

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ALUMINA-PALÁDIO PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Tatiana Bisoto^{1*}, Sabrina Gaiardo¹, Camila Baldasso¹, Marcelo Godinho¹, Venina dos Santos¹, Carlos P. Bergmann², Mára Zeni¹

(1) Universidade de Caxias do Sul (UCS), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130. CEP 95070-560. Caxias do Sul, RS. *tatianabisoto@hotmail.com

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos. Porto Alegre, RS.

Resumo

A preocupação com questões ambientais aumentou a procura por tecnologias limpas, destacando-se os processos de separação por membranas. Membranas inorgânicas são uma alternativa promissora para a recuperação de hidrogênio a partir de uma mistura de gases. No entanto, para que haja elevada seletividade e permeabilidade ao hidrogênio, uma camada seletiva deve ser depositada sobre um suporte cerâmico poroso. Neste contexto, este trabalho visa à deposição de paládio, metal com excelente afinidade química ao H_2 , sobre um suporte cerâmico tubular de alfa-alumina. Para a deposição metálica de Pd utilizou-se o método “electroless plating”, no qual ocorre a redução do metal Pd^{2+} para Pd^0 sobre a alumina. A verificação da camada de paládio formada foi avaliada por meio de testes de permeabilidade a gases, microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área superficial e porosidade por BET. Ensaios preliminares mostraram que a membrana alumina-Pd é seletiva a permeação de N_2 , CH_4 e CO_2 .

Palavras-chave: membranas; alumina-Pd; hidrogênio; *electroless plating*

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é o resultado de mudanças climáticas devido às emissões de uma quantidade significativa de gases do efeito estufa (GEE) para a atmosfera, como o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), que tem ocasionado o aumento da temperatura média anual da biosfera do planeta. Este fator, associado à redução das reservas de fontes fósseis de energia, ao aumento do preço do petróleo e a demanda energética mundial, principalmente nos países em desenvolvimento, como o Brasil, Índia e China, têm incentivado a utilização de fontes renováveis de energia, tais como o hidrogênio^{1, 2}.

Os processos mais utilizados para a separação de gases são: destilação criogênica, absorção e adsorção. Porém, devido ao alto custo, alto consumo energético, baixa separação ou recuperação de gases, vem aumentando às pesquisas relacionadas à aplicação de processos de separação baseados em membranas inorgânicas³.

O hidrogênio ultrapuro pode ser recuperado a partir de misturas gasosas utilizando membranas de paládio. O paládio tem sido estudado como material para membrana, devido ao seu elevado nível de sorção ao hidrogênio, por apresentar seletividade e afinidade química com esse gás. A membrana de paládio é uma película policristalina (camada seletiva) com uma estrutura de grãos finos. Os limites de grão formam vias para a difusão de outros gases, o que limita a seletividade atingível^{4, 5}.

O paládio é um metal que apresenta propriedades de alta seletividade das espécies, resistência mecânica, química e estabilidade térmica. A espessura da membrana é uma consideração importante no uso de membranas compósitas na separação de gases, uma vez que a taxa de permeação e adsorção é maximizada quando a espessura for minimizada^{6, 7}.

Neste trabalho, membranas cerâmicas alfa-alumina foram recobertas com paládio (Pd) na superfície externa do suporte cerâmico tubular utilizando os processos sol-gel e *electroless plating*.

A verificação da camada de paládio formada foi avaliada por meio de testes de permeabilidade a gases e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As membranas foram preparadas a partir da impregnação de paládio, na parte externa do suporte cerâmico tubular de alfa-alumina. Os tubos com diâmetro externo de 12 mm, comprimento de 112 mm e tamanho médio dos poros de 0,64 μm foram fornecidos por Tecnicer Celebra (Brasil). Para a limpeza dos tubos cerâmicos utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1% (Merck), água deionizada e isopropanol (Vetec).

Os produtos químicos utilizados na etapa sol-gel foram nitrato de alumínio nonahidratado (Merck), ácido nítrico (Merck), poli (álcool vinílico) (Merck) e água deionizada. Na solução de sensibilização foi utilizado cloreto de estanho II (Merck), ácido clorídrico (Vetec) e água deionizada. Para a solução de ativação utilizou-se cloreto de paládio II (Vetec) e ácido clorídrico (Vetec) e por fim na etapa *electroless plating* utilizou-se cloreto de paládio II (Vetec), hiposfosfito de sódio monohidratado (Vetec), titriplex II (Vetec) e para os testes de permeação foram utilizados os gases: nitrogênio, metano e dióxido de carbono (White Martins).

2.2. Preparação das membranas

Os tubos cerâmicos de alumina foram submetidos a tratamentos térmicos a 1450°C a uma taxa de aquecimento de 150°C·h⁻¹ por 10h, com o objetivo de diminuir o tamanho dos poros do tubo cerâmico. Os tubos cerâmicos têm como função ser o suporte para a membrana.

2.2.1. Revestimento da alumina pelo processo sol-gel

Para remoção de possíveis impurezas a limpeza do tubo cerâmico de alfa-alumina foi realizada com uma sequência de banho ultrassônico com hidróxido de sódio durante 1 min, lavagem com água deionizada por 2 min, enxague com isopropanol durante 10 min e novamente lavagem com água deionizada por mais 10 min. Os tubos foram secos em estufa (Tecnolab) durante 8 h a 120°C. Para a preparação da membrana, a parede externa do tubo cerâmico foi revestida com a solução sol-gel, para isto utilizou-se água deionizada a 80°C, com a subsequente adição de nitrato de alumínio nonahidratado, ácido nítrico e poli (álcool vinílico) 4%,

durante 24 h em refluxo. Após o tubo cerâmico foi imerso na solução sol-gel por 30 min. E na última etapa foi realizada uma secagem a 120°C durante 2 h.

2.2.2. Deposição de paládio pelo processo *electroless plating*

A sensibilização e ativação foram realizadas a temperatura de $18 \pm 2^\circ\text{C}$. O tubo cerâmico foi imerso numa solução de sensibilização de SnCl_2 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e HCl ($1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$) durante 2 min e, em seguida, foi realizada uma lavagem com água deionizada. Em seguida o suporte foi imerso numa solução de ativação de PdCl_2 ($0,09 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e HCl ($1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$) por 2 min, e, novamente, lavada com água deionizada por 30 s. Este procedimento foi repetido por 10 vezes. Após estas etapas, o tubo foi mergulhado em uma solução de revestimento *electroless plating*, composta de PdCl_2 , NH_4OH , titriplex II e hipofosfito de sódio monohidratado. O processo de revestimento foi realizado a 45°C, durante 90 min e pH 11. A membrana cerâmica com uma camada de revestimento de paládio foi em seguida queimada em mufla (Quimis C-318.24) a 600°C durante 3 h. Esse processo de revestimento foi repetido uma vez.

2.2.3. Caracterização de membranas

2.2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio Jeol (JSM - 5800). Os aspectos morfológicos da superfície e da seção transversal do tubo, sem impregnação de paládio e com uma camada de paládio foram avaliados por MEV. As amostras foram fixadas e revestidas com Au (*sputtering*).

2.2.3.2. Determinação da espessura de paládio

Medidas da espessura das camadas de paládio foram realizadas com um paquímetro digital Mitutoyo CD-8Cs, antes dos testes de permeabilidade.

2.2.3.3. Ensaios de permeação de gases

Os testes de permeação dos gases N_2 , CH_4 e CO_2 , foram realizados individualmente usando um sistema adaptado, conforme mostra a Figura 1. O sistema é formado por uma cela tubular de permeação na posição perpendicular (1), mangueira de entrada de gás (2), manômetro para as medidas de pressão de entrada de gás (3) e proveta graduada para análise da saída dos gases permeantes na membrana (4).



Figura 1: Sistema de permeação de gases. Legenda: (1) uma cela tubular de permeação na posição perpendicular, (2) mangueira de entrada de gás, (3) manômetro para as medidas de pressão de entrada de gás e (4) proveta graduada para análise da saída dos gases permeantes na membrana.

Os testes foram realizados, inicialmente, com o tubo cerâmico de α -alumina e, posteriormente com a membrana de paládio. O escoamento dos gases é tangencial (cross-flow) ao suporte cerâmico. O transporte através da membrana ocorre pela sorção das espécies, seguida de sua difusão através da espessura da membrana e dessorção. Com o auxílio de uma proveta foi medido o fluxo do gás permeante. A permeabilidade foi medida nas pressões de 100, 150, 200, 250 e 300 kPa. O fluxo de permeado (J_w) foi calculado de acordo com a Equação A.

$$J_w = \frac{V}{A \cdot t} \quad (A)$$

sendo, V é o volume do permeado (L), A é a área da membrana (m²) e t é o tempo de permeação (h).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das membranas

3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de caracterizar morfologicamente a diferença do tubo cerâmico sem impregnação de paládio e com uma camada de paládio, foram analisadas por meio de fotomicrografias a superfície e a seção transversal, conforme a Figura 2.

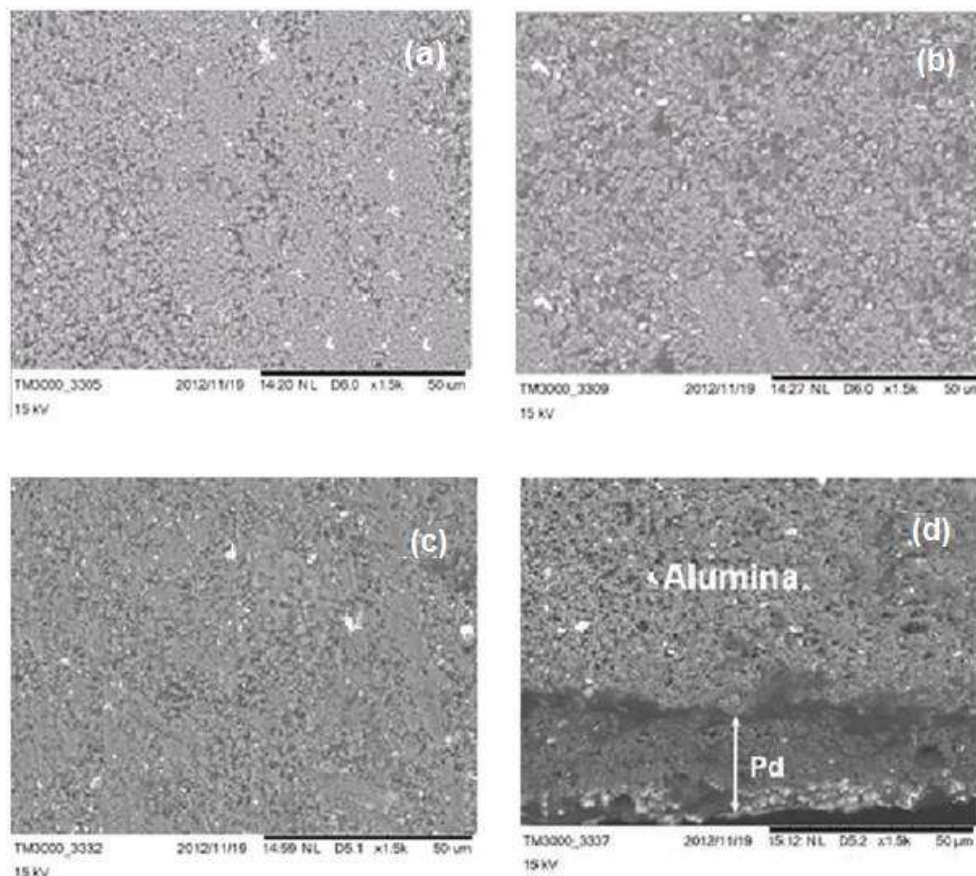


Figura 2: Fotomicrografias de MEV (a) superfície e (b) seção transversal do tubo cerâmico de alumina, (c) superfície e (d) seção transversal do tubo cerâmico com uma camada de paládio.

Na Figura (a) observa-se a superfície do tubo cerâmico sem revestimento de paládio. Ao longo da superfície podemos verificar a presença de uniformidade entre os poros da alumina, assim como na Figura (b) (seção transversal do suporte cerâmico).

Na Figura (c) pode-se observar a camada seletiva de paládio aderida à superfície do tubo poroso e na Figura (d) na seção transversal verifica-se a espessura da camada de paládio medida em torno de 0,08 mm, medição realizada com um paquímetro digital, e, pelo MEV observou-se 0,13 mm de espessura. Essa diferença entre as medições feitas com o paquímetro e a análise do MEV pode ter ocorrido pela diferença de precisão dos equipamentos e pela variabilidade das amostras analisadas.

3.1.3. Fluxo de permeado

A Figura 3 mostra a relação do fluxo de permeado dos gases em função da diferença de pressão aplicada no sistema.

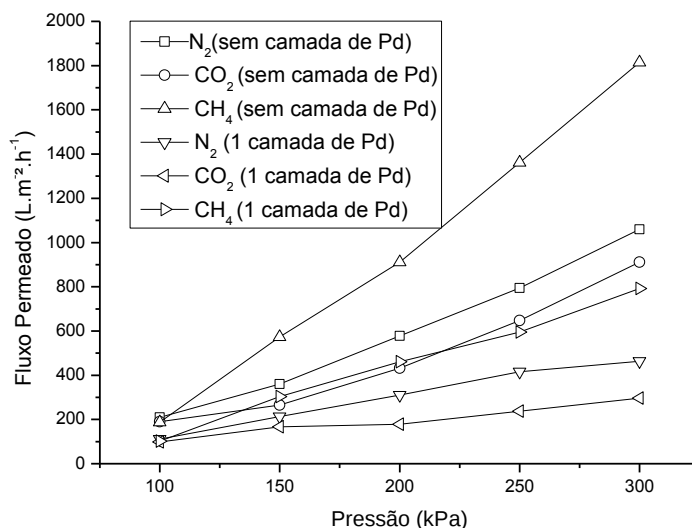


Figura 3: Variação do fluxo do permeado dos gases N₂, CO₂ e CH₄ para tubo cerâmico sem impregnação de paládio e com uma camada de paládio.

Na análise do tubo sem impregnação de paládio, pode ser observado que com o aumento da pressão, variando de 100 a 300 kPa, ocorre aumento da permeabilidade para os gases testados. No entanto, quando comparado ao suporte com uma camada de paládio pode-se observar um aumento na retenção desses gases, apresentando menores valores na permeabilidade, o que mostra um aumento da eficiência da membrana alumina-Pd quando comparada ao tubo cerâmico.

O princípio da separação de gases ocorre devido a um gradiente de pressão como força motriz e em função da afinidade do gás com o metal paládio. Dessa forma observa-se que as membranas apresentam a seguinte permeabilidade quanto aos gases testados: CH₄ > N₂ > CO₂, ou seja, o paládio teve maior afinidade pelas moléculas de CH₄ e menor pelas de CO₂. Isso pode ter ocorrido, pelo fato do metano ser formado por dois componentes (hidrogênio e carbono) pode ter se segmentado na camada de paládio, facilitando a permeação desse gás, uma vez que o paládio apresenta maior afinidade química, eficiente seletividade e alta permeabilidade. A separação de gases por membranas porosas, também, pode ocorrer devido à diferença de tamanho das moléculas, sendo que moléculas menores difundem-se mais

rapidamente. Este comportamento também pode ser observado no gráfico, pois o CH₄ é a molécula com menor massa molar entre os gases testados, seguida do N₂ e do CO₂.

CONCLUSÃO

A morfologia dos tubos cerâmicos mostra que todos apresentam uma distribuição uniforme da camada porosa e aderência de paládio como camada seletiva no tubo poroso. As medidas da espessura de camada realizadas com o paquímetro digital e por MEV estão coerentes quando comparados os valores.

Avaliando o tamanho da molécula, observou-se que o gás com menor massa molar, CH₄, é o que melhor difunde-se pela membrana, seguido de N₂ e CO₂.

A presença da camada de paládio no tubo cerâmico ocasionou o aumento na retenção dos gases testados com maior retenção para N₂ e CO₂ e maior permeação do gás CH₄.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao suporte financeiro do CNPq e CEEE.

REFERÊNCIA

- [1] CGEE. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Nº 7, 2010.
- [2] M.F. Akorede, H. Hizam, M.Z.A. Ab Kadir, I. Aris, S.D. Buba, Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry, Renewable and Sustainable Energy Reviews., 16 (2012) 2747– 2761.
- [3] B. Gaudernack, S. Lynum, Hydrogen from natural gas without release of CO₂ of the atmosphere, Hydrogen Energy., 12 (1998) 1087 – 1093.
- [4] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, Journal of Membrane Science., 56 (1990) 315 – 325.
- [5] A.L. Athayde, R.W. Baker, P. Nguyen, Metal composite membranes for hydrogen separation, Journal of Membrane Science., 94 (1994) 299 – 311.
- [6] E. David, J. Kopac, Development of palladium/ceramic membranes for hydrogen separation. Hydrogen Energy., 36 (2011) 4498-4506.

[7] R. Sari, Z. Yaakob, M. Ismail, W. R. W. Daud, Preparation of Palladium-Alumina Membrane Tube by Combine Sol-gel Process with Electroless Plating for Hydrogen Permeation. Applied Sciencies., 10 (2010) 1151-1156.

DEVELOPMENT OF ALUMINA-PALLADIUM MEMBRANES FOR SEPARATION OF GASES

ABSTRACT

The concern with environmental issues has increased the demand for clean technologies, highlighting the processes of membrane separation. Inorganic membranes are a promising alternative for the recovery of hydrogen from a mixture of gases. However, for the high selectivity and permeability to hydrogen, a selective layer must be deposited on a ceramic porous support. In this context, this work aims to the deposition of palladium, metal with excellent chemical affinity to H₂ on a ceramic tubular support of α -alumina. For the deposition of metallic Pd we used the method "electroless plating", in which occurs the reduction of metal Pd²⁺ for Pd⁰ on the alumina. The verification of the layer of palladium formed was assessed by tests of gases permeability, scanning electron microscopy (SEM), determination of surface area and porosity by BET. Preliminary tests showed that the membrane alumina-Pd is selective to permeation of N₂, CH₄ and CO₂.

Keywords: membranes; alumina-Pd; hydrogen; electroless plating