

3.06.01 - Engenharia Química / Processos Industriais de Engenharia Química.

UTILIZAÇÃO DE REATORES DE MEMBRANAS PARA O CONTROLE DE EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.

Gabriela O.C.Poncinelli^{1*}, Laura V. P. de Souza¹, Rita de Cássia Colman²

1. Estudante de IC do Departamento de Engenharia Química e Petróleo da UFF

2. Departamento de Engenharia Química e Petróleo da UFF / Orientador

Resumo:

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são altamente tóxicos e poluentes, e são responsáveis pelo aumento dos níveis de ozônio, nitrato de peroxiacetila (PAN) e aerossóis secundários orgânicos. O ozônio é um potente oxidante e seus altos níveis na troposfera causam danos à vegetação natural e à saúde humana.

Atualmente, as maiores fontes de COVs são as indústrias, química e petroquímica, e veículos terrestres. Pesquisas indicam que os transportes terrestres são responsáveis por mais de 50% das emissões. Além disso, a emissão de COVs também ocorre a partir de fontes naturais, cerca de 90% do total, sendo as plantas a principal fonte biogênica. Por isso, é de extrema importância ambiental e econômica reduzir os níveis de COVs na atmosfera do planeta.

Nesse contexto, o objetivo do trabalho é desenvolver membranas catalíticas para a utilização no controle de emissões de compostos orgânicos voláteis, visando uma melhoria com relação aos processos de controle de emissões utilizados atualmente.

Palavras-chave: COVs; tolueno; membranas; catalisadores.

Apoio financeiro: PIBIC UFF.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFF.

Introdução:

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) incluem alcanos, álcoois e aromáticos com até 15 átomos de carbono, que são facilmente vaporizados a temperatura ambiente e participam de reações fotoquímicas ocorridas na atmosfera, gerando ozônio e outros oxidantes.

Uma vez na atmosfera, esses compostos impactam não somente a qualidade do ar, mas também causam riscos à saúde humana [1-3]. Dentre os COVs, o tolueno é um dos constituintes da poluição atmosférica, e é emitido principalmente por exaustão veicular, evaporação de combustíveis e solventes, e queima de material orgânico [4-10].

Logo, devido ao grande impacto ambiental e à saúde humana, o desenvolvimento de um método para eliminação ou redução de COVs seria significativo, com importância ambiental e econômica [2-4].

Uma forma empregada para o controle dos COVs é o emprego da oxidação catalítica. Essa tecnologia possui vantagens, uma vez que possui menor temperatura de oxidação (250-500°C), uma produção reduzida de NO_x e necessita de baixa quantidade de energia para pré-aquecer o fluxo [5-7].

Diversos óxidos metálicos e metais nobres podem ser utilizados na oxidação catalítica. Entretanto, a utilização de metais nobres não é uma alternativa economicamente viável, e torna-se necessário encontrar novos resultados com óxidos metálicos que apresentem vantagens ambientais e econômicas [4-7].

No que diz respeito à separação de COVs em correntes industriais gasosas, a aplicação de membranas catalíticas é uma alternativa promissora. Isso porque muitas reações catalíticas têm conversões relativamente baixas, devido ao equilíbrio termodinâmico. Logo, esta membrana deve ser altamente seletiva, eficiente para a separação destes compostos e estáveis do ponto de vista físico-químico.

A combinação de um processo por membranas e uma reação catalítica é uma alternativa promissora, pois o conteúdo

energético da corrente gasosa seria aproveitado, reduzindo o investimento no processo e na sua manutenção. Além disso, ao utilizar uma membrana filtrante na qual um catalisador é integrado a esta última, o catalisador fica automaticamente protegido das deposições de particulados e, a camada catalítica deve ser preparada de tal forma que, permita a remoção dos NOx, bem como realização da oxidação catalítica dos COV's.

Dessa forma, o objetivo do trabalho é sintetizar óxidos mistos de manganês AMn_2O_4 (A= Co, Ni, Cu) do tipo espinélio através do método de autocombustão, com posterior incorporação à membrana catalítica.

Metodologia:

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram $CoMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ e $NiMn_2O_4$ pelo método de autocombustão.

Para a preparação dos catalisadores foram utilizados os nitratos de cobre, manganês, níquel e cobalto; e uréia, todos da Sigma Aldrich®.

A proporção em número de mols de Co, Cu e Ni para manganês foi de 1:2. Os catalisadores foram preparados com razão estequiométrica combustível/oxidante.

Posteriormente foi conduzida a etapa de calcinação dos catalisadores, temperatura de 700°C por 6h, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min, a fim de assegurar a ausência de resíduos carbonáceos e aumentar a área superficial do catalisador.

Caracterização dos catalisadores

Com o objetivo de avaliar as propriedades texturais dos catalisadores, como área superficial e tamanho médio de partículas, foram obtidas as isotermas de adsorção por fisissorção de N_2 a -194°C. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 100°C, por 18h horas e posteriormente as análises foram realizadas em um equipamento ASAP2420 da Micromeritics.

Para a análise por difração de raios X foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $CuK\alpha$ (1,5406 Å). Os dados foram coletados numa faixa de 2θ entre 10 e 100°, usando-se um tempo de contagem de 1 segundo/passos. Para a comparação e identificação das fases através da posição dos picos foi utilizado as fichas catalográficas do programa PCPDFWIN.

Informações complementares foram obtidas empregando espectroscopia de infravermelho (FTIR), as amostras foram avaliadas entre 500 e 4000 ondas/cm, tendo

sido preparadas sob a forma de pastilhas de KBr em proporções 3% (m/m), foram realizadas 32 varreduras sucessivas para cada espectro obtido.

Testes Catalíticos

A oxidação do tolueno foi avaliada em um reator de vidro de leito fixo sob pressão atmosférica. O reator contendo o catalisador (0,2g) e carvão de silício (0,8g) foi colocado em um forno equipado com um controlador de temperatura. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com um fluxo de N_2 (20 ml/min) até a temperatura de redução numa taxa de 10°C/min, na temperatura de cada catalisador manteve-se um fluxo de H_2 (20 ml/min) durante 1 hora.

Posteriormente, os catalisadores foram avaliados na temperatura de 400°C, sob fluxo dos reagentes, tolueno e O_2 , nas quantidades estequiométricas e os produtos da reação foram analisados em cromatografia a gás Agilent, modelo 7890A.

Resultados e Discussão:

Os difratogramas das amostras (Figura 1) indicam a presença da fase espinélio em todos os catalisadores sintetizados, assim como a presença de algumas fases não desejadas de CuO e NiO .

No difratograma do catalisador $NiMn_2O_4$, os picos em $2\theta = 37,5$; 43 e 62,5, são atribuídos à presença da fase de NiO (PDF 780643), enquanto os picos de CuO no difratograma do catalisador $CuMn_2O_4$ foram observados em $2\theta = 38,5$; 48,63 e 61,40 (PDF 801917). Adicionalmente, o aparecimento de picos em $2\theta = 31$; 36 e 44 (PDF 231237) revelaram a presença de espinélio inverso de $MnCo_2O_4$.

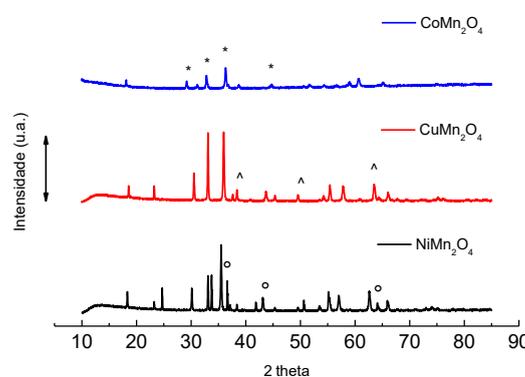


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores AMn_2O_4 (A=Co, Cu e Ni), (*) $MnCo_2O_4$, (^) CuO e (o) NiO .

Além disso, observa-se que na amostra $NiMn_2O_4$ foi formada a fase de espinélio cúbico, enquanto que nos outros catalisadores,

AMn₂O₄ (A=Co, Cu), foram formadas uma estrutura tetraédrica.

Para o cálculo do tamanho dos cristallitos dos catalisadores sintetizados CoMn₂O₄, CuMn₂O₄ e NiMn₂O₄, foi aplicada a equação de Scherer (Equação 1).

$$d = (k \cdot \lambda) \cdot (\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

Onde: d = diâmetro médio da partícula

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas)

λ = comprimento de onda da radiação = 0,1542 nm para a fonte de Cu

β = largura à meia altura do pico (em rad)

Os tamanhos dos cristallitos calculados para os catalisadores CoMn₂O₄, CuMn₂O₄ e NiMn₂O₄ foram, respectivamente, 36, 37,6 e 49,2 nm.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (Figura 2) dos catalisadores CoMn₂O₄, CuMn₂O₄ e NiMn₂O₄.

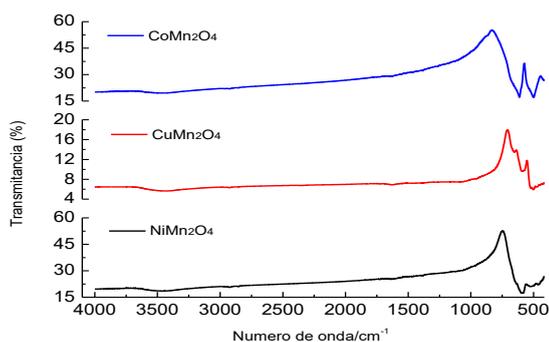


Figura 2: Espectroscopia de infravermelho dos catalisadores CoMn₂O₄, CuMn₂O₄ e NiMn₂O₄.

Podem ser observadas bandas entre 700 e 400 cm⁻¹, sendo 610 e 498 cm⁻¹ para o CoMn₂O₄, 655, 581 e 483 cm⁻¹ para o CuMn₂O₄ e 596, 520 e 453 cm⁻¹ para o NiMn₂O₄.

Estes resultados indicam a formação de uma estrutura do tipo espinélio [7], no qual bandas acima de 580 cm⁻¹ correspondem a vibração relativa a átomos de oxigênio tetraédrico, enquanto vibrações relativas a oxigênios octaédricos são observadas ao redor de 517, 500 e 560 cm⁻¹ para NiMn₂O₄, CoMn₂O₄, CuMn₂O₄, respectivamente). Observa-se ainda leve sinal em 3500 cm⁻¹, indicando a quimissorção de água [8,9].

A análise textural (Tabela 1) mostrou uma relação entre a área específica e tamanho médio de partícula.

Tabela 1. Área superficial (BET) e tamanho médio de partícula.

CATALISADOR	S _{BET} (m ² /g)	D _{CRISTALITO} (nm)
CoMn ₂ O ₄	4,6	1287,7
CuMn ₂ O ₄	7,1	845,7
NiMn ₂ O ₄	5,2	1038,4

Os pós obtidos apresentaram uma área superficial baixa (4,6, 5,5 e 7,1 m²/g) quando comparadas às áreas encontradas na literatura (8). Dessa forma, é necessário analisar o processo de síntese dos catalisadores a fim de obter as características finais desejadas. Parâmetros como: tipo de recipiente, tipo de combustível, tipo de precursor e tipo de aquecimento utilizado nas reações de combustão, podem ser variados a fim de obter pós com maior área superficial.

Além disso, outro possível fator determinante para as características finais do pó é a agitação mecânica. Esta prosseguiu durante todo o processo de síntese até a combustão, o que pode ter afetado a área superficial do catalisador.

Para verificar a atividade dos materiais sintetizados, foi analisada a conversão de tolueno em CO₂ (Tabela 2). Em cada teste catalítico manteve-se o fluxo de reagentes constantes durante 24 horas, obtendo-se uma conversão constante com todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 2: Conversão de tolueno

CATALISADOR	CoMn ₂ O ₄	CuMn ₂ O ₄	NiMn ₂ O ₄
CONVERSÃO (%)	92	99	65

Sabendo que a catálise é um fenômeno de superfície, ou seja, quanto maior a área superficial ativa do catalisador melhor, já esperava que a maior conversão do tolueno seria obtida ao utilizar o óxido misto de manganês e cobre.

Por outro lado, com o catalisador NiMn₂O₄, que apresentou a segunda maior área superficial, foi obtida a menor conversão de tolueno. Esse resultado pode ser devido a temperatura sob a qual o fluxo de H₂ ficou, não ter sido suficiente para uma redução completa do catalisador.

Tendo em vista os resultados de conversão para os testes realizados em leito fixo, foram obtidos resultados satisfatórios com

os catalisadores empregados. A etapa posterior refere-se à impregnação dos catalisadores na membrana e testes catalíticos, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3. Neste contexto, é importante destacar que nos testes preliminares realizados com o catalisador NiMn_2O_4 na membrana foi obtida conversão de tolueno em torno de 80% (valor superior ao encontrado em reator de leito fixo, que foi de 66%).

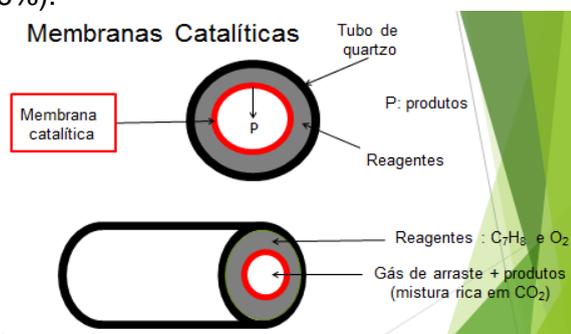


Figura 3: Esquema de funcionamento do reator de membranas.

Conclusões:

Os resultados indicam que nas condições empregadas neste trabalho, o método de preparo dos catalisadores foi satisfatório, uma vez que a estrutura de espinélio foi obtida.

Apesar de as áreas superficiais obtidas na análise textural terem sido significativamente inferiores àquelas informadas pela literatura, a conversão do tolueno em gás carbônico (CO_2) foi satisfatória. Isso indica que os catalisadores têm alta eficiência na oxidação catalítica do tolueno, e, portanto, apenas as análises texturais devem ser realizadas novamente.

Além disso, foi possível observar nos testes catalíticos a estabilidade dos catalisadores sintetizados, uma vez que a conversão de tolueno permaneceu constante durante 24h de reação.

Os testes preliminares conduzidos no reator de membranas indicam que o sistema é promissor, tendo em vista o aumento da conversão do tolueno em relação ao sistema em leito fixo para o catalisador de Ni.

Referências bibliográficas

[1] Koppmann, Ralf; Williams, Jonathan. Chapter One: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Singapore: Blackwellpublishing, 2007, p. 1-19.

[2] R. Koppmann. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview, In: Williams, J.; Koppmann, R., Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, 1 ed., chapter 1, University

of Wup-pertal, Alemanha, Blackwell publishing, 2007.

[3] P. Schmidt; C. Novinski; D. Junges, in Anais do 4º Simpósio sobre produção e utilização de forragens conservadas. 2011.

[4] D.S. Alvim; L.V. Gatti; M.H. Santos; A. Yamazaki, Engenharia Sanitária e Ambiental. 2011, 16, 189-196.

[5] B. Langford; E. Nemitz; E. House; G. Phillips; D. Famulari; B. Davison; J. Hopkins; A. Lewis; C. Hewitt, Atmospheric Chemistry and Physics. 2010, 10, 627-645.

[6] M. Castaño; R. Molina, Applied Catalysis A: General. 2015, 492, 48-59.

[7] A. V. Salker; S. M. Gurav, Journal of Materials Science. 2000, 35, 4713-4719.

[8] S.A. Hosseini; A. Niaei; D. Salari; S.R. Nabavi, Ceramics International, 2012, 38, 1655-1661.

[9] M. Morales; B. Barbero; L.E. Cadús, Applied Catalysis B: Environmental. 2007, 74, 1-10.