

## AVALIAÇÃO DE CAMADAS INTERMEDIÁRIAS PARA A DEPOSIÇÃO DE COBRE EM SUPORTES DE AÇO INOXIDÁVEL POROSO PARA O PREPARO DE MEMBRANAS NA PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Júlia Barnabé Nobre de Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Maria Eduarda Bogado dos Santos, Clara Elisa Simões Bassetto, Camila Pereira Giroto (Co-orientadora), Marcos de Souza (Orientador), e-mail: ra115462@uem.br

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

### Engenharia Química/Processos Industriais de Engenharia Química

**Palavras-chave:** PSS; *Electroless Plating*; CeO<sub>2</sub>; Membrana.

#### Resumo:

Para a utilização do hidrogênio como combustível, o mesmo precisa estar puro, principalmente livre de CO. A utilização de membranas de paládio e cobre, que apresentam seletividade ao hidrogênio, junto a um suporte de aço inoxidável é uma forma de realizar a purificação. O objetivo deste trabalho foi avaliar técnicas para obtenção de uma camada intermediária em membranas de paládio e cobre, suportadas em aço inoxidável poroso. Os testes foram realizados em quatro tipos de discos: PSS, PSS-oxi, PSS-CeO<sub>2</sub> e Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> com as seguintes etapas: limpeza dos suportes, calcinação, incorporação do óxido de cério e a deposição de cobre realizada com a técnica de *Electroless Plating*. O método de preparação da membrana Cu/PSS-oxi-CeO<sub>2</sub> apresentou o melhor resultado, gerando um suporte uniforme para a deposição da fase ativa (Pd-Cu).

#### Introdução

A energia é um recurso importante na vida de todos. Diante disso, há a necessidade de substituir as fontes de combustíveis fósseis por renováveis, que não impactam o meio ambiente, como o hidrogênio. Este gás pode ser utilizado em células a combustíveis para a produção de energia elétrica, sendo sustentável e eficiente. No entanto, o H<sub>2</sub> precisa ser purificado devido a formação de compostos que o contaminam durante a sua produção, como é o caso do CO (ROSMANINHO *et al.*, 2010; SPALLINA *et al.*, 2018).

Para purificar o hidrogênio é possível utilizar o processo de separação por membranas, as quais são constituídas por barreiras semipermeáveis, que impedem a passagem de outros componentes (QIAO *et al.*, 2010).. O material mais permeável e seletivo ao H<sub>2</sub> é o paládio, porém possui um alto custo. Por isso, membranas compósitas de Pd ou suas ligas (Pd-Ag, Pd-Cu), na qual a fase ativa é depositada em um suporte apropriado, podem ser muito eficientes na purificação e a um menor custo.

A *Electroless Plating* (ELP) é uma técnica para preparação dessas membranas e consiste na imersão do suporte previamente ativado em um banho químico contendo a fonte do metal a ser depositado, formando uma camada ativa no suporte (BRENNER; RIDDELL, 1998). A fase ativa quando depositada em suportes metálicos pode resultar na difusão intermetálica, dificultando a permeação do H<sub>2</sub>, então esses suportes são submetidos a um pré-tratamento, a fim de gerar óxidos metálicos na superfície, e por último, a incorporação de uma camada intermediária de material cerâmico como a alumina e o óxido de cério (ALIQUE *et al.*, 2018; RYI, S. *et al.*, 2013).

Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar qual seria a melhor camada intermediária para fazer a deposição de cobre em discos de aço inoxidável poroso (PSS), comparando a calcinação dos discos e a incorporação de óxido de cério.

## Materiais e métodos

Os suportes utilizados no preparo das membranas eram de material inoxidável poroso (PSS) com 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Utilizou-se como camada intermediária o óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) e os óxidos obtidos a partir da calcinação do suporte. O cobre foi utilizado nos testes iniciais devido ao alto custo do paládio. Após cada etapa foi feita a pesagem dos suportes para avaliar o ganho/perda de massa

Limpeza do suporte: Os discos de PSS foram lavados com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, acetona e água deionizada em banho ultrassônico, depois ficaram imersos em água destilada em banho maria e secos em estufa.

Calcinação: Após a limpeza, os suportes foram calcinados a 500°C com atmosfera de ar sintético por 2 ciclos sucessivos de 10 horas.

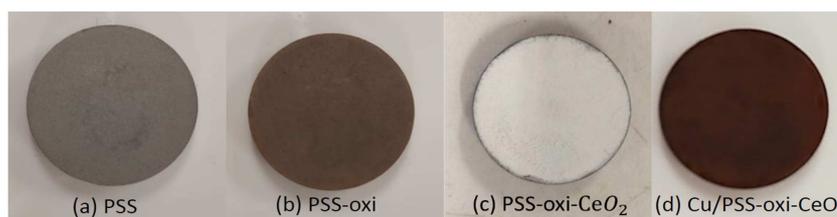
Incorporação de CeO<sub>2</sub>: Para a incorporação do óxido de cério, preparou-se uma suspensão de CeO<sub>2</sub> em pó com água destilada e álcool polivinílico (1%). Para o processo de filtração, o suporte foi colocado sobre um funil de Büchner contendo um papel filtro e, assim, a solução de CeO<sub>2</sub> escoou em fluxo descendente. Em seguida, secou-se o suporte em estufa a 40 °C por 12 horas e calcinação na mufla a 600°C por 3 horas. Esse processo foi realizado duas vezes e posteriormente lavou-se o suporte com água deionizada.

Testes de Deposição de cobre ELP: A deposição de cobre ocorreu pela técnica de *Electroless Plating*, no entanto antes da deposição o suporte passou pela etapa de sensibilização e ativação. A deposição do cobre foi realizada em discos de PSS, PSS-oxi, PSS-CeO<sub>2</sub> e PSS-oxi-CeO<sub>2</sub>. Para a deposição, colocou-se os suportes na solução de sensibilização (10 g L<sup>-1</sup> de SnCl<sub>2</sub> e 40 mL L<sup>-1</sup> de HCl (37%)) por 1 hora e depois foram lavados com água destilada. Logo após, imergiu-os na solução de ativação (9 g L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> e 9 mL L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH (28%)) por 1 hora e depois foram lavados novamente. Após isso, os discos ficaram imersos em solução de deposição

de cobre ( $12 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ ;  $50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ;  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$  e  $12 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{HCHO}$ ) por 1 hora.

### Resultados e Discussão

Após concluir todas as etapas verificou-se mudanças visíveis no suporte. Na Figura 1 pode-se observar as mudanças em cada fase.



**Figura 1:** Etapas da preparação da membrana  $\text{Cu/PSS-oxi-CeO}_2$ : a) Suporte PSS limpo, b) Após calcinação (PSS-oxi), c) Após incorporação de  $\text{CeO}_2$ , d) Resultado da deposição de Cu por ELP ( $\text{Cu/PSS-oxi-CeO}_2$ ).

Calcinação e Incorporação de  $\text{CeO}_2$ : O suporte obteve uma coloração amarronzada, como na Figura 1(b) e antes e depois da etapa, mediu-se a massa dos discos, as quais estão na Tabela 1.

Massas	Valores (g)
Massa inicial	4,9375
Massa após a calcinação	4,9533
Ganho de massa	0,0158

Com esses dados, percebe-se que ocorreu um ganho de massa após a calcinação do suporte, ou seja, provavelmente ocorreu a reação com oxigênio, formando óxidos metálicos, o que explica a mudança na coloração. Como mostrado na Figura 1(c), após a incorporação do óxido de cério o suporte ficou com uma coloração branca, indicando que ocorreu a deposição da cerâmica. Além disso, a massa também obteve uma variação antes e depois da etapa, como mostrado na Tabela 2.

Massas	Valores (g)
Massa inicial	5,0165
Massa após a calcinação a $600^\circ\text{C}$	5,0649
Massa após a lavagem	5,0554
Massa de $\text{CeO}_2$	0,0389

Os testes de incorporação de cério foram realizados com três temperaturas, porém o melhor resultado foi com  $600^\circ\text{C}$ . Observou-se que a massa aumentou com a incorporação de  $\text{CeO}_2$ , mas diminuiu  $0,0095 \text{ g}$  após a lavagem, pois algumas partículas não estavam completamente aderidas.

Deposição do Cobre: essa etapa foi realizada pelo método *Electroless Plating*. Pela Figura 1(d), observa-se que a coloração do disco mudou

novamente, ou seja, o metal foi depositado no suporte. Nesta etapa também ocorreu a medição da massa do suporte antes e depois da deposição, como apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3 – Massa do suporte antes e após a deposição de Cobre**

<b>Massas</b>	<b>Valores (g)</b>
Massa inicial	5,0028
Massa após o ELP	5,0126
Massa de cobre	0,0098

## Conclusões

Por meio das análises conclui-se que as etapas de calcinação, incorporação do  $\text{CeO}_2$  como camada intermediária e a deposição de cobre por ELP foram eficientes, sendo que o método de preparação da membrana Cu/PSS-oxi- $\text{CeO}_2$  apresentou o melhor resultado. Nas próximas etapas serão realizados a caracterização das membranas e os testes de purificação de hidrogênio.

## Agradecimentos

Agradecimento à Fundação Araucária por financiar a bolsa para a realização deste trabalho.

## Referências

- ALIQUE, David *et al.* **Review of supported pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production.** [S. l.: s. n.], 2018. ISSN 20770375.v. 8 Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
- BRENNER, Abner; RIDDELL, Grace E. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. **Plating and Surface Finishing**, [s. l.], v. 85, n. 8, p. 54–56, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.6028/jres.037.019>
- ROSMANINHO, M. G.; SOUZA, L. R.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; NASCIMENTO, J. S.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H. Supported iron based redox systems for hydrogen production and storage from ethanol. **Hyperfine Interactions**, v. 195, p. 49-54, 2010.
- RYI, Shin-kun *et al.* ScienceDirect Pd e Cu alloy membrane deposited on  $\text{CeO}_2$  modified porous nickel support for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 9, p. 4698–4703, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.031>
- QIAO, A.; ZHANG, K.; TIAN, Y.; XIE, L.; LUO, H.; LIN, Y. S.; LI, Y. Hydrogen separation through palladium-copper membranes on porous stainless steel with sol-gel derived ceria as diffusion barrier. **Fuel**, v. 89, p. 1274-1279, 2010.