

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE CATALISADORES
DE PALÁDIO**

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

TOLEDO - PR

2008

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

**DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE CATALISADORES
DE PALÁDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

**TOLEDO - PR
2008**

DEDICATÓRIA

À minha esposa Juliana, pela motivação que me deu durante essa etapa da minha vida e pelo amor que me dedica todos os dias, fazendo com que todo esforço valha a pena. Uma pessoa fundamental, a quem sempre dedicarei todas as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador, Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos, pelo incentivo, pela ótima orientação, e pelo amigo que se mostrou durante todo o processo da realização deste trabalho.

Ao meu Co-Orientador Prof. Dr. Fernando Palú, por toda ajuda cedida.

À minha esposa Juliana, pela motivação e apoio.

À minha mãe Maria Helena, com quem posso sempre contar, chave fundamental de todas as minhas realizações.

Ao meu irmão Francisco, pelo companheirismo, fundamental durante as dificuldades.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 – Características, classificações e empregos do H_2O_2	4
2.2 - A decomposição do H_2O_2	7
2.3 – Fatores que influenciam na decomposição do H_2O_2	8
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 – Soluções comerciais de H_2O_2	19
3.2 – Determinação da concentração de H_2O_2 na solução comercial	19
3.3 – Catalisadores	19
3.3.1 – Preparação dos catalisadores 1% Pd/ γ - Al_2O_3 e 1% Pd/ ZrO_2	20
3.3.2 – Tratamento dos catalisadores	20
3.3.2.1 – Tratamento de lavagem com água destilada	20
3.3.2.2 – Tratamento com H_2	20
3.3.2.3 – Sem tratamento	21
3.4 – Preparo do meio reacional	21
3.4.1 – Preparo do meio reacional quando utilizada a titulação com permanganato de potássio	22
3.4.2 – Preparo do meio reacional quando utilizado o método de medição de volume do O_2 liberado na reação de decomposição de H_2O_2	22
3.5 – Medição da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo	23
3.5.1 – Método da titulação	23
3.5.2 – Método de medição de volume do O_2 libe- rado na reação de decomposição de H_2O_2	24
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 – Resultados obtidos com o método da titulação	26
4.1.1 – Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na velocidade de reação	26
4.1.2 – Efeito da temperatura na velocidade de reação	30
4.1.3 – Efeito do tratamento de lavagem com água destilada na velocidade de reação	39
4.1.4 – Efeito do tratamento com H_2 na velocidade de reação	41
4.1.5 – Efeito da temperatura na velocidade de reação, quan- do utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2	44
4.1.6 – Efeito da concentração inicial de H_2O_2 , quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2	47

4.2 – Resultados obtidos com o método de medição de volume de O ₂ liberado na reação	49
4.2.1 – Resultados para o catalisador 5% Pd/C	50
4.2.1.1 – Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na velocidade de reação	50
4.2.1.2 – Efeito da temperatura na velocidade de reação	54
4.2.1.3 – Efeito da temperatura na velocidade de reação, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂	58
4.2.2 – Resultados para o catalisador 0,5% Pd/C	61
4.2.2.1 – Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na velocidade de reação quando utilizado o catalisador 0,5% Pd/C	61
4.2.2.2 – Efeito da temperatura na decomposição do H ₂ O ₂	63
4.2.2.3 – Efeito do tratamento com H ₂ na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 0,5% Pd/C	65
4.2.2.4 – Efeito da temperatura na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H ₂	67
4.2.3 – Resultados para o catalisador 1% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	70
4.2.3.1 – Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	70
4.2.3.2 – Efeito do tratamento com H ₂ na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	71
4.2.3.3 – Efeito da temperatura na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ tratado com H ₂	73
4.2.4 – Resultados para o catalisador 1% Pd/ZrO ₂	74
4.2.4.1 – Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ZrO ₂	74
4.2.4.2 – Efeito do tratamento com H ₂ na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ZrO ₂	76
4.2.4.3 – Efeito da temperatura na decomposição do H ₂ O ₂ sobre o catalisador 1% Pd/ZrO ₂ tratado com H ₂	77
4.2.5 – Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 5% Pd/C	78
4.2.5.1 - Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 5% Pd/C sem tratamento	78
4.2.5.2 - Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂	82
4.2.6 – Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 0,5% Pd/C	85
4.2.6.1 - Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 0,5% Pd/C sem tratamento	85
4.2.6.2 - Efeito do tratamento com H ₂ O ₂ no catalisador 0,5% Pd/C tratado com H ₂	87
5 – CONCLUSÃO	91
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fixação do hidrogênio na quinona	1
Figura 2-	Oxidação da solução orgânica hidrogenada	2
Figura 3 -	Síntese direta do H ₂ O ₂	2
Figura 4 -	Efeito dos diferentes ácidos na decomposição do H ₂ O ₂ estudado por Choudhary <i>et al</i>	10
Figura 5 -	Efeito da concentração de ácido na decomposição do H ₂ O ₂ estudado por Choudhary <i>et al</i>	11
Figura 6 -	Resultados da oxidação de H ₂ para H ₂ O ₂ sobre catalisadores de Pd oxidados (meio de reação: 0,016 M H ₂ SO ₄)	16
Figura 7 -	Resultados da oxidação do H ₂ para H ₂ O ₂ sobre os catalisadores PdO/H-β e PdO/F/H-β em diferentes meios de reação	17
Figura 8 -	Esquema do tratamento do catalisador com H ₂	21
Figura 9 -	Meio reacional conectado ao equipamento de medição de O ₂	23
Figura 10 -	Método de medição do volume de O ₂ liberado na decomposição de H ₂ O ₂	25
Figura 11 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL	27
Figura 12 -	Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL	28
Figura 13 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL	29
Figura 14 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,048 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL	31
Figura 15 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL	32
Figura 16 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,287 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL	33
Figura 17 -	ln(k) em função de 1/T. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = (a) 0,048 M, (b) 0,184 M e (c) 0,287 M	35

Figura 18 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,048 M. Volume do meio reacional = 280 mL	37
Figura 19 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL	38
Figura 20 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,287 M. Volume do meio reacional = 280 mL	38
Figura 21 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Massa de catalisador 5% Pd/C lavado com água destilada = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL	40
Figura 22 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 20,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL	42
Figura 23 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes tratamentos do catalisador. Temperatura de reação = 20,0°C. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL	43
Figura 24 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL	45
Figura 25 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL	46
Figura 26 -	$\ln(k)$ em função de $1/T$. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Volume do meio reacional = 280 mL	47
Figura 27 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Temperatura de reação = 41,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Volume do meio reacional = 280 mL	48
Figura 28 -	Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 . Temperatura de reação = 41,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Volume do meio reacional = 280 mL	49
Figura 29 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	50
Figura 30 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,124 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	51

Figura 31 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,186 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	51
Figura 32 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,247 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	52
Figura 33 -	Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 30,5°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	53
Figura 34 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Concentração inicial = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	54
Figura 35 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Concentração inicial = 0,186 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	55
Figura 36 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	56
Figura 37 -	ln(k) em função de 1/T. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M (a) e = 0,186 M (b). Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL	57
Figura 38 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	59
Figura 39 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	60
Figura 40 -	ln(k) em função de 1/T. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂ = 0,03g. Volume do meio reacional = 93 mL	60
Figura 41 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	62
Figura 42 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo de reação para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 93 mL	63
Figura 43 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O _{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	64

Figura 44 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	65
Figura 45 -	$\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 20,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	66
Figura 46 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes tratamentos. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	67
Figura 47 -	$\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	68
Figura 48 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	69
Figura 49 -	$\ln(k)$ em função de $1/T$. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 = 0,03g. Volume do meio reacional = 93 mL	70
Figura 50 -	$\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Temperatura de reação = 50,5°C. Massa de catalisador 1% Pd/ γ - Al_2O_3 = 0,03g. Volume do meio reacional = 93 mL	71
Figura 51 -	$\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 50,5°C. Massa de catalisador 1% Pd/ γ - Al_2O_3 tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	72
Figura 52 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes tratamentos. Massa de catalisador 1% Pd/ γ - Al_2O_3 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	72
Figura 54 -	$\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 1% Pd/ γ - Al_2O_3 tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	73
Figura 55 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 1% Pd/ γ - Al_2O_3 tratado com H_2 = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	74

Figura 56 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	75
Figura 57 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,124 M. Volume do meio reacional = 93 mL	75
Figura 58 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO ₂ tratado com H ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	76
Figura 59 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo para diferentes tratamentos. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	77
Figura 60 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 1ª reação	79
Figura 61 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 2ª reação	79
Figura 62 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 3ª reação	80
Figura 63 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 4ª reação	80
Figura 64 -	Decomposição do H ₂ O ₂ em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	81
Figura 65 -	Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	82
Figura 66 -	CH ₂ O ₂ /CH ₂ O ₂ o em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = 20,0°C. Massa de catalisador 5% tratado com H ₂ = 0,03g. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL	83

Figura 67 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $20,0^\circ C$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,03g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	84
Figura 68 -	Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = $20,0^\circ C$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,03g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	84
Figura 69 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $41,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% = 0,1g. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	86
Figura 70 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $41,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,1g. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	87
Figura 71 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,1g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	88
Figura 72 -	Decomposição do H_2O_2 em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,1g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	89
Figura 73 -	Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,1g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL	89
Figura 74 -	CH_2O_2/CH_2O_2O em função do tempo de reação. Temperatura de reação = $40,5^\circ C$. Concentração inicial = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,45g. Volume do meio reacional = 280 mL	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Constante de velocidade em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ para uma reação a 31,0°C com 0,15 g de catalisador 5% Pd/C. Volume do meio reacional = 280 mL	28
Tabela 2 -	Constante de velocidade em função da temperatura (20,0 – 41,0°C) para diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g	33
Tabela 3 -	Energia de ativação em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ . Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL	36
Tabela 4 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação para catalisadores não tratados e tratados com água destilada. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g	41
Tabela 5 -	Constante de velocidade (k) em função do tratamento a que o catalisador foi submetido. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Temperatura de reação = 20,0°C	42
Tabela 6 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,03g	46
Tabela 7 -	Constante de velocidade em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ para uma reação a 41,0°C com 0,03 g de catalisador 5% Pd/C tratado com H ₂	48
Tabela 8 -	Constante de velocidade em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ . Temperatura de reação = 30,5°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 93 mL	52
Tabela 9 -	Constante de velocidade em função da temperatura (21,0 – 40,5°C) para diferentes concentrações. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g	56
Tabela 10 -	Energia de ativação em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ . Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g	57
Tabela 11 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,03g	59
Tabela 12 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g	65
Tabela 13 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,03g	69

Tabela 14 -	Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062 \text{ M}$. Massa de catalisador 1% Pd/ $\text{ZrO}_2 = 0,03\text{g}$	77
Tabela 15 -	Constante de velocidade (k) em função do número de reações. Temperatura de reação = $31,0^\circ\text{C}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062 \text{ M}$. Massa de catalisador 5% Pd/C = $0,3\text{g}$.	81
Tabela 16 -	Constante de velocidade (k) em função do número de reações. Temperatura de reação = 20°C . Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062 \text{ M}$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$	83

NOMENCLATURA

- A – Fator pré-exponencial (min^{-1})
- C – Concentração do reagente no tempo t (M)
- CH_2O_2 – Concentração de peróxido de hidrogênio no tempo t (M) *
- CH_2O_{20} – Concentração inicial de peróxido de hidrogênio (M) *
- C_0 – Concentração inicial do reagente (M)
- E_a – energia de ativação (kJ/mol)
- k – Constante de velocidade (min^{-1})
- k_D – Atividade de decomposição ($\text{L g}^{-1}\text{h}^{-1}$)
- k_H – Constante de equilíbrio (M^{-1})
- m/v – Massa por volume (g/mL)
- Pd - Paládio
- Pd^0 – Paládio em sua forma metálica
- Pd/C – Paládio sobre carvão ativado
- Pd/ γ - Al_2O_3 – Paládio sobre γ -Alumina
- PdO – Paládio em sua forma oxidada
- Pd/ ZrO_2 – Paládio sobre Zircônia
- R – constante dos gases (J/mol.K)
- t – Tempo de reação (min)
- T – Temperatura da reação ($^{\circ}\text{C}$, K)
- V(t) – Volume da solução de KMnO_4 titulada no tempo t (mL)
- V_0 – Volume da solução de KMnO_4 titulada no tempo zero (mL)
- VTO – Volume total de oxigênio liberado na reação (mL)
- VO(t) – Volume de oxigênio liberado até o tempo t de reação (mL)

* CH_2O_2 é geralmente lido como sendo a fórmula molecular do ácido fórmico. Entretanto, neste trabalho, essa simbologia é usada exclusivamente para expressar a concentração do peróxido de hidrogênio.

RESUMO

A decomposição do peróxido de hidrogênio é uma reação indesejável no processo de síntese direta do H_2O_2 a partir do H_2 e O_2 . Por outro lado, é uma reação desejável para a formação dos radicais hidroxila (-OH) nos processos oxidativos avançados. Assim, é importante entender como as condições do meio de reação afetam a decomposição do H_2O_2 . Neste estudo, foi verificada a influência de alguns fatores, tais como a concentração inicial de H_2O_2 , a temperatura de reação, o tratamento do catalisador com H_2 e a desativação (ou ativação) do catalisador com H_2O_2 . Os catalisadores estudados nesse trabalho foram 5% Pd/C, 0,5% Pd/C, 1% Pd/ γ - Al_2O_3 e 1% Pd/ ZrO_2 . Com exceção do catalisador 1% Pd/ ZrO_2 , a constante de velocidade aparente (k) da reação foi influenciada pela concentração inicial de H_2O_2 no meio reacional, e em todos os casos onde a constante de velocidade (k) foi afetada, seu valor diminuiu com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 . O valor da energia de ativação foi calculado para todos os catalisadores e variou entre 25 e 55 kJ/mol. Para todos os catalisadores testados, o tratamento com hidrogênio resultou em um aumento significativo no valor da constante de velocidade aparente (k), e em uma diminuição do valor da energia de ativação da reação. Todas as reações foram bem representadas por uma lei de velocidade de primeira ordem. O efeito do tratamento com H_2O_2 (realização de consecutivas reações de decomposição de H_2O_2 , sem a troca do catalisador) foi verificado nos catalisadores 5% Pd/C e 0,5% Pd/C (tratados com H_2 e não tratados). Uma pequena desativação foi observada no catalisador 5% Pd/C (não tratado) depois de algumas reações de decomposição do H_2O_2 . Uma desativação mais significativa foi observada nos catalisadores 5% Pd/C e 0,5% Pd/C (ambos tratados com H_2). Para o catalisador 0,5% Pd/C (não tratado com H_2), ocorreu uma ativação do catalisador depois de sucessivas reações de decomposição do H_2O_2 .

ABSTRACT

Hydrogen peroxide decomposition is an undesirable reaction in the direct H_2O_2 synthesis process from H_2 and O_2 . It's a desirable reaction for the generation of hydroxyl radicals ($-\text{OH}$) in the advanced oxidation processes. Thus, it is important to understand how the reaction medium conditions affect the H_2O_2 decomposition. In this work, the influence of the initial concentration of H_2O_2 , the reaction temperature, the catalyst treatment with H_2 and the catalyst deactivation (or activation) with H_2O_2 were studied. The catalysts studied in this work were a 5% Pd/C, a 0,5% Pd/C, a 1% Pd/g- Al_2O_3 , and a 1% Pd/ ZrO_2 . With the exception of the 1% Pd/ ZrO_2 catalyst, the apparent reaction rate constant (k) was affected by the initial concentration of H_2O_2 in the reaction medium, and in all cases where the reaction rate constant (k) was affected, its value decreased with the increase of the initial concentration of H_2O_2 . The activation energy value was calculated for all the catalysts and varied between 25 and 55 kJ/mol. For all the catalysts tested, treatment with hydrogen resulted in a significant increase in the apparent reaction rate constant (k), and in a decrease in the activation energy for the reaction. All the reactions were well represented by a first order rate law. The effect of the treatment with H_2O_2 (realization of successive reactions of H_2O_2 decomposition, without catalyst exchange) was studied for the 5% Pd/C and 0,5% Pd/C catalysts (exposed to H_2 or not). A small deactivation was observed in the 5% Pd/C catalyst (without prior exposure to H_2) after four H_2O_2 decomposition reactions. A more significant deactivation was observed for the 5% Pd/C and 0,5% Pd/C (both treated with H_2). For the 0,5% Pd/C catalyst not exposed to hydrogen, an activation of the catalyst occurred after successive reactions of H_2O_2 decomposition.

1 – INTRODUÇÃO

A síntese direta do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) sobre catalisadores com metais preciosos dispersos em um suporte (em geral óxidos ou carvão) é um processo de importância comercial e ambiental, podendo potencialmente reduzir pela metade o custo do H_2O_2 em consideração ao processo comercial baseado na rota da metil-antraquinona, o qual tem um caráter de monopólio, devido à necessidade de se ter plantas em larga escala para a produção de H_2O_2 . Além disso, o impacto ambiental da rota comercial é significativo, enquanto que o da síntese direta é virtualmente inexistente [1]. Enquanto outros metais preciosos foram investigados como catalisadores desse processo de síntese direta do H_2O_2 a partir do H_2 e O_2 , o foco principal tem sido em catalisadores à base de paládio (Pd) [2-5]. O H_2O_2 , por ser termodinamicamente menos estável do que a água, é um produto intermediário no processo de oxidação do H_2 para H_2O_2 . A sua decomposição para água ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$) também é catalisada por Pd, o que resulta em um decréscimo da seletividade/rendimento no processo de oxidação do H_2 para H_2O_2 [6].

No processo de fabricação de H_2O_2 a partir da rota da metil-antraquinona, a solução orgânica é introduzida em um reator vertical, o qual se encontra sob pressão de H_2 . O catalisador se mantém uniformemente distribuído através da introdução de H_2 . Após a hidrogenação (Figura 1), a solução orgânica hidrogenada é separada do catalisador por filtração e enviada para a oxidação (Figura 2) com ar (fonte de O_2), permanecendo o H_2O_2 dissolvido na solução orgânica. Logo após, o H_2O_2 passa por processos de extração e destilação, obtendo-se H_2O_2 em diferentes concentrações [7].

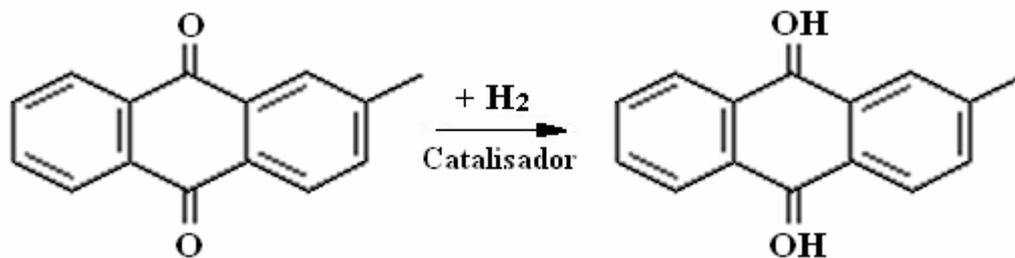


Figura 1 – Fixação do hidrogênio na quinona [7].

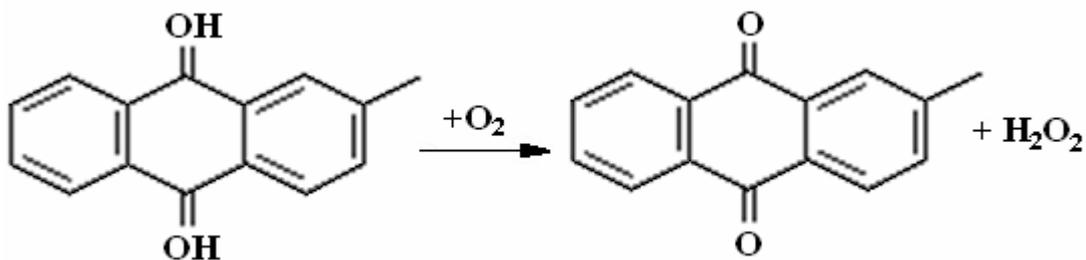


Figura 2 – Oxidação da solução orgânica hidrogenada [7]

A síntese direta de H₂O₂ a partir de H₂ e O₂ foi originalmente desenvolvida pela Du Pont usando catalisadores de Pd. O processo nunca chegou à comercialização, devido a uma explosão em uma planta piloto. Entretanto, empresas como a Degussa vêm demonstrando interesse em desenvolver um processo de síntese direta para o H₂O₂ [1]. A Figura 3 ilustra a seqüência de reações para a síntese direta de H₂O₂ a partir de H₂ e O₂.

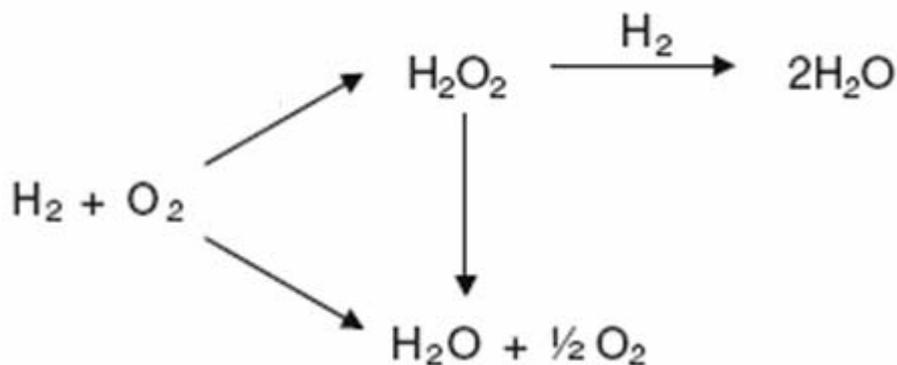


Figura 3 – Síntese direta do H₂O₂ [1]

O H₂O₂ é um oxidante muito versátil, sendo superior ao permanganato de potássio, cloro e dióxido de cloro. O H₂O₂ pode ser convertido em radical hidroxila (-OH), o qual possui reatividade inferior apenas ao flúor. Além de agente oxidante, o H₂O₂ pode ser usado como agente redutor [8].

Em geral, os “Processos Oxidativos Avançados” (POA) são os processos mais eficazes no tratamento de efluentes [9]. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila (-OH), o qual possui um alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo [10]. Além do H₂O₂, utilizam-se para a obtenção desse radical livre o ozônio, uma mistura entre H₂O₂ e ozônio (na presença ou ausência de UV), fotocátalise, fenton (mistura de H₂O₂ e sais ferrosos) [9] e oxigênio [11].

A diferença entre os POA se deve às diferentes maneiras em que os radicais $-OH$ podem ser gerados das diferentes fontes de reação. A taxa de geração dessas espécies reativas (assim como de outras espécies como o HO_2^- que estão em equilíbrio com o $-OH$) é o fator crítico que determina as condições da reação [11].

A ozonação é um processo de oxidação extensivamente usado, mas a limitada solubilidade de ozônio na água o faz aplicável essencialmente em soluções diluídas. Para concentrações médias ou altas de poluentes, ar úmido ou H_2O_2 úmido são as soluções preferíveis na maioria dos casos. Ambos os processos são melhorados com o uso de catalisadores, de preferência os catalisadores sólidos, pois evitam a contaminação da água com o próprio catalisador [11].

A decomposição do H_2O_2 está presente em dois importantes processos: na oxidação de poluentes (pois é através da decomposição do H_2O_2 que o radical oxidante hidroxila é liberado) e na síntese do H_2O_2 (pois a decomposição interfere na produção/seletividade do H_2O_2 a partir de H_2 e O_2). Por este motivo é de interesse o estudo das características da decomposição do H_2O_2 na presença de catalisadores, pois tanto os processos de oxidação como de síntese direta de H_2O_2 são realizados na presença de catalisadores.

O objetivo deste trabalho é estudar a decomposição do H_2O_2 sobre catalisadores de paládio de forma a gerar informações que poderão ser utilizadas em processos oxidativos para degradação de poluentes, assim como para processos de síntese de H_2O_2 . O objetivo específico foi o estudo da influência de alguns parâmetros da reação, tais como: temperatura de reação, concentração inicial de H_2O_2 , tratamentos dos catalisadores, tipo de catalisador utilizado.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Características, classificações e empregos do H₂O₂

O H₂O₂ possui a aparência da água, tem um odor característico, não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções. Ele é comercializado geralmente em concentrações entre 20 e 60 % (m/v). O H₂O₂ é estável sob temperatura ambiente, se devidamente armazenado. Perdas de até 1% (m/v) ao ano podem ocorrer no armazenamento de H₂O₂ em grandes tanques. A sua decomposição libera O₂, água (H₂O), e calor. No caso das soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água, já em soluções mais concentradas o calor gerado aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do H₂O₂. Durante a produção, são adicionados estabilizadores, os quais inibem a decomposição causada pelo efeito de metais, luz UV e outras impurezas que podem contaminar acidentalmente o reagente durante a estocagem ou manuseio. O H₂O₂ não queima de forma espontânea dependendo de sua concentração, mas sua decomposição libera O₂, o qual pode alimentar uma combustão. Incêndios que envolvem H₂O₂ são controlados de uma forma melhor utilizando-se grandes quantidades de água para combatê-lo [8].

O H₂O₂ é um metabólito natural em vários organismos, quando este se decompõe, resulta na produção de O₂ e H₂O. Ele é formado pela ação da luz solar sobre a água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas [12]. O H₂O₂ é considerado o oxidante mais eficiente na conversão de SO₂ em SO₄²⁻, um dos maiores responsáveis pela acidez das águas de chuva [13]. Têm-se demonstrado que a formação de H₂O₂ pode estar relacionada à presença de espécies tais como SO₄²⁻, NO₃⁻ e H⁺, nível de precipitação das chuvas, temperatura, direção do vento e intensidade de radiação solar. Acredita-se que as descargas elétricas tais como os raios contribuam para aumentar a sua concentração. Amostras de águas de chuva coletadas antes e depois de um temporal com raios apresentaram quantidades de H₂O₂ iguais a 3 e 15 µmolL⁻¹, respectivamente [13].

Embora o H₂O₂ não seja considerado um explosivo, quando misturado com substâncias orgânicas em determinadas concentrações, pode resultar em uma mistura explosiva muito perigosa [14]. A decomposição do H₂O₂ pode ser aumentada por meio da alcalinidade e aumento da temperatura. Portanto, as soluções devem ser armazenadas de preferência sob refrigeração (abaixo de 5°C). A inalação dos seus vapores causa irritação e inflamação das vias respiratórias. Cerca de 1,4 mg.m⁻³ de vapor de H₂O₂ é considerado o limite de exposição diário por 8 h [8].

O H_2O_2 pode ser classificado em função das classes de risco dependendo de sua concentração [8]:

- Soluções com concentrações menores que 8% (m/v) podem causar irritações nos olhos dependendo da concentração. Cremes dentais (0,5%), detergentes para lentes de contato (2%), detergentes para branqueamento (5%) e loções para tratamento de cabelos (7,5%) são alguns dos exemplos das soluções empregadas no dia-a-dia.

- Soluções com concentrações entre 8 e 27,5% (m/v) são empregadas para fins industriais, e dependendo da concentração, podem apresentar riscos de queima e explosão. Estas soluções são consideradas de classe 1, e quando expostas ao homem de forma contínua ou intensa podem causar danos temporários. Esta classe representa as soluções as quais não podem causar ignição espontânea quando em contato com outros materiais combustíveis, mas podem causar um aumento na taxa de queima devido ao fornecimento de oxigênio molecular no caso de um incêndio.

- Soluções com concentrações entre 27,5 e 52% (m/v) são consideradas de classe 2, e quando expostas ao homem por um pequeno intervalo de tempo, podem causar sérios danos residuais ou temporários; causam queimaduras na pele e tecidos, caso sejam colocadas em contato direto. Estas soluções podem causar ignição espontânea quando em contato com outros combustíveis, e podem também causar um aumento moderado na taxa de queima dos combustíveis. As soluções com concentrações entre 27,5 e 52% (m/v) são estáveis em condições normais, mas podem se tornar instáveis com o aumento da temperatura.

- Soluções com concentrações entre 52 e 91% (m/v) são consideradas de classe 3, e quando expostas ao homem por pouco tempo, podem levar até a morte. Essas soluções são empregadas em processos químicos especiais. Elas podem causar um grande aumento na taxa de queima quando em contato com materiais combustíveis. São altamente corrosivas e capazes de detonação ou decomposição explosiva, ou ainda reação explosiva quando submetidas a tratamentos sob altas temperaturas.

- Soluções com concentrações maiores do que 91% (m/v) são soluções empregadas em propulsores de foguetes. Elas podem levar à reação explosiva por conta de contaminação ou exposição a choque térmico ou físico. Elas podem causar a ignição espontânea de combustíveis e são soluções altamente reativas.

O H_2O_2 começou a ser comercializado em 1800, e a produção mundial do mesmo vem aumentando a cada ano, principalmente na forma combinada, mas também na forma isolada [8].

O H_2O_2 é utilizado para diversas finalidades, podendo ser utilizado na forma isolada ou combinada, sendo que a escolha depende das necessidades do processo. A sua grande aplicação se deve ao fato de apresentar seletividade dependendo das condições experimentais. Dependendo da temperatura, concentração, tempo de reação, adição de catalisadores, adição de compostos químicos, o H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado composto mesmo na presença de outro, e até mesmo originar diferentes produtos de oxidação a partir da mesma espécie. O tratamento de efluentes industriais, águas e esgotos utilizando-se H_2O_2 é uma prática aplicada há cerca de 20-25 anos nos países desenvolvidos [15].

Na forma isolada, o H_2O_2 é utilizado no controle de odores [16] - oxidação de sulfeto de hidrogênio; controle de corrosão [16,17] - destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio [9] – oxidação de poluentes orgânicos [18]; oxidação de componentes inorgânicos [19] – cianetos, NO_x/SO_x , nitritos, hidrazinas; oxidação de componentes orgânicos [20] – hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados, destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros; controle de bio-processos [21] – desinfecção, inibição de crescimento de bactérias.

O H_2O_2 na forma combinada [22] pode ser empregado em processos de floculação ou precipitação – oxidação de complexos metálicos e aumento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bio-processos – desinfecção, fonte de oxigênio dissolvido.

Os processos de redução da demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) [17] em efluentes industriais emprega H_2O_2 já há alguns anos. Algumas das razões são os menores custos e a eficiência do processo.

O H_2O_2 pode reagir com as formas livres do cloro ($HOCl$ e OCl), que estão em equilíbrio com o cloro (Cl_2) e água, para formar oxigênio e ácido clorídrico. O cloro é utilizado nas indústrias de papel e celulose, um dos setores que mais contribui para o processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados [17].

Tem sido explorado também o tratamento de solos através da oxidação química de contaminantes (hidrocarbonetos – resíduo de petróleo, pesticidas, madeiras, solventes) utilizando H_2O_2 . O H_2O_2 oxida os contaminantes em produtos mineralizados (CO_2 , sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis), oferecendo muitas vantagens se comparado aos métodos tradicionais. Algumas vantagens incluem baixo custo, disponibilidade, química do processo bem conhecida, rapidez (entre algumas horas e poucas semanas) [25].

O H_2O_2 é empregado no controle de poluição, geralmente com ênfase ao monitoramento ambiental [13, 14], e também nos processos de branqueamento nas indústrias

têxtil, de papel e celulose [13]. O H_2O_2 é importante ainda para diversas áreas, como a de alimentos, medicamentos e monitoramento de processos [8].

2.2 - A decomposição inorgânica do H_2O_2

O H_2O_2 se decompõe para O_2 e H_2O de acordo com a reação abaixo [6].



A decomposição do H_2O_2 ocorre em baixas temperaturas [6, 26-28] mesmo próximas de 0°C , na presença de catalisadores. A velocidade de decomposição do H_2O_2 aumenta com o aumento da temperatura de reação para todos os casos estudados na literatura [26, 29, 30].

A oxidação do hidrogênio para formação de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) é catalisada por paládio, dentre outros catalisadores, em temperatura ambiente [1, 4, 26], e por este motivo os experimentos de decomposição do H_2O_2 são geralmente realizados em temperaturas próximas à ambiente, havendo pequenas variações para cima e para baixo quando é desejado o cálculo da energia de ativação da reação na presença de determinado catalisador [26, 30].

Os primeiros catalisadores utilizados na síntese direta do H_2O_2 a partir de H_2 e O_2 foram catalisadores a base de paládio (Pd) [1], e esses catalisadores vêm tendo o maior foco dos estudos [2-5]. Além do Pd, que é um metal precioso, outros metais são comumente estudados na síntese e decomposição do H_2O_2 , tais como os cátions de metal de transição Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} [31, 32]; os metais preciosos Pt e Ag [1]. No caso dos metais de transição os suportes mais utilizados são polímeros, alumina, sílica, sílica gel, misturas e sílica-alumina e zircônia [31]. Para o caso dos metais preciosos, os suportes mais comuns são o carvão ativado [6] óxidos como a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1] e diversos tipos de zeólitas [28].

Os metais de transição, assim como os metais preciosos, podem ser fixados em um suporte de forma combinada, ou seja, a utilização de dois metais de transição diferentes em um mesmo suporte [29], ou a fixação de dois metais preciosos em um mesmo suporte [1].

Os catalisadores mais estudados na literatura são os em forma de pó, mas estudos vêm sendo feitos com catalisadores em forma de membrana, pois os catalisadores em forma de membrana tornam o processo de síntese direta do H_2O_2 mais seguro [1].

2.3 – Fatores que influenciam na decomposição do H₂O₂.

Existem vários fatores que influenciam na decomposição do H₂O₂, como por exemplo, a presença de ácido no meio de reação. A natureza deste ácido assim como sua concentração são os fatores que determinam o quanto a reação de decomposição do H₂O₂ é inibida devido à presença do ácido [6]. A presença de ânions haletos também é um fator que interfere na decomposição do H₂O₂, e dependendo da sua concentração, e de presença de um meio ácido, esses ânions podem inibir a reação, assim como favorecê-la (casos em que a reação é favorecida são mais raros) [6]. Outro fator que pode influenciar a reação é a concentração inicial de H₂O₂, mas isto nem sempre acontece, e depende do catalisador utilizado [33].

Alguns fatores que influenciam na decomposição do H₂O₂ estão relacionados às características do catalisador. O Pd fixado no suporte, por exemplo, pode estar em sua forma oxidada (PdO) ou reduzida/metálica (Pd⁰). A impregnação de ânions haletos na superfície do catalisador é outro exemplo de como as características do catalisador influenciam na decomposição do H₂O₂. Dependendo do ânion fixado no catalisador, a velocidade de decomposição do H₂O₂ pode sofrer inibição, como pode aumentar [6].

Choudhary *et al.* [26] realizaram reações de degradação do H₂O₂ em um reator batelada de vidro com agitação magnética, em pressão atmosférica, em três temperaturas diferentes (281, 295 e 313 K). Inicialmente o reator continha 0,2 g de catalisador e 150 mL de água pura ou solução aquosa de H₂SO₄ como meio de reação. A reação se iniciava pela adição de 5 mL de solução aquosa de H₂O₂ (6 m/v %) no reator em diferentes concentrações de H₂SO₄ (0-10 M). O catalisador utilizado nas reações foi 5,0% Pd/C. O catalisador foi pré-tratado *in situ* com H₂, sendo borbulhado (30 mL/min) no meio de reação por um período de 60 minutos para remover o O₂, e em seguida passou-se nitrogênio (30 mL/min) por 60 minutos.

Os dados cinéticos para todas as temperaturas e concentrações de H₂SO₄ foram bem representados por uma lei de velocidade de primeira ordem. A constante aparente de velocidade (k) para a decomposição do H₂O₂ decresce com o aumento da concentração de ácido em todas as temperaturas. Dessa forma, o aumento da concentração de ácido é benéfico para a oxidação direta de H₂ para H₂O₂, assim como para qualquer processo onde fosse desejada a limitação da decomposição do H₂O₂.

Os resultados obtidos por V. R. Choudhary *et al.* [26] mostraram que existe um pequeno decréscimo na energia de ativação (de 17,65 para 17,00 kJ/mol), mas um decréscimo apreciável no fator de frequência (de 107,2 para 61,7 min⁻¹) quando a concentração de ácido é

aumentada de zero até 10 M. Efeito semelhante foi observado para o catalisador de Pd sobre zeólita H β . O decréscimo na atividade de decomposição devido à presença de H⁺ (prótons) em concentrações mais altas é esperado principalmente devido à mudança no equilíbrio na reação de ionização do H₂O₂, tendendo para o lado do H₂O₂:



Isso foi também considerado como a reação primária na decomposição do H₂O₂ em diferentes catalisadores à base de óxido de manganês [29].

Choudhary *et al.* [6] realizaram reações de decomposição de H₂O₂ em um reator de vidro (capacidade 250 mL) agitado magneticamente, o qual continha 0,2 g de catalisador em 150 mL de meio aquoso. A reação começava com a adição de 1 mL de uma solução 30 w/v% de H₂O₂ sob vigorosa agitação. A temperatura da reação era de 25°C e a pressão atmosférica. Antes da decomposição do H₂O₂ o catalisador Pd/C era tratado com H₂ ou O₂. Os autores estudaram a influência de diferentes fatores na decomposição do H₂O₂, tais como a natureza e a concentração de ácido no meio reacional, natureza e concentração de haleto na presença e ausência de ácido e pré-tratamentos. Os dados cinéticos para todos os testes foram bem representados por uma lei de velocidade de primeira ordem.

A Figura 4 mostra os resultados das reações que continham diferentes ácidos no meio reacional. Nota-se que os ácidos de haletos (HCl, HBr e HI) são os que mais inibem a reação de decomposição do H₂O₂.

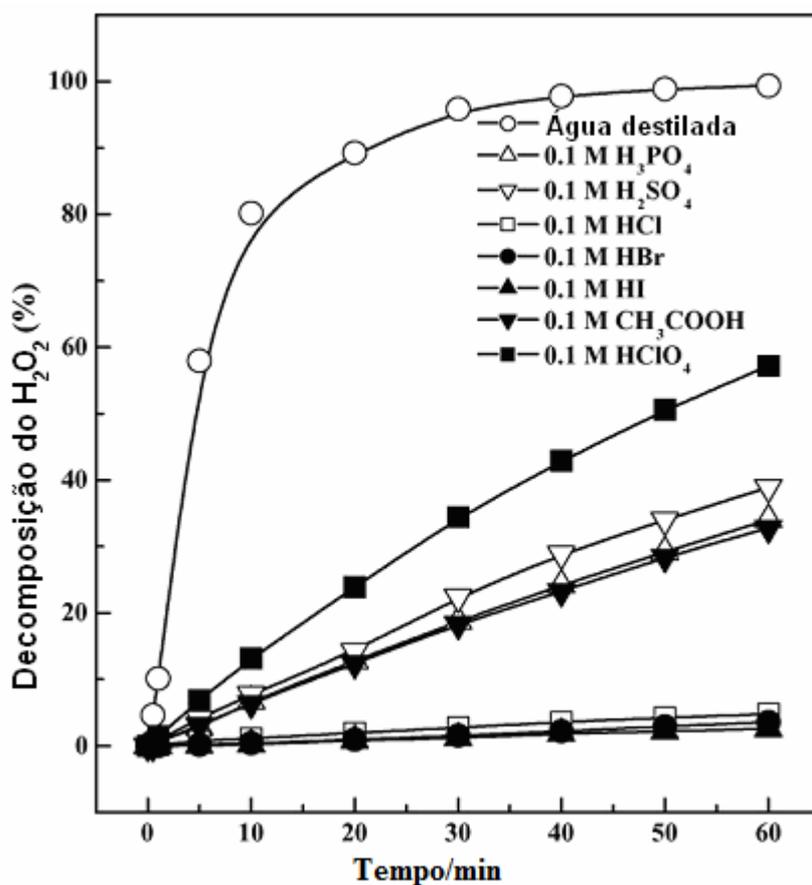


Figura 4 – Efeito dos diferentes ácidos na decomposição do H_2O_2 estudado por Choudhary *et al.* [6]

A Figura 5 mostra os resultados das reações que continham diferentes concentrações de ácido no meio de reação. Nota-se que a atividade de decomposição do H_2O_2 é inibida com o aumento da concentração de ácido.

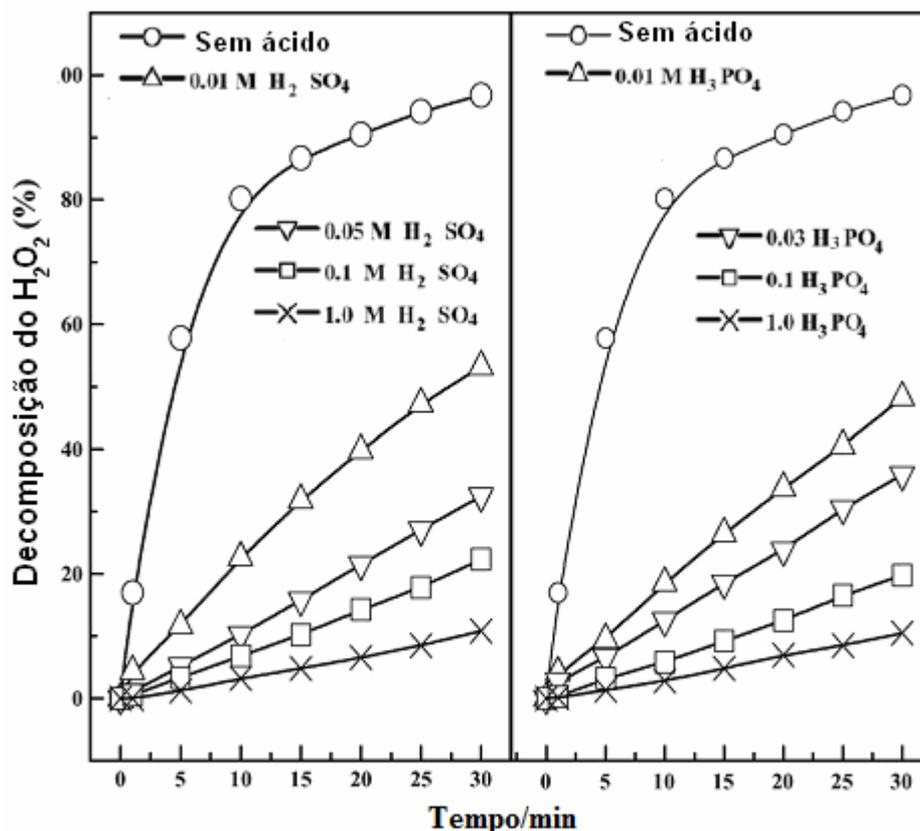


Figura 5 – Efeito da concentração de ácido na decomposição do H₂O₂ estudado por Choudhary *et al.* [6]

Choudhary *et al.* [6] observaram que a natureza do ânion afeta a decomposição do H₂O₂. Em concentrações de haleto (sais de potássio) de 2,7 mM, o efeito dos ânions na redução da atividade de decomposição decresce com a seguinte ordem: Br⁻ > I⁻ > Cl⁻ >> F⁻.

Sabe-se que os ânions haleto adsorvem na superfície do catalisador [34]. Dependendo de suas propriedades, parece que os ânions adsorvidos bloqueiam/modificam os sítios catalíticos ativos, e com isso influenciam na atividade de decomposição do H₂O₂.

Se aumentada a concentração de haleto de 2,7 para 24,3 mM, a atividade de decomposição do H₂O₂ decresce no caso dos íons Cl⁻ e Br⁻, enquanto que não houve efeito correspondente no caso dos íons F⁻. No caso dos íons I⁻, a atividade de decomposição do H₂O₂ aumentou com o aumento de sua concentração no meio aquoso. Isso pode ser atribuído à decomposição catalítica de H₂O₂ pelo iodeto (presente em grande excesso).

Para o caso do meio ácido (0,1 M H₃PO₄), a taxa da decomposição de H₂O₂ sobre o catalisador foi drasticamente reduzida na presença de ânions cloreto, brometo ou iodeto (2,7 mM) no meio ácido de reação. A taxa de decomposição foi ainda reduzida com o aumento da

concentração (24,3 mM) de haleto (Cl^- , Br^- , I^-) no meio ácido. O decréscimo observado na atividade de decomposição do H_2O_2 pode ser atribuído à presença combinada de prótons e ânions haletos (envenenamento de sítio) no meio de reação. A atividade de decomposição de H_2O_2 aumentou na presença de ânions fluoreto no meio de reação. A atividade catalítica para a decomposição do H_2O_2 aumentou com o aumento da concentração de fluoreto.

Baseado nos estudos descritos anteriormente, é aparente que a eficiência do ácido para suprimir a atividade de decomposição de H_2O_2 depende da natureza de seus ânions associados e da sua habilidade para doar prótons para o meio reacional.

Choudhary *et al.* [6] realizaram também experimentos para comparar a influência dos tratamentos com H_2 e O_2 no catalisador 5% Pd/C em meio ácido (0,1 M H_3PO_4) e não-ácido. Enquanto que o catalisador pré-tratado com H_2 mostrou uma atividade de decomposição de H_2O_2 muito alta ($k_d = 7,6 \text{ L g}^{-1}\text{h}^{-1}$), o catalisador pré-tratado com O_2 mostrou uma atividade de decomposição do H_2O_2 significativamente menor ($k_d = 3,1 \text{ L g}^{-1}\text{h}^{-1}$). A maior atividade obtida com o catalisador pré-tratado com H_2 pode estar atribuída à redução superfície/sub-superfície do Pd no catalisador. Entretanto, a atividade mais baixa do catalisador pré-tratado com O_2 pode estar relacionada à oxidação da superfície/sub-superfície do Pd para PdO no catalisador. Choudhary *et al.* [6] observaram que o Pd se oxida para PdO quando tratado com O_2 . A atividade de decomposição do H_2O_2 mostrou-se menor no meio ácido, tanto para o pré-tratamento com H_2 ($k_d = 4,6 \text{ L.g}^{-1}\text{h}^{-1}$) quanto para o pré-tratamento com O_2 ($k_d = 0,29 \text{ L.g}^{-1}\text{h}^{-1}$), com uma diferença mais significativa para o tratamento com O_2 .

A atividade de decomposição de H_2O_2 decresceu após o uso do catalisador na decomposição de H_2O_2 . Este fato foi atribuído à oxidação do Pd pelo H_2O_2 , o qual é um forte agente oxidante. Esses resultados sugerem que na oxidação do H_2 -para- O_2 sobre Pd reduzido, a atividade e seletividade do catalisador variem com o tempo de reação e uso repetitivo.

Chou *et al.* [27] estudaram os efeitos do pH e da concentração de H_2O_2 na decomposição do H_2O_2 . A reação foi realizada em um reator de leito fluidizado com agitação e fluxo contínuo e um catalisador de óxido de ferro. Os experimentos foram conduzidos a 24°C , com várias concentrações de entrada de H_2O_2 em valores de pH de 3,5, 5,0, e 7,5. Os autores [27] verificaram que a conversão no estado estacionário decresce com o aumento da concentração de entrada de H_2O_2 nas três condições de pH, sendo que para a mesma concentração de entrada de H_2O_2 , a conversão para o pH 7,5 é consideravelmente maior que para o pH 3,5 e um pouco maior que para o pH 5,0. Os autores observaram que a taxa de decomposição de H_2O_2 é proporcional à concentração de saída de H_2O_2 em concentrações

baixas de H_2O_2 , e a reação catalítica decresce com o excesso de H_2O_2 após alcançar um máximo.

Huang H. H. *et al.* [33] estudaram a decomposição do H_2O_2 na presença de carvões ativados modificados com pré-tratamentos químicos. Os experimentos foram conduzidos em recipientes de 250 mL, os quais foram tampados e agitados a 30°C . A força iônica foi ajustada em 0,05 M pela adição de NaClO_4 . As reações foram feitas na ausência e presença de 4-clorofenol. A cinética da decomposição de H_2O_2 foi estudada examinando-se variáveis como as concentrações de H_2O_2 e de carvão ativado granular (catalisador). A mistura de reação foi de 150 mL e a reação foi iniciada pela adição de H_2O_2 .

Os autores [33] observaram que a lei de velocidade obedece a um comportamento de primeira ordem em relação à concentração de H_2O_2 na ausência de 4-clorofenol, o que é consistente com o resultado de Khalil *et al.* [35]. A decomposição do H_2O_2 com carvão ativado que teve a superfície saturada com 4-clorofenol segue também uma reação de primeira ordem. Entretanto, a taxa de decomposição do H_2O_2 foi mais significativamente reduzida em comparação com a taxa da reação na ausência de 4-clorofenol. Isso foi atribuído à adsorção de 4-clorofenol, o que reduz a quantidade de sítios ativos disponíveis para o H_2O_2 . Lucking *et al.* [36] reportaram resultados similares em um sistema de adsorção/oxidação usando carvão ativado granular como catalisador. Porém, menor influência da adsorção de compostos orgânicos na decomposição de H_2O_2 foi observada em outras pesquisas quando se usou óxido de ferro como catalisador. Isso foi atribuído à baixa afinidade dos compostos orgânicos com a superfície de óxido de metal [37, 38].

Para testar o efeito do pré-tratamento do catalisador na cinética de decomposição de H_2O_2 , mais dois tipos diferentes de catalisadores foram obtidos a partir do carvão ativado granular. Carvão ativado granular foi oxidado com soluções de H_2O_2 concentrado (1000mg carvão ativado granular, 9,8 M H_2O_2) e HNO_3 (1000 mg carvão ativado granulado, 13,9 M HPO_3 aquecido a 80°C) por 24 horas para formar os catalisadores “carvão ativado granular 2” e carvão ativado granular 3” respectivamente. Antes do experimento de oxidação, o carvão ativado granular 1 (que é o carvão ativado utilizado no começo do estudo, o qual foi usado pra originar os outros dois) e 2 foram tratados com solução diluída de HCl (1000 mg carvão ativado granular em 10 mL, 1N HCl) por 24 horas para reduzir os íons metálicos contidos no carvão ativado granular.

Aparentemente, não importa se a constante da taxa observada é modificada com base na massa ou área de superfície, a atividade catalítica da decomposição do H_2O_2 é mais alta para o carvão ativado granular 1 e mais baixa para o carvão ativado granular 3, tanto na

presença como ausência de 4-clorofenol [38]. Na maioria dos estudos, a decomposição do H_2O_2 com carvão ativado é considerada dependente principalmente da porosidade do carvão, pH da mistura, e propriedades químicas da superfície [35]. A diferença do volume de microporos e tamanho do poro entre os carvões ativados granulares 1 e 2 é insignificante. Isso indica que o efeito da porosidade na decomposição do H_2O_2 para os carvões ativados não é o fator principal. Embora a decomposição do H_2O_2 seja dependente geralmente do pH da mistura de carvão, os valores de pH no final da reação para as misturas de reação contendo carvão ativado granular 1 e carvão ativado granular 2 foram controlados em uma faixa similar entre 6,8 e 7,2. Isso significa que a variação da constante da taxa em tal sistema de oxidação é atribuída não apenas ao pH do meio, mas também às características da superfície do carvão ativado granular. Experimentos adicionais sem ajuste de pH também mostraram a mesma tendência de declínio ao longo da decomposição do H_2O_2 com o decréscimo do pH dos carvões ativados. Relatou-se que complexos de superfície ácida (grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos por exemplo) seriam introduzidos predominantemente em carvões ativados quando esses fossem tratados com agentes oxidantes tais como H_2O_2 e HNO_3 [39].

O comportamento da decomposição foi esclarecido com a consideração do efeito da concentração de H_2O_2 e dosagem de catalisador. Consistente com observações gerais em decomposição catalítica heterogênea do H_2O_2 [37,40], os experimentos conduzidos com várias dosagens de catalisador estabeleceram uma relação linear entre a constante da taxa de primeira ordem e a massa de carvão ativado. Entretanto, as constantes da taxa das decomposições de H_2O_2 conduzidas com várias concentrações iniciais de H_2O_2 (4 – 30 mM) na presença de carvão ativado granular declinaram com o acréscimo da concentração inicial de H_2O_2 . O fenômeno parece diferente de outros estudos que usaram óxidos metálicos como catalisadores [37,40], no quais observaram que a constante da taxa era independente da concentração inicial de H_2O_2 . Para analisar a cinética catalítica da decomposição de H_2O_2 , um modelo de taxa modificado de Langmuir-Hinshelwood (L-H) com a consideração da dosagem de catalisador foi usado para aproximar os dados experimentais conduzidos com várias concentrações iniciais de H_2O_2 . O modelo da taxa foi descrito como

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k[\text{Catalisador}][H_2O_2]}{1 + k_H[H_2O_2]} \quad (3)$$

Os resultados obtidos por Huang *et al.* [33] demonstraram que o comportamento da decomposição de H_2O_2 pode ser descrito pelo modelo modificado de L-H. As constantes da

taxa obtidas pelo modelo L-H foram um pouco menores, porém ainda assim similares aos valores das constantes da taxa baseadas na transferência de massa encontradas anteriormente, indicando que o modelo da taxa pode ser simplificado como uma expressão da taxa de primeira ordem em função da concentração de H_2O_2 e da dosagem de catalisador quando os produtos de k_H e H_2O_2 no denominador são muito menores que uma unidade. Além disso, a constante k_H aumenta com o aumento do valor da constante de velocidade (k) para os carvões ativados, implicando que a atividade catalítica é dependente da acessibilidade entre os grupos funcionais da superfície e os reagentes.

Choudhary *et al.* [28] estudaram os efeitos da oxidação direta do H_2 para H_2O_2 e a decomposição do H_2O_2 sobre catalisadores de Pd reduzido e oxidado. Os catalisadores contendo paládio em sua forma oxidada foram preparados com a impregnação dos suportes H-ZSM-5, H-GaAlMFI, H- β e H-M com solução de PdCl_2 . A fluoretação das zeólitas foi realizada pela impregnação da respectiva zeólita com fluoreto de amônio (0,1 g NH_4F por grama de zeólita). Os catalisadores Pd/Zeólita em suas formas reduzidas foram obtidos reduzindo o catalisador oxidado com solução de hidrazina amoniacal.

A oxidação direta do H_2 para H_2O_2 sobre os catalisadores foi realizada em pressão atmosférica (95 kPa) em um reator de vidro, agitado magneticamente (capacidade = 250 mL), mantido em um banho de água com temperatura constante. As condições de reação foram as seguintes: Alimentação de gás = 1,7 mol % H_2 em O_2 , quantidade de catalisador = 0,5 g, meio de reação: água pura ou solução aquosa de 0,016 M de NaCl ou 0,016 M H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4 ou HClO_4 , volume do meio de reação = 150 mL, temperatura = 22°C, tempo de reação = 3 h. A alimentação gasosa foi continuamente borbulhada no meio de reação contendo o catalisador sob agitação vigorosa. As conversões de H_2 e H_2O_2 foram obtidas da seguinte maneira: conversão de H_2 (%) = $\{[(\text{quantidade de } \text{H}_2 \text{ na alimentação}) - (\text{quantidade de } \text{H}_2 \text{ nos gases efluentes})] \div [\text{quantidade de } \text{H}_2 \text{ na alimentação}]\} \times 100$; Seletividade do H_2O_2 (%) = $[(\text{quantidade de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ formado}) \div (\text{quantidade de } \text{H}_2 \text{ consumido})] \times 100$; H_2O_2 produzido (%) = $[(\text{quantidade de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ formado}) \div (\text{quantidade de } \text{H}_2 \text{ na alimentação})] \times 100$.

A decomposição do H_2O_2 sobre os catalisadores foi realizada em pressão atmosférica (95kPa), em um reator agitado magneticamente contendo 0,2 g de catalisador, no meio líquido de reação (150 cm^3) a 22°C, injetando-se 1 mL de solução aquosa de H_2O_2 no reator.

A forma do Pd presente em todos os catalisadores oxidados foi o PdO, enquanto que aquele presente nos catalisadores reduzidos (pela solução de hidrazina amoniacal) foi o Pd⁰.

Os catalisadores diferem na dispersão de Pd e também na acidez (medida em termos da amônia quimissorvida a 150, 250 e 359 °C). A fluoretação do suporte zeólita resultou num

decréscimo na dispersão de Pd, exceto para o Pd suportado em H-ZSM-5. A fluoretação também causou um decréscimo na acidez de todos os catalisadores Pd/zeólita.

Os resultados indicam que o suporte de zeólita usado nos catalisadores e também a fluoretação da zeólita tem uma forte influência em seus desempenhos em ambas as reações. A influência da fluoretação é consistente com o que foi observado anteriormente para catalisadores de Pd com suportes fluoretados [41].

A Figura 6 mostra os resultados obtidos para as reações feitas com diferentes catalisadores em um meio ácido, com e sem fluoretação. Nota-se que o efeito da fluoretação varia conforme o tipo de catalisador.

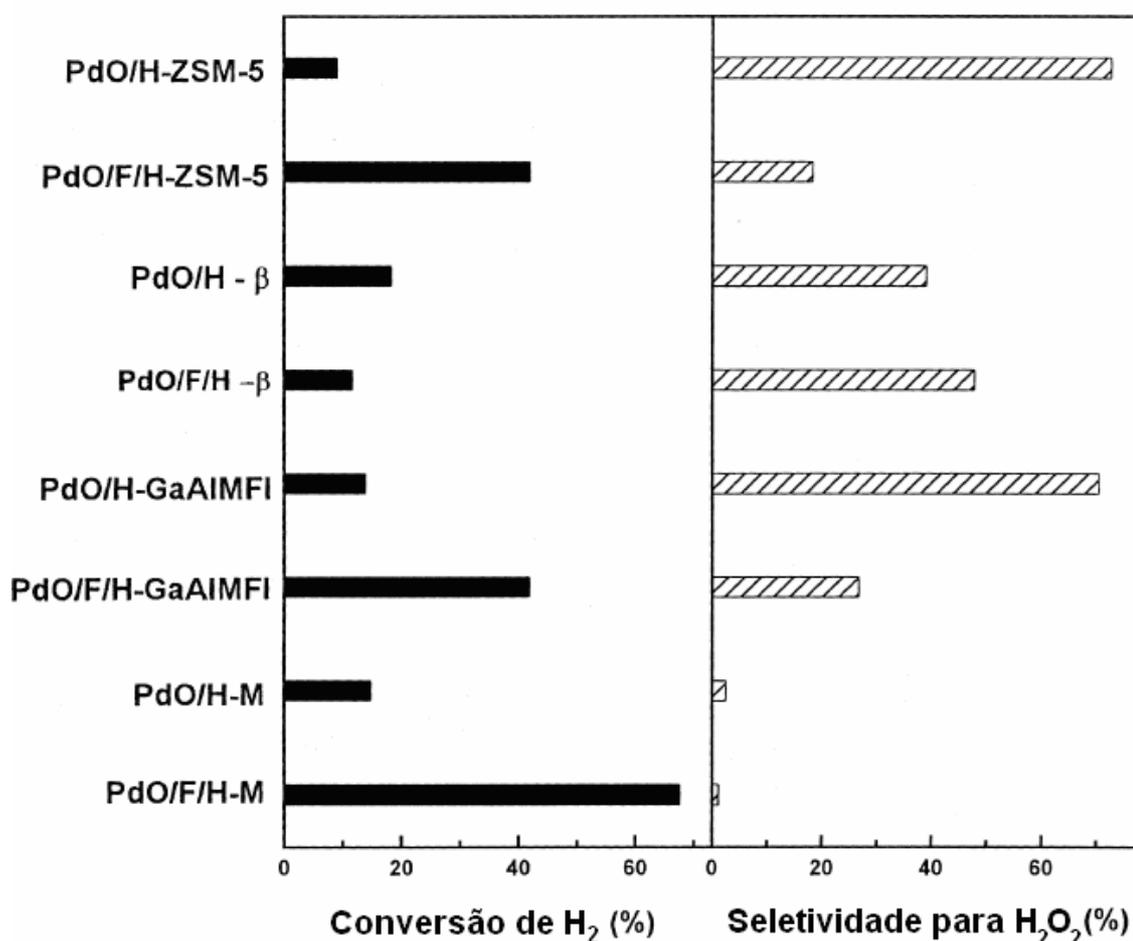


Figura 6 – Resultados da oxidação de H₂ para H₂O₂ sobre catalisadores de Pd oxidados (meio de reação: 0,016 M H₂SO₄). Fonte: Choudhary *et al.* [28]

Os autores [28] observaram que os catalisadores Pd/zeólita oxidados têm uma atividade de decomposição do H₂O₂ muito pobre (em 3 h a decomposição de H₂O₂ em todos os catalisadores foi menor do que 4% mesmo quando a quantidade de catalisador foi menor, 0,2 g). Por causa da fluoretação da zeólita, a atividade de decomposição do H₂O₂, entretanto,

aumentou para os catalisadores contendo zeólitas H-ZSM-5 e H-GaAlMFI, mas decresceu para catalisadores contendo zeólitas H- β .

O rendimento e seletividade de H_2O_2 na oxidação do H_2 usando um meio de reação aquoso de H_2SO_4 para zeólia oxidada (H-ZSM-5, H-GaAlMFI e H- β , com ou sem fluoretação) é muito maior do que as reportadas anteriormente para o catalisador Pd/carvão fluoretado [41].

Para estudar os efeitos do meio de reação na oxidação H_2 -para- H_2O_2 e decomposição do H_2O_2 , ambos os experimentos foram realizados com catalisadores oxidados Pd/H- β e Pd/F/H- β a 22°C, usando água pura ou solução aquosa contendo diferentes ácidos (0,016 M) ou NaCl (0,016 M ou 1 M) como meio de reação. Os resultados mostraram um forte efeito do meio de reação no desempenho do catalisador em ambas as reações. Os resultados desses experimentos estão expressos na Figura 7.

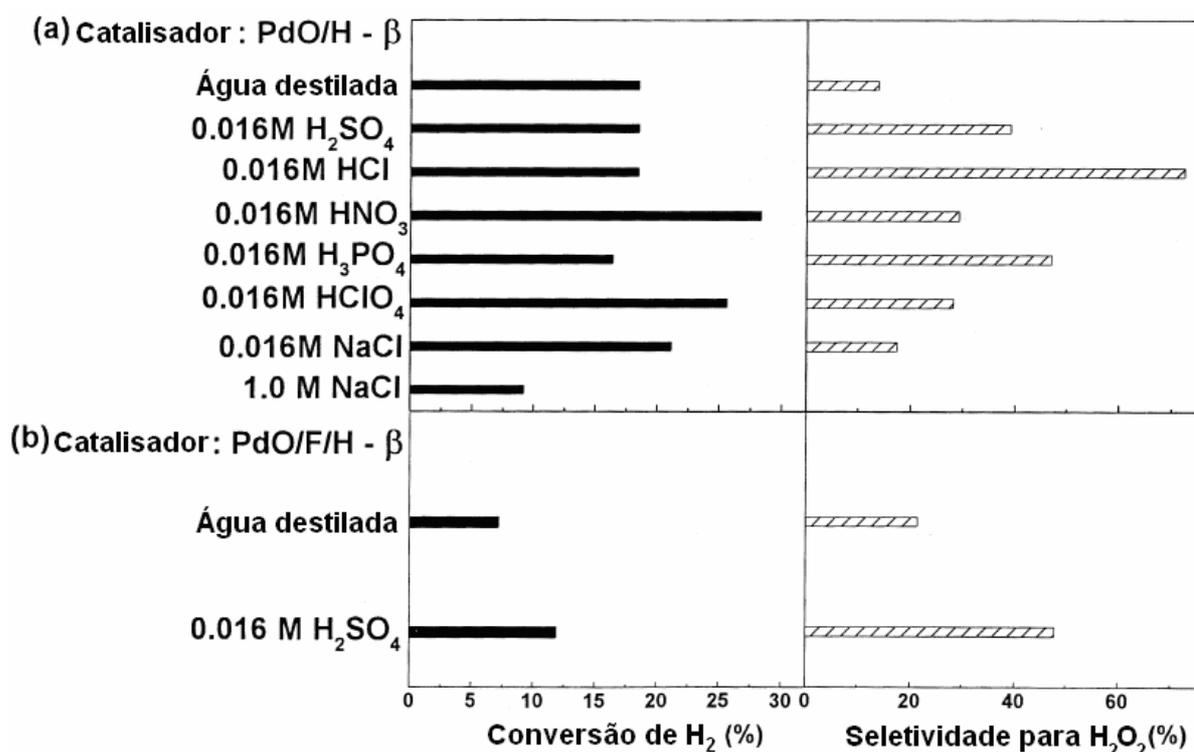


Figura 7 – Resultados da oxidação do H_2 para H_2O_2 sobre os catalisadores PdO/H- β e PdO/F/H- β em diferentes meios de reação. Fonte: Choudhary *et al.* [28]

Os resultados para a decomposição do H_2O_2 indicaram que a atividade da decomposição de H_2O_2 do catalisador oxidado Pd/H- β decresce na presença de um meio de reação aquoso ácido ou com NaCl. Na concentração ácida (0,016 M) usada no estudo, a estrutura das zeólitas não foi afetada durante as reações.

Uma comparação dos resultados para os catalisadores reduzidos com aqueles oxidados mostra uma forte influência da redução dos catalisadores em ambas as reações. Depois da redução, a conversão do H_2 é aumentada drasticamente (para o caso do catalisador Pd/H-ZSM-5, por exemplo, a conversão do H_2 para o catalisador oxidado foi de 9,2 %, enquanto que para o catalisador reduzido a conversão foi de 59%), mas o catalisador se torna totalmente não seletivo para a formação de H_2O_2 e a atividade de decomposição do H_2O_2 é também aumentada. Isso mostra claramente que para os catalisadores serem seletivos no processo de oxidação sob as condições de reação apresentadas, o paládio no catalisador deve estar em sua forma oxidada (PdO).

É também interessante notar que, quando comparados aos catalisadores reduzidos, os catalisadores oxidados mostram uma atividade muito pequena para a decomposição de H_2O_2 . A atividade de decomposição do H_2O_2 para catalisadores reduzidos sugere que, na oxidação sobre catalisadores reduzidos, H_2O_2 pode ser um produto intermediário, mas assim que é formado é decomposto para água.

Pela revisão da literatura apresentada até aqui, fica claro o interesse de diversos autores em estudar a influência das condições do meio na reação de decomposição do H_2O_2 . O presente trabalho estudou a influência que alguns parâmetros (temperatura, concentração inicial de H_2O_2 , tratamento do catalisador, tipo de catalisador, desativação do catalisador).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento padrão realizado para as reações foi o seguinte: Determinava-se a concentração de H_2O_2 da solução comercial (item 3.2), pois o valor indicado no rótulo poderia não ser exato. Em seguida, quando necessário, realizava-se o tratamento do catalisador a ser utilizado (item 3.3.2). Logo após, preparava-se o meio reacional (item 3.4), o qual poderia ser realizado de diferentes maneiras, dependendo da técnica utilizada acompanhar a reação (3.5), que era a etapa final de todo o processo.

Abaixo seguem maiores explicações e detalhes sobre como cada uma dessas etapas foram realizadas.

3.1 – Soluções comerciais de H_2O_2

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de soluções comerciais do H_2O_2 a 30 % das marcas Cromoline e Merck.

3.2 – Determinação da concentração de H_2O_2 na solução comercial.

Uma titulação com permanganato de potássio (KMnO_4 , marca Biotec) [42] foi realizada para determinar a porcentagem mássica de H_2O_2 na solução comercial. As duas soluções comerciais empregadas nos experimentos indicavam uma concentração nominal de 30% m/m.

Entre 0,3 e 0,6 g da solução de H_2O_2 foram adicionados a 50 mL de uma solução de H_2SO_4 (foi utilizado o H_2SO_4 da marca Biotec, 96% de pureza) com concentração de 2,5 M. Em seguida, o H_2O_2 foi titulado com uma solução de KMnO_4 com concentração de 0,05 M. O final da titulação foi observado pela presença de uma coloração roxa.

A concentração da solução de H_2O_2 foi calculada através do volume de KMnO_4 consumido na titulação (Apêndice).

3.3 - Catalisadores

Foram utilizados quatro diferentes catalisadores a base de Paládio: 5% Pd/C, 0,5% Pd/C, 1% Pd/g- Al_2O_3 e 1% Pd/ ZrO_2 . Os catalisadores comerciais 5% Pd/C e 0,5% Pd/C foram doados pela Degussa, enquanto que os outros dois foram preparados por Santos [43].

3.3.1 – Preparação dos catalisadores 1% Pd/ γ -Al₂O₃ e 1% Pd/ZrO₂ por Santos [43]

Os catalisadores 1,0% Pd/Al₂O₃ e 1,0% Pd/ZrO₂ foram preparados pela impregnação do respectivo suporte com solução de PdCl₂. Os catalisadores foram secados a 120°C por 24 h, calcinados a 500°C por 24 h e reduzidos com H₂ por 3 h a 300°C. A fração de átomos de Pd expostos, determinada pela titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio, para o catalisador 1,0% Pd/Al₂O₃ foi de 48% e para o catalisador 1,0% Pd/ZrO₂ foi de 25%.

3.3.2 – Tratamento dos catalisadores

Os catalisadores foram utilizados na decomposição do H₂O₂ sem nenhum tratamento, com tratamento de lavagem com H₂O e com tratamento com H₂. Os tratamentos utilizados para cada catalisador são descritos a seguir.

3.3.2.1 – Tratamento de lavagem com água destilada

O tratamento de lavagem com água destilada foi realizado somente no catalisador de 5% Pd/C. Uma massa de cerca de 0,5 g foi adicionada a um becker de 1 L, preenchido com 500 mL de água destilada. A solução ficou sob agitação vigorosa por 30 min, em seguida, o catalisador foi filtrado e novamente adicionado ao becker; 500 mL de água destilada foram novamente adicionados e a solução ficou sob agitação vigorosa por 45 minutos. Esse procedimento foi repetido mais uma vez por um tempo de 1 h. Ao final da última filtração, o papel de filtro contendo o catalisador foi secado em uma estufa a 120°C por 1 h. O catalisador foi estocado em um dessecador até o momento de ser utilizado na reação de decomposição do H₂O₂.

3.3.2.2 – Tratamento com H₂

Entre 0,01 e 0,100 g do catalisador foram adicionados a um kitassato contendo entre 93 e 280 mL de água destilada. O kitassato foi conectado ao cilindro de H₂ através de uma rolha e uma mangueira. O tratamento consistiu na passagem de H₂ através do kitassato, contendo o catalisador. A mistura, água e catalisador, foi agitada magneticamente e o

tratamento foi realizado sempre à temperatura ambiente, durante 1 h. A Figura 8 mostra o esquema empregado no tratamento dos catalisadores com H₂.

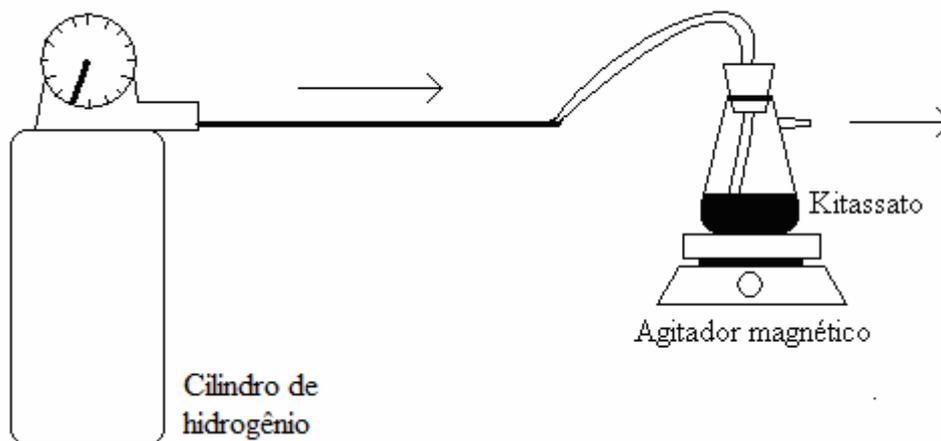


Figura 8 – Esquema do tratamento do catalisador com H₂

3.3.2.3 – Sem tratamento

Alguns catalisadores foram testados na decomposição do H₂O₂ sem nenhum tratamento adicional. O procedimento consistiu na pesagem de 0,05 a 0,3 g de catalisador, o qual foi adicionado a um kitassato de 250 mL, contendo entre 93 a 280 mL de água destilada.

3.4 – Preparação do meio reacional

As reações de decomposição do H₂O₂ foram realizadas de duas maneiras diferentes, dependendo do método empregado para a o cálculo da concentração do H₂O₂ ao longo do tempo no reator. Os métodos utilizados foram a titulação com permanganato de potássio e um método de medição de volume do O₂ liberado na reação de decomposição de H₂O₂. Os itens 3.4.1 e 3.4.2 detalham os procedimentos para ambos os casos.

3.4.1 – Preparação do meio reacional quando utilizada a titulação com permanganato de potássio

Para os catalisadores não tratados e os lavados com água destilada, o kitassato com a mistura de catalisador e água foi colocado no banho termostático (20-41°C), e a mistura foi agitada mecanicamente com um agitador de plástico (utilizou-se um agitador de plástico para evitar uma possível ação catalítica de um agitador de metal). Após cerca de meia hora de agitação, tempo necessário para a estabilização da temperatura reacional, dava-se início à reação pela adição de 1 a 12 mL de H₂O₂, (23,4 – 34%) com o auxílio de uma pipeta graduada.

Para os catalisadores tratados com H₂, o kitassato, totalmente isolado, contendo a mistura de catalisador e água, foi colocado no banho termostático, já na temperatura reacional (20 – 41°C), e permaneceu nesta temperatura por 45 min. Em seguida, o kitassato foi aberto e o agitador mecânico introduzido no sistema e ligado. A reação iniciava-se pela adição de 4 a 12 mL do H₂O₂.

A reação foi acompanhada pela retirada de alíquotas de 2 mL no decorrer do tempo, sendo a concentração do H₂O₂ determinada pela titulação com KMnO₄.

3.4.2 – Preparo do meio reacional quando utilizado o método de medição de volume do O₂ liberado na reação de decomposição de H₂O₂

O kitassato com a mistura de catalisador e água foi colocado no banho termostático e em seguida foi conectado ao instrumento de medição de volume do O₂. O meio aquoso foi agitado magneticamente por cerca de 30 minutos, para garantir a estabilização da temperatura. A reação foi iniciada pela adição de 0,5 a 2 mL de H₂O₂ (34%) com o auxílio de uma pipeta graduada. A reação foi acompanhada pela medida do O₂ gerado. A Figura 9 ilustra o meio reacional conectado ao equipamento utilizado para medir o O₂ gerado na decomposição do H₂O₂.

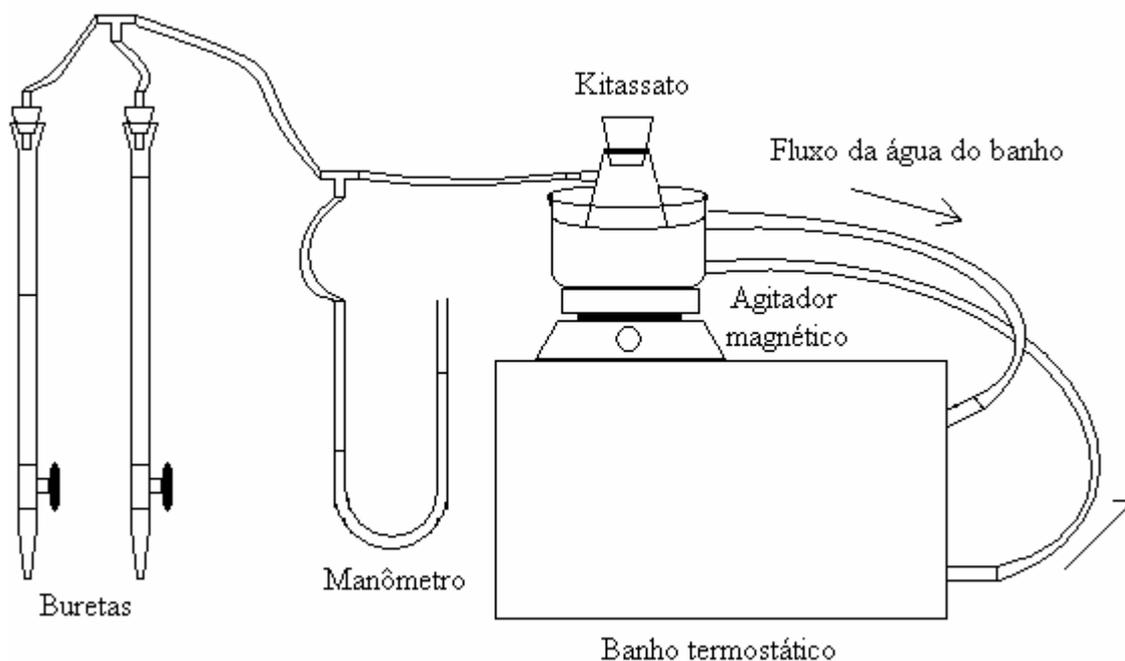


Figura 9 – Meio reacional conectado ao equipamento de medição de O_2

3.5 – Obtendo o valor da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo

Dois diferentes métodos foram utilizados para determinar o valor da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo no reator. O primeiro método utilizado foi o da titulação com permanganato de potássio e, posteriormente, utilizou-se um método onde a concentração de H_2O_2 foi determinada a partir de dados obtidos através da geração de O_2 na reação de decomposição do H_2O_2 .

3.5.1 – Utilizando o método da titulação para cálculo da concentração de H_2O_2

Inicialmente, uma solução de $KMnO_4$ (0,2427mM – 2,584 m M) foi preparada pela dissolução de $KMnO_4$ em água destilada. Em seguida, 8 mL de água destilada e 2 mL de H_2SO_4 (2,5 M) foram adicionados a um becker. A titulação do H_2O_2 com o $KMnO_4$ iniciou-se após a adição de uma alíquota de 2 mL, que foi retirada do meio reacional e adicionada ao becker com ácido sulfúrico. O ponto final da titulação ocorreu quando a cor da solução manteve-se levemente roxa, indicando o fim do consumo de H_2O_2 por parte do $KMnO_4$. Anotou-se então o volume consumido de $KMnO_4$ e respectivo tempo em que a alíquota foi retirada do meio reacional.

3.5.2 – Utilizando o método de medição de volume do O₂ liberado na reação de decomposição de H₂O₂ para cálculo da concentração de H₂O₂

Uma vez iniciada a reação como explicado no item 3.4.2, ajustou-se o manômetro no qual o kitassato estava conectado para a pressão atmosférica, e iniciou-se a contagem de tempo no cronômetro. A pressão no meio reacional foi ajustada para a pressão atmosférica por meio de duas buretas de 50 mL cada, as quais estavam conectadas ao manômetro. O O₂ liberado pela reação faz com que a pressão do sistema aumente, mas com a retirada de água das buretas, esta pressão se reduz à atmosférica. O volume de água retirado das buretas indica o volume de O₂ produzido na reação. Desta forma, cada vez que o sistema era ajustado à pressão atmosférica, o volume de O₂ gerado até aquele momento era medido. Através do volume de O₂, pode-se encontrar a quantidade de mols de H₂O₂ consumida na reação. A Figura 10 mostra o esquema de funcionamento do medidor de volume do O₂ liberado na reação de decomposição de H₂O₂.

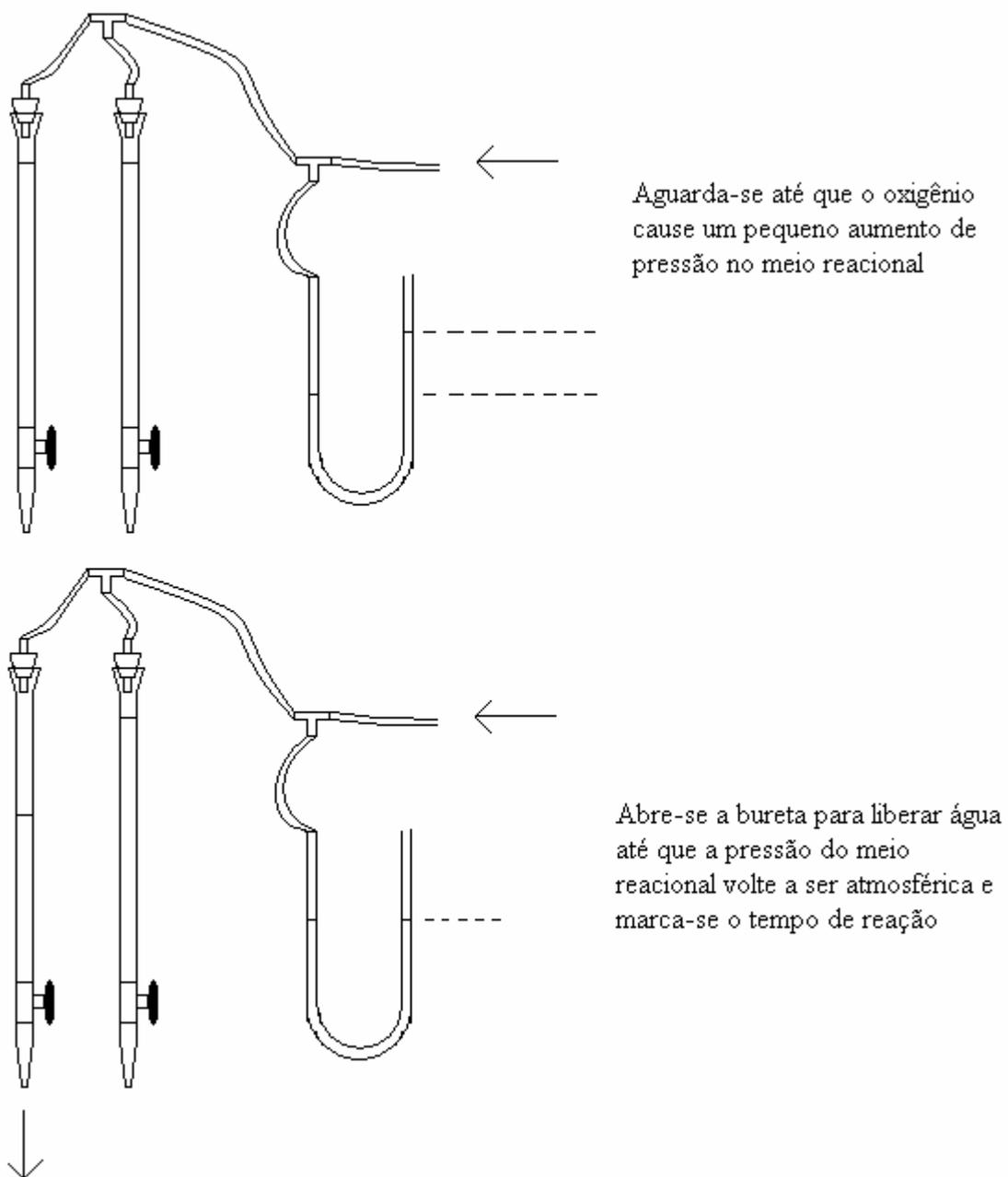


Figura 10 – Método de medição do volume de O_2 liberado na decomposição de H_2O_2

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados obtidos com o método da titulação

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos para o catalisador 5% Pd/C, e o método utilizado na análise do H₂O₂ foi o da titulação com KMnO₄. O H₂O₂ utilizado foi o da marca Cromoline.

4.1.1 – Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na velocidade de reação.

A Figura 11 mostra o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ para uma temperatura de 31,0°C.

A Figura 11 demonstra que a lei de velocidade da decomposição do H₂O₂ na presença do catalisador de 5% Pd/C tem um comportamento de primeira ordem, pois os dados experimentais foram bem ajustados por equações exponenciais. Outros autores [6, 26, 33] também constataram que a cinética de decomposição do H₂O₂ pode ser descrita por uma lei de primeira ordem.

A equação (4) descreve o comportamento de uma reação de primeira ordem em relação ao reagente.

$$C=C_0 \times e^{-kt} \quad (4)$$

Para se obter os valores de k aparente, os dados de CH₂O₂/CH₂O₂* em função do tempo foram ajustados por uma equação exponencial. O valor da constante que multiplica a variável tempo (t) é assumido como sendo o valor de k aparente da reação.

* CH₂O₂ é geralmente lido como sendo a fórmula molecular do ácido fórmico. Entretanto, neste trabalho, essa simbologia é usada exclusivamente para expressar a concentração do peróxido de hidrogênio

Pode-se notar pela Figura 11 que a constante de velocidade (k) diminui com o aumento da concentração inicial de H₂O₂. Esse efeito pode ser melhor observado na Tabela 1 e Figura 12, que mostram a variação da constante da taxa em função da concentração inicial de H₂O₂.

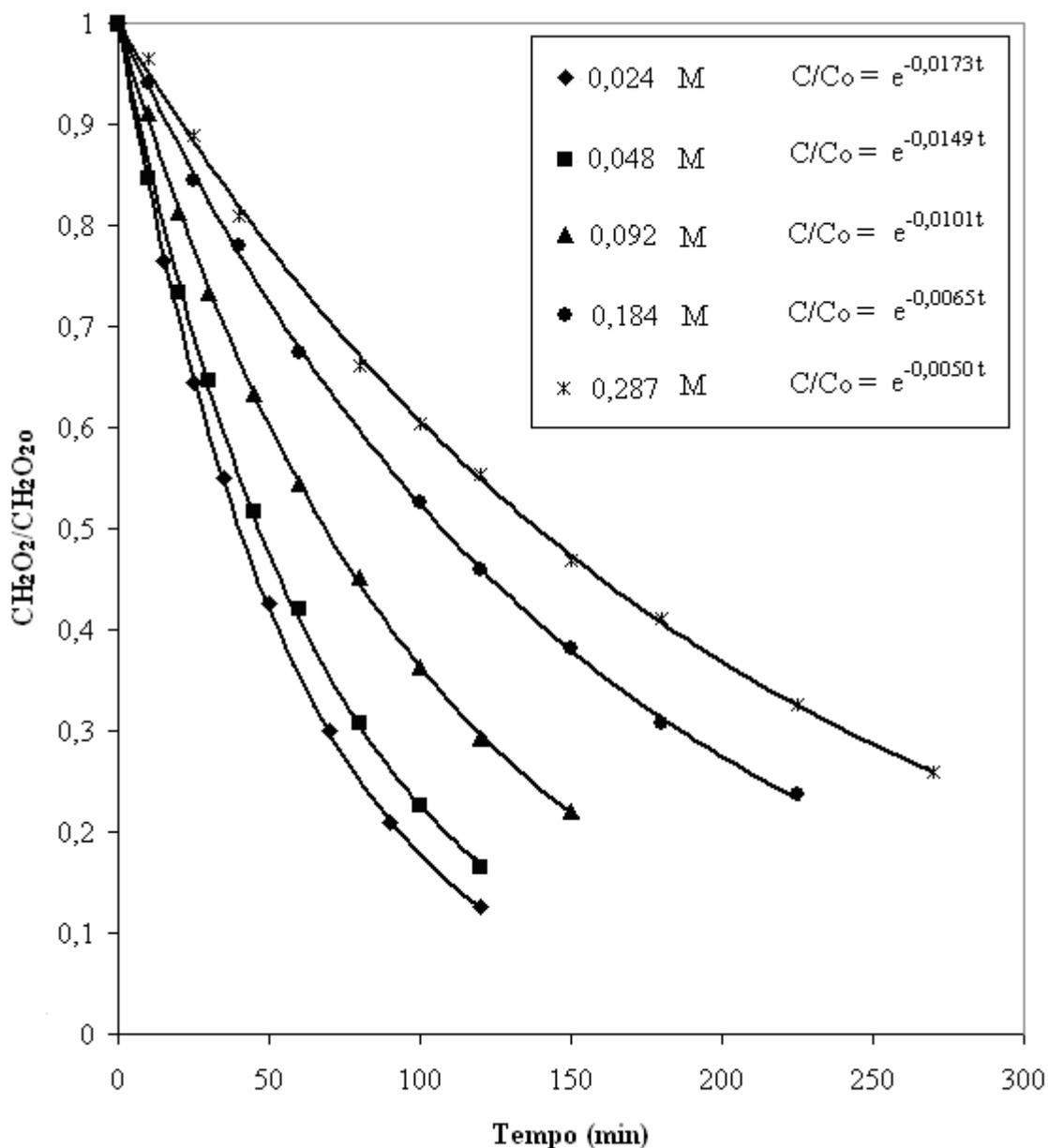


Figura 11 – CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL

Huang *et al.* [33] observaram um resultado semelhante na decomposição do H₂O₂ sobre carvão ativado granular. Eles [33] usaram um modelo de Langmuir - Hinshelwood para descrever os resultados para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂, porém, como o

modelo é empírico, não foram levantadas hipóteses do porque a concentração inicial de H_2O_2 altera o valor da constante da velocidade.

Tabela 1 – Constante de velocidade em função da concentração inicial de H_2O_2 para uma reação a $31,0^\circ C$ com 0,15 g de catalisador 5% Pd/C. Volume do meio reacional = 280 mL

Concentração inicial de H_2O_2 (M)	k (min^{-1})
0,024	0,0173
0,048	0,0149
0,092	0,0101
0,184	0,0065
0,287	0,0050

A Figura 12 mostra o comportamento do valor da constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 .

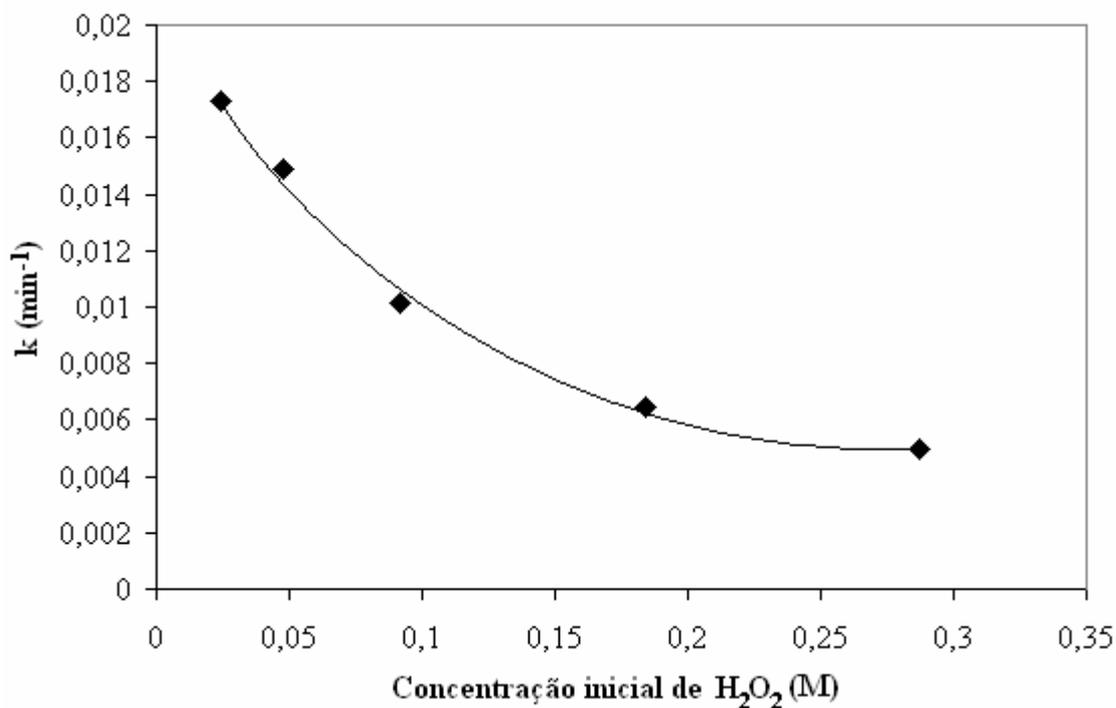


Figura 12 – Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 . Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se pela Figura 12 que a constante de velocidade (k) decresce com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 . A causa desse efeito pode estar associada à presença de impurezas no H_2O_2 comercial, as quais poderiam inibir a reação. De acordo com Choudhary [6, 26], a presença de certas substâncias, como ácidos, pode inibir a reação de decomposição do H_2O_2 . O que não interfere na ordem da reação, pois os dados cinéticos continuam sendo descritos por uma lei de velocidade de primeira ordem [26].

A Figura 13 mostra o comportamento da decomposição de H_2O_2 em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

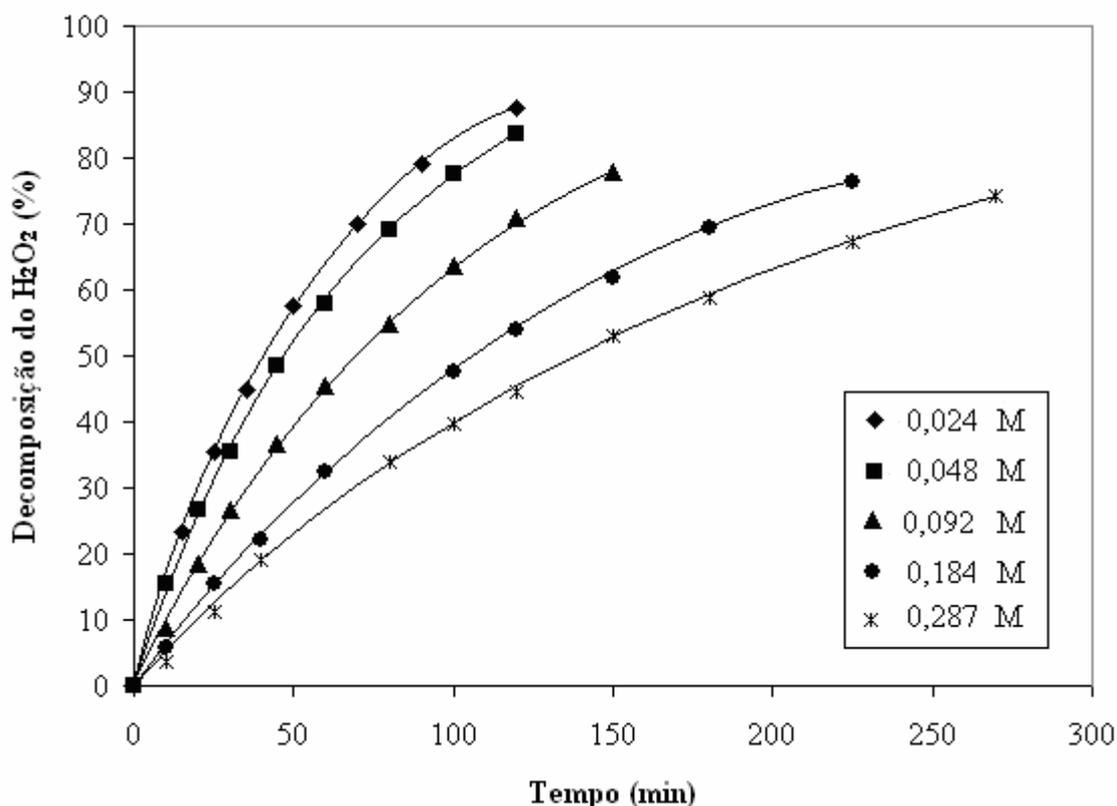


Figura 13 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo de reação. Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se que, para uma determinada concentração de H_2O_2 , a decomposição do H_2O_2 aumenta com o decorrer do tempo (Figura 13). Além disso, a decomposição do H_2O_2 é sempre menor para um mesmo tempo de reação, para as maiores concentrações iniciais de H_2O_2 .

Salem [31] observou em seus experimentos de decomposição do H_2O_2 sobre ZnO carregado com íons de metais de transição, que a taxa inicial da reação sofre um aumento com

o aumento da concentração inicial de H_2O_2 (os experimentos foram realizados entre as concentrações iniciais de 0,05 e 2,00 M) até um ponto de máximo, e depois sofre um decréscimo (a concentração inicial do ponto de máximo varia com o íon utilizado, sendo 0,65 M para o Cr^{3+} , 0,85 M para o Cu^{2+} , 1,1 M para o Fe^{3+} , e cerca de 1,5 M para o Mn^{2+} , o Co^{2+} e o Ni^{2+}). Esse comportamento foi relacionado à formação de espécies intermediárias as quais exercem um efeito inibitório na taxa de reação. Em altas concentrações iniciais de H_2O_2 , este pode ser transformado em um segundo intermediário, o qual faz decrescer a taxa de reação [31].

Chou *et al.* [27] observaram um resultado similar ao apresentado na Figura 13, onde a conversão de H_2O_2 diminuía conforme era aumentada a concentração inicial de H_2O_2 no reator de leito fluidizado com catalisador $\gamma\text{-FeOOH}$. Esse efeito foi atribuído à inibição do catalisador devido à formação de complexos ineficientes no catalisador, o que acontece quando duas moléculas se fixam no mesmo sítio ativo ao mesmo tempo.

Neste trabalho, o catalisador empregado foi a base de Pd, e este catalisador é oxidado a PdO na presença de oxidantes [6]. Portanto, o H_2O_2 pode oxidar o Pd durante a reação e, consequentemente, desativar o catalisador. Essa oxidação pode, portanto, explicar a diminuição da constante da taxa com o aumento da inicial concentração de H_2O_2 .

4.1.2 – Efeito da temperatura na velocidade de reação

As Figuras 14 a 16 mostram o comportamento da razão entre a concentração de H_2O_2 num tempo t e a concentração inicial de H_2O_2 em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (entre 0,048 e 0,287 M) e diferentes temperaturas (entre 20,0°C e 41,0°C).

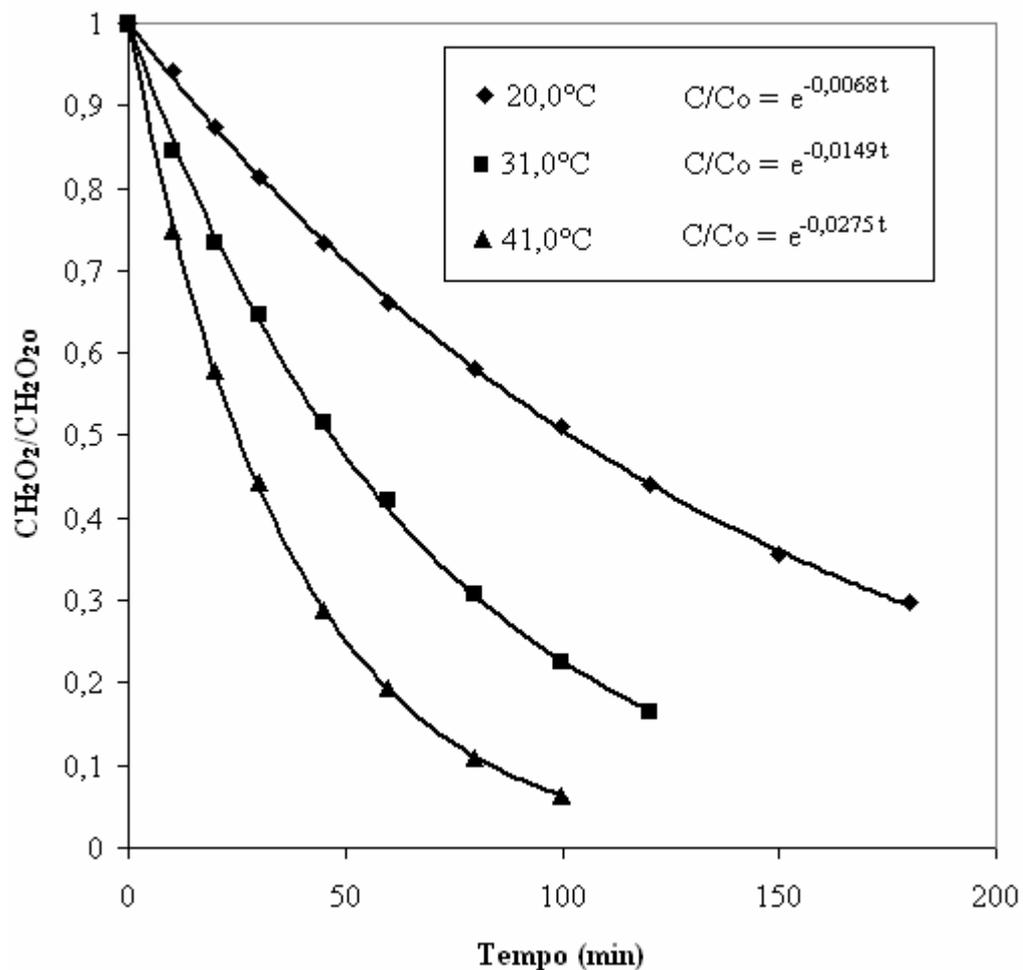


Figura 14 - CH_2O_2/CH_2O_{20} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,048 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se na Figura 14 que o aumento da temperatura causa um aumento considerável no valor da constante de velocidade (k).

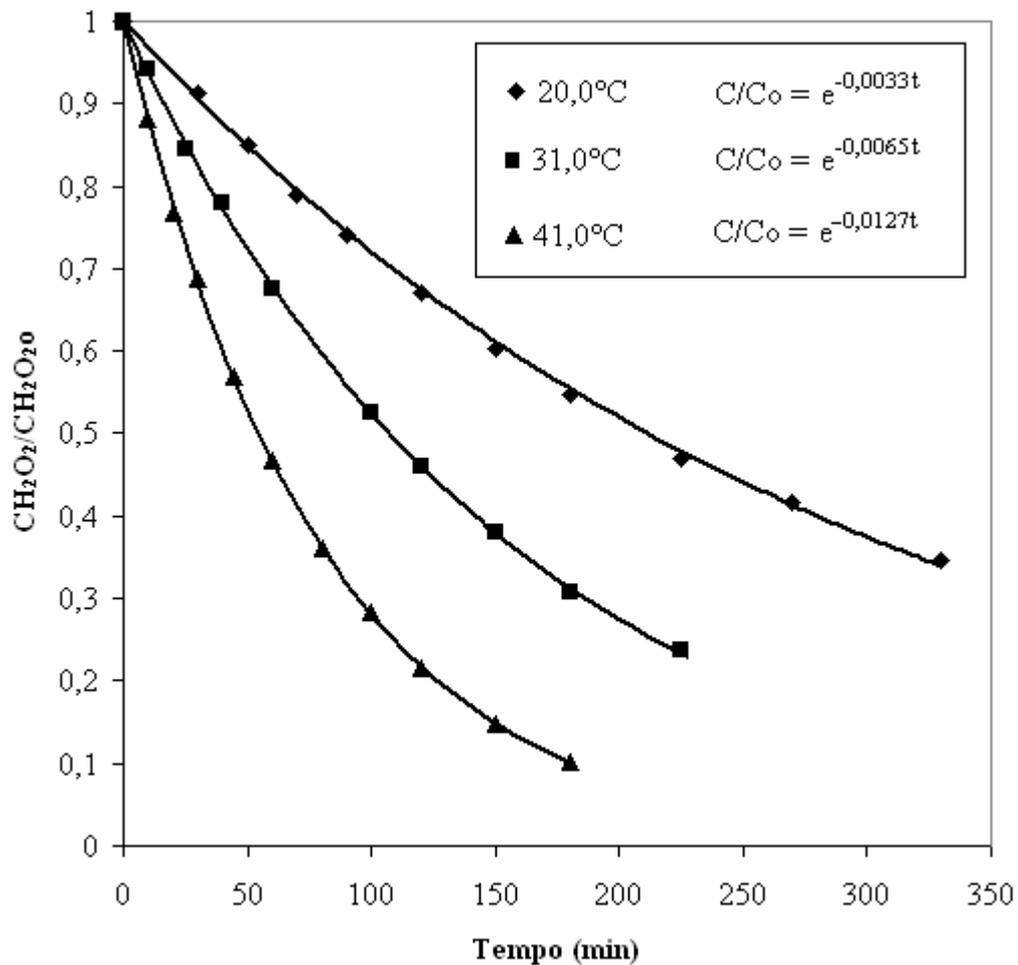


Figura 15 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se na Figura 15 que a temperatura de reação causa um aumento no valor da constante de velocidade aparente (k). É possível observar também que as reações realizadas com a concentração inicial de H_2O_2 de 0,184 M são mais lentas das que as realizadas com a concentração inicial de H_2O_2 de 0,048 M.

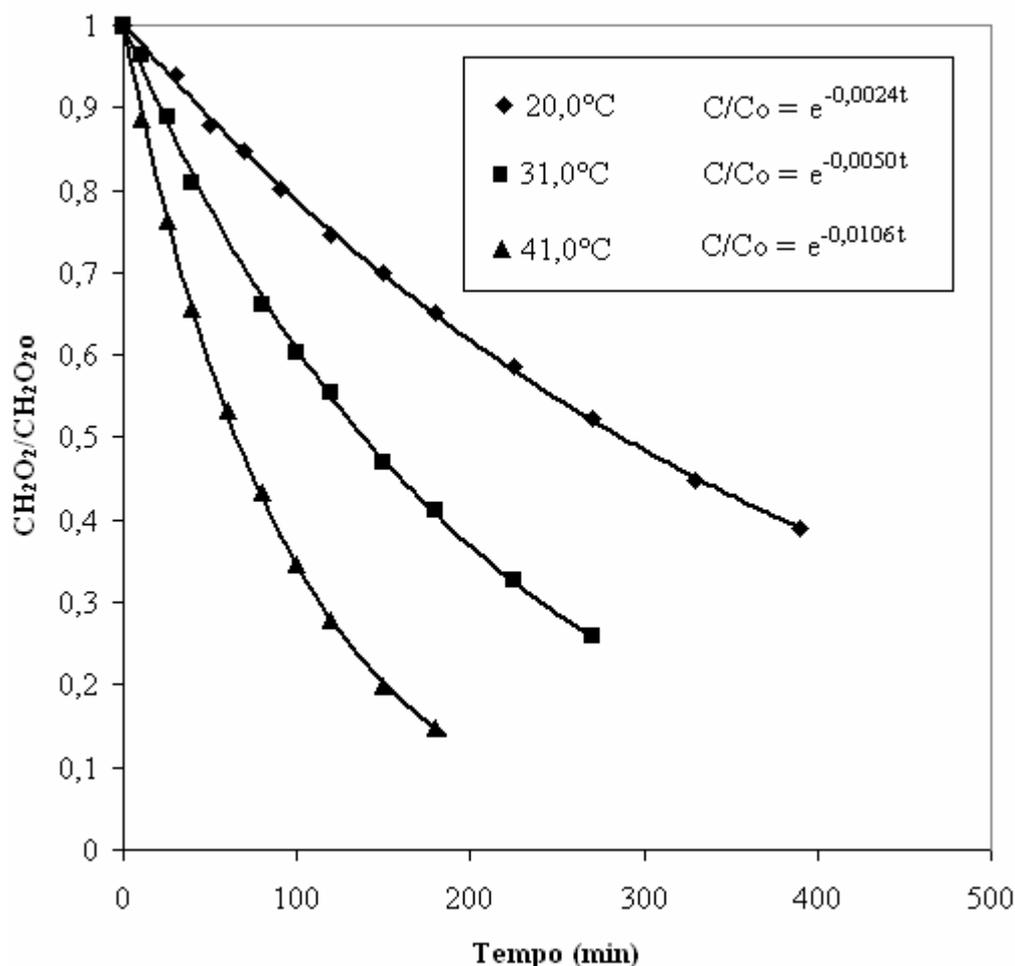


Figura 16 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2_0$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Concentração inicial = 0,287 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se na Figura 16 que o efeito da temperatura nas reações que continham uma concentração inicial de H_2O_2 de 0,287 M é similar ao efeito exercido sobre as reações que continham concentrações iniciais de H_2O_2 menores (Figuras 14 e 15). Os resultados do efeito da temperatura na decomposição do H_2O_2 indicam que a concentração inicial não afeta a energia de ativação, visto que a razão as constantes de velocidade (k) permanecem praticamente constante. Os valores da constante de velocidade aparente (k) em função da temperatura para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 são mostrados na Tabela 2.

A Tabela 2 mostra os valores da constante de velocidade aparente (k) em função da temperatura para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

Tabela 2 - Constante de velocidade em função da temperatura (20,0 – 41,0°C) para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g

Concentração inicial de H ₂ O ₂ (M)	Temperatura da reação (°C)	k (min ⁻¹)	Razão entre os valores de k
0,048	20,0	0,0068	} 0,4594 } 0,5381
	31,0	0,0148	
	41,0	0,0275	
0,184	20,0	0,0033	} 0,5156 } 0,5039
	31,0	0,0064	
	41,0	0,0127	
0,287	20,0	0,0024	} 0,4800 } 0,4717
	31,0	0,0050	
	41,0	0,0106	

Para verificar o efeito da variação de temperatura na reação, é necessário calcular o valor da energia de ativação da reação.

A constante de velocidade (k) de uma reação varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius (5).

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

Linearizando a equação (5) obtém-se:

$$\ln(k) = \ln(A) - E/(RT) \quad (6)$$

Desta forma é possível obter os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial de uma reação com dados experimentais de k e T. Através dos dados da Tabela 2 é possível calcular a energia de ativação para a reação de decomposição do H₂O₂. Os cálculos da energia de ativação para as diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ podem ser realizados a partir da equação de Arrhenius na forma linearizada (Figura 17).

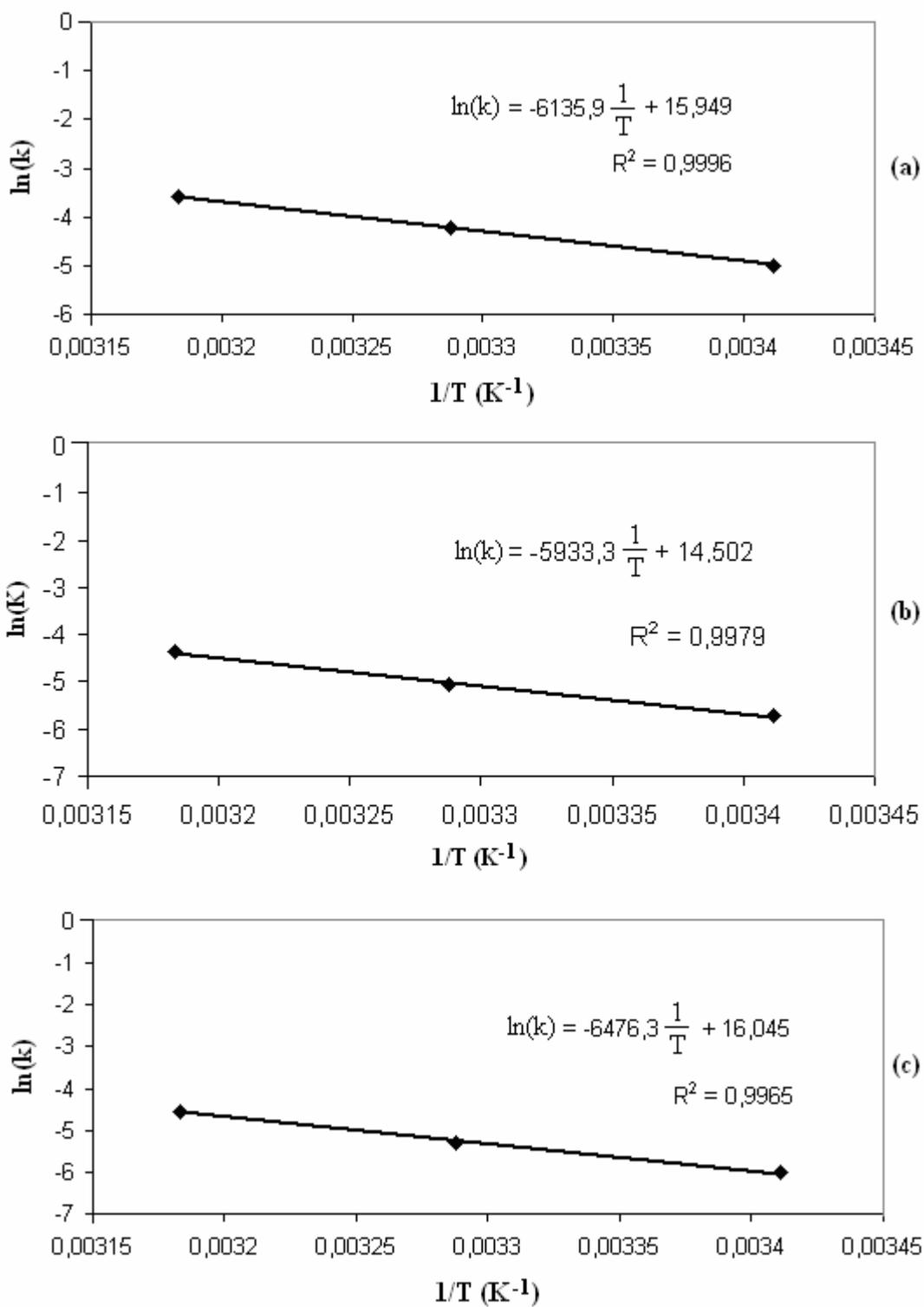


Figura 17 – $\ln(k)$ em função de $1/T$. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g.
Volume do meio reacional = 280 mL.
Concentração inicial de H_2O_2 = (a) 0,048 M, (b) 0,184 M e (c) 0,287 M

A Tabela 3 mostra os valores de energia de ativação calculados para cada concentração inicial de H₂O₂.

Tabela 3 – Energia de ativação em função da concentração inicial de H₂O₂. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 280 mL

Concentração inicial de H ₂ O ₂ (M)	Energia de ativação (kJ/mol)
0,048	51
0,184	49
0,287	54

Os valores da média e desvio padrão referentes aos valores de energia de ativação apresentados na Tabela 3 são 51,33 e 2,51 respectivamente.

Através dos dados da Tabela 3 observa-se que a energia de ativação permanece praticamente constante com o aumento da concentração inicial de H₂O₂. A diferença encontrada nos resultados deve-se provavelmente a erros experimentais, já que o valor de energia de ativação encontrado através do método utilizado é bastante sensível a qualquer desvio do valor de k ou da temperatura de reação.

Os valores da energia de ativação obtidos neste trabalho são maiores do que os valores encontrados por Choudhary *et al.* [26], que encontraram um valor de 17,65 kJ/mol para a decomposição de H₂O₂ em meio aquoso sobre um catalisador de 5% Pd/C. Choudhary *et al.* [26], entretanto, utilizaram o catalisador 5% Pd/C após um tratamento com H₂, que reduz o PdO do catalisador para sua forma metálica. Os resultados mostrados até agora foram obtidos com o catalisador 5% Pd/C sem nenhum tratamento, ou seja, com o Pd em sua forma oxidada (PdO). Dessa forma, foram realizados experimentos com o catalisador tratado com H₂ (4.1.4 e 4.1.5), para que se pudesse verificar o efeito deste tratamento, tanto na velocidade da reação, como no valor da energia de ativação.

Com base nos resultados experimentais da decomposição do H₂O₂, a conversão percentual ou a % de decomposição do H₂O₂ foi calculada para cada concentração e para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. A % de decomposição do H₂O₂ foi calculada de acordo com a equação (7).

$$\% \text{ de decomposição do H}_2\text{O}_2 = \left(1 - \frac{V(t)}{V_0}\right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

$V(t)$ – Volume da solução de KMnO_4 titulada no tempo t (mL)

V_0 – Volume da solução de KMnO_4 titulada no tempo zero (mL)

As Figuras 18 a 20 mostram a influência da temperatura na % de decomposição de H_2O_2 para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

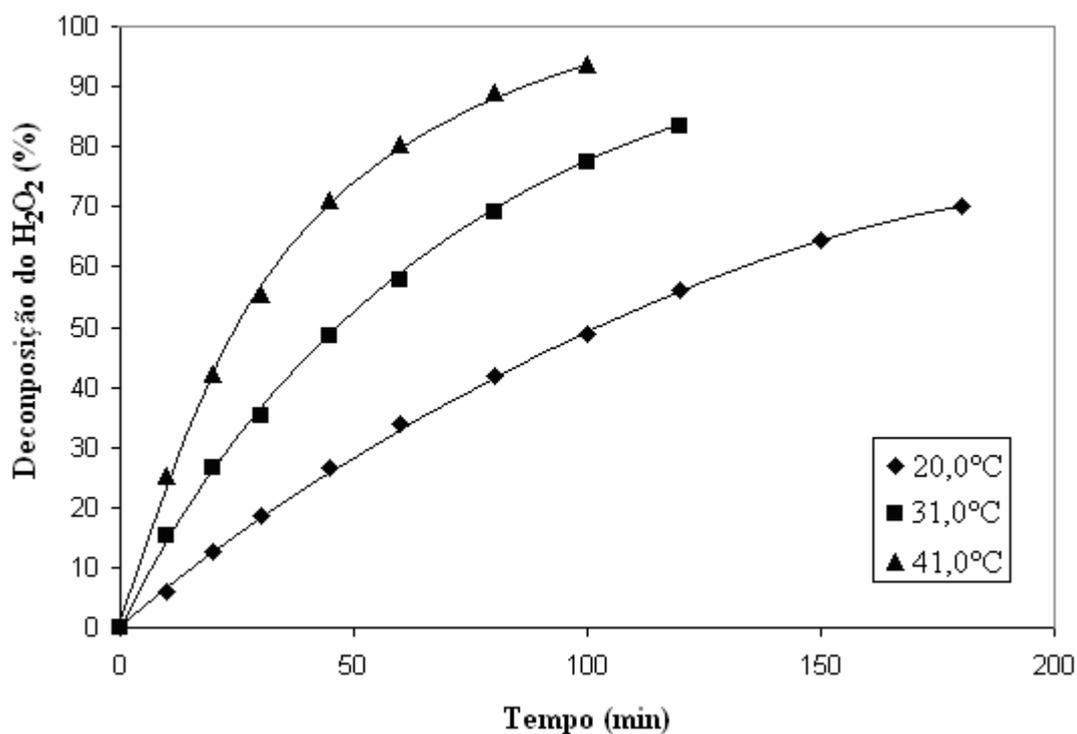


Figura 18 – Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,048 M. Volume do meio reacional = 280 mL

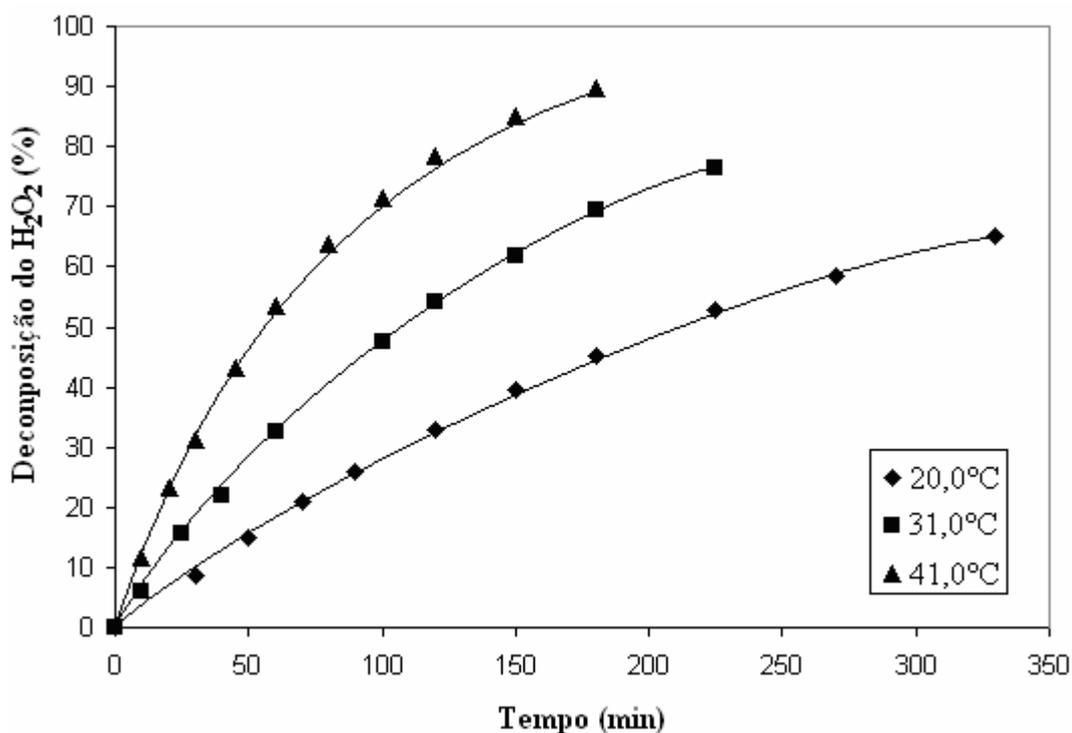


Figura 19 – Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL

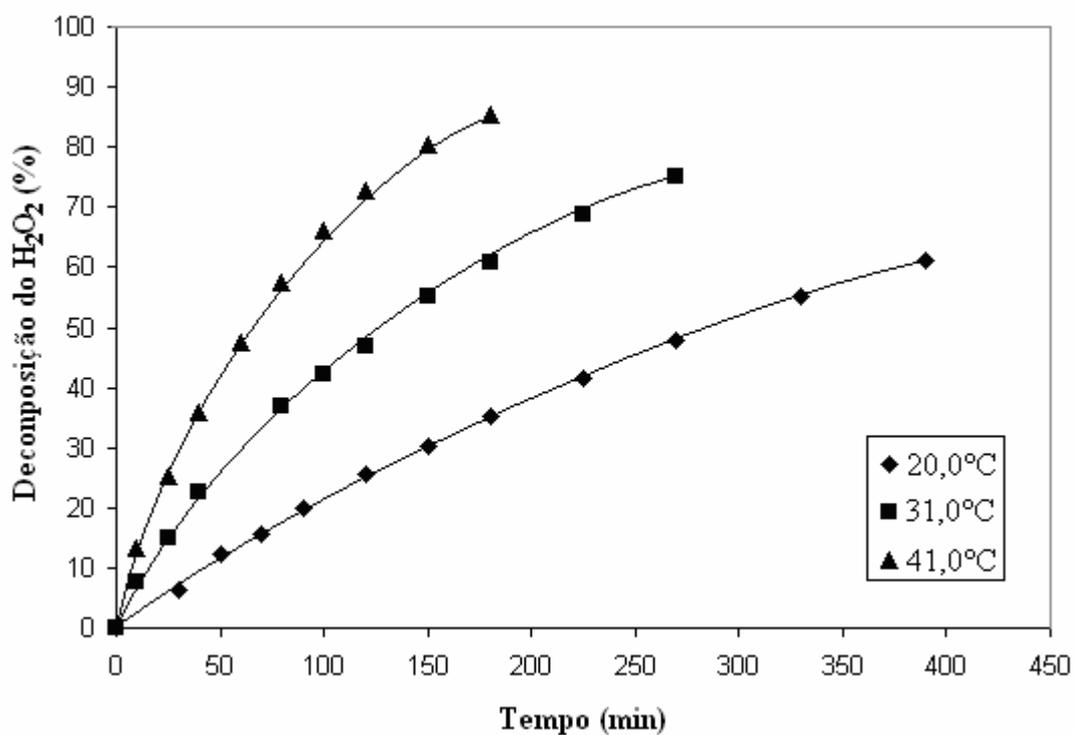


Figura 20 – Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,287 M. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se que a % de decomposição do H_2O_2 , para uma temperatura fixa, aumenta com o decorrer do tempo de reação. De fato, a decomposição tende a aumentar com o tempo para reações realizadas em reator batelada (fig 18-20). Verifica-se também que a temperatura influencia na conversão de H_2O_2 de forma similar para todas as concentrações iniciais de H_2O_2 .

4.1.3 – Efeito do tratamento de lavagem com água destilada na velocidade de reação

Para verificar a presença de possíveis espécies adsorvidas no catalisador e uma possível desativação do catalisador, a decomposição do H_2O_2 foi realizada sobre o catalisador 5% Pd/C após um tratamento de lavagem com água destilada. A Figura 21 mostra o comportamento da concentração de H_2O_2 quando o catalisador 5% Pd/C foi tratado com água destilada, para diferentes temperaturas.

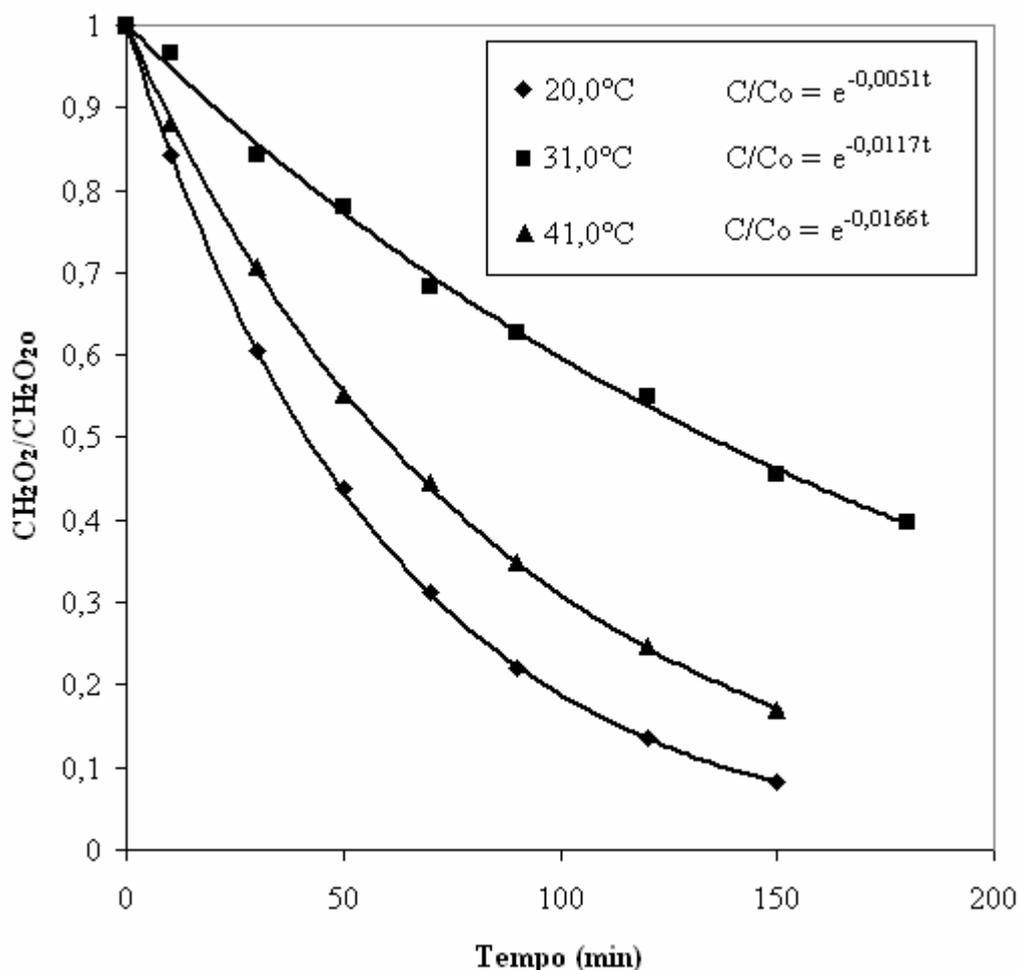


Figura 21 – $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2_0$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Massa de catalisador 5% Pd/C lavado com água destilada = 0,15g. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,184 \text{ M}$. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se na Figura 21 que o aumento da temperatura causa um aumento na constante de velocidade (k) para as reações realizadas com o catalisador lavado com água destilada. Um comportamento semelhante foi observado para o catalisador 5% Pd/C sem nenhum tratamento (Figura 15).

A Tabela 4 mostra os valores de k para diferentes temperaturas (20,0 a 41,0°C) para uma concentração inicial de 0,184 M, para catalisadores tratados com água destilada e não tratados. Dessa forma é possível verificar o efeito que o tratamento do catalisador com água destilada exerce na reação de decomposição de H_2O_2 .

Tabela 4 – Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação para catalisadores não tratados e tratados com água destilada.
 Concentração inicial de H₂O₂ = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g

Temperatura (°C)	k (min ⁻¹) p/ catalisador não lavado	k (min ⁻¹) p/ catalisador lavado
20,0	0,0033	0,0051
31,0	0,0065	0,0117
41,0	0,0127	0,0166

Nota-se pelos valores da Tabela 4 que a constante de velocidade (k) da reação é maior para os catalisadores tratados com água destilada. Este fato sugere que a lavagem do catalisador com água destilada pode alterar a superfície do catalisador através da remoção de impurezas ou espécies adsorvidas.

A energia de ativação para o catalisador tratado com H₂O destilada (43 kJ/mol) é 12% menor do que para o catalisador sem tratamento. Isso também sugere que espécies adsorvidas na superfície do catalisador desorvam com o tratamento do catalisador com H₂O destilada.

4.1.4 – Efeito do tratamento com H₂ na velocidade de reação

Com o objetivo de verificar uma possível desativação do catalisador devido à oxidação do Pd para PdO, o catalisador 5% Pd/C foi tratado com H₂ e posteriormente utilizado na decomposição do H₂O₂.

A Figura 22 mostra o comportamento da concentração do H₂O₂ em função do tempo de reação, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H₂.

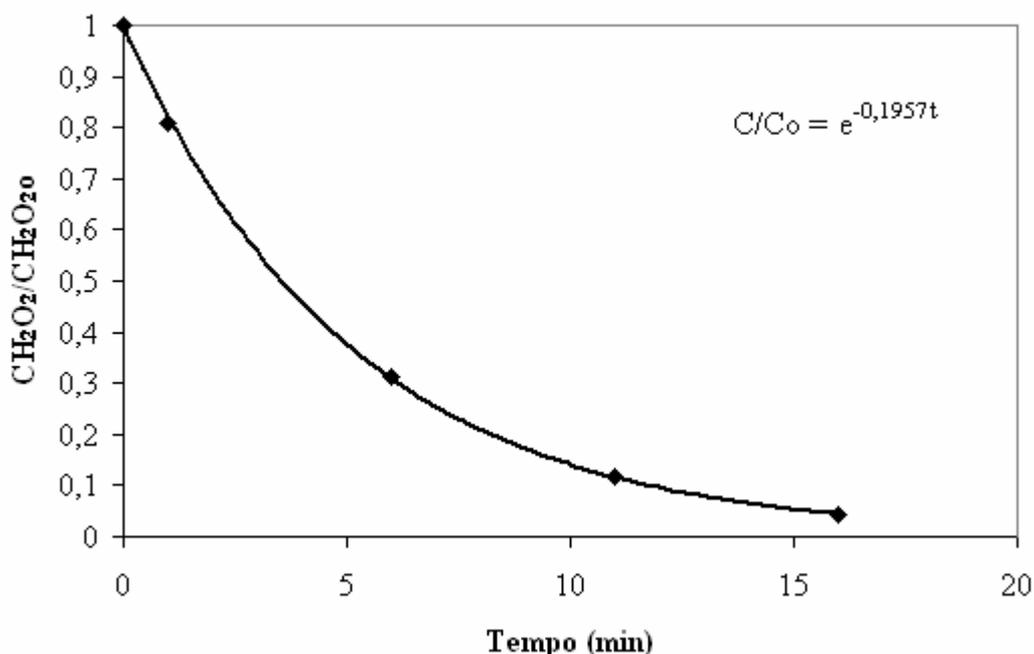


Figura 22 – CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 20,0°C.
 Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ = 0,15g.
 Concentração inicial de H₂O₂ = 0,184 M. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se que a razão CH₂O₂/CH₂O_{2o} diminui com o decorrer da reação (Figura 22). Este comportamento é similar ao encontrado para a decomposição do H₂O₂ realizada sobre o catalisador 5% Pd/C sem tratamento e com tratamento com H₂O destilada. No entanto, os valores das constantes de velocidade são diferentes e dependem do tratamento realizado sobre o catalisador (Tabela 5)

A Tabela 5 mostra os valores de k obtidos para o catalisador 5% Pd/C com os diferentes tratamentos realizados.

Tabela 5 - Constante de velocidade (k) em função do tratamento a que o catalisador foi submetido. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,184 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g.
 Temperatura de reação = 20,0°C

Tratamento	k (min ⁻¹)
Nenhum	0,0033
Lavado com água destilada	0,0051
Hidrogênio	0,1957

O valor da constante de velocidade (k) para a reação realizada sobre o catalisador tratado com H_2 é praticamente 60 vezes maior do que o valor de k para a reação realizada com o catalisador não tratado. Já para o catalisador tratado com H_2O destilada, o valor de k é 1,5 vezes maior do que o valor de k para o catalisador não tratado. Esses resultados indicam que o tratamento do catalisador com H_2O destilada deve eliminar apenas espécies adsorvidas ou impurezas presentes sobre o catalisador, enquanto que o tratamento com H_2 deve provavelmente reduzir a superfície do catalisador de PdO para Pd .

A Figura 23 mostra a influência do tratamento ao qual o catalisador é submetido na % de decomposição do H_2O_2 .

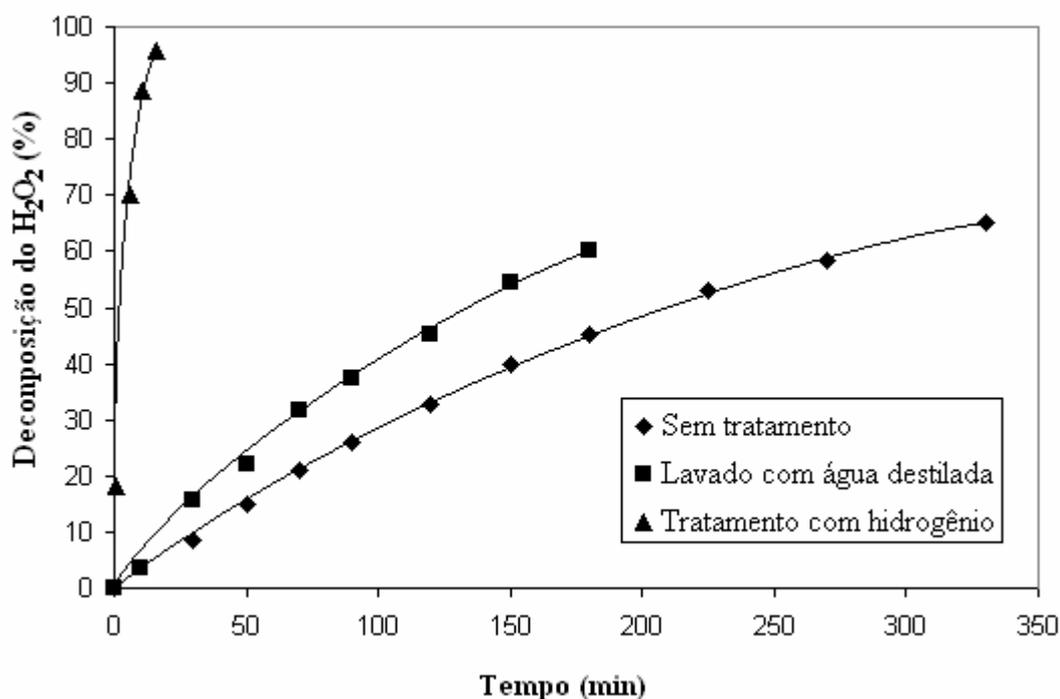


Figura 23 – Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes tratamentos do catalisador. Temperatura de reação = $20,0^\circ C$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,184 M$. Massa de catalisador 5% $Pd/C = 0,15g$. Volume do meio reacional = 280 mL

O tratamento do catalisador com H_2 tem forte influência na velocidade de reação. O catalisador tratado com H_2 atinge aproximadamente 100% de decomposição nos minutos iniciais de reação, enquanto que para os catalisadores não tratados com H_2 , a % de decomposição é inferior a 60% e o tempo de reação é longo, acima de 150 minutos.

A elevada taxa de decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador tratado com H_2 se deve provavelmente ao fato de que o Pd em sua forma reduzida (Pd^0) favorece a decomposição do H_2O_2 devido às espécies intermediárias “ $Pd-H$ ”, as quais auxiliam na reação de decomposição

do H_2O_2 [6]. O catalisador não tratado provavelmente contém o Pd em sua forma oxidada (PdO), e esta forma, apesar de catalisar a reação do H_2O_2 , o faz de maneira muito mais lenta, o que está de acordo com resultados encontrados por Choudhary *et al.* [6].

A redução de PdO para Pd após tratamento do catalisador com H_2 foi observada por Santos [43]. O Pd metálico foi confirmado após análise do catalisador por difração de raios-x. Portanto, o aumento de 60 vezes na constante de velocidade de reação (k) para o catalisador tratado com H_2 pode ser atribuído à redução do PdO para Pd na superfície do catalisador.

4.1.5 – Efeito da temperatura na velocidade de reação, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

Uma vez que a reação com o catalisador tratado com H_2 se mostrou muito rápida, reduziu-se a massa de catalisador utilizado na reação de decomposição do H_2O_2 para 0,03 g, facilitando assim a medição por titulação, que é um método que exige certo tempo entre a retirada de uma alíquota e outra.

A Figura 24 mostra o comportamento da concentração de H_2O_2 em função do tempo de reação, para diferentes temperaturas, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

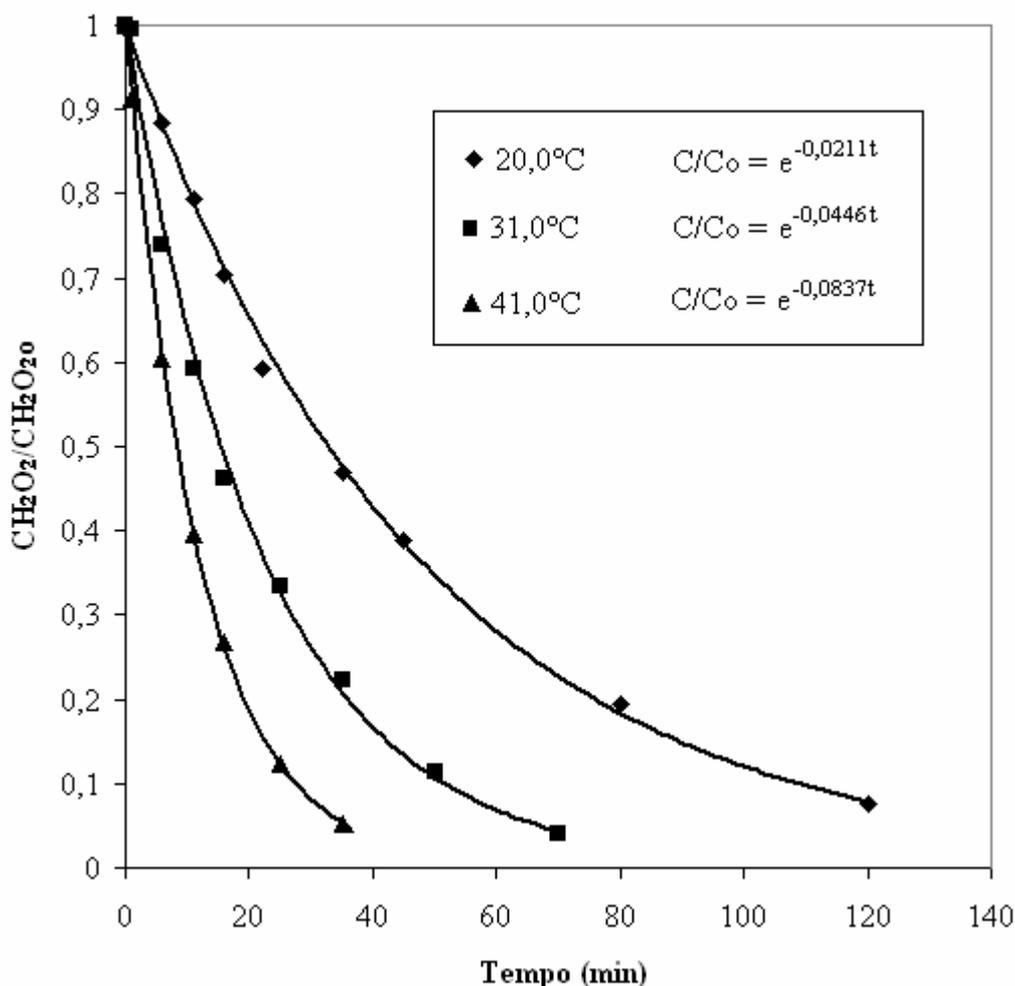


Figura 24 – $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,184\text{ M}$. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se na Figura 24 que a temperatura de reação tem influência no valor da constante de velocidade (k), quando utilizado o catalisador tratado com H_2 , a qual parece similar à influência exercida pela temperatura nos valores da constante de velocidade (k), quando utilizado o catalisador não tratado com H_2 (vide Figura 15). Isso indica que o valor de energia de ativação deve ser próximo para as duas condições de reação (utilizando catalisador tratado com H_2 e utilizando catalisador não tratado). A Tabela 6 mostra a variação da constante de velocidade em função da temperatura de reação para o catalisador tratado com H_2 .

Tabela 6 - Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,184 \text{ M}$. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,03g.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	k (min^{-1})
20,0	0,0211
31,0	0,0446
41,0	0,0837

O efeito da temperatura na velocidade de reação pode ser mais facilmente observado na Figura 25.

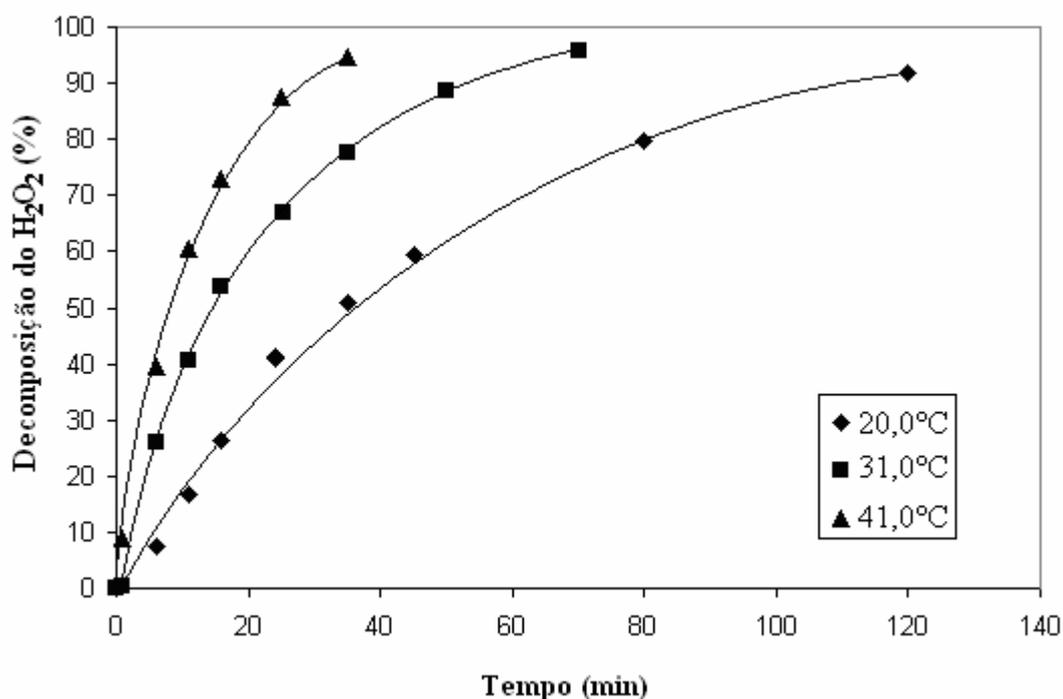


Figura 25 – Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,184 \text{ M}$. Volume do meio reacional = 280 mL

A energia de ativação para a reação de decomposição de H_2O_2 sobre 5% Pd/C tratado com H_2 é calculada a partir do dados da Tabela 6 através da equação de Arrhenius na forma linearizada (Figura 26).

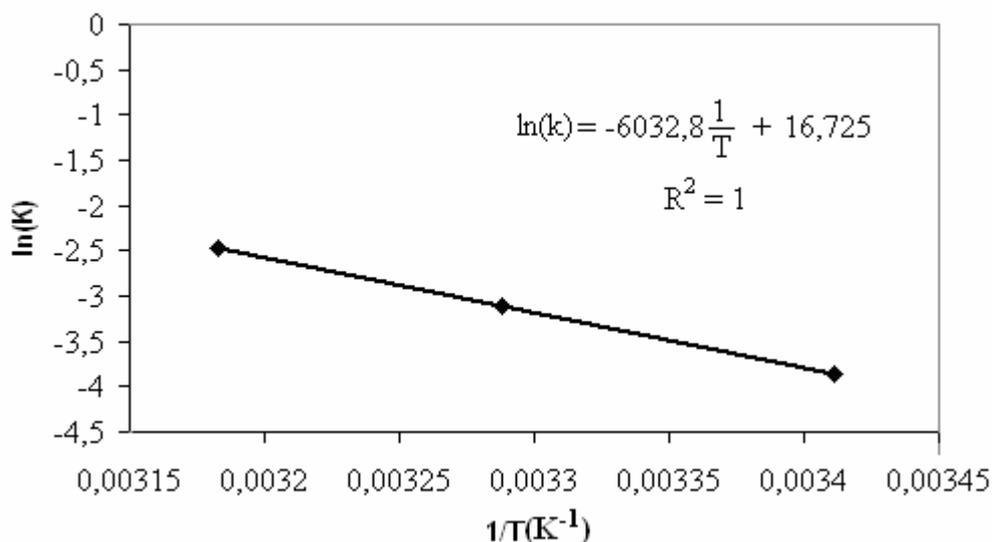


Figura 26 – $\ln(k)$ em função de $1/T$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,184$ M. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,03$ g. Volume do meio reacional = 280 mL

O valor da energia de ativação encontrado para o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 é de 50,16 kJ/mol (Figura 26). Esta energia de ativação tem um valor muito próximo àquele encontrado para as reações que utilizaram o catalisador sem tratamento, que é de 49,33 kJ/mol. Dessa forma concluiu-se que o tratamento do catalisador com H_2 , embora cause uma significativa alteração no valor da constante de velocidade (Tabela 5), não interfere de maneira significativa na energia de ativação da reação, pelo menos para as reações que utilizaram o H_2O_2 da marca Cromoline.

4.1.6 – Efeito da concentração inicial de H_2O_2 , quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

Para o catalisador 5% Pd/C sem nenhum tratamento foi observado que a constante da velocidade (k) diminui com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 . A seguir é apresentada a influência da concentração inicial do H_2O_2 sobre a decomposição do H_2O_2 para o catalisador tratado com H_2

A Figura 27 mostra o comportamento da concentração de H_2O_2 em função do tempo de reação, para o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 , na temperatura de 41,0°C, para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

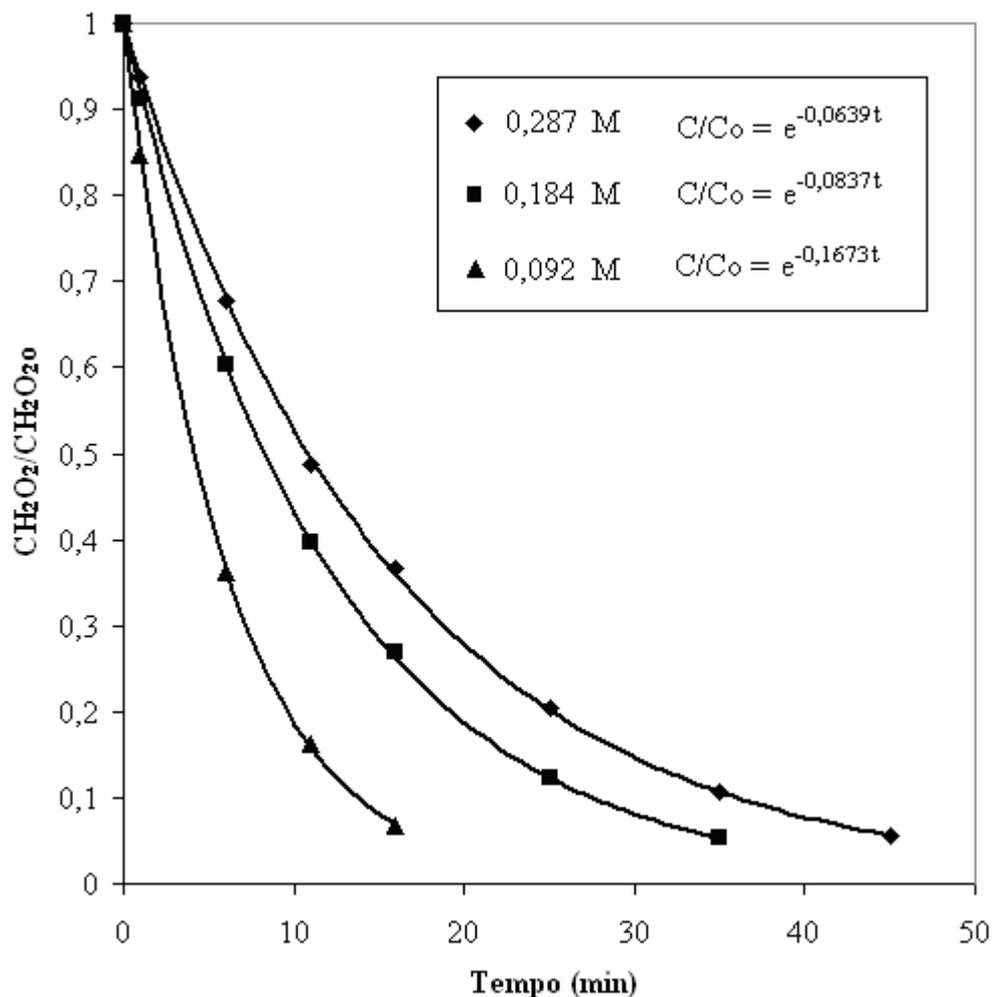


Figura 27 – $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2o$ em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Temperatura de reação = $41,0^\circ\text{C}$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Volume do meio reacional = 280 mL

A Tabela 7 mostra os valores da constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 para o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

Tabela 7 – Constante de velocidade em função da concentração inicial de H_2O_2 para uma reação a $41,0^\circ\text{C}$ com 0,03 g de catalisador 5% Pd/C tratado com H_2

Concentração inicial de H_2O_2 (M)	k (min^{-1})
0,092	0,1673
0,184	0,0837
0,287	0,0639

A Figura 28 mostra o comportamento do valor da constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 , para o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

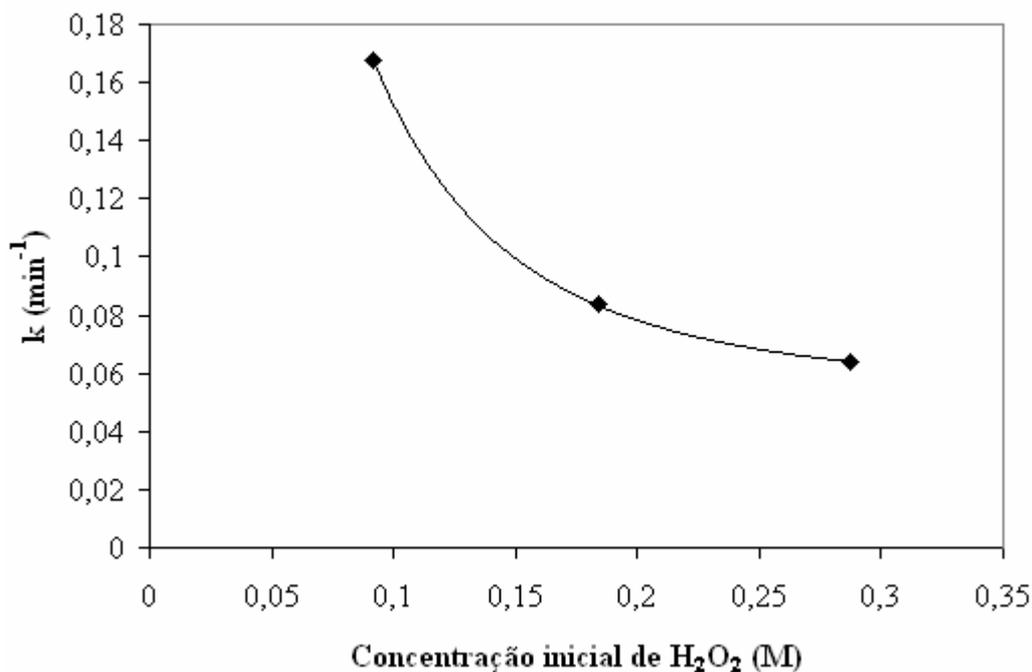


Figura 28 – Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H₂O₂. Temperatura de reação = 41,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ = 0,03g. Volume do meio reacional = 280 mL

Observa-se pela Figura 28 que a constante de velocidade (k) decresce de acordo com o aumento da concentração inicial de H₂O₂, quando o catalisador 5% Pd/C é tratado com H₂. Este resultado é similar ao observado com o catalisador não tratado (Figura 12). O tratamento do catalisador com H₂ aumenta a constante de velocidade em aproximadamente 60 vezes. No entanto, k varia com a concentração inicial de H₂O₂.

4.2 – Resultados obtidos com o método de medição de volume de O₂ liberado na reação

Com o objetivo de obter resultados com outro método de análise, a decomposição do H₂O₂ foi realizada novamente sobre o catalisador 5% Pd/C e a % de decomposição foi calculada a partir da medida de O₂ liberado na reação, de acordo com a equação (8).

$$\% \text{ de decomposição do H}_2\text{O}_2 = \left(1 - \frac{\text{VTO} - \text{VO}(t)}{\text{VTO}}\right) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

VTO – Volume total de oxigênio liberado na reação (mL)

VO(t) – Volume de oxigênio liberado até o tempo t de reação (mL)

Para verificar se a qualidade do H_2O_2 comercial utilizado nos experimentos estava exercendo alguma influência nos resultados, todos os resultados a seguir foram obtidos utilizando o H_2O_2 da marca Merck.

4.2.1 – Resultados para o catalisador 5% Pd/C

4.2.1.1 – Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na velocidade de reação

As Figuras 29 a 32 mostram a variação da razão $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , para uma temperatura de $30,5^\circ\text{C}$.

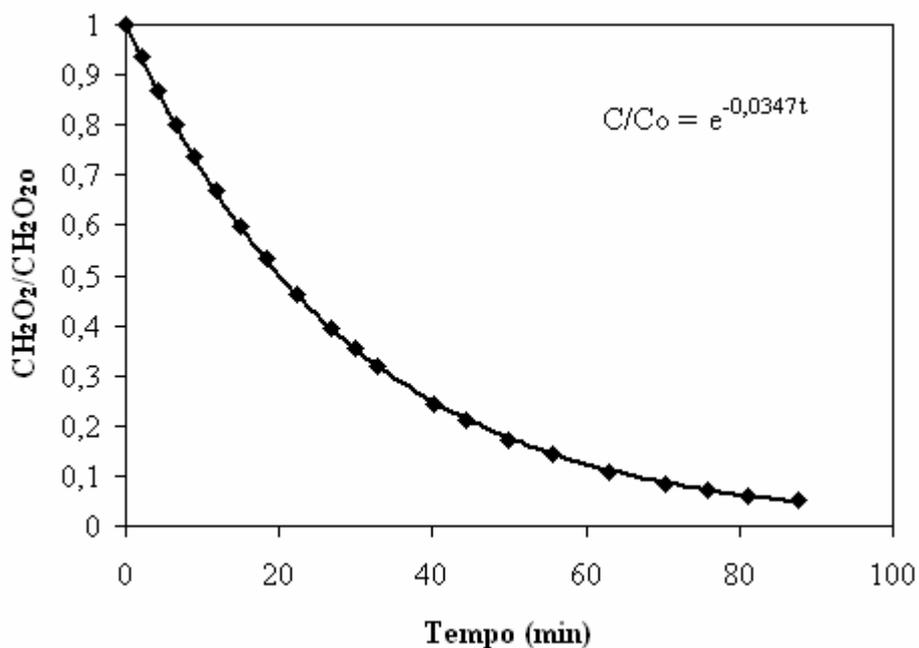


Figura 29 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = $30,5^\circ\text{C}$. Concentração inicial = $0,062\text{ M}$. Massa de catalisador 5% Pd/C = $0,15\text{g}$. Volume do meio reacional = 93 mL

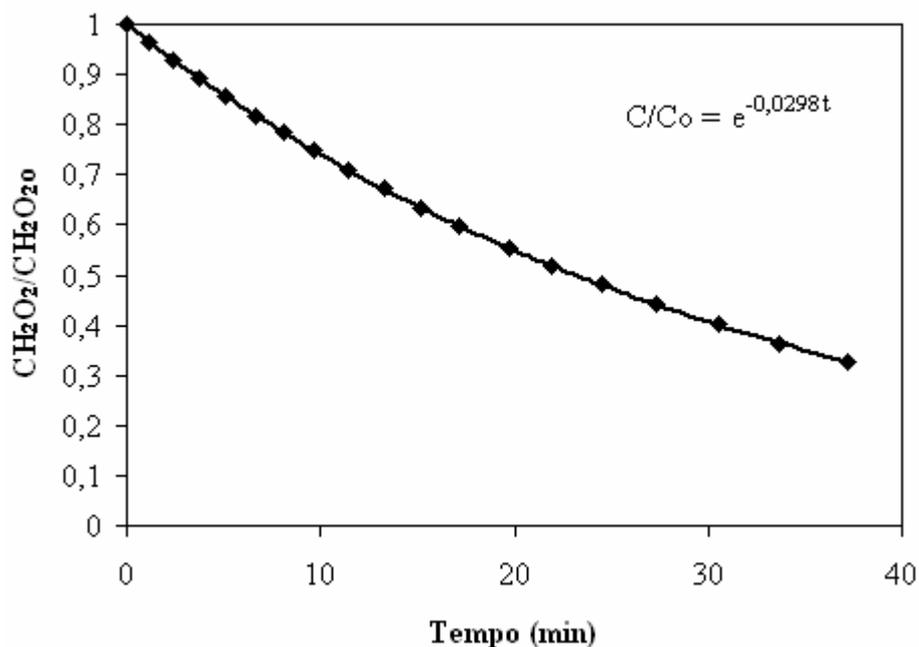


Figura 30 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_{2o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,124 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

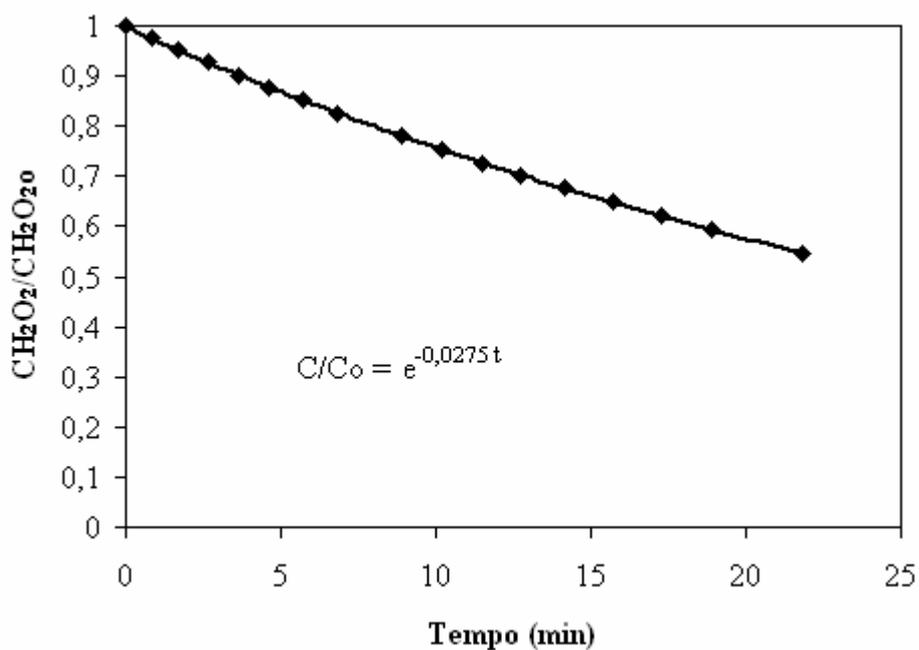


Figura 31 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_{2o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,186 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

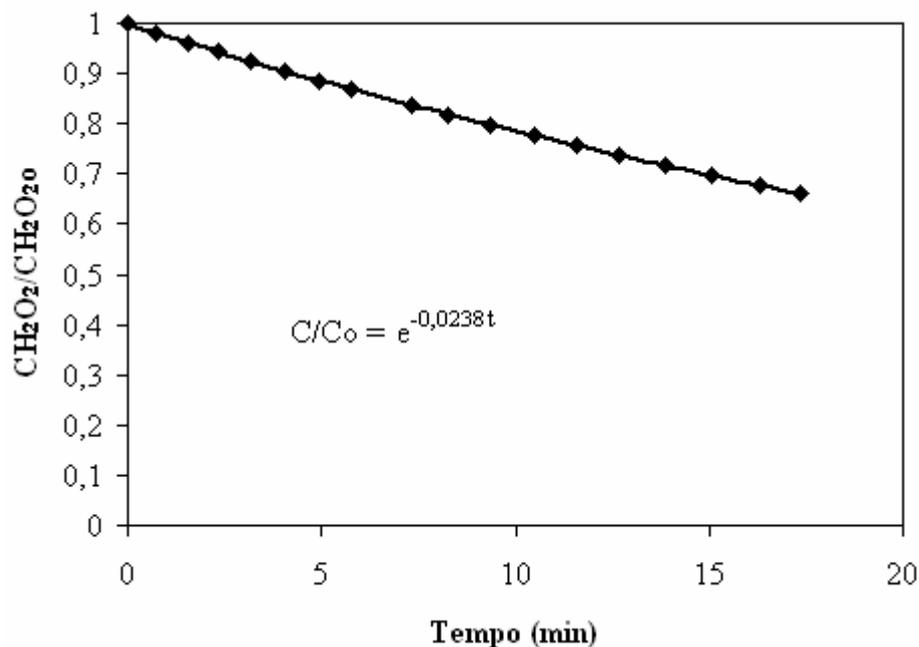


Figura 32 - $CH_2O_2/CH_2O_2_0$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 30,5°C. Concentração inicial = 0,247 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

Pode-se notar pelas Figuras 29 a 32 que a constante de velocidade diminui conforme a concentração inicial de H_2O_2 aumenta. A Tabela 8 mostra os valores da constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 .

Tabela 8 – Constante de velocidade em função da concentração inicial de H_2O_2 . Temperatura de reação = 30,5°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 93 mL

Concentração inicial de H_2O_2 (M)	k (min^{-1})
0,062	0,0347
0,124	0,0298
0,186	0,0275
0,247	0,0238

A Figura 33 mostra o comportamento do valor da constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H_2O_2 .

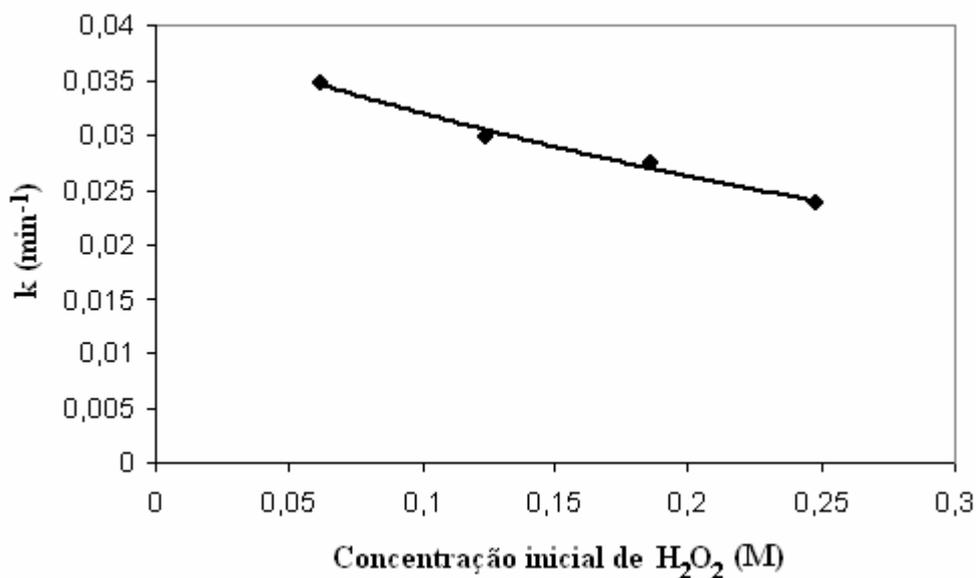


Figura 33 - Constante de velocidade (k) em função da concentração inicial de H₂O₂. Temperatura de reação = 30,5°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

Observa-se pela Figura 33 que a constante de velocidade (k) decresce com o aumento da concentração inicial de H₂O₂. A causa desse efeito pode estar associada à presença de impurezas no H₂O₂ comercial [6, 26], assim como à inibição da reação devido à desativação do catalisador pelo H₂O₂ [6, 27]. Sendo que a segunda hipótese é mais provável, visto que o H₂O₂ da marca Merck apresenta um alto grau de pureza.

O efeito da concentração inicial de H₂O₂ na constante de velocidade (k) é maior quando utilizado o H₂O₂ da marca Cromoline (Figura 12). Presumindo que o H₂O₂ da marca Merck tenha um maior grau de pureza do que o H₂O₂ da marca Cromoline, este maior efeito da concentração inicial de H₂O₂ na constante de velocidade (k) observado nas reações com H₂O₂ da Cromoline, pode estar relacionado à maior quantidade de impurezas (como ácidos) neste H₂O₂.

Para assegurar que o método da medição de volume de O₂ liberado na reação de decomposição de H₂O₂ fornece os mesmos resultados que o método da titulação, realizou-se uma titulação com as mesmas condições descritas na Figura 34 para a temperatura de 40,5°C. O que é demonstrado no Apêndice. Os resultados indicam que os dois métodos podem ser utilizados com sucesso na medida da decomposição do H₂O₂.

4.2.1.2 – Efeito da temperatura na velocidade de reação

As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo para diferentes temperaturas (21,0°C - 40,5°C) e diferentes concentrações iniciais de H₂O₂.

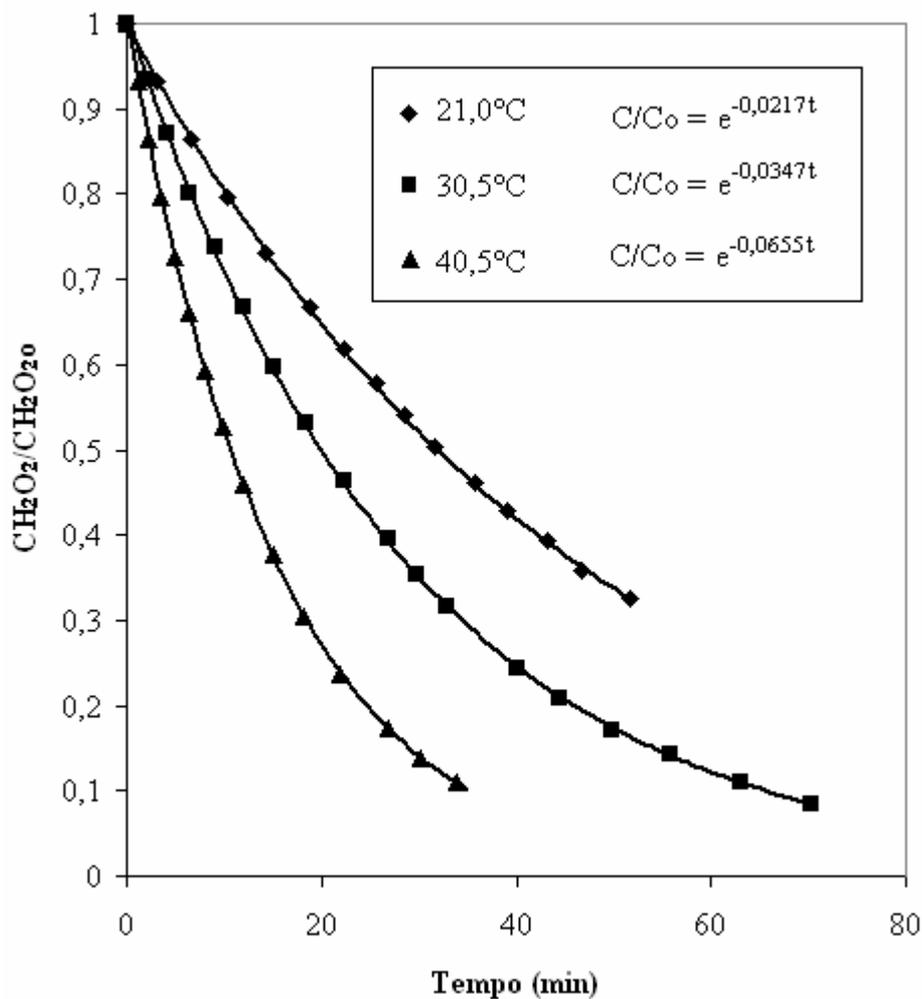


Figura 34 - $CH_2O_2/CH_2O_2_0$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Concentração inicial = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

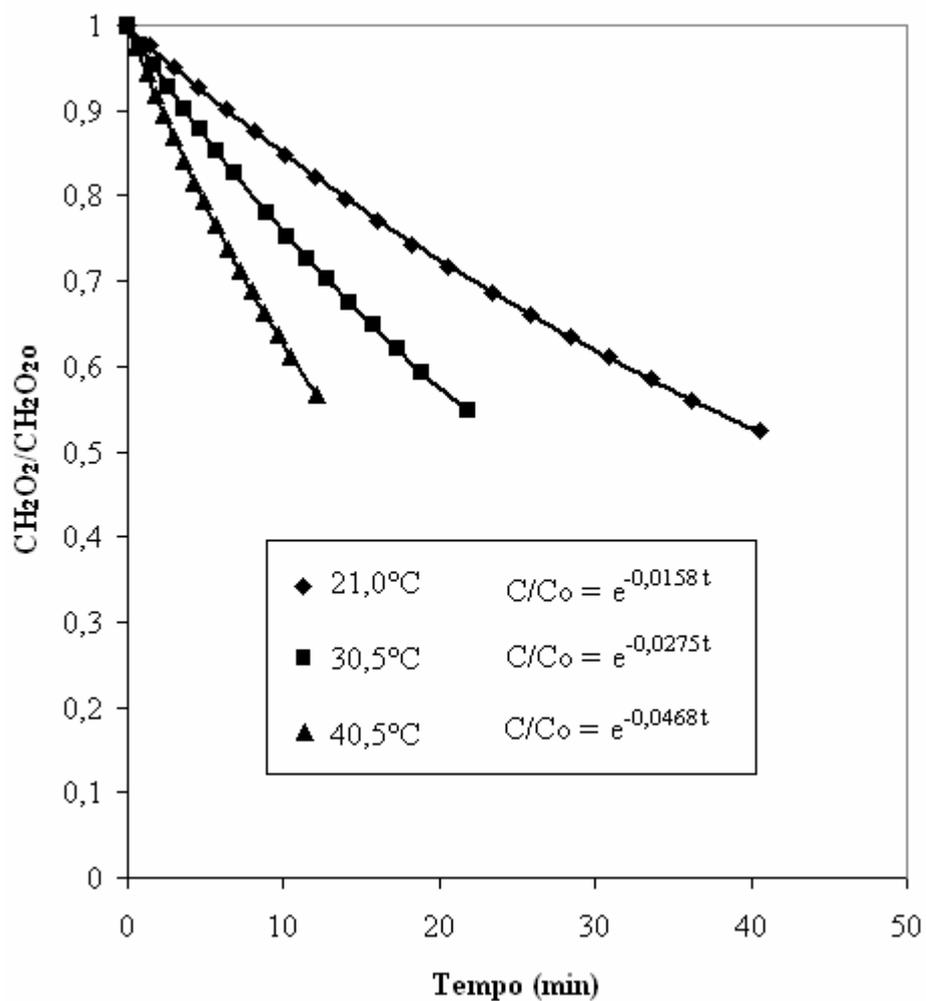


Figura 35 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Concentração inicial = 0,186 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

Observa-se que o comportamento da decomposição do H_2O_2 é similar para ambas as concentrações iniciais de H_2O_2 .

A Tabela 9 mostra os valores da constante de velocidade (k) em função da temperatura para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

Tabela 9 - Constante de velocidade em função da temperatura (21,0 – 40,5°C) para diferentes concentrações. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g

Concentração inicial de H ₂ O ₂ (M)	Temperatura da reação (°C)	k (min ⁻¹)
0,062	21,0	0,0217
	30,5	0,0347
	40,5	0,0655
0,186	21,0	0,0158
	30,5	0,0275
	40,5	0,0468

A Figura 36 mostra a influência da temperatura na decomposição do H₂O₂ para a concentração inicial de 0,062 M.

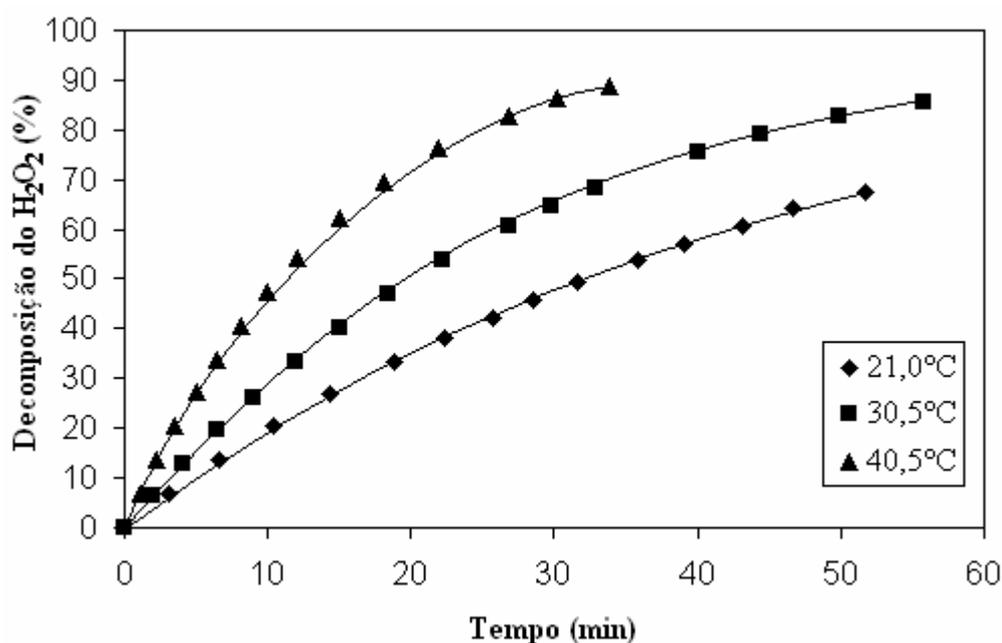


Figura 36 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 37 mostra os gráficos utilizados para calcular a energia de ativação através da equação (6), para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂.

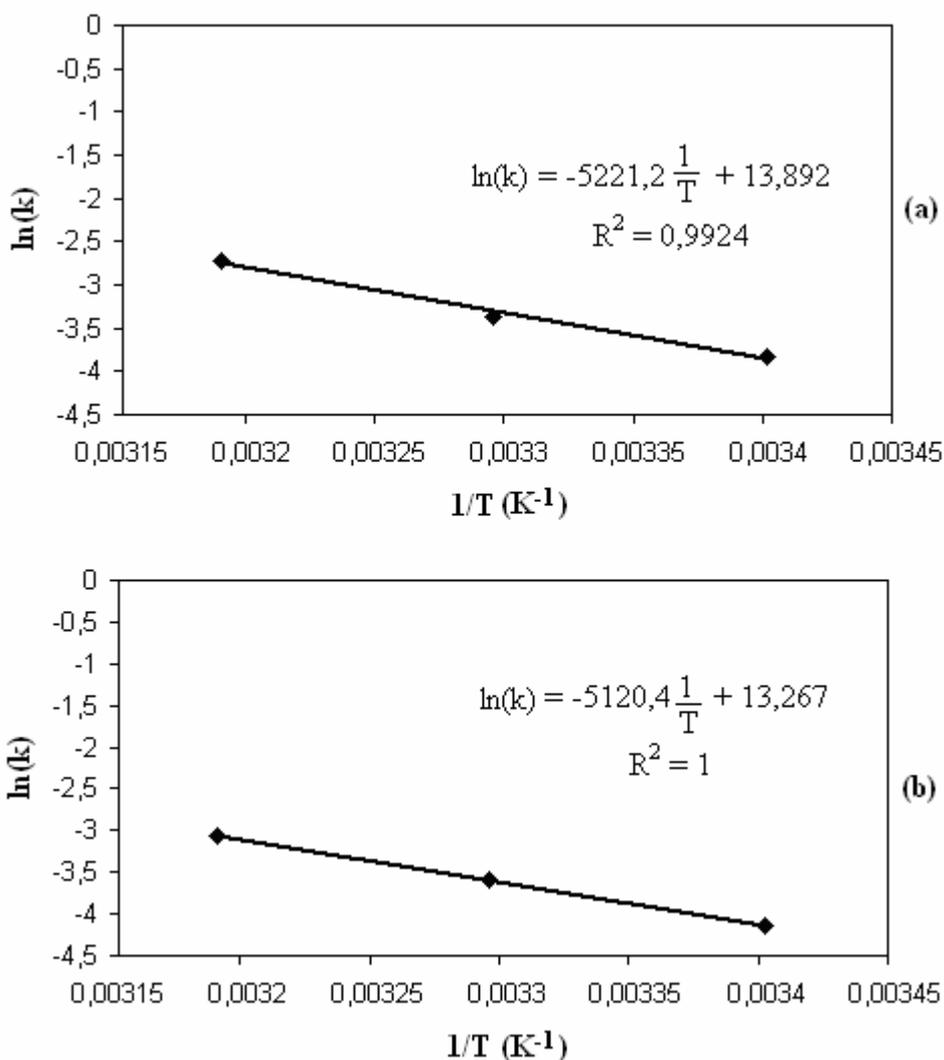


Figura 37 - $\ln(k)$ em função de $1/T$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062$ M (a) e $= 0,186$ M (b). Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15g. Volume do meio reacional = 93 mL

A Tabela 10 mostra os valores de energia de ativação calculados para cada concentração inicial de H_2O_2 .

Tabela 10 – Energia de ativação em função da concentração inicial de H_2O_2 . Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,15 g

Concentração inicial de H_2O_2 (M)	Energia de ativação (kJ/mol)
0,062	43,41
0,186	42,57

Observa-se através dos dados da Tabela 10 que a energia de ativação não varia significativamente com a variação da concentração inicial de H_2O_2 . O valor de energia de

ativação (~ 43 kJ/mol) obtido através do método de medição de O_2 gerado na decomposição do H_2O_2 (Merck) é 12% menor que a energia de ativação (~ 50 kJ/mol) obtida pelo método da titulação (onde foi utilizado o H_2O_2 da marca Cromoline).

Como a energia de ativação é muito sensível à variação de temperatura, uma variação de 12% não é significativa e pode ser considerada como erro experimental.

Os resultados obtidos neste trabalho para o catalisador 5% Pd/C estão de acordo com os dados apresentados na literatura para catalisadores óxidos. Vetter e Colombo [44] encontraram uma energia de ativação de ~ 42 kJ/mol para a decomposição do H_2O_2 sobre Pt.

4.2.1.3 – Efeito da temperatura na velocidade de reação, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

Como foi demonstrado na Figura 23, o tratamento com H_2 tem uma forte influência na velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 . Como as reações realizadas com o método de medição de volume do O_2 liberado foram relativamente rápidas, seria inviável medir a quantidade de O_2 gerado em função do tempo utilizando-se a mesma massa de catalisador que estava sendo utilizada para os experimentos anteriores. Isso se deve ao fato de que, no caso de uma reação muito rápida, não seria possível medir os valores de volume de O_2 gerado e tempo de reação antes que a água escorresse para fora do barômetro conectado ao instrumento. Portanto, ao contrário do que foi feito no item 4.1.5, onde se comparou o comportamento de reações que se diferenciavam apenas pelo tratamento do catalisador com H_2 , neste item serão calculados os valores da constante de velocidade para reações que contenham uma quantidade menor de catalisador no meio reacional. Ainda assim, é possível verificar o efeito do tratamento com H_2 na velocidade de reação, pois mesmo com uma massa de catalisador menor, as reações com catalisador tratado foram significativamente mais rápidas do que as reações nas quais foram utilizados catalisadores não tratados.

A Figura 38 mostra o comportamento da concentração de H_2O_2 em função do tempo de reação, para diferentes temperaturas, quando utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

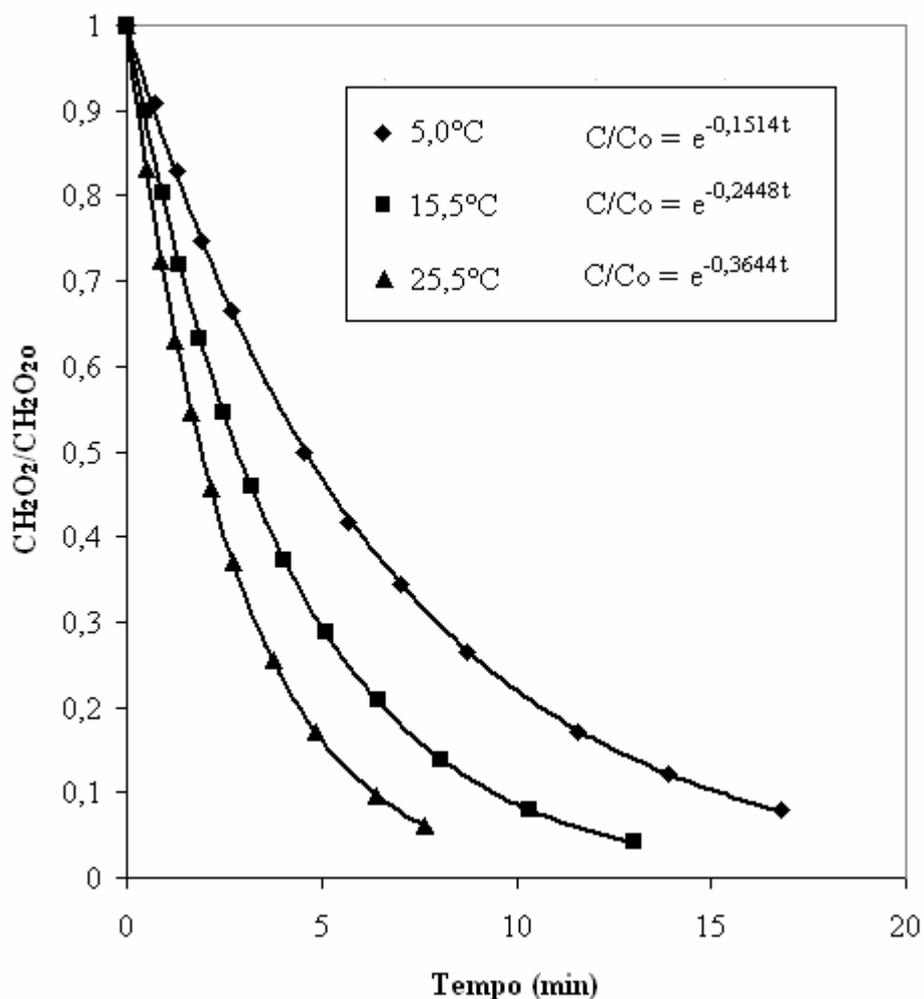


Figura 38 - CH_2O_2/CH_2O_{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas.
 Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,03g$.
 Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL

A Tabela 11 mostra a variação da constante de velocidade em função da temperatura de reação, quando utilizados catalisadores tratados com H_2 .

Tabela 11 - Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,03g.

Temperatura ($^{\circ}C$)	k (min^{-1})
5,0	0,1514
15,5	0,2448
25,5	0,3644

A Figura 39 mostra a influência da temperatura na decomposição do H_2O_2 para a concentração inicial de H_2O_2 de 0,062 M.

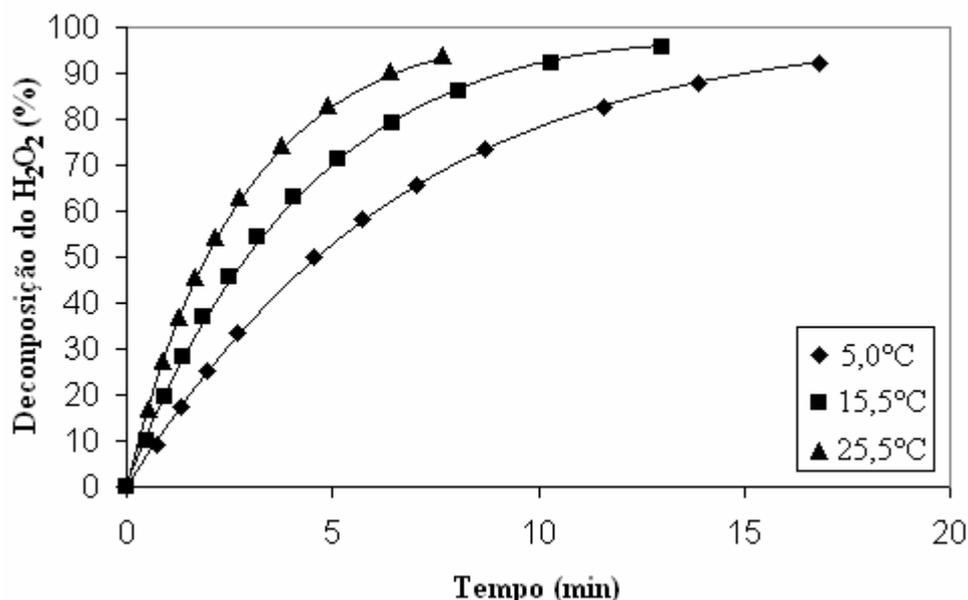


Figura 39 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Observa-se pela Figura 39 que a influência da temperatura, quando utilizado o H₂O₂ da marca Merck é menor do que quando utilizado o H₂O₂ da marca Cromiline, quando utilizados catalisadores tratados com H₂ (ver Figura 25). A Figura 40 mostra o gráfico utilizado para calcular a energia de ativação para a reação de decomposição de H₂O₂ sobre catalisador 5% Pd/C tratado com H₂.

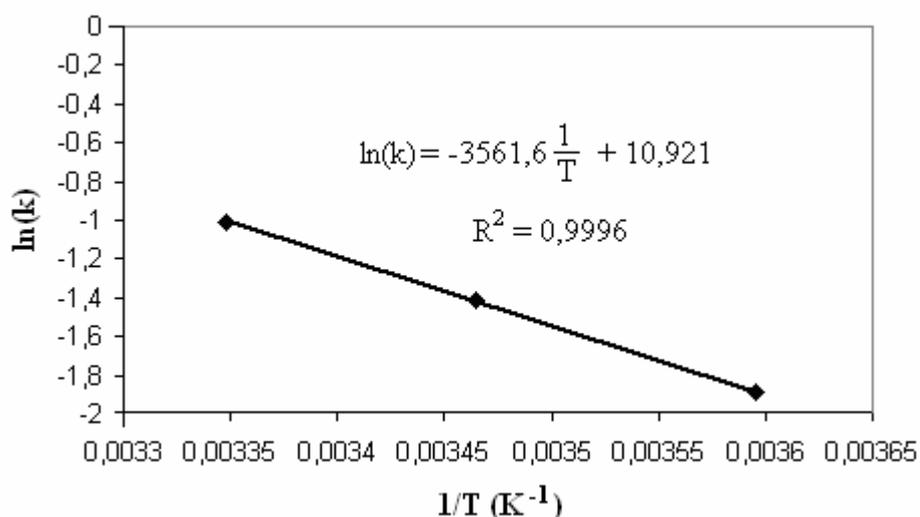


Figura 40 - ln(k) em função de 1/T. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ = 0,03g. Volume do meio reacional = 93 mL

O valor da energia de ativação encontrado através da Figura 40 e da equação (6) é de 30 kJ/mol e é mais próximo aos valores encontrados por Choudhary *et al.* [6]. Este valor é menor do que o valor encontrado para a energia de ativação para o catalisador não tratado (43 kJ/mol), o que mostra que o tratamento com H₂ influencia na energia de ativação da reação. O resultado foi diferente quando foi utilizado o H₂O₂ da marca Cromoline, pois o tratamento com H₂ não influenciou no valor da energia de ativação.

Estes resultados sugerem contaminação dos reagentes ou contaminação durante a manipulação dos mesmos.

A energia de ativação de ~30 kJ/mol obtida para o catalisador 5% Pd/C está próxima dos valores encontrados na literatura para catalisadores metálicos. Por exemplo, Choudhary *et al.* [26] encontraram um valor de ~18 kJ/mol para a decomposição do H₂O₂ sobre 5% Pd/C tratado com H₂ e nitrogênio (N₂).

4.2.2 – Resultados para o catalisador 0,5% Pd/C

4.2.2.1 – Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na velocidade de reação quando utilizado o catalisador 0,5% Pd/C

A Figura 41 mostra o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo de reação, para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂, utilizando o catalisador 0,5% Pd/C.

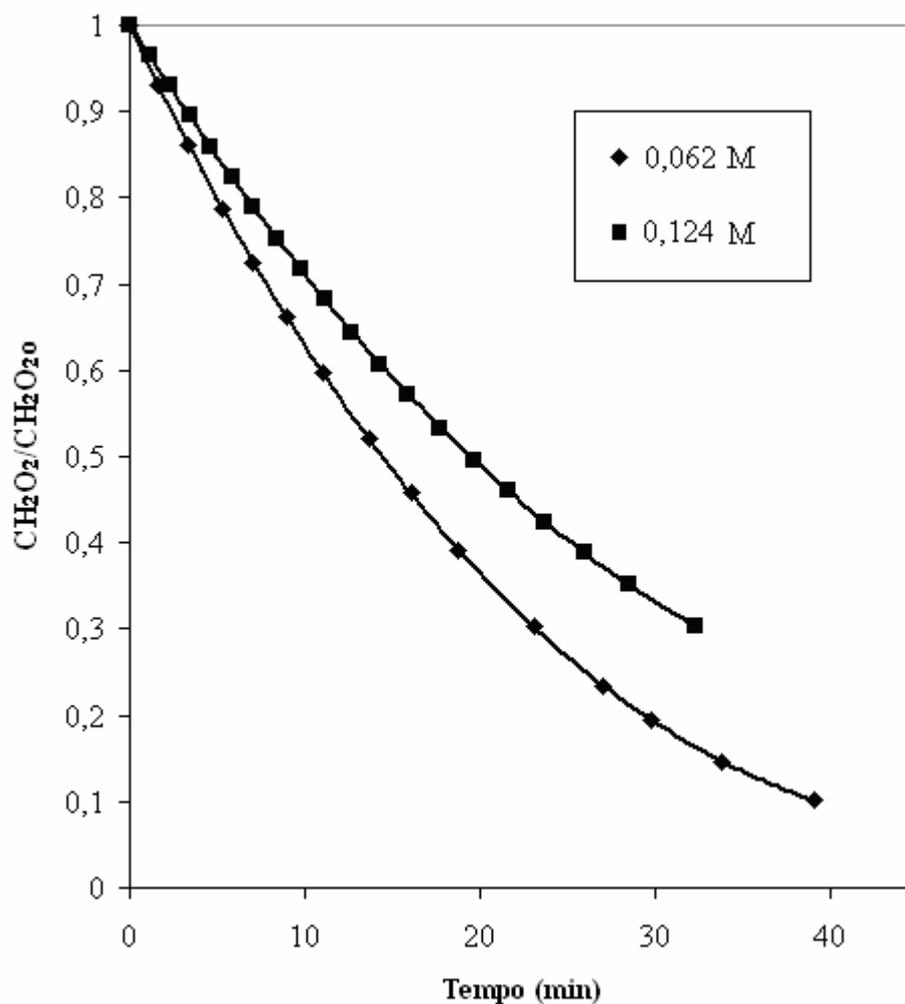


Figura 41 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Temperatura de reação = $31,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 42 mostra o comportamento da decomposição de H_2O_2 em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , utilizando o catalisador 0,5% Pd/C.

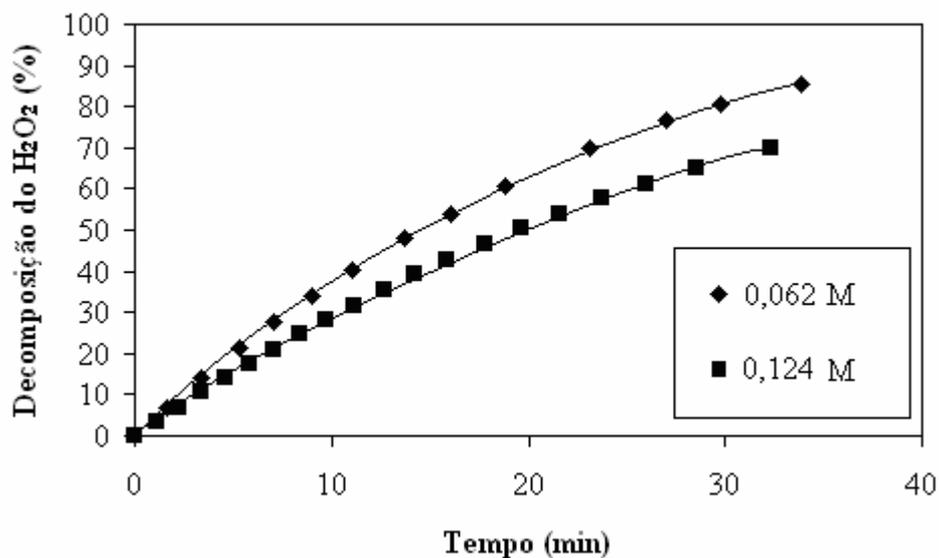


Figura 42 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo de reação para diferentes concentrações de H₂O₂. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15 g. Volume do meio reacional = 93 mL

Observa-se na Figura 42 que o aumento da concentração inicial de H₂O₂ tem influência negativa na velocidade de decomposição do H₂O₂ quando utilizado o catalisador 0,5%. Este resultado foi semelhante ao encontrado para o catalisador 5% Pd/C (Figura 33), pois também mostrou que quanto maior a concentração inicial, menor a constante de velocidade (k), e maior é o tempo necessário para que se alcance a mesma porcentagem de decomposição.

4.2.2.2 – Efeito da temperatura na decomposição do H₂O₂

A Figura 43 mostra o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo, em diferentes temperaturas, utilizando-se o catalisador 0,5% Pd/C.

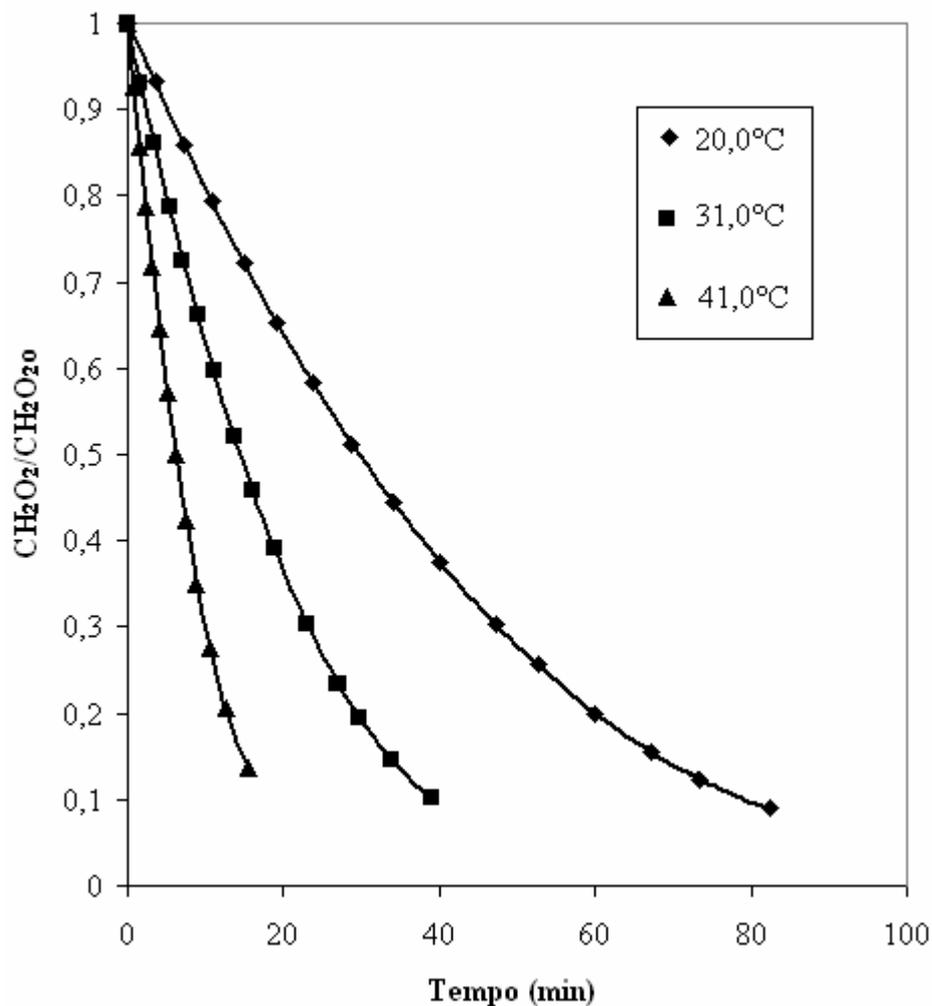


Figura 43 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 44 mostra o efeito da temperatura de reação na decomposição do H_2O_2 quando utilizado o catalisador 0,5% Pd/C.

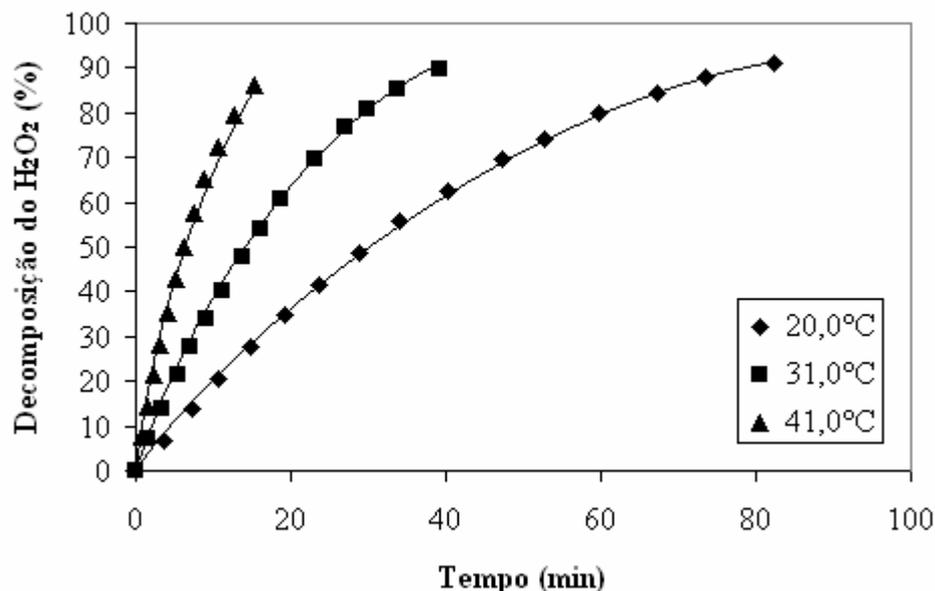


Figura 44 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Tabela 12 mostra os valores da constante de velocidade (k) para a decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 0,5% Pd/C.

Tabela 12 - Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g.

Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)
20,0	0,0290
31,0	0,0578
41,0	0,1287

O valor da energia de ativação para a decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 0,5% foi de 54 kJ/mol. Este valor é próximo ao encontrado por Vetter e Colombo [44] para a decomposição do H_2O_2 sobre Pt.

4.2.2.3 – Efeito do tratamento com H_2 na decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 0,5% Pd/C.

A Figura 45 mostra a variação da concentração de H_2O_2 em função do tempo, quando a reação foi realizada com o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 . Observa-se o mesmo

comportamento obtido para o catalisador não tratado, porém, o valor de k é bem superior ao obtido para o catalisador não tratado.

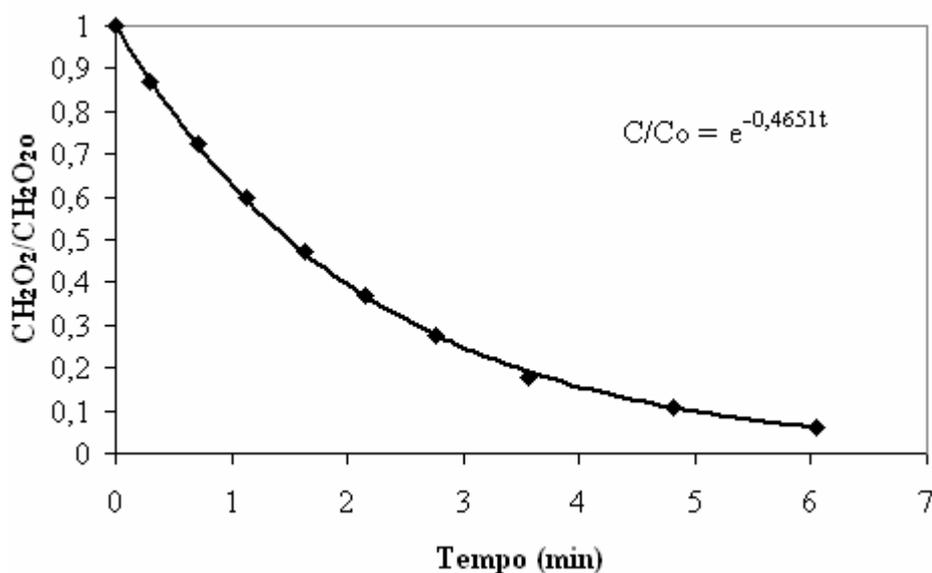


Figura 45 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 20,0°C.
Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 = 0,15g.
Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 46 ilustra o efeito do tratamento com H_2 no catalisador 0,5% Pd/C. É possível observar que, assim como para o catalisador 5% Pd/C, o tratamento que o catalisador sofre com H_2 antes da reação, tem uma forte influência na velocidade de decomposição do H_2O_2 . E, assim como no caso do catalisador 5% Pd/C, isso se deve provavelmente ao fato de que, antes do tratamento, o Pd encontra-se em sua forma oxidada (PdO), a qual catalisa a reação de forma mais lenta do que sua forma reduzida (Pd⁰) [1, 6].

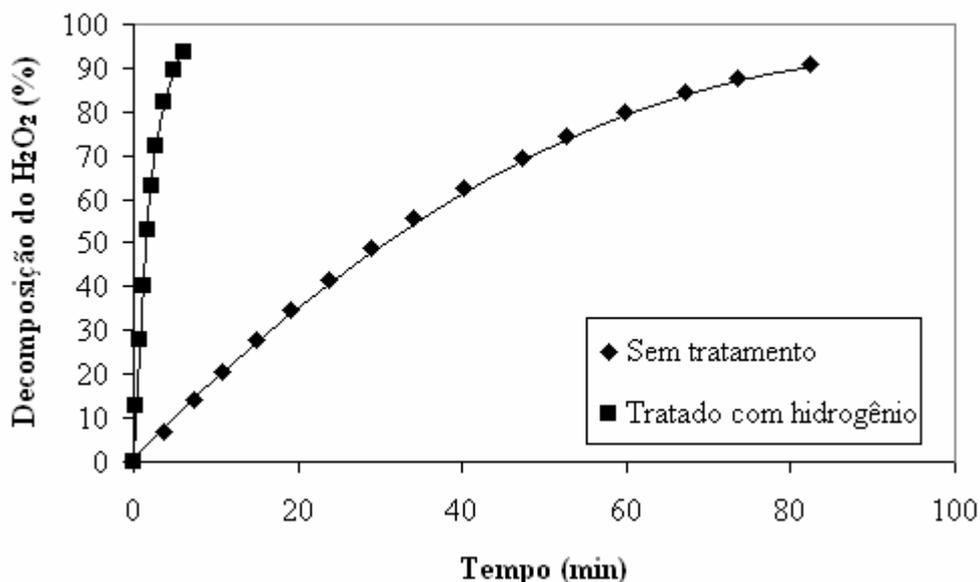


Figura 46 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo para diferentes tratamentos. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,15g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

O tratamento com H₂ exerce uma forte influência na velocidade de decomposição do H₂O₂, visto que em poucos minutos de reação com o catalisador tratado, a decomposição chega próxima aos 100%, sendo que isso somente ocorre com o catalisador não tratado, depois dos 80 minutos de reação.

4.2.2.4 – Efeito da temperatura na decomposição do H₂O₂ sobre o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H₂.

A Figura 47 mostra o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo, para diferentes temperaturas, quando utilizado o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H₂.

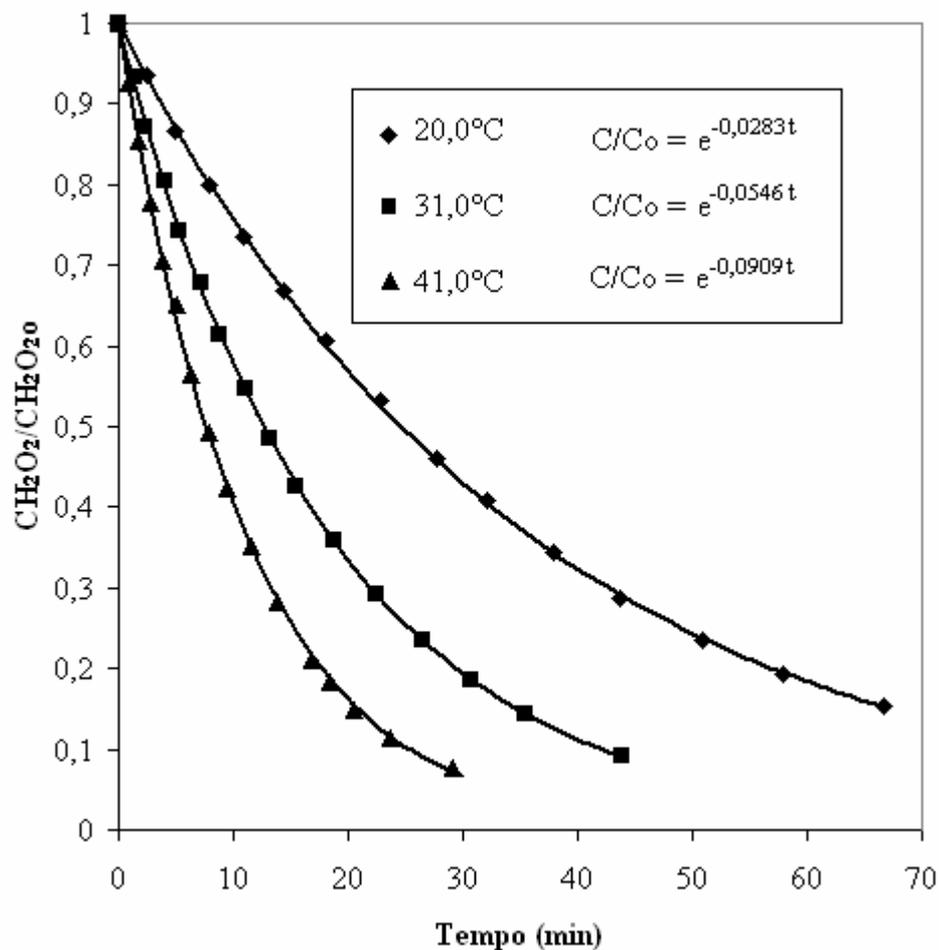


Figura 47 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2_0$ em função do tempo de reação para diferentes temperaturas.
 Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$.
 Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Volume do meio reacional = 93 mL

Nota-se pela Figura 47 que, após o tratamento com H_2 , a decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 0,5% Pd/C pode ser descrita por uma lei de primeira ordem para todas as temperaturas. O mesmo comportamento foi observado para o catalisador não tratado com H_2 .

A Tabela 13 mostra a variação da constante de velocidade em função da temperatura de reação, quando utilizados catalisadores tratados com H_2 .

Tabela 13 - Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062$ M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,03g.

Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)
20,0	0,0283
31,0	0,0546
41,0	0,0909

A Figura 48 ilustra a decomposição do H_2O_2 em função do tempo de reação para diferentes temperaturas, quando utilizado o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2 .

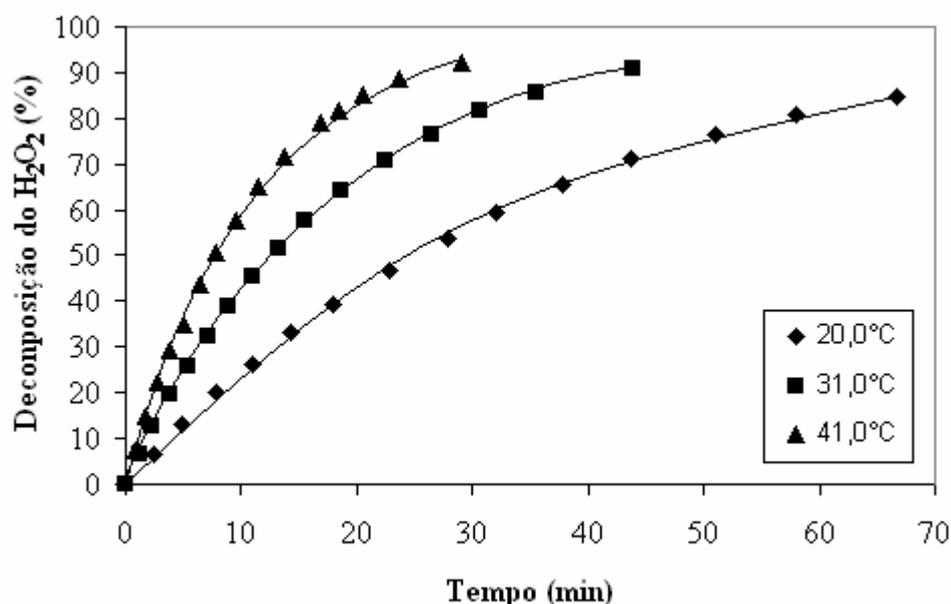


Figura 48 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,03$ g. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062$ M. Volume do meio reacional = 93 mL

Através dos valores de temperatura de reação e k fornecidos pela Tabela 13, e da equação de Arrhenius linearizada, obteve-se a Figura 49, através da qual foi possível o cálculo da energia de ativação.

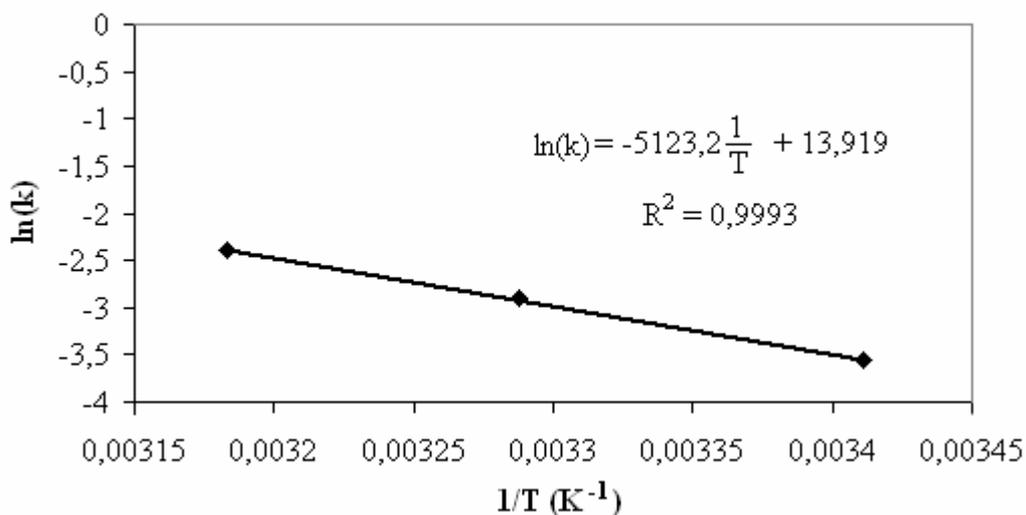


Figura 49 - $\ln(k)$ em função de $1/T$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062$ M. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Volume do meio reacional = 93 mL

O valor da energia de ativação encontrado através da Figura 49 e da equação (6) é de 42,59 kJ/mol. Este valor é 44% maior do que o encontrado para o catalisador 5% Pd/C, mostrando que a concentração de paládio adsorvida na superfície do catalisador tem influência no valor da energia de ativação da reação.

4.2.3 – Resultados para o catalisador 1% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.2.3.1 – Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 1% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A Figura 50 mostra o comportamento da razão $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação para o catalisador 1% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

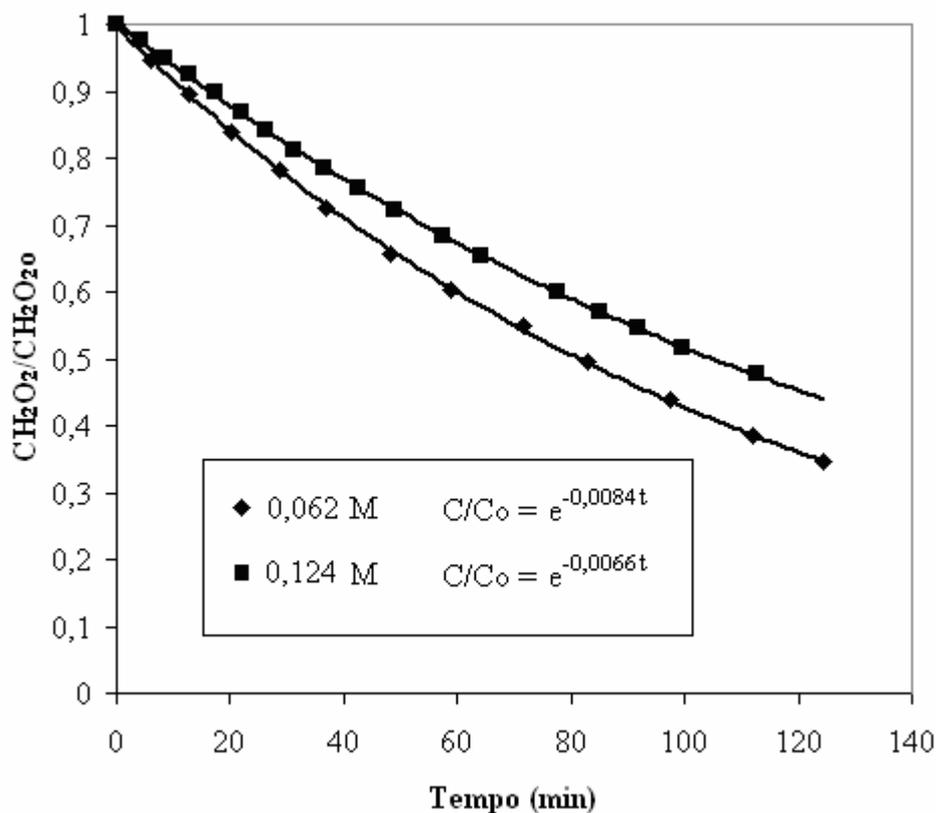


Figura 50 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_{20}$ em função do tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Temperatura de reação = $50,5^\circ\text{C}$. Massa de catalisador 1% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 0,03g. Volume do meio reacional = 93 mL

O valor da constante de velocidade (k) encontrado para a reação de decomposição de H_2O_2 , para uma concentração inicial de H_2O_2 de 0,062 M, foi $0,0084 \text{ min}^{-1}$ (Figura 50). Enquanto que o valor encontrado para uma concentração inicial de H_2O_2 de 0,124 M, foi $0,0066 \text{ min}^{-1}$ (Figura 50). O valor de k para a concentração inicial de 0,124 M é 21% menor do que o encontrado para a concentração inicial de 0,062 M, mostrando que também para o catalisador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o aumento da concentração inicial de H_2O_2 afeta de maneira negativa a velocidade de decomposição de H_2O_2 . Resultados semelhantes foram encontrados para os catalisadores 5% Pd/C e 0,5% Pd/C (Figuras 33 e 42, respectivamente).

4.2.3.2 – Efeito do tratamento com H_2 na decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 1% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A Figura 51 mostra o comportamento da razão $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_{20}$ em função do tempo, quando a reação foi realizada com o catalisador 1% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratado com H_2 .

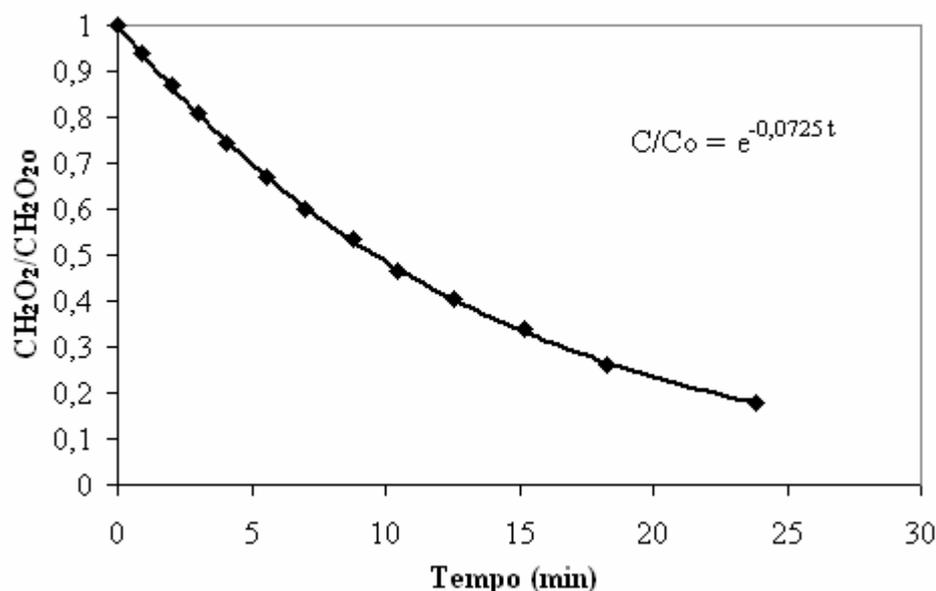


Figura 51 - $CH_2O_2/CH_2O_2_0$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 50,5°C. Massa de catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ tratado com H₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 52 ilustra o efeito do tratamento com H₂ no catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃

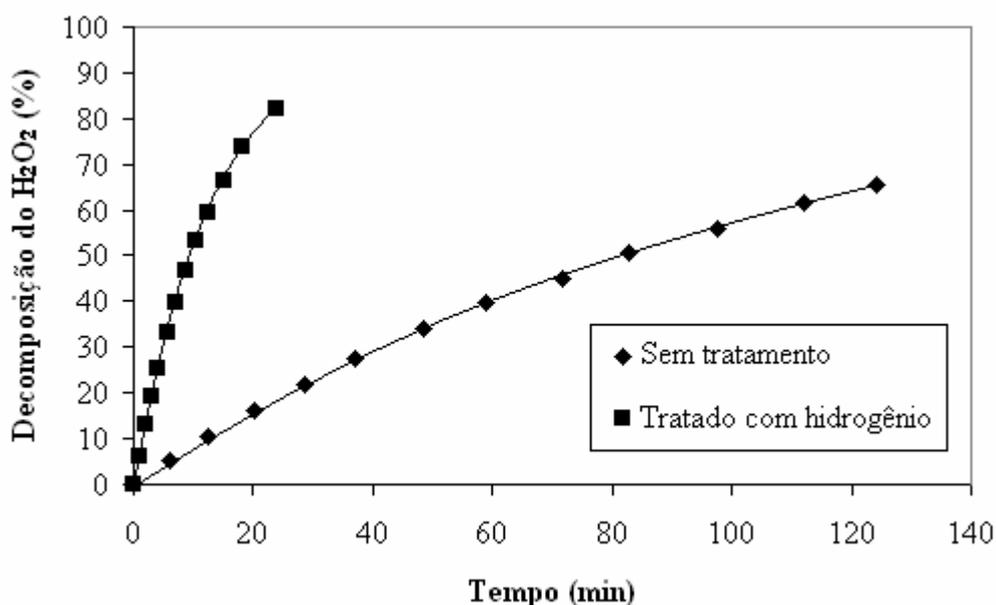


Figura 52 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo para diferentes tratamentos. Massa de catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

O tratamento com H₂ aumenta a % da decomposição de H₂O₂ sobre o catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ para o mesmo tempo de reação. Esse efeito também foi verificado para os demais catalisadores utilizados neste trabalho. Entretanto, para o catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ o

tratamento resulta no menor aumento na % de decomposição entre os catalisadores estudados até agora.

4.2.3.3 – Efeito da temperatura na decomposição do H₂O₂ sobre o catalisador 1% Pd/γ-Al₂O₃ tratado com H₂

A Figura 54 mostra a variação da razão CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação, para as temperaturas de 20, 41 e 50,5°C. O catalisador empregado nestas reações foi o 1% Pd/γ-Al₂O₃ tratado com H₂.

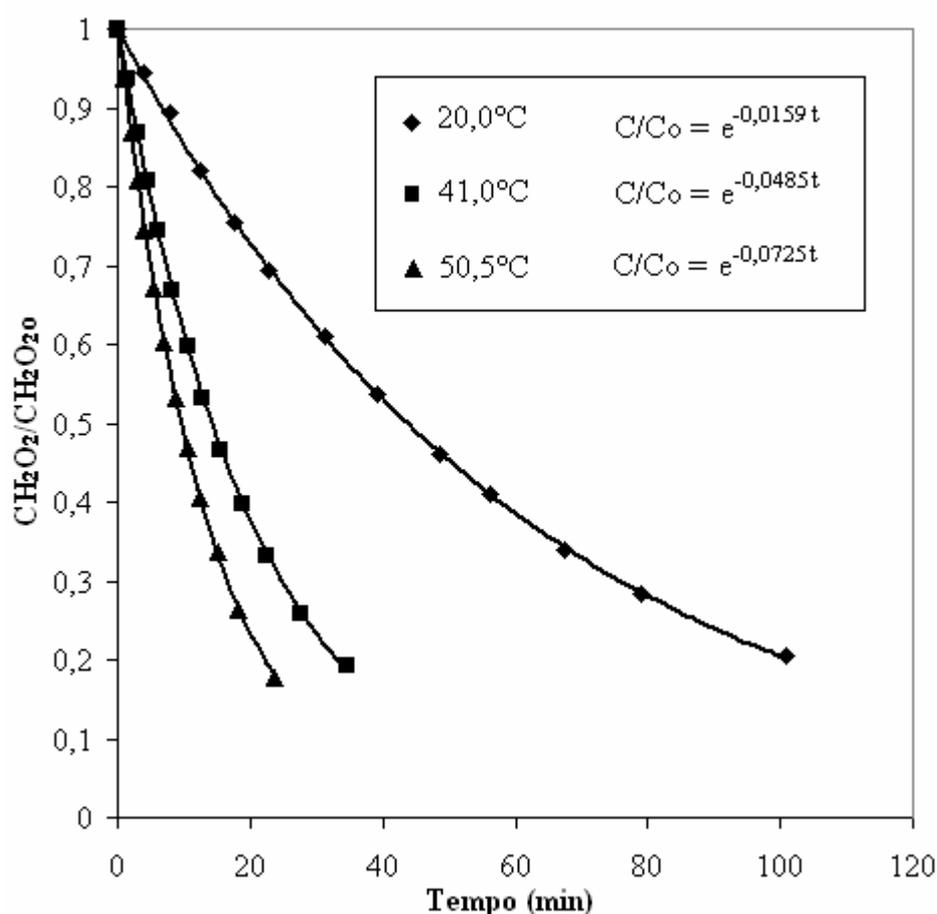


Figura 54 - CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 1% Pd/γ-Al₂O₃ tratado com H₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A influência da temperatura na % de decomposição do H₂O₂ quando utilizado o catalisador 1% Pd/γ-Al₂O₃ tratado com H₂ é mostrado na Figura 55. Observa-se que a % de decomposição aumenta com o aumento da temperatura, sendo que para as temperaturas de

41,0°C e 50,5°C, a decomposição de H₂O₂ atinge mais de 80% em menos de 40 minutos de reação.

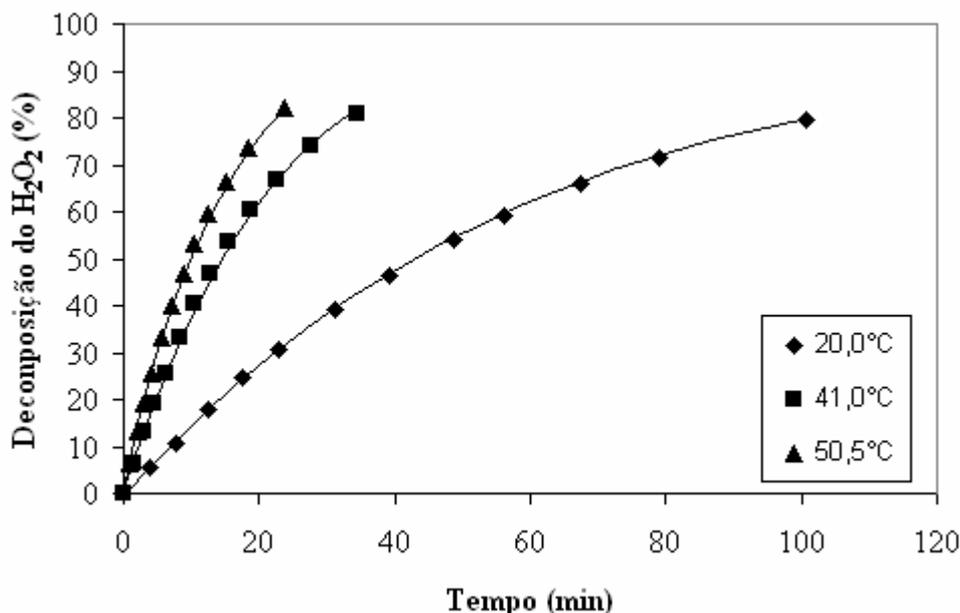


Figura 55 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo para diferentes temperaturas. Massa de catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ tratado com H₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Com base nos valores de k (Figura 54), o valor da energia de ativação encontrado para o catalisador 1% Pd/ γ -Al₂O₃ é de 39,59 kJ/mol. Este valor é 34% maior do que o encontrado para o catalisador 5% Pd/C, e 7% menor do que o valor encontrado para o catalisador 0,5% Pd/C.

4.2.4 – Resultados para o catalisador 1% Pd/ZrO₂

4.2.4.1 – Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na decomposição do H₂O₂ sobre o catalisador 1% Pd/ZrO₂

As Figuras 56 e 57 mostram o comportamento da concentração em função do tempo de reação, para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂, utilizando o catalisador 1% Pd/ZrO₂.

O valor da constante de velocidade (k) encontrado para a reação de decomposição de H₂O₂, para uma concentração inicial de H₂O₂ de 0,062 M, foi 0,0474 min⁻¹ (Figura 56). Enquanto que o valor encontrado para uma concentração inicial de H₂O₂ de 0,124 M, foi

$0,0476 \text{ min}^{-1}$ (Figura 57). Existe uma diferença de menos de 1% entre os dois valores, o que indica que para o catalisador 1% Pd/ZrO₂, a concentração inicial de H₂O₂ não é um fator determinante para o valor da constante de velocidade (k) na decomposição do H₂O₂.

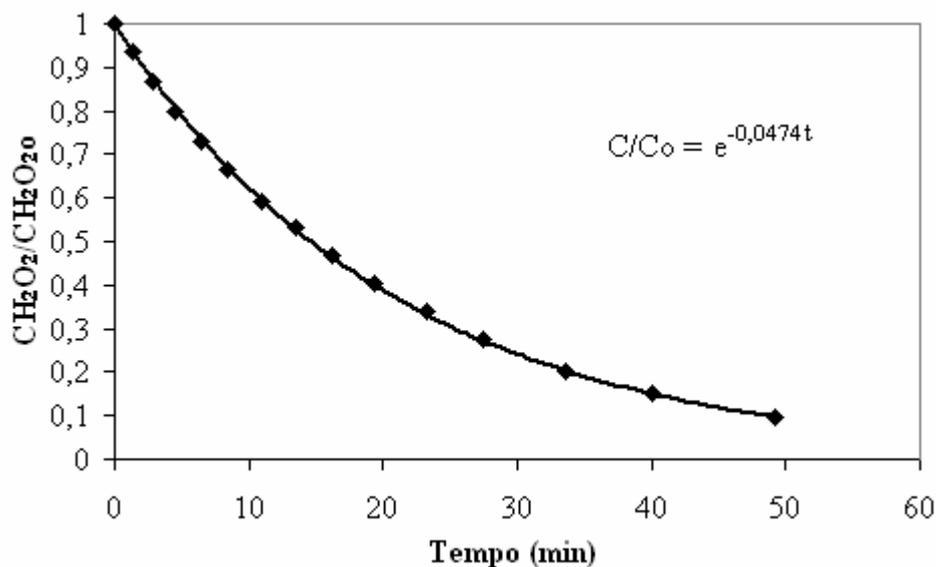


Figura 56 - CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

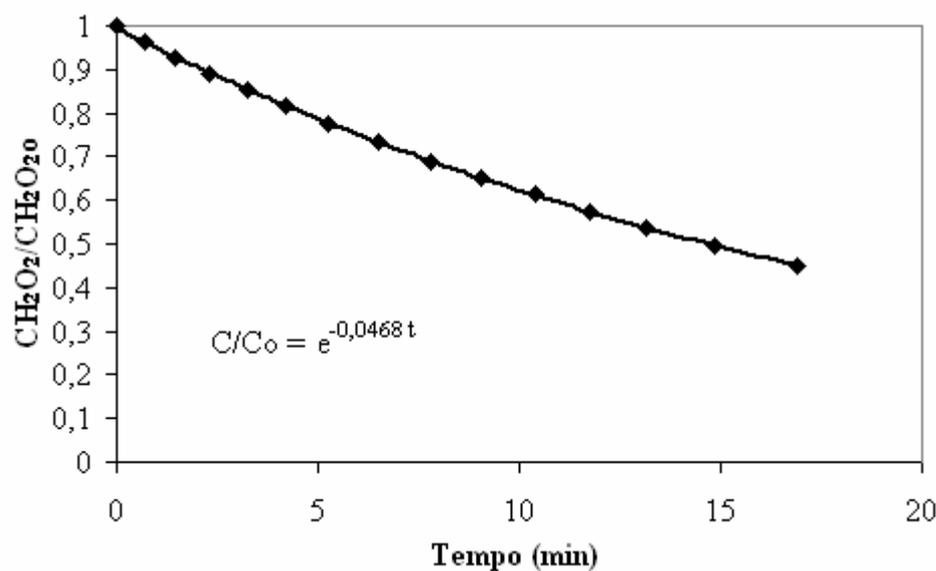


Figura 57 - CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 60,0°C. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO₂ = 0,03g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,124 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Experimentos preliminares mostraram que o efeito decomposição térmica do H_2O_2 é desprezível a uma temperatura de 70°C .

4.2.4.2 – Efeito do tratamento com H_2 na decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 1% Pd/ ZrO_2

A Figura 58 mostra a variação da razão $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo, quando a reação foi realizada com o catalisador 1% Pd/ ZrO_2 tratado com H_2 .

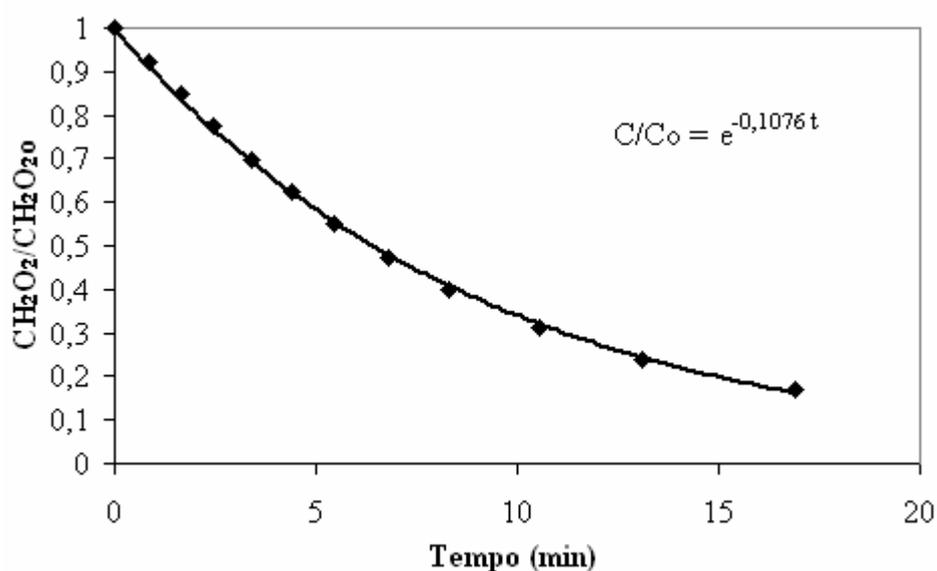


Figura 58 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação. Temperatura de reação = $60,0^\circ\text{C}$.
Massa de catalisador 1% Pd/ ZrO_2 tratado com H_2 = 0,03g.
Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

A Figura 59 ilustra o efeito do tratamento com H_2 no catalisador 1% Pd/ ZrO_2 sobre a decomposição do H_2O_2 .

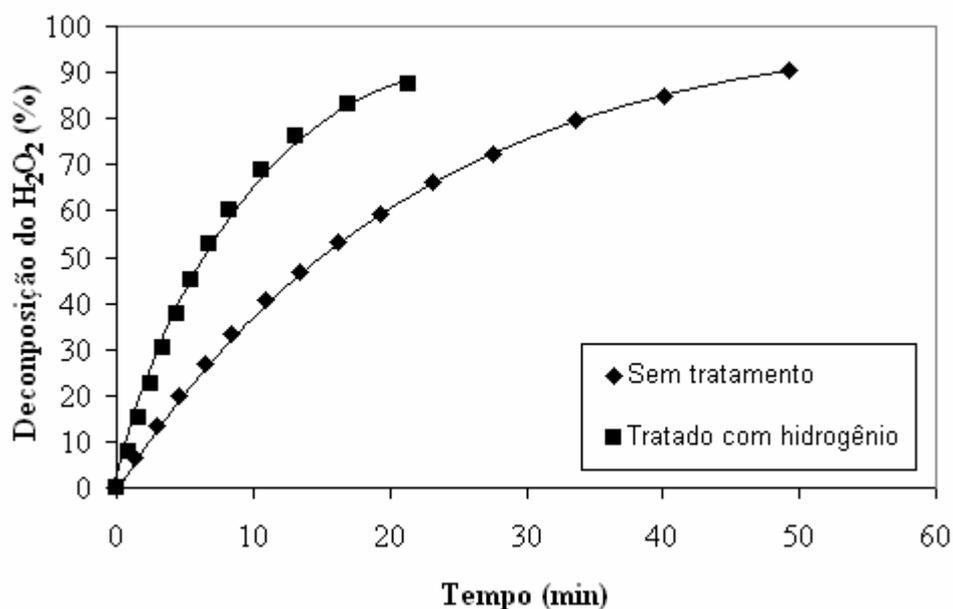


Figura 59 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo para diferentes tratamentos. Temperatura de reação = $60,0^\circ C$. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO₂ = 0,03g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Nota-se pela Figura 59 que o tratamento com H_2 afetou de maneira positiva na % de decomposição de H_2O_2 sobre o catalisador 1% Pd/ZrO₂, assim como afetou a reação para os catalisadores anteriores. Porém, o efeito do tratamento no catalisador Pd/ZrO₂ foi menor do que nos catalisadores estudados anteriormente.

4.2.4.3 – Efeito da temperatura na decomposição do H_2O_2 sobre o catalisador 1% Pd/ZrO₂ tratado com H_2

A Tabela 14 mostra a variação da constante de velocidade em função da temperatura de reação, para o catalisador 1% Pd/ZrO₂ tratado com H_2 .

Tabela 14 - Constante de velocidade (k) em função da temperatura de reação. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Massa de catalisador 1% Pd/ZrO₂ = 0,03g.

Temperatura ($^\circ C$)	k (min ⁻¹)
41,0	0,0515
50,5	0,0727
60,0	0,1076

Para o catalisador 1% Pd/ZrO₂, o valor da energia de ativação encontrado através da equação de Arrhenius é de 33,75 kJ/mol. Este valor é 21% menor do que o valor encontrado para o catalisador 5% Pd/C, 14% maior do que o valor encontrado para o catalisador 0,5% Pd/C e 15% menor do que o valor encontrado para o catalisador Pd/γ-Al₂O₃.

Observa-se que, embora todos os catalisadores tenham Pd como metal adsorvido na superfície do suporte, a quantidade de Pd adsorvido e a natureza do suporte influenciam no valor de energia de ativação da reação de decomposição de H₂O₂.

4.2.5 – Efeito do tratamento com H₂O₂ no catalisador 5% Pd/C

O efeito do tratamento refere-se à influência que uma reação de decomposição H₂O₂ exerce na reação de decomposição de H₂O₂ realizada em seguida, sem trocar o catalisador utilizado na primeira reação.

4.2.5.1 - Efeito do tratamento com H₂O₂ no catalisador 5% Pd/C sem tratamento

As Figuras 60-63 mostram a variação da razão CH₂O₂/CH₂O₂o em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador 5% Pd/C. Para estudar o efeito do tratamento com H₂O₂ no catalisador, realizou-se inicialmente uma reação (Figura 60), e ao término desta, adicionou-se novamente H₂O₂ no meio reacional (Figura 61). Assim foi feito até que quatro reações consecutivas tivessem sido realizadas.

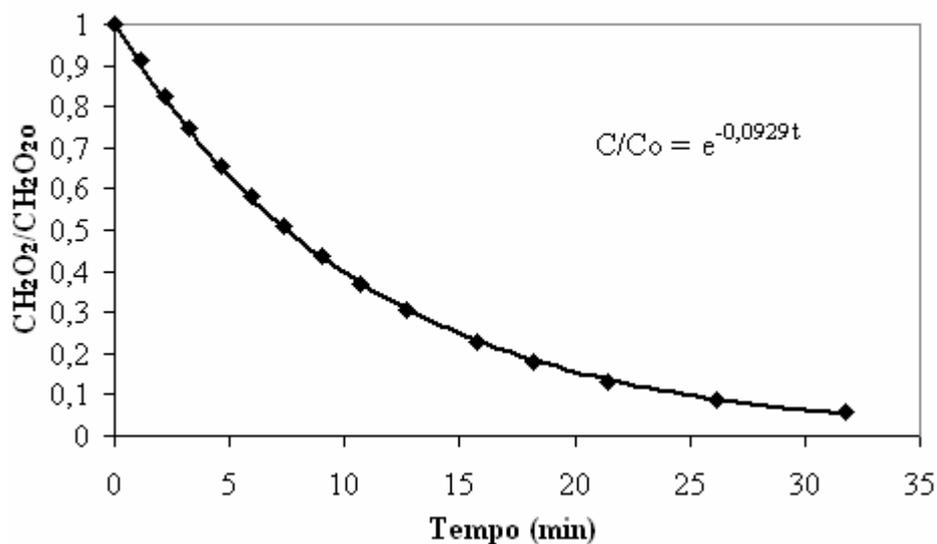


Figura 60 - CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 1ª reação.

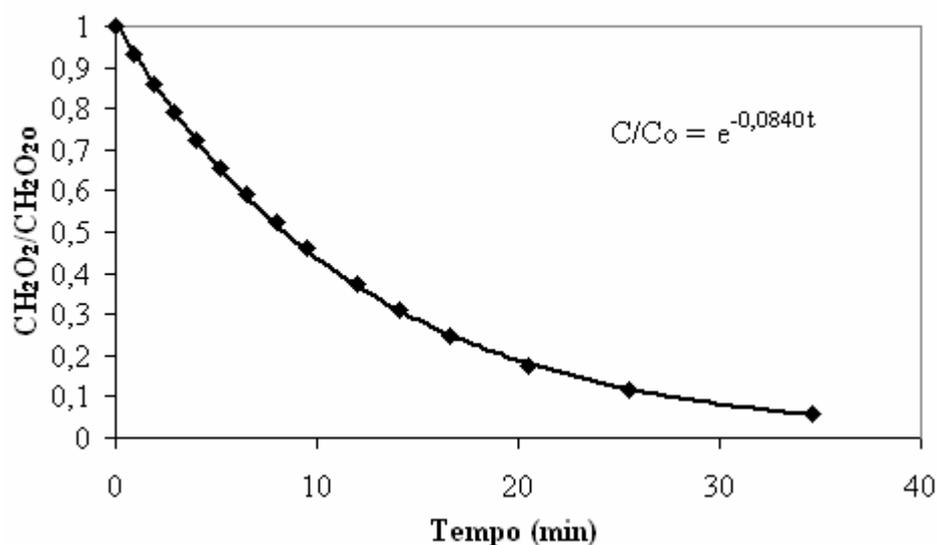


Figura 61 - CH₂O₂/CH₂O_{2o} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 2ª reação.

Os resultados mostrados nas Figuras 60 a 63 não foram demonstrados em uma mesma figura, pois são resultados muito similares, resultado então em curvas muito próximas, dificultado a visualização do comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo de reação.

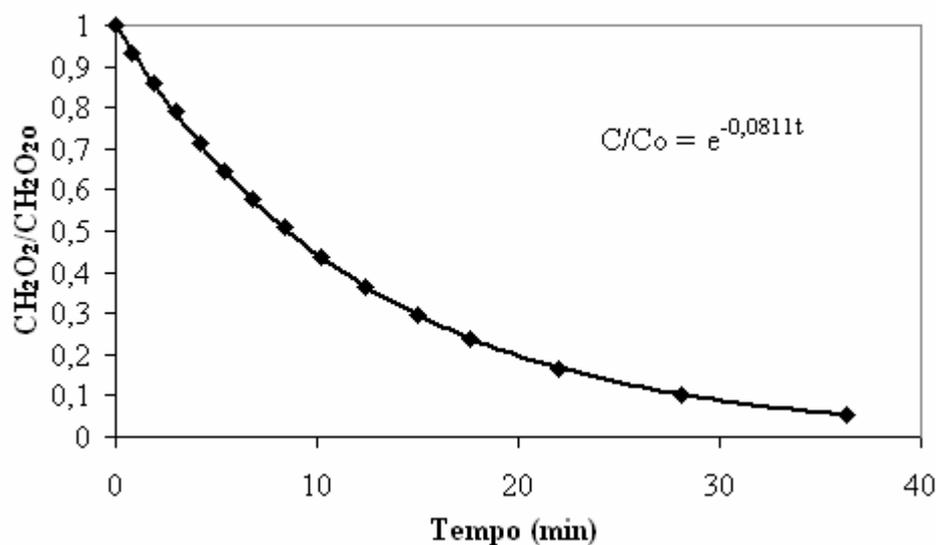


Figura 62 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% = 0,3g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 3ª reação.

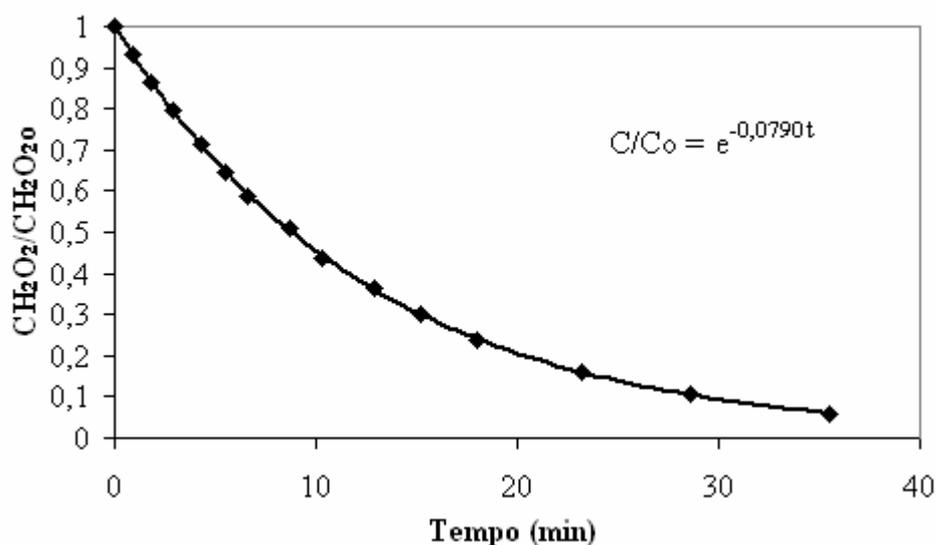


Figura 63 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL. 4ª reação.

A Tabela 15 mostra a variação da constante de velocidade em função do número de reações realizadas, quando foi utilizado o catalisador 5% Pd/C (sem tratamento com H_2).

Tabela 15 - Constante de velocidade (k) em função do número de reações. Temperatura de reação = 31,0°C. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g.

Número da reação	k (min ⁻¹)
1	0,0929
2	0,0840
3	0,0811
4	0,0790

A Figura 64 ilustra o efeito da realização de reações consecutivas (Figuras 60-63) sobre o catalisador 5% Pd/C (sem tratamento com H₂).

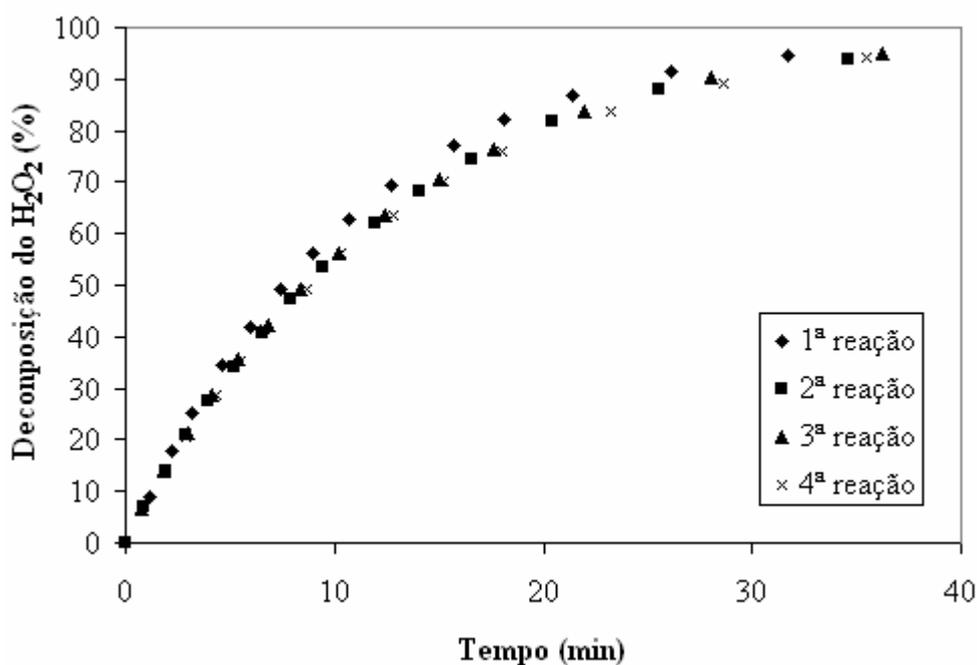


Figura 64 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Através dos valores de k representados na Tabela 16, obteve-se a Figura 65, a qual ilustra o comportamento do valor de k em função do aumento do número de reações realizadas sobre o mesmo catalisador (5% Pd/C).

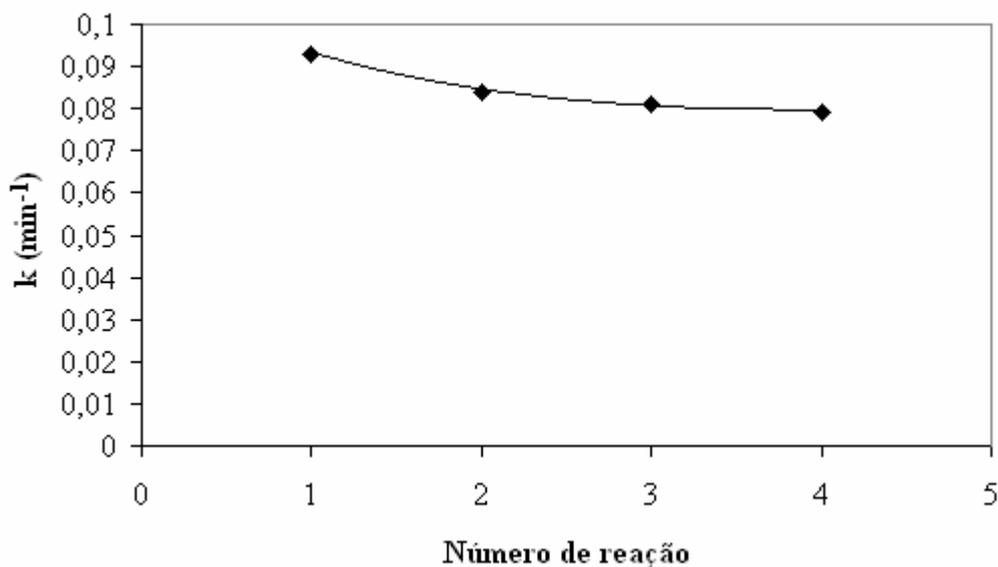


Figura 65 – Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,3g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Nota-se pelas Figuras 64 e 65 que ocorre uma pequena desativação do catalisador conforme se aumenta o número de reações realizadas. Essa desativação pode ser atribuída à oxidação do catalisador pelo H_2O_2 . Neste trabalho observou-se que a constante de velocidade diminui com o aumento da concentração do H_2O_2 para todos os catalisadores (com exceção do 1% Pd/ ZrO_2) estudados e, esse fato, pode estar associado à oxidação do catalisador e consequentemente diminuição da taxa de reação. Portanto, os resultados sugerem uma desativação do catalisador.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com Choudhary *et al.* [6], que observaram uma desativação em 5 reações sucessivas, a constante da velocidade (k) diminuiu de $3,42 \text{ dm}^3\text{g}^{-1}\text{L}^{-1}$ para $2,44 \text{ dm}^3\text{g}^{-1}\text{L}^{-1}$, e essa queda foi atribuída pelos autores a uma oxidação sub-superficial do Pd.

4.2.5.2 - Efeito do tratamento com H_2O_2 no catalisador 5% Pd/C tratado com H_2

A Figura 66 mostra o comportamento da concentração de H_2O_2 em função do tempo utilizando-se o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 em reações sucessivas.

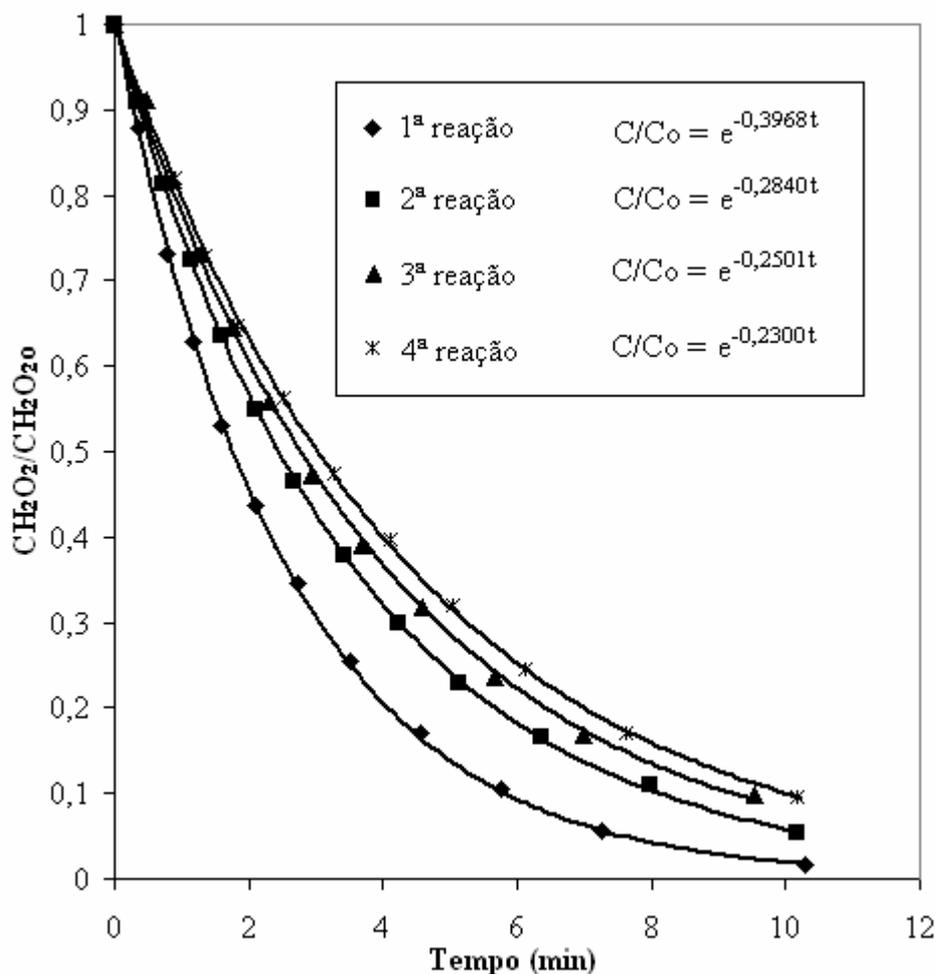


Figura 66 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_{20}$ em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $20,0^\circ\text{C}$. Massa de catalisador 5% tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Volume do meio reacional = 93 mL .

A Tabela 16 mostra a variação da constante de velocidade em função do número de reações realizadas, quando foi utilizado o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

Tabela 16 - Constante de velocidade (k) em função do número de reações. Temperatura de reação = 20°C . Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$.

Número da reação	k (min ⁻¹)
1	0,3968
2	0,2840
3	0,2501
4	0,2300

A Figura 67 ilustra a decomposição de H_2O_2 em função do tempo para as reações consecutivas realizadas sobre o catalisador 5% Pd/C tratado com H_2 .

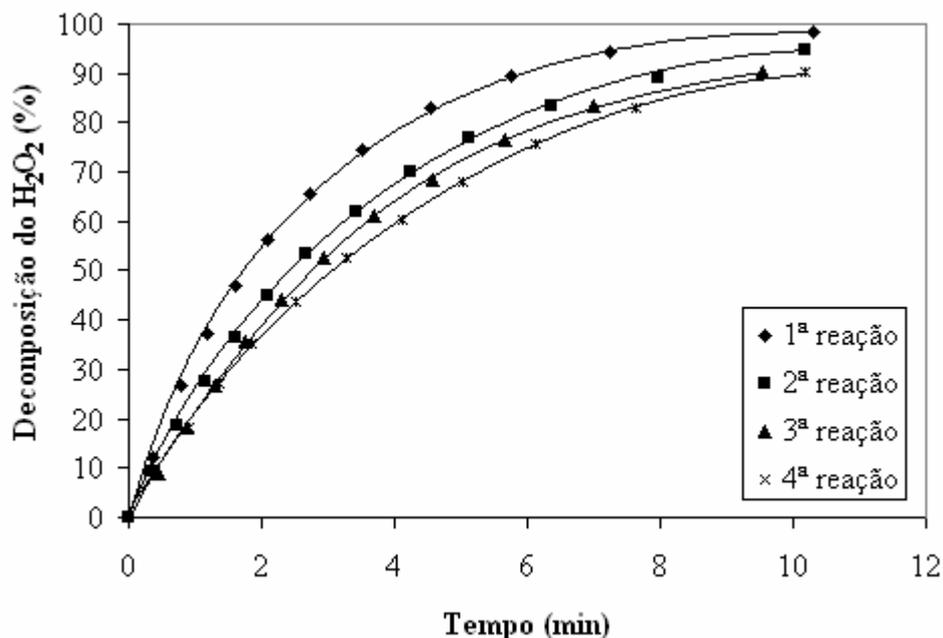


Figura 67 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $20,0^\circ\text{C}$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Volume do meio reacional = 93 mL

Através dos valores de k representados na Tabela 16, obteve-se a Figura 68, a qual ilustra o comportamento do valor de k em função do aumento do número de reações realizadas sobre o mesmo catalisador (5% Pd/C tratado com H_2).

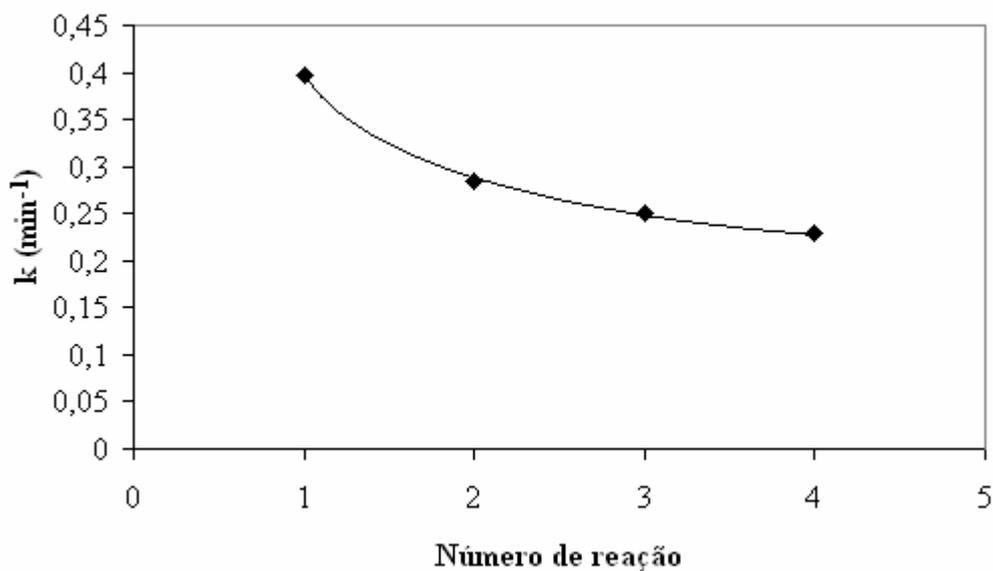


Figura 68 – Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = $20,0^\circ\text{C}$. Massa de catalisador 5% Pd/C tratado com $\text{H}_2 = 0,03\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Volume do meio reacional = 93 mL

Nota-se pelas Figuras 67 e 68 que o catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ sofre uma desativação maior do que o catalisador 5% Pd/C sem tratamento. Essa desativação deve-se provavelmente ao fato de que, conforme a reação de decomposição do H₂O₂ ocorre, o Pd adsorvido na superfície do suporte é oxidado pelo H₂O₂ [6]. O Pd metálico é mais ativo do que o Pd oxidado na decomposição do H₂O₂ [1]. Este fato pode ser utilizado para explicar a diminuição de k com o aumento da concentração inicial de H₂O₂ nas reações de decomposição de H₂O₂.

4.2.6 – Efeito do tratamento com H₂O₂ no catalisador 0,5% Pd/C

4.2.6.1 - Efeito do tratamento com H₂O₂ no catalisador 0,5% Pd/C sem tratamento

A Figura 69 mostra o comportamento da concentração de H₂O₂ em função do tempo utilizando-se o catalisador 0,5% Pd/C (sem tratamento) para reações realizadas sucessivamente.

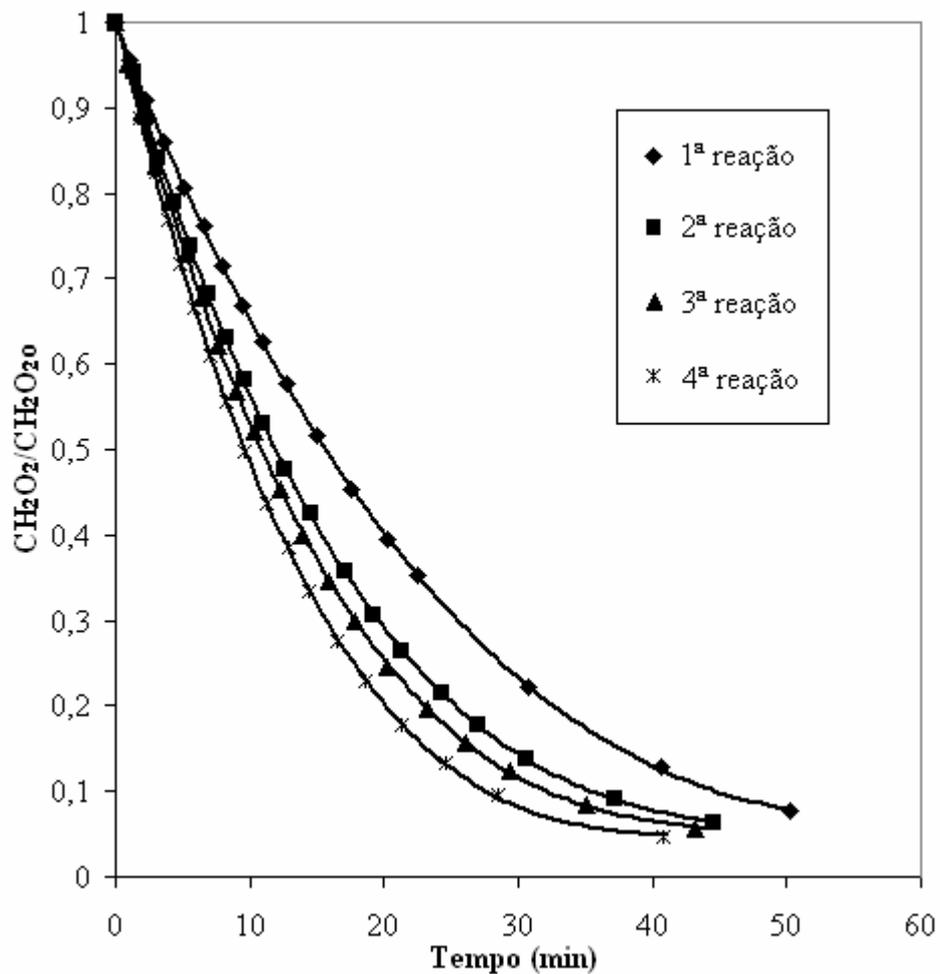


Figura 69 - $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2\text{o}$ em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $41,0^\circ\text{C}$. Massa de catalisador $0,5\% = 0,1\text{g}$. Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,062\text{ M}$. Volume do meio reacional = 93 mL .

A Figura 70 ilustra o efeito da realização de reações consecutivas (Figura 69) sobre o catalisador $0,5\% \text{ Pd/C}$ (sem tratamento).

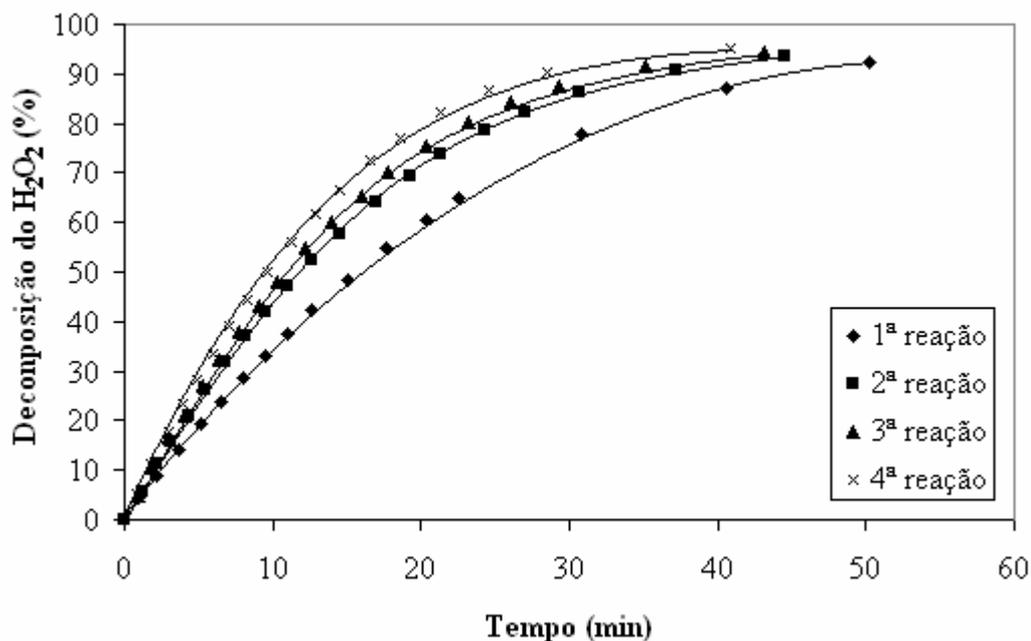


Figura 70 - Decomposição do H_2O_2 em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = $41,0^\circ C$. Massa de catalisador 0,5% Pd/C = 0,1g. Concentração inicial de H_2O_2 = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Observa-se que a % de decomposição aumenta com o decorrer da reação e é maior quanto maior o número de reações sobre o catalisador. Entretanto, observa-se um aumento maior na 2ª reação em relação à 1ª reação. As reações 3 e 4 têm um aumento menor.

Nota-se pela Figura 70 que, ao contrário do que aconteceu com o catalisador 5% Pd/C (tratado e não tratado com H_2), o catalisador 0,5% Pd/C sofreu uma ativação depois de cada reação, fazendo com que cada reação seguinte fosse mais rápida. É possível que para este caso, a reação de decomposição tenha limpado a superfície do catalisador de espécies adsorvidas, as quais inibiam a reação. Esse fenômeno deve diminuir com o aumento das reações sucessivas e, provavelmente, a constante de velocidade (k) deve diminuir, surgindo assim uma desativação.

4.2.6.2 - Efeito do tratamento com H_2O_2 no catalisador 0,5% Pd/C tratado com H_2

A Figura 71 mostra o comportamento da razão CH_2O_2/CH_2O_2 o função do tempo de reação, utilizando-se o catalisador 0,5% Pd/C (tratado com H_2) para reações realizadas sucessivamente.

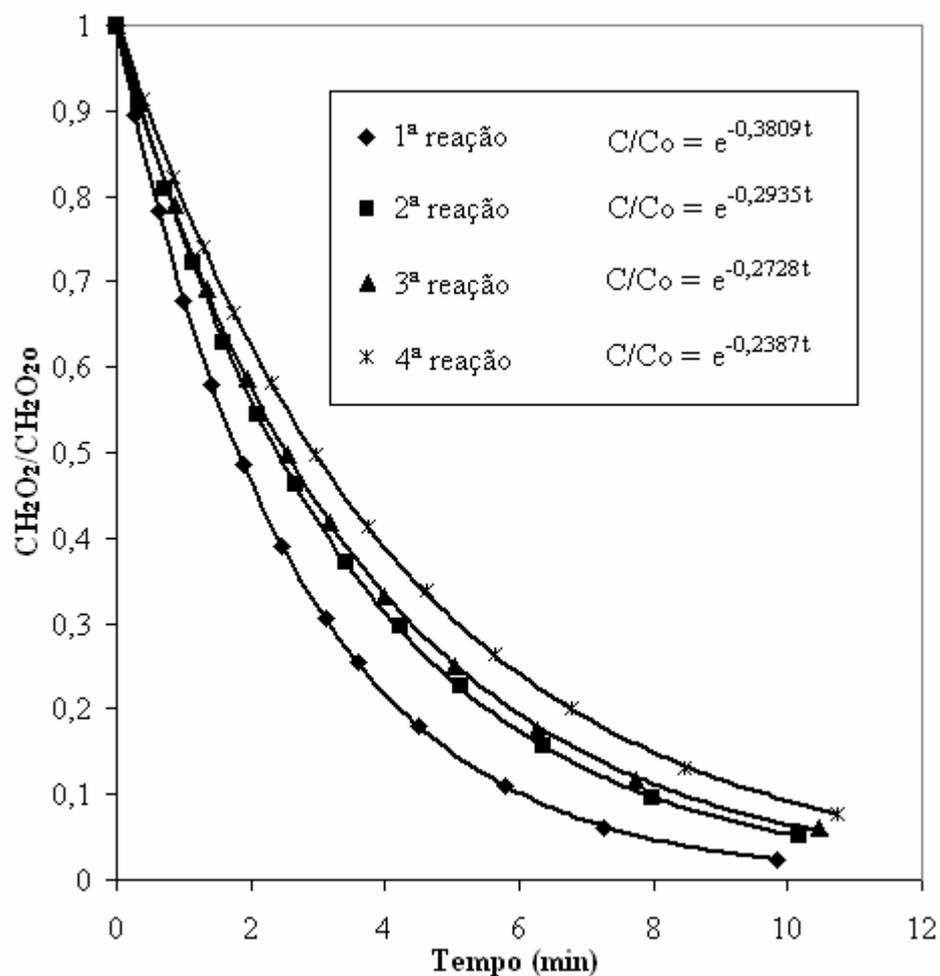


Figura 71 - CH_2O_2/CH_2O_2o em função do tempo de reação, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com $H_2 = 0,1g$. Concentração inicial de $H_2O_2 = 0,062 M$.
Volume do meio reacional = 93 mL.

A Figura 72 ilustra o efeito da realização de reações consecutivas (Figura 71) sobre o catalisador 0,5% Pd/C (tratado com H_2).

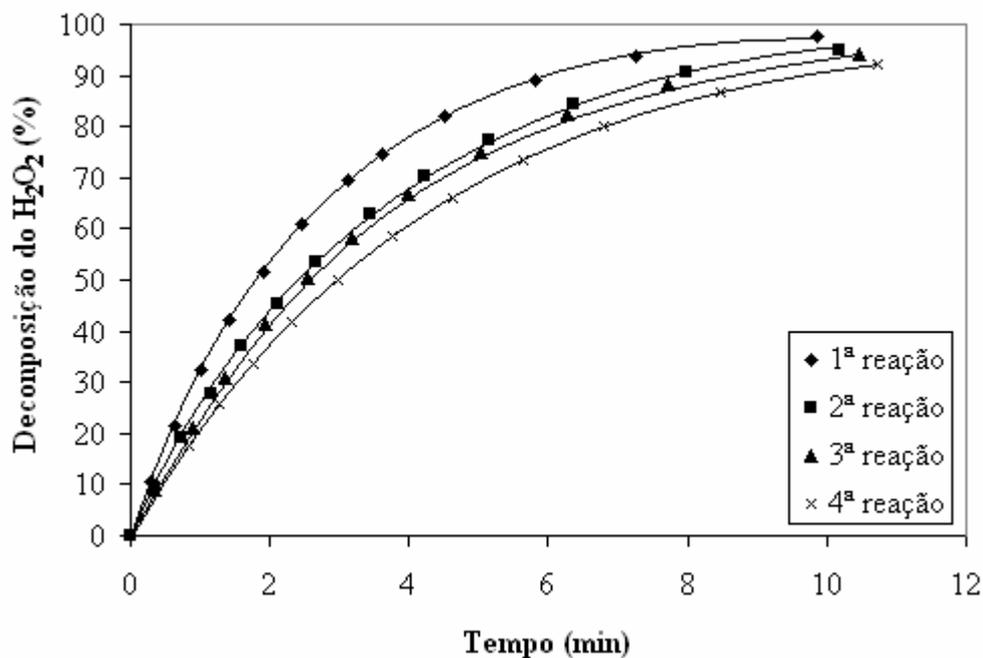


Figura 72 - Decomposição do H₂O₂ em função do tempo, para reações realizadas no mesmo meio reacional. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H₂ = 0,1g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

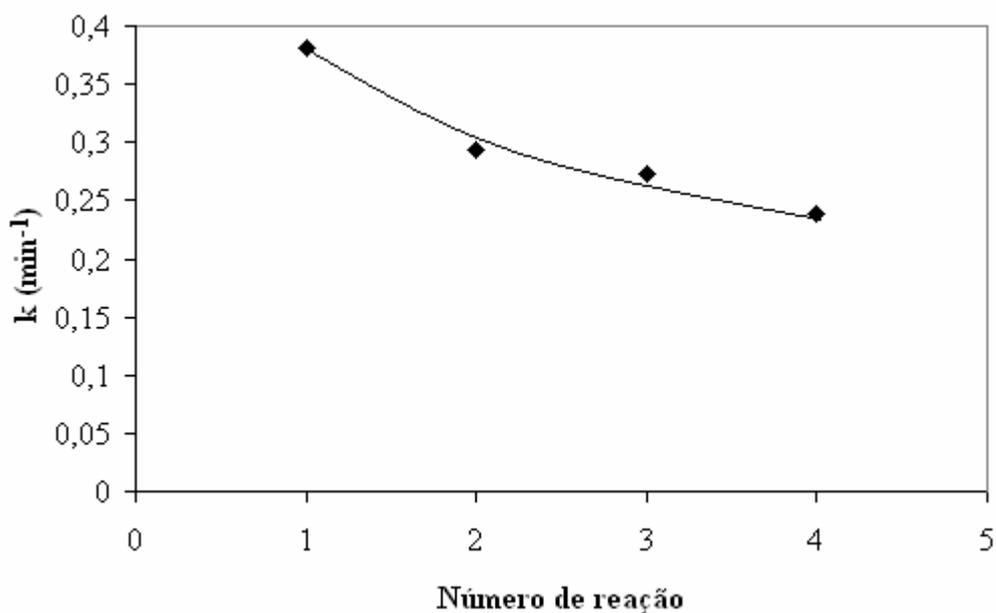


Figura 73 – Constante de velocidade (k) em função do número de reação. Temperatura de reação = 31,0°C. Massa de catalisador 0,5% Pd/C tratado com H₂ = 0,1g. Concentração inicial de H₂O₂ = 0,062 M. Volume do meio reacional = 93 mL

Nota-se pelas Figuras 72 e 73 que, assim como aconteceu com o catalisador 5% Pd/C tratado com H₂, o catalisador 0,5% Pd/C tratado com H₂ sofreu uma desativação depois de cada reação de decomposição de H₂O₂. O que provavelmente deve-se ao fato de que o H₂O₂ oxida o Pd adsorvido na superfície do suporte [6]. Este efeito foi similar ao que ocorreu com o catalisador 5% Pd/C tratado com H₂ (Figura 68), o que reforça a hipótese de que a causa da desativação seja a oxidação do Pd presente no suporte. Já que para os catalisadores que não foram tratados com H₂, ou seja, que continham o paládio em sua forma oxidada já no início da reação, a desativação não ocorreu de maneira tão acentuada, ou sequer houve uma desativação, e sim um efeito contrário.

5 – CONCLUSÃO

Concluiu-se que a decomposição do H_2O_2 pode ser descrita por uma lei de primeira ordem para todos os catalisadores empregados neste trabalho.

Observou-se que o tratamento de H_2 no catalisador tem grande influência na velocidade de reação para todos os catalisadores estudados, mas com uma intensidade diferente para cada um. Concluiu-se então que o paládio em sua forma reduzida (Pd^0) catalisa de forma mais eficiente a decomposição do H_2O_2 do que em sua forma oxidada (PdO).

Concluiu-se que a concentração inicial de H_2O_2 pode influenciar no valor da constante de velocidade (k) dependendo do suporte utilizado. Apenas para o catalisador 1% Pd/ZrO_2 não foi verificada a influência da concentração inicial de H_2O_2 no valor da constante de velocidade (k).

Concluiu-se que a energia de ativação da reação depende da concentração de Pd adsorvido na superfície do catalisador, da forma em que o Pd se encontra (ou seja, se ele está na forma oxidada ou reduzida) e do suporte. A energia de ativação, entretanto, não varia com a concentração inicial de H_2O_2 , mesmo quando a concentração inicial influencia no valor da constante de velocidade (k).

Concluiu-se que a realização sucessiva de reações de decomposição do H_2O_2 pode causar um efeito de desativação ou de ativação do catalisador. No caso de o catalisador ter o Pd adsorvido em sua forma reduzida (Pd^0), a realização das reações de decomposição de H_2O_2 desativaram o catalisador para os dois catalisadores testados (5% Pd/C e 0,5% Pd/C). Enquanto que, para os catalisadores com Pd forma oxidada (PdO), os resultados foram divergentes. Uma pequena desativação ocorreu para o catalisador 5% Pd/C , enquanto que o catalisador 0,5% Pd/C sofreu uma ativação.

O catalisador mais eficiente na decomposição do H_2O_2 demonstrou ser o 5% Pd/C tratado com H_2 .

Concluiu-se que o método de medição de volume de O_2 gerado na reação de decomposição é um método eficaz para o estudo da reação da decomposição do H_2O_2 , pois permite que sejam acompanhadas reações rápidas, o que era inviável com o método da titulação. Sua única limitação é a quantidade de O_2 que pode ser medido pelas buretas, mas em caso de necessidade, mais buretas podem ser acopladas ao aparelho.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABATE, S.; CENTI, G.; PERATHONER, S.; MELADA, S.; PINNA, FRANCESCO.; STRUKUL, G. **The issue of selectivity in the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂: the role of the catalyst in relation to the kinetics of reaction.** *Topics in Catalysis*. v.38, n.1-3, p.181-193, July. 2006.
- [2] LANDON, P.; PAPWORTH, P. J.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. **Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst.** *Chemical Communications*. v. 18 p. 2058-2059, September. 2002.
- [3] CHOUDHARY, V. R.; GAIKWAD, A. G.; SANSARE, S. D. **Activation of Supported Pd Metal Catalysts for Selective Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide.** *Catalysis Letters*. v. 83, n. 3-4, p. 235-239, November. 2002.
- [4] CHOUDHARY, A. G.; SANSARE, S. D.; GAIKWAD, A. G. **Direct Oxidation of H₂ to H₂O₂ and Decomposition of H₂O₂ Over Oxidized and Reduced Pd-Containing Zeolite Catalysts in Acidic Medium.** *Catalysis Letters*. v. 84, n. 1-2, p. 81-87, November. 2002.
- [5] GAIKWAD, A. G.; SANSARE, S. D.; CHOUDHARY, V. R. **Direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide over Pd-containing fluorinated or sulfated Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, ThO₂, Y₂O₃ and Ga₂O₃ catalysts in stirred slurry reactor at ambient conditions.** *Journal of Molecular Catalysis*. v. 181, n. 1-2, p. 143-149, March. 2002.
- [6] CHOUDHARY, V. R.; SAMANTA, C.; CHOUDHARY T.V. **Factors influencing decomposition of H₂O₂ over supported catalyst in aqueous medium.** *Journal of molecular catalysis*. v. 260, n. 1-2, p.115-120, December. 2006.
- [7] PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. Disponível em: <<http://www.solvay.pt/solvayinportugal/plantofpvoa/productline/processodefabricacaoperoxido/0,,1666-5-0,00.htm>>. Acesso em: 20 de out. 2007.
- [8] MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDEZ, J. R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação.** *Química Nova* v. 26, n. 3, p. 373-380, Junho. 2003.
- [9] FREIRE, R. S.; PEREGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*. v. 23, n. 4, p. 504-511, Janeiro. 2000.
- [10] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Process for Water Treatment.** *Chemical Reviews*. v. 93, n. 2, p. 671-698. 1993.
- [11] PERATHONER, S.; CENTI, G. **Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams.** *Topics in Catalysis*. v. 33, n.1-4, p. 207-224, April. 2005.

- [12] PRICE, D.; WORSFOLD, P. J.; MANTOURA, R. F. C. **Hydrogen peroxide in the marine environment: cycling and methods of analysis.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. v. 11, n. 10, p. 379-384. November-December. 1992.
- [13] LEE, J. H.; TANG, I. N.; WEINSTEIN-LLOYD, J. B. **Nonenzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples.** *Anal. Chem.* v. 62, p. 2381-2384. 1990.
- [14] KLAIS, O. **Hydrogen peroxide decomposition in the presence of organic material. A case study.** *Thermochimica Acta*. v. 225, n. 2, p. 213-222, October. 1993.
- [15] COOPER, W. J.; ZIKA, R. G.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. **The photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters.** *Environ. Sci. Technol.* v. 22, p. 1156-1160. 1988.
- [16] MAAB, F.; ELIAS, H.; WANNOWIUS, K. J. **Kinetics of the oxidation of hydrogen sulfite by hydrogen peroxide in aqueous solution: ionic strength effects and temperature dependence.** *Atmospheric Environment*. v. 33, n. 27, p. 4413-4419, November. 1999.
- [17] LARISCH, B. C.; DUFF, J. B. **Effect of H₂O₂ and DTPA on the characteristics and treatment of TCF (totally chlorine free) and ECF (elementally chlorine free) kraft pulping effluents.** *Water Sci. Technol.* v. 35, n. 2-3 p.163-171. 1997.
- [18] LU, C. J.; FAN, L. C.; LEE, C. M. **The utilization efficiency of hydrogen peroxide on the removal of volatile organic acids in sand columns.** *Water Science and Technology*. v. 34, n. 7-8, p. 359-364, June. 1996.
- [19] ROSSI, N. J. **NO_x Control with Hydrogen Peroxide.** *Metal Finishing*. v. 95, n. 4, p. 16-19. April. 1997.
- [20] LIN, S. S.; GUROL, M. D. **Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide.** *Water Science and Technology*. v. 34, n. 9, p. 57-64. 1996.
- [21] TREASURER, J. W.; GRANT, A. **The efficacy of hydrogen peroxide for the treatment of farmed Atlantic salmon, *Salmo salar* L. infested with sea lice (*Copepoda: Caligidae*).** *Aquaculture*. v. 148, n. 4, p. 265-275, February. 1997.
- [22] SCHEUER, C.; WIMMER, B.; BISCHOF, H.; NGUYEN, L.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A.; WABNER, D. **Oxidative decomposition of organic water pollutants with UV-activated hydrogen peroxide – Determination of anionic products by ion chromatography.** *J. Chromatogr. A*. v. 706, p. 253-258. 1995.
- [23] MARION, P.; ROUILLIER, M. C.; BLET, V.; PONS, M. N. **On-line monitoring of cyanide concentration via a gas membrane system in extractive metallurgical processes.** *Analytica Chimica Acta*. v. 238, p. 117-127. 1990.

- [24] SWEILEH, J. A. **Study of equilibria in cyanide systems by gas-diffusion measurement of hydrogen cyanide.** *Analytica Chimica Acta.* v. 336, n. 1-3, p. 131-140, December. 1996.
- [25] SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R. L. **Hydrogen Peroxide.** New York: Reinhold, 1955.
- [26] CHOUDHARY, V. R.; GAIKWAD, A. G. **Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in aqueous sulfuric acid over palladium/carbon: effect of acid concentration.** *Reacion Kinetics and Catalysis Letters.* v. 80 n.1 p. 27-32, September. 2003.
- [27] CHOU, S.; HUANG, C. **Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor.** *Applied Catalysis A: General.* v.185, n. 2, p.237-245, September. 1999.
- [28] CHOUDHARY, V. R.; SANSARE, S. D.; GAIKWAD, A. G. **Direct oxidation of H₂ to H₂O₂ and decomposition of H₂O₂ over oxidized and reduced Pd-containing zeolite catalysts in acidic medium.** *Catalysis Letters.* v. 84, n. 1-2, p.81-87, November. 2002.
- [29] HASAN, M. A.; ZAKI, M. I.; PASUPULETY, L.; KUMARI K. **Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts.** *Applied Catalysis A: General.* V. 181, n. 1, p. 171- 171. 1999.
- [30] ARIAFARD, A.; AGHABOZORG, H. R.; SALEHIRAD, F. **Hydrogen peroxide decomposition over La_{0.9}Sr_{0.1}Ni_{1-x}Cr_xO₃ perovskites.** *Catalysis communications.* v. 4, n. 5, p. 561-566, November. 2003.
- [31] SALEM, I. A. **Catalytic Decomposition of H₂O₂ over Suported ZnO.** *Monatshefte für Chemie.* v. 131, p. 1139-1159. 2000.
- [32] ISHTCHENKO V. V.; HUDDERSMAN K. D.; VITKOVSKAYA R. F. **Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide.** *Applied Catalysis A: General.* v. 242, n. 1, p. 123-137, March. 2003.
- [33] HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N.; LEE, C. T. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol on the presence of modified activated carbons.** *Chemosphere.* v. 51, n. 9, p.935-943, June. 2003.
- [34] CHOUDHARY, V. R.; SAMANTA, C. **Role of chloride or bromide anions and protons for promoting the selective oxidation of H₂ by O₂ to H₂O₂ over supported Pd catalysts in an aqueous medium.** *Journal of Catalysis.* v. 238, n. 1, p. 28-38, February. 2006.
- [35] KHALIL, L.B.; GIRGIS, B.S.; TAWFIK, T.A. **Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* v. 76, n. 11, p. 1132–1140, November. 2001.

- [36] LUCKING, F.; KOSER, H.; JANK, M.; RITTER, A. **Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution.** *Water Research.* v. 32, n. 9, p. 2607–2614, September. 1998.
- [37] HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides.** *Water Research.* v. 35, n. 9, p. 2291–2299, June. 2001.
- [38] VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. **Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide.** *Journal of Environmental Engineering.* v. 124, n. 1, p. 31-38, January. 1998.
- [39] CASTILLA, C. M.; FERRO-GARCIA, M. A.; JOLY, J. P. **Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments.** *Langmuir.* v. 11, n. 11, p. 4386–4392. 1995.
- [40] LIN, S.S., GUROL, M.D., 1998. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide of iron oxide: kinetics, mechanism, and implications.** *Environmental Science and Technology.* v. 32, n. 10, p. 1417–1423. 1998.
- [41] FU, L.; CHUANG, K. T.; FIEDOROW, R. **Selective Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide.** *Studies in Surface Science and Catalysis.* v. 72, p. 33-41. 1992.
- [42] HYDROGEN PEROXIDE (H₂O₂). Disponível em:
<<http://www.degussa.co.nz/downloads/Application%20-%20Analytical%20Method.pdf>> Acesso em: 24 de mai. 2007.
- [43] SANTOS, João B. O. **Oxidação total do metano sobre catalisadores de paládio.** Campinas: UNICAMP, 2003. Tese (doutorado).
- [44] VETTER, T. A.; COLOMBO JR, D. P. **Kinetics of Platinum – Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide.** *Journal of Chemical Education.* v. 80, n. 7, p. 788-789, July. 2003.

APÊNDICE

– Cálculo da % mássica de H₂O₂ na solução comercial

A reação que ocorre durante a titulação é a seguinte:



- Cálculos para a preparação das soluções de H₂SO₄ (2,5 mol/l) e KMnO₄ (0,05mol/l):

Para a solução de KMnO₄ temos os seguintes dados:

Peso molecular do KMnO₄ (PM_{KMnO4}) = 158,03 g/mol

Molaridade da solução de KMnO₄ (M_{KMnO4}) = 0,05 mol/l

A concentração mássica (CM_{KMnO4}) foi encontrada através da equação (10).

$$\text{CM}_{\text{KMnO}_4} = \text{M}_{\text{KMnO}_4} \times \text{PM}_{\text{KMnO}_4} = 158,03 \text{ g/mol} \times 0,05 \text{ mol/l} = 7,9 \text{ g/l} \quad (10)$$

Como a solução preparada era de 500 ml, uma massa de 3,95 g de KMnO₄ foi pesada para a preparação da solução desejada.

Para a solução de H₂SO₄ temos os seguintes dados:

Peso molecular do H₂SO₄ (PM_{H2SO4}) = 98,08 g/mol

Molaridade da solução final (M_{H2SO4}) = 2,5 mol/l

Densidade da solução comercial de H₂SO₄ (D_{H2SO4}) = 1840 g/l

Porcentagem de pureza do H₂SO₄ (P_{H2SO4}) = 96% = 0,96

A concentração volumétrica de H_2SO_4 ($\text{CV}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) foi encontrada através da equação (11).

$$\text{CV}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{PM}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \text{M}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{D}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \text{P}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (11)$$

$$\text{CV}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98,08 \text{ g/mol} \times 2,5 \text{ mol/l}}{1840 \text{ g/l} \times 0,96} = 0,1388 \text{ l/l} = 138,8 \text{ ml/l}$$

Logo, 138,8 ml da solução comercial de ácido H_2SO_4 eram diluídos até 1 litro para a obtenção da solução desejada.

A porcentagem mássica de H_2O_2 foi obtida através da equação (12)

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{(\text{ml consumidos da solução de KMnO}_4) \times (0,05 \text{ mol/l}) \times 0,425175}{(\text{massa da solução de H}_2\text{O}_2 \text{ pipetada em gramas)}} \quad (12)$$

- Comparando o método de medição de volume de O_2 gerado na reação de decomposição de H_2O_2 com o método da titulação.

Para que fosse possível comparar os dois métodos, repetiu-se o experimento ilustrado na Figura 34, para a temperatura de $40,5^\circ C$, o qual foi acompanhado com o método de medição de O_2 gerado na reação. A única desta reação repetida é que, para que ela pudesse ser acompanhada pelo método da titulação, era necessário que o volume de reação fosse maior do que o do experimento ilustrado na Figura 34. Por essa razão, o volume do meio reacional foi aumentado três vezes, assim como a massa de catalisador, de maneira que a concentração de catalisador (g/mL) permanecesse a mesma. A Figura 74 mostra o comportamento da concentração em função do tempo para a reação de decomposição de H_2O_2 sobre o catalisador 5% Pd/C, a $40,5^\circ C$, com uma concentração inicial de H_2O_2 de 0,062 M, acompanhada pelo método da titulação.

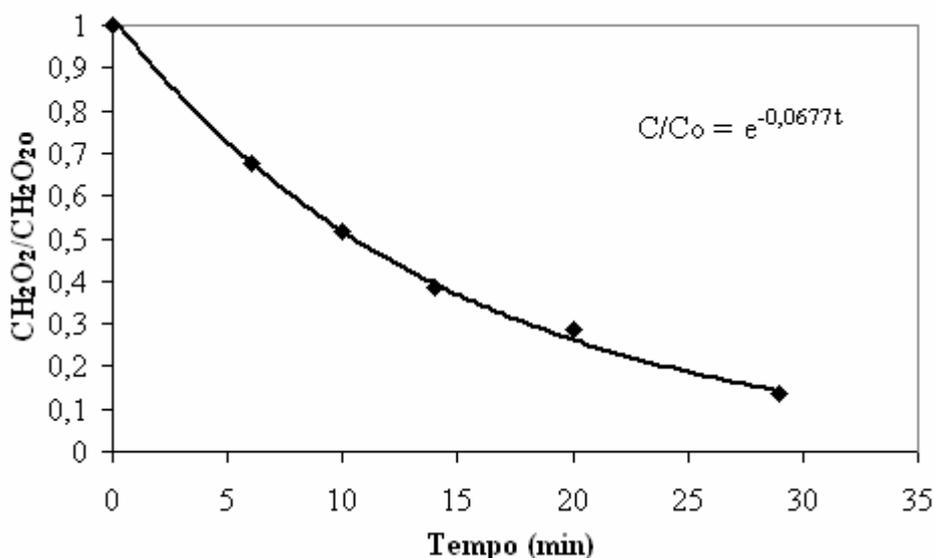


Figura 74 - CH_2O_2/CH_2O_{20} em função do tempo de reação. Temperatura de reação = $40,5^\circ C$. Concentração inicial = 0,062 M. Massa de catalisador 5% Pd/C = 0,45g. Volume do meio reacional = 280 mL

O valor da constante de velocidade (k) encontrado para a reação ilustrada na Figura 34 foi de $0,0655 \text{ min}^{-1}$, um valor 3,5% menor do que o encontrado para a reação ilustrada pela Figura 78 ($0,0677 \text{ min}^{-1}$). Como a diferença foi muito pequena, pode-se considerar que ambos os métodos de medição fornecem o mesmo resultado quando utilizados para acompanhar a variação da concentração de H_2O_2 na decomposição catalítica de H_2O_2 .