

SÍNTESE DE CATALISADOR ESTRUTURADO DE Pt/ZSM5 PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM REATOR DE MICROCANAIS

Isabella Barros Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Daiane Marques de Oliveira (Coorientadora), Marcelino Luiz Gimenes (Orientador), e-mail: ra107379@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharias II, Engenharia Química, Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química/ Reatores Químicos.

Palavras-chave: catálise, microcanais, H₂O₂.

Resumo:

A demanda de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) vem aumentando significativamente nos últimos anos, sendo este produzido atualmente pelo processo de auto-oxidação da antraquinona. No entanto, esse processo em grande escala apresenta problemas significativos, buscando-se assim métodos alternativos para a produção de H₂O₂, como a síntese direta. Entretanto, no processo de síntese direta, existe ainda o perigo de explosão associado à mistura H₂/O₂, e desse modo, a utilização de reatores de microcanais apresenta-se como uma solução viável para esse inconveniente. Nesse contexto, este trabalho tem o intuito de 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

O peróxido de hidrogênio é conhecido não só por ser um agente oxidante versátil (DE SOUZA, M. *et al.*, 2018), devido à sua alta aplicabilidade na indústria, mas também por ser ecológico, já que os subprodutos de sua decomposição são a água e o oxigênio.

O H₂O₂ tem sido amplamente utilizado nas indústrias farmacêuticas (ALBERTI, K., 2018), atuando como desinfetante; no tratamento de água, como biocida (alternativa ecológica ao cloro); na produção de papel, como branqueador de celulose; na indústria eletrônica, como gravador e agente de limpeza; na produção de detergentes; além de outras aplicações.

Atualmente, a maior parte da produção do peróxido de hidrogênio se dá pelo processo de auto-oxidação da antraquinona, entretanto, este não é sustentável, pois são utilizados solventes tóxicos no processo, como alquilbenzenos e alquil ureias, além da questão da falta de segurança em seu transporte para o local de uso, haja

vista que, em altas concentrações, a mistura pode ser explosiva (INOUE, T. *et al.*, 2007).

Por isso, há alguns anos, métodos alternativos para esse processo têm sido estudados, e dentre eles está a síntese direta do H_2O_2 , a partir dos gases H_2 e O_2 . A tecnologia da síntese direta traz um processo mais ecologicamente correto, além de economicamente mais viável. Entretanto, neste ainda há a problemática da segurança, já que os gases H_2 e O_2 misturados apresentam um potencial explosivo.

Dessa forma, faz-se o uso de reatores em microcanais, ou microrreatores, constituídos por canais de escoamento bem pequenos, os quais permitem melhor controle das condições operacionais, reduzindo o risco de se trabalhar com esse tipo de reação, além da facilidade no transporte (INOUE, T. *et al.*, 2010).

Materiais e métodos

Experimentou-se a síntese de um catalisador estruturado de Cu/ZSM5, como um teste inicial, por ser relativamente mais barato que a Platina, e assim seriam estabelecidas as melhores metodologias para otimizar os procedimentos laboratoriais, consumindo menos insumos na produção do próprio Pt/ZSM5, tornando a pesquisa mais econômica.

Preparação do catalisador estruturado de Cu/ZSM5

Despejou-se 0,075 mL de solução aquosa de NH_4OH 29% (V/V) em uma solução aquosa de $CuCl_2$, com 0,0765 g de soluto, e após homogeneizar essa mistura com um agitador magnético a 60 °C, adicionou-se 1 g de ZSM-5, mantendo a mistura em agitação a 60 °C por, aproximadamente, 30 minutos.

A lama obtida foi levada para a estufa com um controle de temperatura em torno de 60 °C, e após a evaporação completa da água, o material é levado à estufa novamente e é seco a 110 °C, por um período de 10h. No dia seguinte, calcinou-se o catalisador na mufla até 450 °C, com uma rampa de 3 °C/min, durante 4h, e completada a calcinação, o catalisador suportado foi triturado e peneirado.

Equipamentos para avaliação do catalisador obtido:

Equipamento do MEV - FEI Quanta 250 - com detector de elétrons secundários eletrospalhados, operando em tensão de aceleração de 20 kV realizadas na Central de microscopia (CMI), localizada no complexo de apoio a pesquisa (COMCAP) da UEM.

BET - equipamento Quanta Chrome NOVA do Laboratório de Catalise DEQ/UEM.

Preparação do Catalisador com Platina Ácida

Dispersou-se 9,4620 g de ZSM-5 em uma solução aquosa de H_2PtCl_6 de concentração 0,4% em massa, utilizando-se, portanto, 0,038 g da zeólita. Então, foi realizada agitação ultrassônica por 30 min, repetindo duas vezes a fim de homogeneizar corretamente. Então, a amostra foi levada para a estufa, sendo seca a 120 °C durante a noite, e no outro dia, o catalisador foi calcinado na mufla a 400 °C no período de 4 horas.

Resultados e Discussão

Da MEV, de acordo com a com a Figura 1a), observa-se que a ZSM-5 apresenta morfologia ortorrômbica e que seus cristalitos estão dispostos em forma prismática, corroborando os estudos realizados por Feng *et al.* (2009).

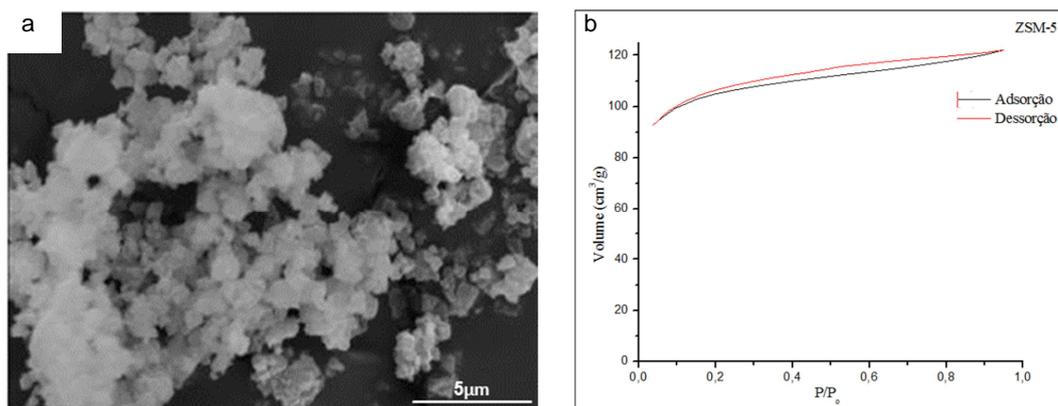


Figura 1 – Imagem de (a) MEV da ZSM-5 ampliada 15000X e suas (b) isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Foram construídas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio utilizadas para obtenção das áreas superficiais da zeólita ZSM-5 que pode ser visualizada na Figura 1b). Através das isotermas, é possível avaliar a natureza dos poros e a forma com que a superfície do catalisador se apresenta, assim foi possível analisar que a isoterma obtida apresentara histerese, sendo classificada como isoterma de adsorção do tipo IV, segundo Figueiredo e Ribeiro (1989). A zeólita ZSM-5 normalmente é microporosa, logo a mesoporosidade encontrada deve-se a uma pequena aglomeração dos cristais zeolíticos.

Os valores obtidos para a zeólita ZSM-5 de área superficial BET, área de microporos, volume de microporos e tamanho médio de microporos são apresentados na Tabela 1, onde pode-se avaliar o elevado valor obtido para a área superficial da ZSM-5 é característico de sólidos microporosos.

Tabela 1: Propriedades texturais da zeólita ZSM-5

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área de mesoporo (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Tamanho médio de microporos (Å)
ZSM-5	342,7	217,1	17,57	125,6	0,1071	10,43

Essas análises foram realizadas a fim de, posteriormente, compará-las com os resultados obtidos após a incorporação do cobre, que fora realizada de acordo com a metodologia descrita. O cobre, de baixo custo e fácil obtenção, mostra alta atividade catalítica em outras reações, como a redução seletiva catalítica de NO

(YASHNIK; ISMAGILOV; ANUFRIENKO, 2005). Por esse motivo, esse metal foi escolhido para substituir a platina inicialmente, devido ao alto custo do metal nobre.

Conclusões

Assim, com a revisão bibliográfica e prática laboratorial realizada, conclui-se que apesar de existirem dificuldades em relação à aquisição dos reagentes para a reação e caracterização dos mesmos, o estudo da síntese de catalisador estruturado de Pt/ZSM-5 para a produção de peróxido de hidrogênio em reator de microcanais ainda se apresenta promissora, haja vista suas vantagens em relação à sustentabilidade, pretendendo-se realizar mais experimentos em breve.

Agradecimentos

Agradeço aos professores Marcos de Souza e Marcelino Gimenes pela orientação, e em especial à doutoranda Daiane Marques por todo o auxílio em tal pesquisa. Também, ao grupo de pesquisa pelo trabalho realizado até então e os importantes avanços na área de produção de catalisadores para a síntese direta de peróxido de hidrogênio, e por fim, ao CNPQ pela bolsa concedida.

Referências

- DE SOUZA, M. *et al.* Produção do peróxido de hidrogênio em sistemas de microescala. 2018;
- ALBERTI, K. Desenvolvimento de catalisador para produção de peróxido de hidrogênio. 2018;
- FENG, H., LI, C., & SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. **Applied clay science**, 42(3), 439-445, 2009.
- FIGUEIREDO, J. L., & RIBEIRO, F. R.. Catálise Heterogênea Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, 1989.
- INOUE, T. *et al.* Microfabricated Multiphase Reactors for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2007, 46, 1153-1160. 2007;
- INOUE, T. et al. Reactor design optimization for direct synthesis of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**. 2010.
- YASHNIK, S. A.; ISMAGILOV, Z. R.; ANUFRIENKO, V. F. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 110, n. 3–4, p. 310–322, 2005.