

DEPOSIÇÃO DE PALÁDIO POR ELECTROLESS PLATING EM SUPORTES DE AÇO INOXIDÁVEL POROSO PARA O PREPARO DE MEMBRANAS PARA PURIFICAÇÃO DE GASES

Julia Luiza Borghi (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Camila Pereira Giroto, Geovanna Guerra, Tiago Ryan Barguena Quinalia, Isabela Dancini Pontes, Marcos de Souza (Coorientador) e Lúcio Cardozo Filho (Orientador), email: lucio.cardozo@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Tecnológicas / Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química, Operações industriais;

Palavras-chave: Electroless Plating; Permeação; Pd/PSS-oxi-CeO₂;

RESUMO

A purificação do H₂ pode ser feita por membranas compósitas de paládio, que consistem em uma fina camada de paládio suportada em outro material. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar uma membrana compósita de paládio suportada em aço inoxidável (PSS) poroso com camada intermediária de óxido de cério. Foram testados diferentes reagentes para a deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS-oxi-CeO₂. A condição que apresentou melhor uniformidade na deposição a partir da análise das micrografias foi com a solução de ativação contendo HCl e PdCl₂ e a solução de deposição com NH₄Cl e NaPO₂H₂. A análise qualitativa da membrana Pd/PSS-oxi-CeO₂ foi feita pelo EDX acoplado ao MEV, que apresentou em sua composição 72% de paládio e outros metais como ferro e níquel advindos do PSS.

INTRODUÇÃO

Afim de realizar a purificação de hidrogênio são utilizadas membranas de paládio, pois este metal é naturalmente permeável ao hidrogênio, sendo capaz de formar hidreto de paládio (PdH) e se recombinar em H₂. Por ser um metal de elevado custo, o paládio geralmente não é o único elemento presente nas membranas para purificação de hidrogênio. Na maioria das vezes, o Pd está depositado em um suporte poroso, constituindo uma fina camada de paládio através da qual o hidrogênio irá permear, o que caracteriza as membranas compósitas de paládio. As membranas compósitas de paládio são constituídas de um suporte contendo paládio depositado (fase ativa) em sua superfície. O suporte geralmente é um material cerâmico ou metálico poroso. A vantagem de se utilizar as cerâmicas está na deposição de paládio, que ocorre de maneira mais uniforme. Entretanto, as cerâmicas são frágeis e podem ser danificadas quando submetidas a elevadas temperaturas, o que não ocorre para os suportes metálicos. Uma alternativa para a escolha do suporte seria selecionar uma estrutura metálica e incorporar um material cerâmico, pois assim haveria melhor deposição da fase ativa e uma membrana com maior resistência mecânica.

MATERIAIS E MÉTODOS

A deposição de paládio foi realizada por *Electroless Plating* no suporte PSS com camada intermediária de CeO_2 (PSS-oxi- CeO_2). Para a utilização do agente redutor na deposição de Pd, foi selecionada a metodologia de (Cheng & Yeung, 2001), hipofosfito de sódio como agente redutor.

A etapa de sensibilização consiste em imergir o suporte em uma solução de íons Sn^{2+} por 10 min. Posteriormente, ocorre a ativação a partir do contato do suporte com uma solução contendo íons de Pd^{2+} por 10 min. Na etapa de deposição, o suporte é imergido em uma solução com Pd^{2+} , um agente complexante, um agente estabilizante e um agente redutor a 25 °C. Durante a deposição, são coletadas frações nos tempos de 0, 2, 4, 8 e 16 horas para analisar a concentração de paládio da solução no espectrômetro de absorção atômica. Após a deposição, são feitas a lavagem dos suportes com água deionizada e a secagem a 120 °C por 12 horas em estufa. Compara-se a massa de Pd depositada calculada pela análise da concentração de paládio com a obtida pela pesagem do suporte antes e após o processo ELP.

Nos ensaios de deposição de paládio por *Electroless Plating* foram testadas duas soluções de ativação e duas soluções de deposição com composições diferentes. Nas soluções de ativação utilizaram-se PdCl_2 e NH_4OH e PdCl_2 e HCl ; e nas soluções de deposição foram aplicados dois agentes estabilizantes: Na_2EDTA e NH_4Cl . Durante a reação foram coletadas alíquotas nos intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 horas e analisou-se a concentração de paládio na solução pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

A caracterização das membranas foi realizada nas seguintes partes: suporte PSS calcinado o revestido com CeO_2 (PSS-oxi- CeO_2) e na membrana composta de paládio (Pd/PSS-oxi- CeO_2). Para isto, será utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX).

A espectrometria de Absorbância Atômica (EAA) será aplicada na membrana Pd/PSS-oxi- CeO_2 a fim de quantificar o paládio presente na superfície. A espessura da camada de paládio na membrana será estimada pela análise da quantidade de paládio obtida na análise de EAA.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das alíquotas coletadas nos ensaios de deposição de paládio nos intervalos de tempo, analisou-se a concentração de paládio na solução.

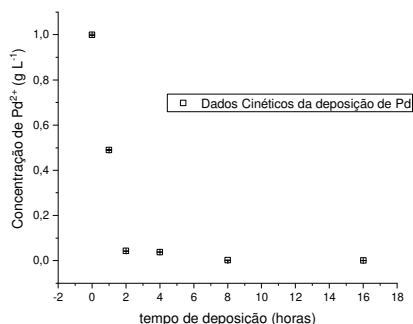


Figura 1. Dados cinéticos da Concentração de Pd^{2+} versus tempo da deposição de paládio por *Electroless Plating* no suporte PSS-oxi- CeO_2 a 25 °C durante 16 horas.

Percebe-se que após 2 horas de deposição a concentração de paládio na solução manteve-se praticamente estável, indicando que praticamente todo Pd^{2+} havia sido consumido. Os valores das massas obtidas por pesagem e pela análise da concentração do paládio estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Massas de paládio obtidas por pesagem e por espectroscopia de absorção atômica do Pd/PSS-oxi- CeO_2 antes e após o processo de deposição por *Electroless Plating*.

Massas	Valores (g)
Massa inicial – PSS-oxi- CeO_2	5,0656
Massa após a deposição – Pd/PSS-oxi- CeO_2	5,0868
Massa de paládio (pesagem)	0,0127
Massa de paládio (absorbância)	0,0119

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram testados dois métodos de deposição de paládio com diferentes agentes estabilizantes: o Na_2EDTA e o NH_4Cl (MARTINEZ-DIAZ *et al.*, 2020). As micrografias das membranas preparadas por estes dois métodos estão presentes na Figura 2.

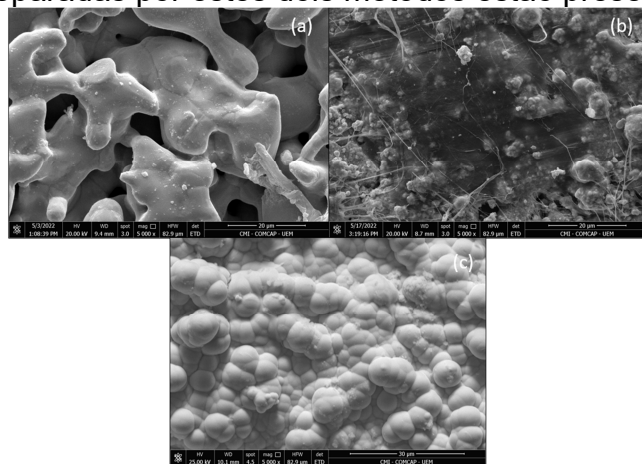


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 x do suporte (a) PSS (b) Pd/PSS-oxi- CeO_2 preparada por ELP com Na_2EDTA como agente estabilizante e (c) Pd/PSS-oxi- CeO_2 preparadas por ELP com NH_4Cl como agente estabilizante.

Observa-se a presença dos poros característicos do aço inoxidável poroso (tamanho de poros de 1 μm) e verifica-se a necessidade do recobrimento deste suporte com a camada intermediária para a deposição do Pd (CONTARDI *et al.*, 2017).

- Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

Com o intuito de determinar a quantidade de paládio na fase ativa da membrana Pd/PSS-oxi- CeO_2 , foi medida a concentração de paládio de uma solução contendo 400 mg da membrana. A concentração, massa e espessura de paládio presente na membrana Pd/PSS-oxi- CeO_2 constam na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de Pd, massa de Pd e espessura de Pd obtidas por absorção atômica.

Parâmetro	Concentração de Pd (mg L ⁻¹)	Massa de Pd (g)	Espessura de Pd (µm)
Valor	8,53	0,0107	4

A massa de paládio obtida pela digestão da membrana ficou próxima às obtidas por pesagem (Tabela1), apresentando 15,74 % e 10,08 % de diferença em relação à massa de Pd obtida por pesagem e pela cinética, respectivamente. Quanto mais fina for a camada da fase ativa, mais facilmente ocorrerá a difusão do hidrogênio pela membrana densa. A espessura da membrana obtida neste trabalho obteve um valor de 4 µm, que possui um valor baixo, porém suficiente para garantir a resistência mecânica da membrana.

CONCLUSÃO

A deposição de paládio utilizando o hiposfítico de sódio foi importante para aplicar reagentes redutores diferentes da hidrazina que promovam a mesma eficiência na deposição, pois o NaPO₂H₂ é mais acessível no Brasil e menos agressivo ao ambiente. Neste estudo, a deposição de Pd por *Electroless Plating* com o hipofosfite de sódio gerou uma camada da fase ativa densa e uniforme, principalmente pelo uso do NH₄Cl como agente estabilizante.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Lúcio Cardozo ao professor Marcos de Souza pelas orientações. Aos meus colegas e ao PiBIC/CNPq pela concessão da bolsa para o projeto.

REFERÊNCIAS

CHENG, Y. S.; YEUNG, K. L. **Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes** *Journal of Membrane Science*. [S. l.], 2001.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738800005639>

CONTARDI, I.; CORNAGLIA, L.; TARDITI, A. M. Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO₂ deposition by vacuum assisted dip-coating.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 12, p. 7986–7996, 2017.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319917300459?via%3Dihub>

MARTINEZ-DIAZ, D.; ALIQUE, D.; CALLES, J. A.; SANZ, R. Pd-thickness reduction in electroless pore-plated membranes by using doped-ceria as interlayer.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 12, p. 7278–7289, 2020.

34º Encontro Anual de Iniciação Científica
14º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



12 e 13 de novembro de 2025

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919339515>