

PREPARAÇÃO DE CATALISADOR ESTRUTURADO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR SÍNTESE DIRETA

Victor Hugo de Godoy Oliveira Castro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), 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 preparar um catalisador de paládio suportado em sílica para a síntese direta de peróxido de hidrogênio a baixas temperatura. Posteriormente será estudado a incorporação deste catalisador 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). Este trabalho teve como objetivo a síntese de um catalisador de paládio suportado em sílica gel.

Materiais e métodos

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais, reagentes e equipamentos: cloreto de paládio (99% de pureza); Hidróxido de Amônio (28% m/m); sílica gel (aerosil 200); Mufla (QUIMIS); Estufa (QUIMIS); Agitador magnético com aquecimento elétrico, FISIATOM 752 A; Balança analítica Ohaus Adventure, METTLER TOLEDO AR2140 – precisão 0,0001g; Equipamento MEV

Preparação do Catalisador

Utilizou partículas de catalisador com tamanhos inferiores a 10 µm (ALMEIDA et al., 2011), e para aumentar a viscosidade foi utilizado aditivos como o hidróxido de amônio que desaparece após a aquecimento e sílica gel como suporte. Para a preparação do catalisador, foi utilizado H₂O suficiente para diluir 0,1607 g de cloreto de paládio, os quais ficaram sob agitação por 30 min. Em seguida, adicionou-se essa solução, gota a gota, em 2 mL de NH₄OH (28% m/m) em agitação. Nessa etapa o objetivo é a formação do complexo Pd(NH₃)₄Cl₂. Essa mistura foi mantida em estufa a 60°C por uma hora para a remoção do excesso de amônia na solução. Em seguida, com a solução em agitação, foi adicionado 1,9042 g de sílica gel. A suspensão foi mantida em agitação e com a temperatura controlada em 60°C por 10 h e depois a água foi removida por evaporação rotativa. O material foi seco em estufa a 110°C por um período de dez horas. Ao final a amostra foi calcinada à 450°C por 4 h.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 está representado uma amostra de paládio já suportado em sílica. A Figura 2 representa a micrografia MEV referente a duas amostras de catalisador suportado em sílica, as quais foram preparadas de acordo com o processo descrito anteriormente, sendo que uma delas passou por uma etapa de calcinação ao final do processo, enquanto a outra não passou por calcinação. Com base na Figura 2 pode se verificar uma maior quantidade de camadas rugosas no catalisador calcinado.



Figura 1 – Catalisador de Paládio suportado em sílica.

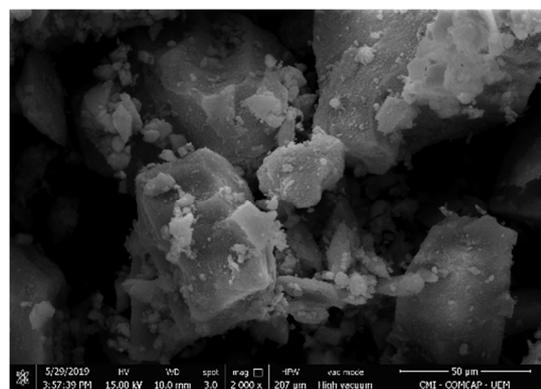
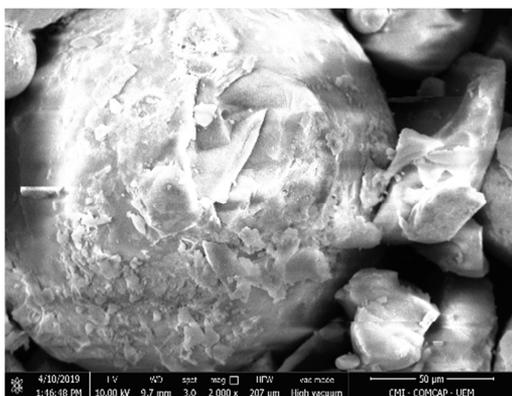


Figura 2 – Micrografia MEV para amostra de catalisador suportado, a esquerda amostra não calcinada e a direita amostra calcinada.

A Figura 3 representa a análise FRX referente as duas amostras apresentada na Figura 2. Com base na Figura 3 pode se verificar que na amostra não calcinada há a presença de cloreto, indicando que houve parcialmente a impregnação do catalisador na sílica, em contra partida, a amostra que foi calcinada não apresenta cloreto, indicando que este é eliminado pelo processo de calcinação.

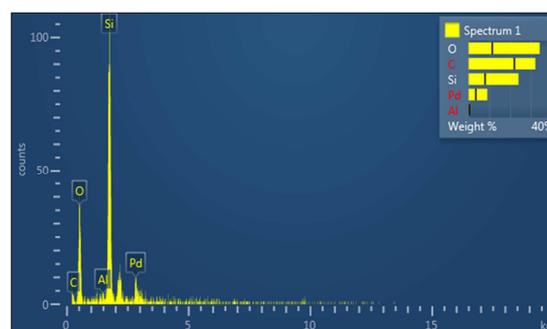
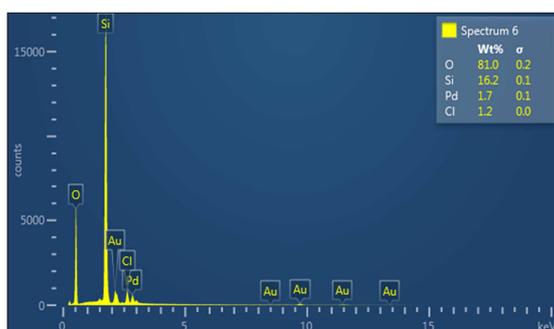


Figura 3 – Análise em FRX para amostra de catalisador suportado, a esquerda amostra não calcinada e a direita amostra calcinada.

Conclusões

O catalisador de Pd foi suportado em sílica. Devido ao processo de impregnação ser do tipo úmida, foi suposto que todo o paládio está presente na amostra. Pode se supor ainda, que a presença de cloreto na amostra não calcinada, indica a não complexação do cloreto de paládio, e conseqüentemente a não impregnação deste na sílica. Na amostra calcinada pode ser suposto que a impregnação foi bem-sucedida devido a complexação de todo cloreto de paládio, uma vez que o resultado da análise FRX indicou que não há presença de nitrogênio, hidrogênio e cloreto, partes constituintes do complexo. Logo, o objetivo de preparar o catalisador foi realizado.

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 H₂O₂ on Pd Clusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid–Solid Interface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 2, p. 574-586, 2016.