

CATALISADOR DE PLATINA SUPOSTADO EM ZSM-5 PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR SÍNTESE DIRETA

Eduardo Sobrinho Polon (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Victor Hugo de Godoy Oliveira Castro, 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:

A demanda de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , vem aumentando significativamente nos últimos anos. Atualmente, o peróxido de hidrogênio é produzido pelo processo de auto oxidação da antraquinona, uma substância tóxica. Esse processo envolve a oxidação indireta de hidrogênio e, assim, evita a mistura H_2/O_2 que é potencialmente explosiva. Além disso, o processo de auto oxidação da antraquinona não pode ser considerado como um método ambientalmente amigável. Por isso, métodos mais econômicos e 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 . Com isso, a tecnologia de reatores de microcanais parece ser a solução para esse inconveniente, por apresentar melhor controle operacional, maior segurança, e portabilidade. A aplicação da moderna 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. Nesse contexto, este trabalho, com o intuito de auxiliar no desenvolvimento de reatores de microcanais para a produção de H_2O_2 por síntese direta, tem por objetivo preparar catalisadores de platina suportados em ZSM-5 para a reação de produção de peróxido de hidrogênio por síntese direta, visando a identificação de métodos adequados para a impregnação da fase ativa no suporte e posteriormente no substrato de construção dos microcanais.

Introdução

Microrreatores são dispositivos de pequenas dimensões, compostos por microcanais, onde os reagentes em pequenas quantidades se misturam. A tecnologia de microrreatores promete processos mais seguros e otimizados, com a intensificação do processo, permitindo assim a ocorrência de reações altamente exotérmicas. A diminuição do tamanho do reator aumenta a transferência de calor e diminui o risco de explosões, além de superar limitações relativas ao transporte de gases e substâncias perigosas, uma vez que o microrreator pode ser instalado no próprio local de consumo do produto. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante ecológico e versátil, que tem tido seu consumo aumentado devido a sua alta aplicabilidade na indústria. Atualmente, a produção de peróxido de hidrogênio ocorre 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 mais amigáveis com o meio ambiente e não necessita de uma alta energia para separação dos produtos finais (WILSON e FLAHERTY, 2016). A produção de catalisadores é um ramo da ciência que vem sendo muito estudado, pois o desenvolvimento de um bom catalisador pode simplificar o processo. Os catalisadores suportados são aqueles em que a fase ativa está dispersa em suporte inerte ou em uma segunda fase ativa. Normalmente, catalisadores sólidos, podem ser preparados por meio de técnicas de impregnação, troca iônica ou ancoramento e enxerto, sendo a mais usual, a impregnação úmida. A maioria dos catalisadores para produção direta de peróxido de hidrogênio apresentados em pesquisas anteriores são catalisadores de Pd, Pt e até mesmo a liga metálica Pd/Au suportados. 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).

O objetivo deste trabalho é preparar catalisadores de platina suportados em ZSM-5 para a reação de produção do peróxido de hidrogênio por síntese direta, visando a identificação de métodos adequados para a impregnação da fase ativa no suporte posteriormente no substrato de construção dos microcanais.

Materiais e métodos

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes materiais, reagentes e equipamentos: capilares de aço inox 304 (com diâmetros internos de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm) e de aço inox 316 (diâmetro interno de 1 mm); cloreto de platina ($PtCl_2$); zeólita ZSM-5; hidróxido de amônio (NH_4OH); sílica gel (aerosil 200); Mufla (QUIMIS); Estufa (QUIMIS); Agitador magnético com aquecimento elétrico, FISATOM 752 A; Balança analítica Ohaus Adventure, METTLER TOLEDO AR2140 – precisão 0,0001g; Equipamento MEV.

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 internos. Para isso, capilares de aço inox (304 e 316) foram cortados em comprimentos iguais de 2 cm. 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.

Preparação do Catalisador

Para impregnação, o processo escolhido foi o da utilização de hidróxido de amônio (NH_4OH) para extrair a Pt do $PtCl_2$, seguido do método de impregnação úmida para suportar a platina na zeólita. Para isso foi necessário calcular as quantidades

adequadas das substâncias químicas no preparo da suspensão (lama) Após a preparação, a lama é levada para a estufa com um controle de temperatura em torno dos 60°C. O objetivo principal é a eliminação da amônia da lama. Posteriormente, a mistura é direcionada para o evaporador rotativo com o objetivo de eliminar a água da mistura. Após a eliminação da água, o material é seco em estufa a 110°C por um período de 10 h. Ao final, a amostra é calcinada à 450°C por 4 h.

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°C, uma, por 1 hora e a outra por 5 horas. Com base na Figura 2 pode-se verificar que foi apresentada uma maior rugosidade quando se calcinou o aço inox durante 5 horas.

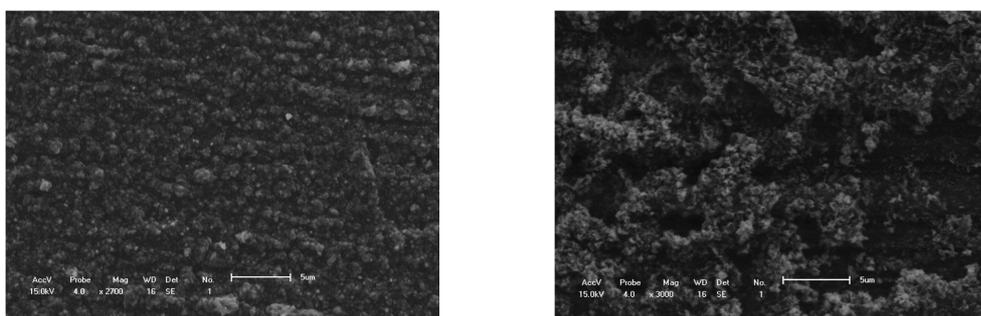


Figura 2 – Micrografia MEV para amostra de aço inox 304 calcinada a 900°C, a esquerda por 1 hora e a direita por 5 horas.

Para o preparo da suspensão foi realizado os cálculos referentes ao processo, chegando à conclusão de que seria necessário 0,004 g de NH_4OH , 0,200 g de zeólita ZSM-5 e 0,0143 g de PtCl_2 , para a preparação da lama contendo 5% de platina.

Por conta da pandemia da *covid-19*, não foi possível realizar o preparo do catalisador de platina suportado em ZSM-5.

Conclusões

Muitos fatores influenciam na carga final de catalisador. A oxidação do metal para criar-se uma superfície rugosa 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. Os cálculos para o catalisador de platina suportado em ZSM5 foram feitos, porém não foi possível analisar a mistura e quantificar quantidade de catalisador suportado, confrontando assim com a análise do volume poroso do suporte e a eficiência do processo. Desse modo, por conta da pandemia, o objetivo de preparar o catalisador foi parcialmente atingido.

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. 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.

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.