gas separation membranes for highly sour service. *UOP -A Honeywell company*, 1-13.

Danek, V., Tarniowy, M., & Suski, L. (2004). Kinetics of the $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transformation in LiAlO₂ under various atmospheres within the 1073-1173 K temperatures range. *Journal of Materials Science*, 39, 2429 – 2435.

Dong, X., Ortiz Landeros, J., & Lin, Y. S. (2013). An asymmetric tubular ceramic-carbonate dual phase membrane for high temperature CO₂ separation. *Chemical Communications*, 49 (83), 9654 –6.

IV- Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Effects of Global Warming (2015). Acedido a 13 de Maio de 2015, National Geographic: <http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/gw-effects/>

Fleig, J., Maier, J. (1999). The Impedance of Ceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: Validity and Limits of the Brick Layer Model. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 693-696.

Fulk, S., Rafique, H. (2010). CO₂ Capture using membrane separation technology, student paper, The University of Texas, 839-846.

Irvine, John. T. S., Sinclair, Dereck. C., West, R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2, 132-138.

Ivers-Tiffée, E., Weber, A., Schichlein, H. (2004). *Electrochemical impedance spectroscopy in Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-97400-1, 1-16.

Kanehashi, S., Chen, G. Q., Ciddor, L., Chaffee, A., & Kentish, S. E. (2015). The impact of water vapor on CO₂ separation performance of mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 492, 471–477.

Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., & Bouallou, C. (2010). Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*, 30 (1), 53–62.

Kharton, V. V., Viskup, A. P., Figueiredo, F. M., Naumovich, E. N., Yaremchenko, A., & Marques, F. M. B. (2001). Electron-hole conduction in Pr-doped Ce(Gd)O_{2- δ} by faradaic efficiency and emf measurements. *Electrochimica Acta*, 46 (18), 2879 – 2889.

Li, B., Duan, Y., Luebke, D., & Morreale, B. (2013). Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Applied Energy*, 102, 1439–1447.

Li, P., Wang, Z., Qiao, Z., Liu, Y., Cao, X., Li, W., Wang, J., Wang, S. (2015). Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. *Journal of Membrane Science*, 495, 130–168.

Lu, B., & Lin, Y. S. (2013). Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 444, 402–411.

Machado, A. D. S., Mexias, A. S., Vilela, A. C. F., & Osório, E. (2011). Quantificação por DRX dos Componentes Carbonosos Presentes no Pó de Balão do Alto-Forno. *Tecnologia Em Metalurgia E Materiais*, 8(4), 254–260.

- Messaoud, S. B., Takagaki, A., Sugawara, T., Kikuchi, R., & Oyama, S. T. (2015). Alkylamine–silica hybrid membranes for carbon dioxide/methane separation. *Journal of Membrane Science*, 477, 161–171.
- Mizuhata, M., Béléké, A. B., Watanabe, H., Harada, Y., & Deki, S. (2007). Effect of γ -LiAlO₂ powder on ionic conductivity of coexisting single alkali carbonates. *Electrochimica Acta*, 53(1), 71–78.
- Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) (2015). Acedido a 16 de Setembro de 2015, Fuel Cell Today: <http://fuelcelltoday.com/technologies/mcfc>
- Näfe, H. (2014). Electrochemical CO₂ separation through an alkali-carbonate-based membrane, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3, N23–N29.
- Norton, T. T., & Lin, Y. S. (2014). Ceramic–carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature. *Solid State Ionics*, 263, 172–179.
- Ortiz-Landeros, J., Norton, T., & Lin, Y. S. (2013). Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes. *Chemical Engineering Science*, 104, 891–898.
- Patrício, S. G., Soares, C. M. C., Santos, C. F. N., Figueiredo, F. M. L., & Marques, F. M. B. (2014). Ceria-based substrates for CO₂ separation membranes. *Solid State Ionics*, 262, 248–252.
- Patrício, S. G., Papaioannou, E., Zhang, G., Metcalfe, I. S., & Marques, F. M. B. (2014). High performance composite CO₂ separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 471, 211–218.
- 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(1-2), 110–118.
- Rui, Z., Anderson, M., Li, Y, Lin, Y.S. (2012). Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 417–418, 174–182.
- Santos, C. (2013). Membranas de Separação de CO₂, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.

IV- Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Scanning Electron Microscopy (SEM) (2015). Acedido a 22 de Setembro de 2015, Geochemical Instrumentation and Analysis: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

Sarkar, S., Aimin, X., & Jana, D. (2001). Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis of concretes in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques, and Applications*. William Andrew Inc. ISBN: 978-0-8155-1437-4. Cap.7, 231-274.

Soares, C. M. C., Patrício, S. G., Figueiredo, F. M. L., & Marques, F. M. B. (2014). Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5424–5432.

Spedding, P.L. (1973). Electrical Conductance of Molten Alkali Carbonate Binary Mixtures. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, vol. 120, No.8, 1049-1052.

Sreenivasulu, B., Gayatri, D. V., Sreedhar, I., & Raghavan, K. V. (2015). A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1324–1350.

Takizawa, K., & Hagiwara, a. (2002). The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. *Journal of Power Sources*, 109 (1), 127 – 135.

The decrease of Arctic sea ice, minimum extent in 1982 and 2007 (2007). Acedido a 13 de Maio de 2015, Grid Arendal: http://www.grida.no/graphicslib/detail/the-decrease-of-arctic-sea-ice-minimum-extent-in-1982-and-2007-and-climate-projections-norwegian_5a22

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(1-2), 20–29.

Wang, S., Liu, Y., Huang, S., Wu, H., Li, Y., Tian, Z., & Jiang, Z. (2014). Pebax-PEG-MWCNT hybrid membranes with enhanced CO₂ capture properties. *Journal of Membrane Science*, 460, 62–70.

Warren, B. E. (2000). *X-ray diffraction* in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. William Andrew Inc. ISBN: 978-0-8155-1437-48. Cap. 8, 275- 332.

Yao, C., Feng, K., & Hubacek, K. (2014). Driving forces of CO₂ emissions in the G20 countries: An index decomposition analysis from 1971 to 2010. *Ecological Informatics*, 26, 93–100.

Zhang, L., Xu, N., Li, X., Wang, S., Huang, K., Harris, W. H., & Chiu, W. K. S. (2012). High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes. *Energy & Environmental Science*, 5(8), 8310.

Zuo, M., Zhuang, S., Tan, X., Meng, B., Yang, N., & Liu, S. (2014). Ionic conducting ceramic-carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 458, 58–65.