

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE PALÁDIO E COBRE SUPOSTADAS EM AÇO INOX POROSO PARA PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Júlia Barnabé Nobre de Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marcos de Souza (Orientador), Camila Pereira Giroto (Coorientadora), Aline Domingues Gomes e-mail: ra115462@uem.br.

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

Área e sub-área: Engenharias / Engenharia Química

Palavras-chave: caracterização, membranas, paládio, cobre

Resumo:

Para a utilização do hidrogênio em células à combustível, o mesmo precisa estar puro, principalmente livre de CO. A purificação pode ser feita utilizando membranas de paládio e cobre recobrimo um suporte de aço inoxidável. Com o intuito de obter uma membrana para purificação de hidrogênio, neste trabalho fez-se a caracterização de membranas compósitas de paládio para avaliar a estrutura do suporte, seu revestimento com CeO₂ e a deposição de Cu, Pd utilizando as técnicas: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de absorção atômica. Observou-se que o Pd não reduziu completamente, mas a deposição de Cu e Pd aconteceu conforme o esperado.

Introdução

O hidrogênio vem sendo alvo de pesquisas para sua produção e purificação para utilizá-lo como combustível (EHSAN; WAHID, 2016), pois a demanda por uma nova fonte de energia limpa e renovável aumentou devido ao uso excessivo de combustíveis fósseis que agridem o meio ambiente.

A produção de hidrogênio pode ocorrer pela reforma a vapor do etanol. Porém, reações indesejáveis podem gerar produtos que diminuem o rendimento na produção do hidrogênio, como o CO (ROSMANINHO *et al.*, 2010). Com isso ocorre a necessidade de purificação do H₂ que pode ser feita utilizando membranas compósitas de paládio que impedem a passagem de outros gases (QIAO *et al.*, 2010).

Para preparar as membranas, utiliza-se a técnica de *Electroless Plating (ELP)*, em que os suportes passam por uma redução metálica contendo a fonte do metal a ser depositado (BRENNER; RIDDELL, 1998). Antes da deposição, realiza-se um pré-tratamento no suporte como a calcinação para gerar óxidos metálicos na superfície ou a incorporação de uma camada intermediária de um material cerâmico (ALIQUE *et al.*, 2018; RYI, S. *et al.*, 2013).

Por fim, é necessário realizar a caracterização das membranas com o intuito de analisar a estrutura do suporte, o revestimento que a camada de CeO_2 produz e a deposição de Pd e Pd-Cu.

Materiais e Métodos

Discos de aço inoxidável poroso (PSS), com 3 mm de espessura, 20 mm de diâmetro e 1 μm de diâmetro de poros foram utilizados como suporte no preparo das membranas, conforme as seguintes etapas:

Limpeza: utilizou-se uma solução de Na_2CO_3 , acetona e água deionizada, depois os discos ficaram imersos em água destilada em banho maria e secos em estufa.

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

Incorporação de CeO_2 : os discos de PSS foram colocados sobre um funil de Büchner forrado com papel filtro, e escou-se a solução de CeO_2 com água deionizada. O suporte foi seco em uma estufa e calcinado a 600°C por 3 horas.

Deposição de Pd e Cu por ELP: o suporte passou 4 vezes pela etapa de sensibilização, imergindo o disco em uma solução com íons Sn^{2+} por 10 minutos, e de ativação, na qual o suporte entrou em contato com íons de Pd^{2+} por 10 minutos. Após isso, os discos foram imersos em solução contendo Pd^{2+} , NH_4Cl e um agente redutor e colocou-os em banho termostático a 50°C por 60 minutos. Em seguida, depositou-se o cobre colocando o suporte em uma solução de Cu durante 30 min. Realizou-se a lavagem e secagem do suporte durante 12 horas em estufa a 120°C . Em seguida, calcinou-o em atmosfera de nitrogênio a 480°C por 6 horas.

Caracterização das membranas: para avaliar a morfologia, cristalinidade e o aspecto das membranas Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 , Pd/PSS-oxi- CeO_2 e o suporte utilizou-se a difração de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura. Além disso, realizou-se a espectrometria de absorção atômica a fim de avaliar a composição da fase ativa das membranas.

Resultados e Discussão

Caracterização das membranas

A difração de raios-X foi realizada para avaliar a cristalinidade da fase ativa das membranas Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 e Pd/PSS-oxi- CeO_2 , do suporte PSS e do óxido de cério conforme a Figura 1.

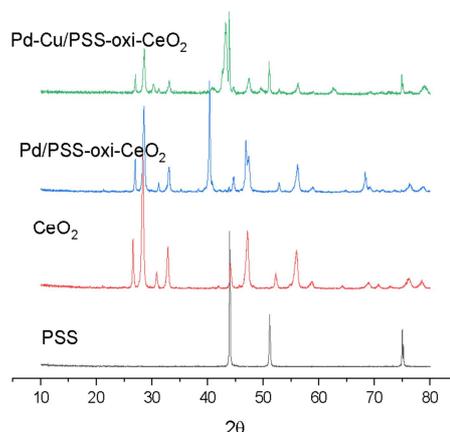


Figura 1: Difratogramas do suporte PSS, CeO_2 , Pd/PSS-oxi- CeO_2 e Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 .

No Pd/PSS-oxi- CeO_2 os picos em 40, 47 e 68 correspondem a 59% do paládio, enquanto os picos em 29, 31, 33, 47 e 58 referem-se 65% ao óxido de cério, ou seja, o que evidencia que a superfície da membrana possui o Pd depositado e o CeO_2 incorporado. Já no Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 os picos em 40, 47 e 69 correspondem 33% ao paládio, os picos em 29, 31, 33, 47 e 58 referem-se 57% ao óxido de cério e os picos em 43, 50 e 74 correspondem ao cobre, ou seja, a membrana contém o CeO_2 incorporado e o Pd e Cu que foram depositados.

Na microscopia eletrônica de varredura, avaliou-se as mudanças na estrutura do suporte após a deposição de Pd e Cu, conforme a Figura 2. Pela Figura 2.b observa-se que os poros apresentados foram preenchidos pelo paládio, porém não houve a formação efetiva dos grãos, o que indica que o Pd não foi totalmente reduzido por ELP. Na membrana de Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 (Figura 2.c) ocorreu a formação de grãos no suporte, indicando que a redução de Cu sobre o Pd foi efetiva por ELP.

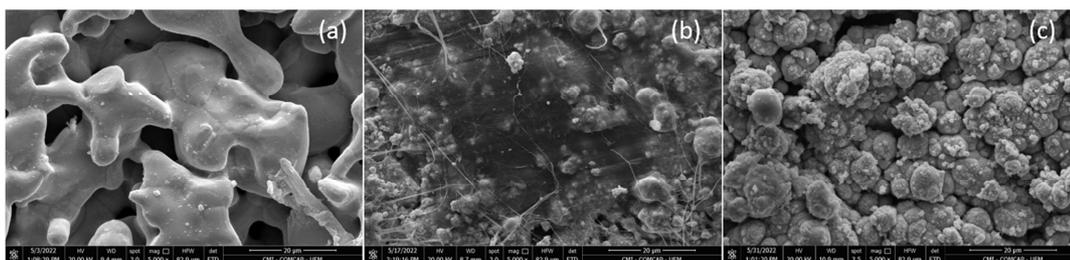


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 500 x para o (a) PSS, (b) Pd/PSS-oxi- CeO_2 e (c) Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2

A quantidade dos metais Pd e Cu presentes nas membranas foi determinada utilizando a espectroscopia por absorção atômica. Os resultados estão presentes na Tabela 1.

Na membrana Pd/PSS-oxi- CeO_2 observa-se que foi encontrado 18 % de Cu, pois o suporte PSS pode conter resquícios de cobre devido a sua fabricação. Porém pode-se considerar que a fase ativa da membrana é composta 100% de Pd. Já na membrana Pd-Cu/PSS-oxi- CeO_2 , o percentual de Pd e Cu encontrado era de se esperar conforme a proporção realizada na deposição.

Tabela 1. Percentual de Pd e Cu nas membranas Pd/PSS-oxi-CeO₂ e Pd-Cu/PSS-oxi-CeO₂

Membranas	Percentual Pd/Cu
Pd/PSS-oxi-CeO ₂	82% / 18%
Pd-Cu/PSS-oxi-CeO ₂	52% / 48%

Conclusões

Analisando os resultados das caracterizações, conclui-se que ocorreu a deposição de paládio e cobre conforme era esperado, porém o Pd não reduziu totalmente. Para avaliar melhor as membranas, ainda é preciso realizar outras caracterizações que não foram possíveis devido à alta demanda no laboratório.

Agradecimentos

Agradeço 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>

EHSAN, Seyed; WAHID, Mazlan Abdul. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 57, p. 850–866, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>

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.

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.