



# Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise

*Editores*  
J. M. Órfão  
J. L. Faria  
J. L. Figueiredo

16-21 de Julho 2000 Porto, Portugal



FEUP edições

## Oxidação catalítica em fase líquida de compostos orgânicos

**Helder T. Gomes, Joaquim L. Faria, José L. Figueiredo**

Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, FEUP, Rua dos Bragas, 4050-123 Porto, Portugal. e-mail: hgomes@raff.fe.up.pt

**Palavras Chave:** CWAO, Ácidos Carboxílicos, Catalisadores Suportados em Carvão Activado

### Introdução

A oxidação em fase líquida (WAO) é um processo útil para reduzir a carência química em oxigénio (CQO) de efluentes líquidos contendo uma elevada carga orgânica. Este processo consiste na mineralização dos poluentes orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizando ar ou  $\text{O}_2$  como fonte oxidante, em condições de temperatura e pressão elevadas (125-320°C, 5-20 MPa) [1]. Tais condições tornam muito elevados os custos de investimento do processo.

Por forma a amenizar as condições de operação do processo WAO, tem sido feito um enorme esforço na investigação e desenvolvimento de catalisadores heterogéneos estáveis –oxidação catalítica em fase líquida (CWAO). Os catalisadores de metais nobres suportados em carvão activado são catalisadores com as características desejadas.

Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são compostos muito refractários à oxidação, estando presentes como produtos finais da degradação da maioria dos compostos orgânicos. Neste trabalho foi utilizado ácido butírico como composto modelo para estudar o mecanismo de degradação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular em processos de CWAO com catalisadores heterogéneos.

### Parte Experimental

Os estudos de oxidação catalítica em fase líquida foram conduzidos num reactor em aço inoxidável de alta pressão de 160 ml de capacidade, revestido com um *liner* de vidro. O reactor é aquecido por uma manta eléctrica, controlada por um programador/controlador de temperatura e agitado por um agitador guiado magneticamente. As condições padrão utilizadas neste trabalho foram 200°C de temperatura e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Periodicamente foram retiradas amostras do reactor, seguindo-se a evolução da mistura reaccional por cromatografia em fase gasosa.

### Resultados e Discussão

O comportamento catalítico de vários metais suportados em carvão activado (5% em peso de metal) foi investigado. De entre os testados em condições padrão, o irídio e a platina sobressaíram pela sua actividade na oxidação em fase líquida do ácido butírico.

Foram feitos diversos pré-tratamentos a catalisadores de Ir/C e observado o seu com-

portamento em reacção. Observou-se que a velocidade inicial é maior em catalisadores com as partículas de irídio bem reduzidas. Estudos anteriores por nós realizados [2] sugerem que a adsorção da molécula orgânica na superfície do irídio é o primeiro passo no seu mecanismo de oxidação. Por isso, os catalisadores com uma superfície metálica menos coberta com moléculas de oxigénio possuem uma maior actividade, devido a uma mais fácil adsorção das moléculas, ou devido a uma mais fácil transferência electrónica da molécula adsorvida para o metal.

Com base no estudo cinético efectuado, e nos resultados publicados na literatura, propõe-se um esquema reaccional que procede via abstracção do hidrogénio do carbono na posição  $\alpha$  ou na posição  $\beta$ , depois da adsorção do substrato na superfície do irídio. A abstracção do hidrogénio é catalisada heterogeneamente à superfície do metal, prosseguindo a reacção em fase homogénea por uma via radicalar. A oxidação do ácido acético é a reacção limitante deste processo, porque apesar do grupo COOH ser um grupo aceitador de electrões, o ataque na posição  $\alpha$  por espécies electrofílicas (como o oxigénio) é extremamente difícil.

### Conclusões

Os catalisadores de irídio suportados em carvão activado são muito activos na reacção de oxidação do ácido butírico. Diferentes tratamentos de redução e oxidação dos catalisadores antes da reacção de oxidação do ácido butírico resultaram em diferentes actividades iniciais, levando à conclusão de que superfícies de irídio cobertas com oxigénio conduzem a actividades mais baixas dos catalisadores. O primeiro passo da reacção envolve a adsorção da molécula na superfície metálica, explicando a perda de actividade devida ao abaixamento do coeficiente de adsorção das moléculas orgânicas pela superfície metálica coberta com oxigénio.

Foi proposto um mecanismo radicalar em fase homogénea, catalisado heterogeneamente. O elemento fundamental deste mecanismo consiste no passo inicial de abstracção de hidrogénio à superfície do catalisador.

### Agradecimentos

HTG agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia a bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/13489/97 concedida.

### Referências

- [1] V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 2.
- [2] H. T. Gomes, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, 4º Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro, Portugal, 1999.

# XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise

Editores  
J. M. Orfão  
J. L. Faria  
J. L. Figueiredo

Requisitos do Sistema:  
processador Pentium ou superior; Microsoft Windows 95, Windows NT 3.51 ou posterior; 24 MB de RAM; 10 MB de espaço em disco disponível.

Utilização com browser: Web; Netscape Navigator 3.0 ou posterior; Internet Explorer 3.0 ou posterior.

includes  
Adobe Acrobat



FEUP 40-2001  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
<http://www.feup.pt>

16-21 de Julho 2000 Porto, Portugal

## Oxidação Catalítica em Fase Líquida de Compostos Orgânicos

**Helder T. Gomes, Joaquim L. Faria, José L. Figueiredo**

Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, FEUP, Rua dos Bragas, 4050-123 Porto, Portugal. e-mail: hgomes@raff.fe.up.pt

**Palavras Chave:** CWAO, Ácidos Carboxílicos, Catalisadores Suportados em Carvão Activado.

### Introdução

A oxidação em fase líquida (WAO) é um processo útil para reduzir a carência química em oxigénio (CQO) de efluentes líquidos contendo uma elevada carga orgânica. Este processo consiste na mineralização dos poluentes orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizando ar ou  $\text{O}_2$  como fonte oxidante, em condições de temperatura e pressão elevadas (125-320 °C, 5-20 MPa) [1]. Condições tão severas, tornam muito elevados os custos de investimento do processo, uma vez que é necessário utilizar na construção de unidades de WAO ligas especiais com uma grande espessura para suportar as fortes pressões envolvidas e evitar a corrosão do reactor que é altamente favorecida nas condições processuais empregues, sendo muito mais caras que as ligas de aço inoxidável normalmente utilizadas.

Para obviar as desvantagens do processo WAO, tem sido feito um enorme esforço na investigação e desenvolvimento de catalisadores com o objectivo de reduzir a temperatura e pressão do processo –oxidação catalítica em fase líquida (CWAO). Os catalisadores homogéneos de sais de cobre [2, 3] e de ferro [3] mostraram ser muito eficientes. Mas, o seu uso implica um passo de separação adicional no processo (separação por membranas, precipitação, ou outros) para remover o catalisador do efluente final tratado.

Como os catalisadores heterogéneos são mais facilmente removidos da fase líquida, foram desenvolvidos catalisadores muito activos de óxidos de cobre suportados em  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  [4, 5], manganês-cério [6] e cobalto-bismuto [7]. No entanto, estes catalisadores tem o inconveniente de parte dos seus iões tóxicos se dissolverem em solução, sendo também necessário um passo de separação adicional para os remover. Os candidatos óbvios seriam os catalisadores heterogéneos estáveis dotados de elevada actividade. Nesta classe, os que melhor satisfizeram estes requisitos foram os catalisadores de metais nobres suportados em carvão activado.

Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (principalmente o ácido acético), são compostos muito refractários à oxidação, estando presentes como produtos finais da degradação da maioria dos compostos orgânicos. É por isso muito importante o estudo do processo CWAO deste tipo de compostos. Existem vários estudos realizados em WAO de ácidos carboxílicos, incluindo os ácidos fórmico [8], acético [8], propiónico [9], butírico [10] e valérico [11]. Estes estudos concentraram-se principalmente na determinação da energia de activação e das ordens de reacção relativamente ao substrato e ao oxigénio. A mineralização total do ácido acético

foi conseguida em catalisadores de ruténio suportado em diferentes materiais [12, 13]. O mecanismo de degradação deste tipo de compostos não está ainda totalmente intrepelado, sendo a informação disponível escassa e pouco sistemática.

Neste trabalho utilizou-se o ácido butírico como composto modelo para estudar o mecanismo de degradação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular em processos de CWAO com catalisadores heterogéneos. Alguns resultados pioneiros sobre a WAO do ácido butírico podem ser encontrados na literatura [10], não havendo contudo nenhuma referência ao processo catalítico.

### Parte Experimental

Os estudos de oxidação catalítica em fase líquida foram conduzidos num reactor de alta pressão de 160 ml de capacidade, construído em aço inoxidável e revestido com um liner de vidro por forma a minimizar os problemas de corrosão. O reactor é aquecido por uma manta eléctrica controlada por um programador/controlador de temperatura e a mistura é agitada magneticamente. Em cada ensaio o reactor foi fechado com 70 ml de uma solução 5g/l do ácido carboxílico a oxidar na presença de 0,8 g de catalisador. Antes de iniciar a reacção, o reactor foi inertizado à temperatura ambiente fazendo passar uma corrente de azoto durante 15 minutos, sendo depois aquecido até à temperatura de reacção em agitação contínua (500 rpm). Uma vez atingida a temperatura pretendida, pressurizou-se o reactor com ar até à pressão desejada, tomando-se este momento como tempo zero da reacção.

Foram adoptadas como condições padrão de reacção a temperatura de 200°C e a pressão parcial de oxigénio de 6.9 bar. A evolução da composição da mistura reaccional foi seguida através da amostragem periódica de cerca de 1 ml da solução no interior do reactor, sendo a amostra analisada por cromatografia em fase gasosa numa coluna capilar, cuja fase estacionária é composta por ácido nitrotereftálico modificado, quimicamente ligado a polietilenoglicol (DBWAXetr, 0.32 mm Ø, 1 µm).

### Resultados e Discussão

Na ausência de catalisador e nas condições padrão da reacção a conversão de ácido butírico após 8 h de reacção é de 3.1 %, valor tido como desprezável. Primeiramente procedeu-se à investigação metódica do comportamento catalítico de vários metais suportados em carvão activado (5% em peso de metal). Os resultados encontram-se registados na Figura 1, onde diferentes comportamentos catalíticos podem ser observados. Comparando com a actividade obtida no ensaio sem catalisador, o irídio e a platina são metais muito activos na oxidação em fase líquida do ácido butírico. Nas condições padrão, a velocidade inicial específica obtida com o catalisador de irídio é próxima dos 30 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sub>r</sub><sup>-1</sup>. O catalisador de cobre apresenta uma actividade moderada, sendo que os catalisadores de paládio, níquel e cobalto são catalisadores inactivos, apresentando um comportamento semelhante ao observado sem a presença de catalisador.

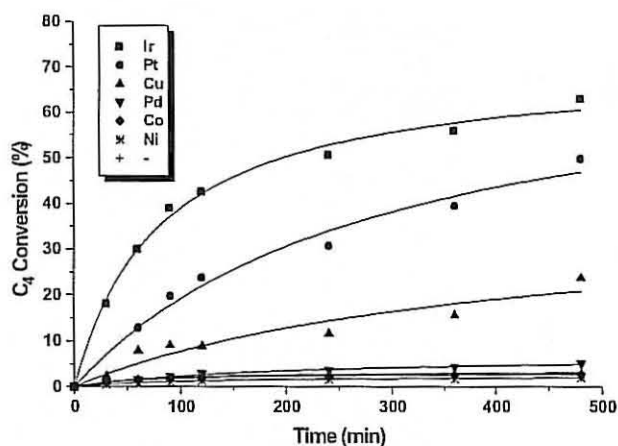


Figura 1 – Curvas de conversão do ácido butírico para vários catalisadores metálicos suportados em carvão activado nas condições padrão (200 ° C e 6.9 bar P<sub>O2</sub>)

Foram feitos diversos pré-tratamentos a catalisadores de Ir/C e observado o seu comportamento em reacção. A Tabela 1 mostra a actividade para cada catalisador considerado e para um catalisador separado por filtração após reacção, lavado e seco a 110 °C. Podemos ver que a temperatura de redução utilizada tem grande influência na actividade catalítica, devido à desactivação por sinterização do metal a altas temperaturas de redução.

É possível também observar que a actividade inicial é maior em catalisadores com as partículas de irídio bem reduzidas. A actividade decresce com as superfícies metálicas cobertas por oxigénio.

Tabela 1 – Influência dos pré-tratamentos dos catalisadores de Ir/C na sua actividade

Catalisador	Velocidade inicial (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Ir</sub> <sup>-1</sup> )
A- Catalisador calcinado a 400°C	23.0
B- Catalisador A reduzido a 350 °C	29.8
C- Catalisador A reduzido a 450 °C	16.6
D- Catalisador A oxidado a 25 °C	22.8
E- Catalisador A oxidado a 350 °C	12.0
F- Catalisador B oxidado a 25 °C	20.8
G- Catalisador B depois da reacção	18.6

Estudos anteriores [14] sugerem que a adsorção da molécula orgânica na superfície do irídio é o primeiro passo no seu mecanismo de oxidação, sendo também o passo controlante. Por isso, as diferentes actividades observadas na oxidação do ácido butírico em função do

pré-tratamento dos catalisadores podem ser atribuídas a diferentes graus de cobertura da superfície por oxigénio: baixa cobertura da superfície por oxigénio origina maior actividade, devido a uma mais fácil adsorção das moléculas, ou devido a uma mais fácil transferência electrónica da molécula adsorvida para o metal. Reparar que a desactivação que ocorre depois da reacção de oxidação do ácido butírico, pode ser atribuída a uma oxidação parcial da superfície. Este facto foi confirmado, fazendo uma redução a temperatura programada (TPR) em atmosfera de hidrogénio do catalisador após reacção. Foi observado que existe consumo de hidrogénio a cerca de 80 °C, com dessorção de moléculas de água, que pode ser explicado por reacção do hidrogénio com o oxigénio presente na superfície do irídio. Foi também observado que após reacção, os catalisadores não adsorvem hidrogénio à temperatura ambiente, e que tal adsorção acontece à temperatura de 80 °C, o que sugere que toda a superfície foi coberta com oxigénio, conduzindo a actividades dos catalisadores após reacção mais baixas.

Dos estudos anteriores foi determinada a lei de velocidade inicial específica da reacção de oxidação do ácido butírico utilizando Ir/C como catalisador [14]:

$$r_i = 1.8 \times 10^5 \cdot e^{-50377/RT} \cdot C_{\text{ButOOH}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.43} \cdot C_{\text{Ir}}^{-0.63} \quad (1)$$

com  $r_i$  em  $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Ir}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  em MPa,  $C_{\text{ButOOH}}$  em  $\text{mmol/l}$  e  $C_{\text{Ir}}$  em  $\text{g}_{\text{Ir}}/\text{l}$ .

Com base no estudo cinético efectuado, e nos resultados publicados na literatura, propõe-se um esquema reaccional que procede via abstracção do hidrogénio do carbono  $\alpha$  ou do hidrogénio do carbono  $\beta$ , depois da adsorção do substrato na superfície do irídio (Figura 2).

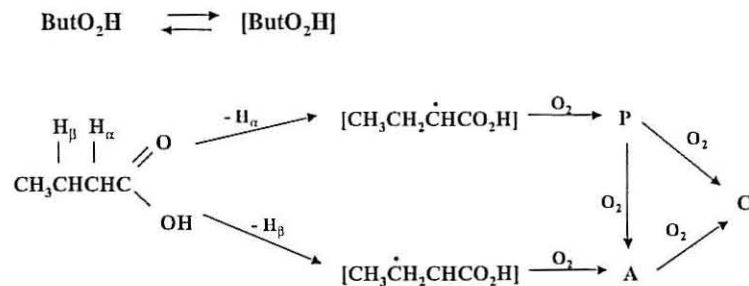


Figura 2 – Mecanismo proposto para a reacção de oxidação do ácido butírico (P-Acido Propiónico, A-Acido Acético, C-CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)

A abstracção do hidrogénio assistida pelo oxigénio é catalisada heterogeneamente à superfície do metal, prosseguindo a reacção em fase homogénea por uma via radicalar. Nesta etapa, o oxigénio produz cataliticamente radicais superóxido de acordo com a equação (2):



Como o radical hidropéroxilo é a forma ácida do radical superóxido ( $p_{K_{a1}}=4.8$ ), aquele predomina ao pH usado neste trabalho:



Para um composto RH, três reacções podem ocorrer, com o metal, com  $O_2$  ou com  $HO_2^{\bullet}$ :



A reacção (4) ocorre na fase adsorvida à superfície das partículas de irídio, com formação de protões. A importância das reacções (5) e (6) em fase homogénea nas condições padrão utilizadas é reduzida dado serem reacções bimoleculares com controlo difusional, o que está de acordo com as observações efectuadas já que na reacção não catalisada não foram obtidos resultados significativos.

Com o ácido butírico é plausível a formação dos radicais  $CH_3CH^{\bullet}CH_2COOH$  e  $CH_3CH_2CH^{\bullet}COOH$  seguida de cisão e formação dos correspondentes ácidos propiónico e acético, de acordo com o mecanismo esquematizado na Figura 2. Contudo a oxidação do ácido acético é a reacção limitante deste processo, porque a abstracção de um átomo de hidrogénio metilénico conduz à formação de um radical acetilo pouco lábil, que decai por retro-aceitação de hidrogénio.

### Conclusões

Os catalisadores de irídio suportado em carvão activado são muito activos na reacção de oxidação do ácido butírico. Diferentes tratamentos de redução e oxidação dos catalisadores antes da reacção de oxidação do ácido butírico resultaram em diferentes actividades iniciais, levando à conclusão de que superfícies de irídio cobertas com oxigénio conduzem a actividades mais baixas dos catalisadores. O primeiro passo da reacção envolve a adsorção da molécula na superfície metálica, explicando a perda de actividade devida ao abaixamento do coeficiente de adsorção das moléculas orgânicas pela superfície metálica coberta com oxigénio.

Foi proposto um mecanismo radicalar em fase homogénea, catalisado heterogeneamente. O elemento fundamental deste mecanismo consiste no passo inicial de abstracção de hidrogénio à superfície do catalisador.

### Agradecimentos

HTG agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia a bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/13489/97 concedida

### Referências

- [1] V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2.
- [2] S. H. Lin, S. J. Ho, *Appl. Catal. B*, 9 (1996) 133.
- [3] D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, *Appl. Catal. B*, 7 (1996) 379.
- [4] A. Pintar, J. Levec, *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 2395.
- [5] A. Pintar, J. Levec, *J. Catal.*, 135 (1992) 345.
- [6] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 34.
- [7] S. Imamura, A. Hirano, N. Kawabata, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21 (1982) 570.
- [8] R. V. Shende, V. V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4809.
- [9] D. C. Day, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Can. J. Chem. Eng.*, 51 (1973) 733.
- [10] P. E. L. Williams, P. L. Silveston, R. R. Hudgins, *Can. J. Chem. Eng.*, 53 (1975) 354.
- [11] N. Nikolaou, N. Abatzoglou, S. Gasso, E. Chornet, *Can. J. Chem. Eng.*, 72 (1994) 522.
- [12] P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *J. Catal.*, 168 (1997) 104.
- [13] J. Barbier Jr, F. Delanoe, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Catal.*, 177 (1998) 378.
- [14] H. T. Gomes, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, 4º Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro, Portugal, 1999.