

## PREPARAÇÃO DE CATALISADOR ESTRUTURADO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Victor Hugo de Godoy Oliveira Castro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Karolina Beatriz Alberti, Marcos de Souza (Orientador), e-mail: msouza2@uem.br.

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

### Engenharia Química/Reatores Químicos

**Palavras-chave:** Microrreator, Peróxido de hidrogênio, Síntese direta.

### Resumo

Atualmente, o  $H_2O_2$  é produzido quase que exclusivamente pelo processo de auto oxidação da antraquinona, uma substância tóxica. Esse processo envolve a oxidação indireta de hidrogênio, evitando a mistura  $H_2/O_2$  que é potencialmente explosiva. O processo de auto oxidação da antraquinona não é um método ambientalmente amigável. Por isso, métodos ambientalmente mais adequados têm sido explorados para a produção de  $H_2O_2$ . A síntese direta é um processo catalítico para produção em fase líquida de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  e  $O_2$ . Infelizmente, no processo de síntese direta existe o perigo de explosão associado à mistura  $H_2/O_2$ . A tecnologia de reatores de microcanais pode contornar esse inconveniente, pois nesses equipamentos, nos quais a dimensão característica não chega a 1 mm, a propagação da explosão pode ser inibida. Nesse contexto, este trabalho, no intuito de auxiliar no desenvolvimento de reatores de microcanais para a produção direta de  $H_2O_2$ , tem por objetivo estudar a incorporação do catalisador a ser usado na produção de  $H_2O_2$  na superfície interna dos microcanais.

### Introdução

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante ecológico e versátil, que vem aumentando seu consumo devido a sua alta aplicabilidade na indústria. Atualmente, a produção de peróxido de hidrogênio se dá majoritariamente pelo processo de auto oxidação da antraquinona que não é um processo ambientalmente amigável, além de apresentar vários inconvenientes, tais como a utilização de solventes orgânicos, a desativação do catalisador de hidrogenação, apresentar problemas de segurança e elevado custos de capital e operacionais (WANG et al., 2007). Diante deste cenário, cientistas, engenheiros e acadêmicos vêm pesquisando novas formas para a produção do  $H_2O_2$ , e encontraram na síntese direta, uma solução para este problema, uma vez que utiliza solventes menos nocivos e não necessita de uma alta energia para separação dos produtos finais (WILSON e FLAHERTY, 2016). A síntese direta, no entanto, permite o contato entre  $H_2$  e  $O_2$ , que é uma mistura altamente explosiva. A tecnologia de reatores de microcanais parece

ser a solução para esse inconveniente. Estes modelos de reatores podem ser operados em regime contínuo, com alta taxa de transporte devido à sua elevada área superficial específica. A aplicação da concepção de reatores de microcanais ao processo de produção de peróxido de hidrogênio ainda é muito incipiente e fornece ampla oportunidade de novos estudos comparativos com as aplicações estabelecidas em equipamentos convencionais. A maioria dos catalisadores para produção direta de peróxido de hidrogênio apresentados na literatura são catalisadores de Pd, Pt e até mesmo de liga metálica Pd/Au. Para suporte da fase metálica, materiais refratários como sílica, alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, carvão ativado e zeólitas podem ser utilizados (CARRENÕ et al., 2002). Um estudo, realizado pelo departamento de química da Universidade Nacional de Singapura em 2006, mostrou em uma comparação de suportes microporosos e não porosos, que zeólitas apresentam boa atividade e seletividade para  $H_2O_2$  (WANG et al., 2007).

## **Materiais e métodos**

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais, reagentes e equipamentos: capilares de aço inox 304 (com diâmetros interno de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm) e de aço inox 316 (diâmetro interno de 1 mm); álcool etílico; cloreto de paládio; etilenodiamina anidra (98% P.A.); ácido nítrico; sílica gel, alumina coloidal (produzida na disciplina de LAB-III do curso de Engenharia Química da UEM) e zeólita ZSM-5 (produzida no laboratório de catálise do DEQ); Mufla (QUIMIS); Estufa (QUIMIS); Agitador magnético com aquecimento elétrico, FISIATOM 752 A; Microscópio Eletrônico de Varredura Acoplado com Energia Dispersiva de Raio-X (SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN); Balança analítica Ohaus Adventure, METTLER TOLEDO AR2140 – precisão 0,0001g; Equipamento montado para realizar o dip coating; e Equipamento de BET.

### *Preparação dos capilares de aço 304*

Foi necessário criar uma camada de óxido metálico na superfície interna dos capilares de aço para a fixação do catalisador (ALMEIDA et al., 2010; Sanz et al., 2013). Durante a realização dos experimentos foram realizados testes com capilares de diferentes diâmetros interno. Para isso, capilares de aço inox (304 e 316) foram cortados em comprimentos iguais de 2 cm de comprimento, juntou-se oito peças do aço (dois de cada diâmetro) em cada feixe, os quais foram amarrados com fio de aço inox 304. Os feixes foram calcinados na mufla em uma temperatura de 900°C.

### *Dip-coating*

Utilizou partículas de catalisador com tamanhos inferiores a 10  $\mu m$  (ALMEIDA et al., 2011), e para aumentar a viscosidade foi utilizado aditivos orgânico como o álcool polivinílico que desaparece após a calcinação e a alumina coloidal que melhora a aderência do catalisador sobre o metal e aumenta a viscosidade da suspensão. Para a preparação da suspensão,

180 g de  $H_2O$  contendo 5% em peso de PVOH ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 13,5 g de  $PdCl_2$ . A mistura foi mantida em agitação por 30 minutos, ajustando-se o pH em torno de 4 pela adição de 1,0 g de  $HNO_3$  a 2 M. Em seguida, adicionou-se 20 g de solução de alumina coloidal a 20%. Essa suspensão se manteve em agitação durante 48 horas (ALMEIDA et al., 2011). Os capilares foram mergulhados na solução contendo o catalisador em suspensão a uma velocidade de 4 cm/min, e mantido submerso na solução por dois minutos. Em seguida, eles foram retirados da solução com a mesma velocidade e o excesso foi removido por jateamento de ar. Os monólitos revestidos foram secos a  $120^\circ C$  por 30 minutos e pesados para determinar o ganho de massa. Esse procedimento foi repetido sucessivamente até se atingir a massa desejada de catalisador. Ao final, os monólitos foram calcinados a  $450^\circ C$  por um período de duas horas.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 está representado o feixe de capilares de aço inox 304 e 316 calcinado.



Figura 1 – Feixe de capilares aço inox 304 e 316

A Figura 2 representa a micrografia MEV referente as duas amostras de aço inox, as quais foram calcinadas em uma temperatura de  $900^\circ C$ , uma, por 1 hora e a outra por 5 horas. Com base na Figura 2 pode-se verificar que a melhor uniformidade de camadas rugosas foi apresentada quando se calcinou o aço inox durante 1 hora.

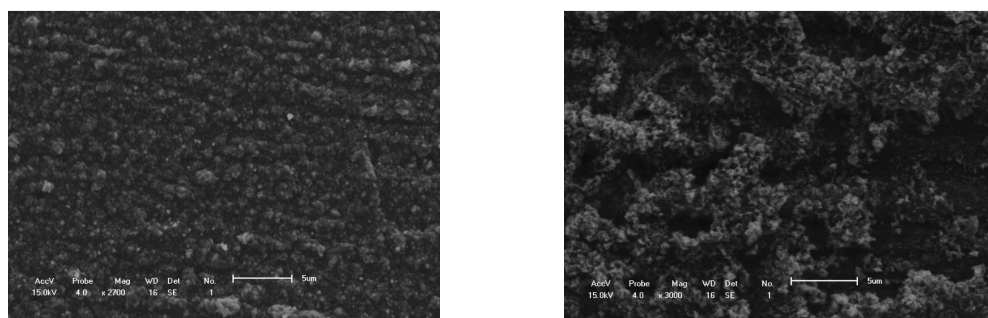


Figura 2 – Micrografia MEV para amostra de aço inox 304 calcinada a  $900^\circ C$ , a esquerda por 1 hora e a direita por 5 horas.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de carga de catalisador no feixe de capilares de aço inox, e ao ser analisada, observa-se a carga média aderida ao metal por mergulho é de  $0,02 \text{ g/cm}^2$ . Assim, deve-se fazer tantos mergulhos quanto necessários para se obter uma carga final desejada.

## Conclusões

O catalisador de Pd suportado foi impregnado nos microcanais de aço inox. Muitos fatores influenciam na carga final de catalisador. A oxidação do metal para criar-se uma superfície rugosa e homogênea para ancoragem do catalisador, o diâmetro interno dos capilares para se obter uma carga mais elevada ao final do processo, a estabilização da suspensão final bem como a velocidade de mergulho do monólito na mesma. Desse modo, o objetivo de impregnar catalisador em monólitos metálicos para a produção de peróxido de hidrogênio por síntese direta foi atingida.

**Tabela 1** – Dados de massa incorporada ao monólito

Amostra	Inicial (g)	após 1º Mergulho (g)	após 2º Mergulho (g)	após 3º Mergulho (g)
Feixe 01	1,509	1,537	1,546	1,557
Feixe 02	1,699	1,744	1,748	1,748
Feixe 03	1,602	1,711	1,724	1,737

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido e aos professores e pesquisadores que, de alguma forma, auxiliaram neste projeto.

## Referências

ALMEIDA, L.C. et al. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v.167, p. 536-544, 2011.

ALMEIDA, L.C. et al. Washcoating of Metallic Monoliths and Microchannel Reactor. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 25-33, 2010.

CARRENÕ, N.L.V. et al. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 163-171, 2002.

SANZ, O. et al. Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production. In: GANDIA, L.M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P.M. (Org.). **Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety.**, cap. 9, Elsevier, 2013. p. 201-224.

WANG, X. et al. Evaluation of multiphase microreactors for the direct formation of hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 2, p. 258-265, 2007.

WILSON, N.M.; FLAHERTY, D.W. Mechanism for the Direct Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pd Clusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid–Solid Interface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 2, p. 574-586, 2016.