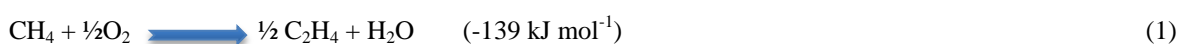


## Materiais para um Novo Paradigma da Indústria Química

Paulo Emílio V. de Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Editor-Chefe  
Revista Matéria  
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

A indústria química desenvolveu-se de forma extraordinária e intensa durante o século passado, ofertando à nossa sociedade uma variedade muito grande de produtos como combustíveis, óleos, lubrificantes, surfactantes, plásticos e demais polímeros de diferente natureza, além de produtos estéticos diversos de uso pessoal. Todos baseados em derivados de petróleo, portanto de origem fóssil. Sua fabricação gera externalidades não computadas nos seus custos, tais como forte degradação ambiental, alteração da camada de ozônio, poluição local com elevada letalidade aos seres humanos, à fauna e à flora, com magnitude quiçá irrecuperável. Uma parcela considerável desses produtos é fabricada por métodos químicos a partir do eteno e seu óxido, que por sua vez é principalmente originário da nafta, um subproduto do petróleo. Um grande esforço vem sendo feito desde que uma via alternativa foi proposta em 1982 [1] para fabricar eteno através do acoplamento químico oxidativo do metano, descrito pela Equação (1):



Isso é particularmente interessante já que atualmente vivemos a “era do metano” [2], principal constituinte do gás natural, onde está contido com teores que variam entre 70% e 90%. Ainda mais importante é o fato que o gás natural existe com grande disponibilidade no nosso planeta, cujas reservas mundiais conhecidas, medidas e economicamente viáveis para exploração montam  $1,9 \times 10^{14} \text{ m}^3$  [3]. Considere-se que são ainda maiores as grandes reservas mundiais de hidrato de metano, contendo concentrações muito elevadas de metano, podendo atingir  $150 \times 10^{14} \text{ m}^3$  [3]. O gás natural e o hidrato de metano são matérias fósseis, mas ainda há outras fontes importantes de metano. O gás de síntese, resultante de processos industriais, é composto essencialmente de metano e monóxido de carbono, e o biogás, que resulta da biodigestão ou da gaseificação de quaisquer biomassas, muito disponíveis na nossa sociedade em subprodutos e rejeitos da agricultura, da pecuária e de centros urbanos, contém 50% a 70% de metano. Portanto, embora o metano seja muito disponível no mundo atual, somente cerca de 7% é utilizado como matéria prima química. Mais de 90% é transformado em energias elétrica, térmica ou motriz e 3% são virtualmente descartados em “flares”. Isto é, atualmente a *riqueza química* do metano é queimada em dispositivos de baixa eficiência energética.

O acima exposto deixa clara a grande vantagem que representa o uso do metano para produzir matérias primas químicas e, para isso, o acoplamento químico oxidativo do metano seria uma via muito atraente. Tem sido até considerado que “a conversão direta do metano em produtos químicos poderá se tornar o Santo Graal da Química e da Catálise no Século XXI” [4] e que estabelecerá um novo paradigma para a indústria química mundial. Para tal, foi estabelecido [5] que, considerando-se taxas de conversão do metano em hidrocarbonetos do tipo  $\text{C}_2$ , eteno e etano, superiores a 5% ( $\text{C}_{\text{CH}_4 > 5\%}$ ) e a seletividade dessa conversão para  $\text{C}_2$  ( $\text{S}_{\text{C}_2}$ ), o processo se tornará industrialmente atraente quando satisfeita a condição estabelecida pela Equação (2):

$$\text{C}_{\text{CH}_4 > 5\%} + \text{S}_{\text{C}_2} > 80\% \quad (2)$$

Nas últimas décadas houve uma busca incessante para satisfazer a condição imposta pela Equação (2), quando mais de 300 catalisadores, todos óxidos, foram desenvolvidos e testados experimentalmente. Embora resultados promissores tenham sido alcançados, não existem até o momento aplicações industriais com essa tecnologia. Os principais problemas relatados para implementar o acoplamento químico oxidativo do metano incluem:

- Dificuldade em atingir seletividades elevadas (principal barreira tecnológica);
- Os catalisadores ativam também os produtos de reação, eteno e etano, convertendo-os subsequentemente;
- Dificuldades em prover quantidades suficientes de íons  $O^{2-}$ , considerados essenciais para promover as reações requeridas.

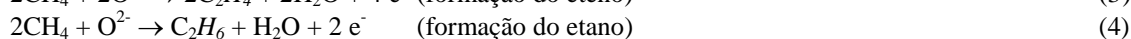
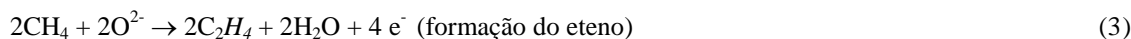
Em paralelo ao intenso desenvolvimento de processos envolvendo o acoplamento químico oxidativo do metano, foi proposta uma nova alternativa, que considera o acoplamento *eletroquímico* oxidativo do metano [6]. Neste caso, utiliza-se um reator tipo pilha a combustível de óxido sólido – PaCOS, portando um anodo multifuncional fabricado com o uso de novos materiais cerâmicos que apresentam simultaneamente atividades catalítica e eletrocatalítica para o acoplamento oxidativo do metano. Recentemente [7], a síntese desses materiais foi descrita, com o uso do método de Pechini para a obtenção de pó cerâmico com partículas de tamanho nanométrico, utilizado para a fabricação de suspensão cerâmica com a qual se deposita o anodo da PaCOS por serigrafia. A composição química específica das partículas cerâmicas inorgânicas nanométricas, com estrutura da perovskita, a sua adição controlada em solvente com outros elementos, que incluem esterificantes, plastificantes e formadores de poros, para obter suspensão cerâmica de anodo e os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização, são procedimentos necessários à obtenção de anodo com microestrutura, porosidade e tortuosidade requeridas para a operação eficiente da PaCOS.

O uso de um reator tipo pilha a combustível de óxido sólido com anodo multifuncional para promover simultaneamente a catálise e a eletrocatalise capaz de converter diretamente o metano em hidrocarbonetos do tipo  $C_2$ , produzindo eletricidade e vapor d'água como subprodutos, traz vantagens tais como:

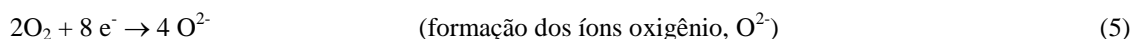
- Facilidade em atingir elevadas seletividades para as conversões química e eletroquímica do metano em hidrocarbonetos do tipo  $C_2$  devido à composição química específica do anodo utilizado, auxiliado pela elevada temperatura de operação do dispositivo;
- O pequeno tempo de residência do metano no anodo, o que limita a ativação com conversão subsequente do eteno e etano produzidos;
- Grande facilidade em fornecer íons  $O^{2-}$  ao anodo, que se difundem desde o catodo através do eletrólito, facilitando as reações intermediárias que resultam no acoplamento eletroquímico oxidativo do metano.

As reações eletrocatalíticas representadas pelas Equações (3), (4) e (5) são fundamentais para a conversão eletroquímica do metano em uma PaCOS:

a) reações anódicas de oxidação parcial do metano:



b) reação catódica:



Taxas de conversão da ordem de 7,5% com seletividades superiores a 94%, o que satisfaz a Equação (2) com 102%, já foram obtidas, demonstrando que os materiais criados, o anodo produzido e as condições de operação estabelecidas para a PaCOS constituem um conjunto promissor de soluções para a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos do tipo C<sub>2</sub>.

#### **Agradecimentos**

O autor agradece o financiamento à pesquisa por parte do BNDES, da Oxiteno S.A. e da EnergiaH Ltda., assim como a revisão do texto feita por Flávio Cavalcanti e Romeo Bulla.

#### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] KELLER, G. E., BAHAIN, M. M., CATAL, J., “Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 73, pp. 9-19, 1982.
- [2] MIRANDA, P. E. V. “Combustíveis - materiais essenciais para prover energia à nossa sociedade”, *Matéria*, v.18, n.3, Rio de Janeiro, 2013.
- [3] BP Statistical Review of World Energy, 2015.
- [4] HORN, R., SCHLÖGL, R. “Methane Activation by Heterogeneous Catalysis”, *Catal Lett*, v. 145, n.1, pp. 23–39, 2015.
- [5] MAITRA, A. M. “Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane”, *Appl Catal A Gen.*, v. 104, p. 11-59, 1993.
- [6] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. E. F., *et al.*, – “Processo para Produção de hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano, Pilha a Combustível de Óxido Sólido Utilizada para a Produção de Hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano e Catalisador para a Produção de Hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano”. Patente no. PI0803895-3, 03/07/2008.
- [7] SILVA, C. A., MIRANDA, P. E. V. “Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 10002 – 10015, 2015.