

**CYTED**

**Ciencia y Tecnología para el Desarrollo**

**Catalizadores y Adsorbentes  
para la  
Protección Ambiental  
en la  
Región Iberoamericana**

**2001**

**SUBPROGRAMA V:  
Catalizadores y Adsorbentes  
para Medio Ambiente y  
Calidad de Vida**

**RED TEMÁTICA V.C.  
Catalizadores para la  
Protección Ambiental**

*Programa CYTED:*  
*C/ Amanuel, 4*  
*28015 Madrid, España*

---

*Ediciones CYTED*  
*I Edición: 1998: ISBN: 84-931538-2-6*  
*II Edición: 2001: ISBN: 84-931538-5-0*

## INDICE

### A. *TRATAMIENTO DE EMISIONES GASEOSAS*

#### A.1 *Eliminación de óxidos de nitrógeno en efluentes industriales*

<b>ELIMINACION DE NO<sub>x</sub> EN GASES DE COMBUSTION. REDUCCION CATALITICA SELECTIVA</b> .....	1
Ana Bahamonde.	
<b>REDUCCION SELECTIVA DE NO<sub>x</sub> CON HIDROCARBUROS</b> .....	7
Juan O. Petunchi.	
<b>REDUCCION CATALITICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO CON METANO SOBRE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS</b> .....	13
Luis Alberto Ríos, Felipe Bustamante L., Luis Fernando Córdoba C., Liliana Castro R. y Consuelo Montes de C.	
<b>DESCOMPOSICION CATALITICA HETEROGÉNEA DE ÓXIDO NITROSO</b> .....	19
Consuelo Montes de Correa.	
<b>DECOMPOSIÇÃO DO ÓXIDO NITROSO SOBRE CATALISADORES ZEOLÍTICOS</b> .....	25
A. J. S. Mascarenhas; R. S. da Cruz; S.M. O. Brito e H.M.C. Andrade.	

#### A.2 *Eliminación de trazas de compuestos orgánicos volátiles*

<b>PURIFICACION DE AIRE POR OXIDACION CATALITICA</b> .....	31
Victor Mario Villalba Agud.	
<b>PROCESOS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES (COVs)</b> .....	37
Marcos Rosa-Brussin	
<b>INCINERACION CATALITICA DE COVs</b> .....	43
Jorge Eduardo Loayza Pérez	
<b>COMBUSTION CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES: Combustión de hidrocarburos</b> .....	49
Teresita F. Garetto y Carlos R. Apesteguía	
<b>ELIMINACIÓN DE COVs MEDIANTE COMBUSTIÓN CATALÍTICA</b> .....	55
M.P. Pina, S. Irusta, M. Menéndez, J. Santamaría.	
<b>PROCESOS PARA LA REDUCCION DE EMISIONES GASEOSAS DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS</b> .....	61
Carlos Knapp	
<b>COMBUSTION CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES CLORADOS (CVOCs)</b> .....	67
Teresita F. Garetto y Armando Borgna	
<b>TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN FASE GAS</b> .....	73
Benigno Sánchez, Ana Cardona y Manuel Romero	

### *A.3 Tratamiento de emisiones que contienen compuestos de azufre*

<b>LA ELIMINACION DE SO<sub>2</sub> EN GASES DE COMBUSTION</b> .....	79
Esperanza Alvarez.	
<b>ACONDICIONAMIENTO CATALITICO DE GASES DE COMBUSTION EN CENTRALES TERMICAS DE CARBON PARA MEJORA DE LA PRECIPITACION ELECTROSTATICA</b> .....	85
Luis Salvador y Joaquin Olivares del Valle	
<b>HIDROTALCITAS: PRECURSORES DE MATERIALES ADSORBENTES DE SOX</b> .....	91
Esteban López-Salinas y Francisco Pedraza Archila	
<b>ELIMINACION DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> MEDIANTE CATALIZADORES CARBONOSOS PROCEDENTES DE CARBONES DE BAJO RANGO</b> .....	97
María Teresa Izquierdo, Begoña Rubio y Rafael Moliner.	
<b>NUEVOS CATALIZADORES PARA ELIMINACION PROFUNDA DE AZUFRE DE FRACCIONES DEL PETROLEO</b> .....	103
María Helena Pinzón C., Aristóbulo Centeno, Sonia A. Giraldo.	
<b>ELIMINACIÓN DE H<sub>2</sub>S A ALTA TEMPERATURA DE GASES PROCEDENTES DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN</b> .....	109
J.M. Palacios, M. Pineda, L. Alonso, R. Moliner, E. García.	

### *A.4 Emisiones de motores y turbinas de gas.*

<b>METODOS DE EVALUACION DE CONVERTIDORES CATALITICOS</b> .....	115
E.D. Gamas, L. Díaz e I. Schifter	
<b>CATALIZADORES DE TRES VIAS (TWC). EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN SU COMPORTAMIENTO REDOX: "OSC" Y "OBC"</b> .....	121
S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, J.M. Pintado y J.M. Rodríguez-Izquierdo	
<b>A DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS.</b> .....	127
Fátima M. Z. Zotin, Fábio B. Noronha, Lucia G. Appel	
<b>ESTUDIOS DE LA INFLUENCIA DEL AZUFRE SOBRE LA ACTIVIDAD DE CONVERTIDORES DE TRES VIAS</b> .....	133
E.D. Gamas, G.A. Fuentes e I. Schifter	
<b>ELIMINACION SIMULTANEA DE HOLLIN Y OXIDOS DE NITROGENO EN EFLUENTES DE MOTORES DIESEL</b> .....	139
Eduardo E. Miró y Carlos A. Querini	
<b>A ELIMINAÇÃO CATALÍTICA DOS PARTICULADOS DE DIESEL</b> .....	145
Silvana Braun, Lucia Gorenstin Appel, Martin Schmal	
<b>COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE GAS NATURAL A ALTA TEMPERATURA</b> .....	151
Eduardo A. Lombardo y María Alicia Ulla.	
<b>EL HIDROGENO: UN VECTOR ENERGETICO NO CONTAMINANTE PARA AUTOMOCION</b> .....	157
J.L.G. Fierro, L. Gómez y M.A. Peña	

### *A.5 Diseño de equipos y materiales.*

<b>EL CARBÓN ACTIVADO EN PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN</b> .....	163
F. Rodríguez Reinoso y M. Molina Sabio	

<b>POTENCIALIDADES DAS ARGILAS COM PILARES COMO ADSORVENTES MICROPOROSOS .....</b>	<b>169</b>
João Pires. Ana Paula Carvalho. M. Brotas de Carvalho	
<b>UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS EN PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL .....</b>	<b>173</b>
Pedro Avila	
<b>ADSORBENTES EMPLEADOS EN MONITOREO DE AIRE .....</b>	<b>179</b>
Nadia Gamboa	
<b>MATERIALES DE POROSIDAD CONTROLADA PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL .....</b>	<b>183</b>
Malcom Yates.	

## **B.    DEPURACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS**

### **B.1   Eliminación de metales pesados.**

<b>RECUPERACION DE CROMO PRESENTE EN AGUAS DE TENERÍAS .....</b>	<b>189</b>
Francisco J. López. Pablo Baricelli. Eduardo Lujano. Carmelo Bolívar	
<b>PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA PLANTA GALVANICA DE CROMO .....</b>	<b>195</b>
María del Rosario Sun Kou. Mary Apolaya. Elena Balvin. Enrique Neira	
<b>USO DE CENIZAS VOLANTES EN LA ELIMINACIÓN DE Cr(III) DE AGUAS RESIDUALES .....</b>	<b>201</b>
Edison Gil Pavas. Carlos Saldarriaga Molina y Aquiles Ocampo González	
<b>RETENCION DE CROMO Y MERCURIO CON ZEOLITAS NATURALES Y SINTETICAS .....</b>	<b>207</b>
Renán Arriagada. Rafael García y Ruby Cid	
<b>RETENCION DE Hg(II) Y Cr(VI) EN CARBONES ACTIVADOS DE ORIGEN LIGNOCELULÓSICO .....</b>	<b>213</b>
Renán Arriagada. Rafael Garcia. Ruby Cid.	
<b>REMOÇÃO DE CR<sup>+3</sup> DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E SINTÉTICOS POR AÇÃO DE CLINOPTILOLITA DE OCORRÊNCIA NATURAL .....</b>	<b>219</b>
Maria Angélica S. D. Barros. Nádia Regina C. M. Machado. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. Fabiano Volpato Alves. Sandro Afonso O. Pedroza.	
<b>ELIMINACION DE METALES TOXICOS MEDIANTE ZEOLITAS NATURALES .....</b>	<b>225</b>
Gerardo Rodríguez-Fuentes e Inocente Rodríguez Iznaga	
<b>REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR BIOFILMES SUPPORTADOS EM CARVÃO ACTIVADO .....</b>	<b>231</b>
Teresa Tavares. Isabel Santos Silva	
 <b>B.2   Eliminación de compuestos orgánicos.</b>	
<b>OXIDACIÓN CATALÍTICA DEGRADATIVA DE POLUENTES ORGÁNICOS EM EFLUENTES LÍQUIDOS .....</b>	<b>235</b>
Joaquim L. Faria. Helder T. Gomes. J. Luís Figueiredo	
<b>RECUPERACION DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO SOLIDOS MICROPOROSOS DEL TIPO ZEOLITA Y ARCILLA PILARIZADA .....</b>	<b>241</b>
Sonia Moreno	

<b>RETENCIÓN DE ORGANOCLORADOS EN CARBONES ACTIVADOS</b> .....	247
Renán Arriagada A., Ruby Cid A. y Rafael García L.	
<b>ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS PARA POTABILIZACIÓN DE AGUAS MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN-REGENERACIÓN EN CARBÓN ACTIVADO</b> .....	253
Sotelo. J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A. y Martínez, I.	
<b>CATALIZADORES PARA PURIFICACION DE AGUAS INDUSTRIALES QUE CONTENGAN COMPUESTOS RESISTENTES A LA BIODEGRADACION</b> .....	259
Juan J. Bravo S., Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno y Edgar Páez Mozo	
<b>DESCOMPOSICIÓN DE FENOL EN MEDIO ACUOSO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CATALIZADA POR CENIZAS PROVENIENTES DE LA COMBUSTIÓN DE CARBÓN MINERAL</b> .....	265
I. Hernández P., J. Aguilar P., E. López S., I. Schifter S.	
<b>OXIDACION CATALITICA DE COMPUESTOS FENOLICOS EN AGUAS RESIDUALES</b> .....	269
Félix García-Ochoa y Aurora Santos.	

### *B.3 Diseño de equipos y materiales.*

<b>REACTORES SOLARES PARA LA REALIZACION DE REACCIONES APLICADAS AL ABATIMIENTO DE CONTAMINACION AMBIENTAL EN MEDIOS ACUOSOS</b> .....	275
Germán Rossetti, Enrique Albizzati y Orlando M. Alfano	
<b>MODELOS DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS PLANOS Y ANULARES APTOS PARA EL TRATAMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL DE ORIGEN ACUÁTICO</b> .....	281
Rodolfo J. Brandi, Roberto L. Romero, Orlando M. Alfano y Alberto E. Cassano	
<b>PROPIEDADES ÓPTICAS PARA EL DISEÑO DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS DE LECHO SUSPENDIDO DEDICADOS AL ABATIMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN EN MEDIOS ACUOSOS</b> .....	287
María I. Cabrera, Rodolfo J. Brandi, Orlando M. Alfano y Alberto E. Cassano	

## **C. ELIMINACIÓN DE RESIDUOS**

### *C.1 Tratamiento de residuos industriales*

<b>PROCESOS DE COMBUSTION PARA LA ELIMINACION DE RESIDUOS PELIGROSOS</b> .....	293
Juan O. Petunchi	
<b>RECICLADO QUÍMICO DE PLÁSTICOS Y ACEITES LUBRICANTES USADOS MEDIANTE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS</b> .....	299
J.L. Sotelo, J. Aguado, D.P. Serrano y R. Van Grieken	
<b>MERCURIO</b> .....	305
Sagrario Mendioroz	
<b>PLANTA DE INCINERACIÓN EN LECHO FLUIDIZADO PARA EL TRATAMIENTO DE RECORTES DE PIEL CURTIDA</b> .....	311
Cesar Orgiles, Miguel Angel Martínez y Joaquín Ferrer	

### *C.2 Tratamiento de residuos urbanos.*

<b>INCINERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS</b> .....	315
Arturo Romero	

## OXIDAÇÃO CATALÍTICA POR VIA HÚMIDA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

JOAQUIM L. FARIA, HELDER T. GOMES, J. LUÍS FIGUEIREDO

Laboratório de Catálise e Materiais - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.

E-mail:jlffaria@fe.up.pt

### RESUMO

Por força da evolução e do desenvolvimento da humanidade, as actividades agrícolas, industriais e domésticas são hoje em dia geradoras de enormes quantidades de resíduos, grande parte deles sob a forma de águas residuais. A maioria dos poluentes presentes nestas águas são compostos orgânicos que ocorrem nos processos de produção dos mais variados produtos químicos, hoje indispensáveis a todo o tipo de actividades. A presença de compostos orgânicos, além de potencialmente tóxica, tende a aumentar drasticamente a carência química de oxigénio (CQO) das águas residuais. A oxidação catalítica por via húmida (OCVH<sup>\*</sup>) visa reduzir a CQO nos efluentes líquidos por meio de um processo de degradação dos poluentes orgânicos a temperaturas moderadas e na presença de um agente oxidante gasoso, o oxigénio, normalmente sob a forma de ar. A concepção e desenvolvimento de novos catalisadores capazes de actuar de forma efectiva a baixas temperaturas e pressões moderadas tem traçado as grandes vias de pesquisa neste domínio.

### 1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade da água a baixo custo nos países desenvolvidos começa a ser já questionada devido às necessidades crescentes impostas pelo aumento da população e às mudanças climáticas com influência a longo prazo no ciclo da água. A evolução tecnológica permitiu reduzir significativamente as necessidades de água no sector industrial. Contudo o volume de águas residuais gerado é ainda tão elevado que as crescentes preocupações ambientais tem conduzido ao desenvolvimento de um número cada vez maior de tecnologias de tratamento e reciclagem. Entre as várias alternativas possíveis, as tecnologias limpas dotadas de processos ambientalmente benignos e desenvolvimento sustentado são as mais desejadas, mas as mais impeditivas, pois na maioria dos casos implicam uma mudança conceptualmente radical de todo o processo. O reaproveitamento dos resíduos pode ser considerado, sobretudo quando a quantidade relativa de desperdício por unidade de produto é extremamente elevada (caso dos segmentos da química fina e dos produtos farmacêuticos). Uma abordagem igualmente equilibrada consiste na gestão equilibrada dos efluentes dentro da própria unidade de produção, o que permite conjugar os princípios subjacentes às alternativas referidas, sem introduzir grandes alterações de concepção. Nesta gestão algumas das correntes podem ser reutilizadas com uma óbvia rentabilização do consumo, enquanto outras podem ser reagrupadas e encaminhadas para tratamento selectivo e diferenciado.

---

\* *Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO e Wet Air Oxidation, WAO*, na terminologia anglo-saxónica

Consoante a sua natureza, a carga orgânica do efluente pode variar bastante e conseqüentemente a estratégia a considerar no seu tratamento.

Actualmente o tratamento de águas residuais pode ser feito por processos químicos, físicos, biológicos, ou por qualquer combinação desses três. Nos processos industriais de tratamento incluem-se a incineração, a oxidação por via húmida (não catalítica, OVH e catalítica, OCVH) e os processos avançados de oxidação (envolvem a produção de intermediários oxidantes muito reactivos como seja o radical hidroxilo). Estes últimos têm conhecido um grande desenvolvimento recentemente e contam entre si técnicas como a oxidação em estado supercrítico, a ozonólise, a peroxidação e a reacção de Fenton. Os tratamentos referidos podem ser aplicados individualmente ou em combinação uns com os outros, dependendo da natureza e da quantidade de efluente a tratar. As zonas de aplicabilidade das tecnologias disponíveis dependem da carga orgânica da corrente (em termos do CQO, por exemplo), do caudal a tratar e implicam obviamente um certo custo. As relações entre a carga/caudal/custo podem ser representadas à custa de mapas tecnológicos como o da Figura 1. As fronteiras indicadas são apenas indicativas, pois na prática existem seguramente zonas de sobreposição do ponto de vista tecnológico [1].

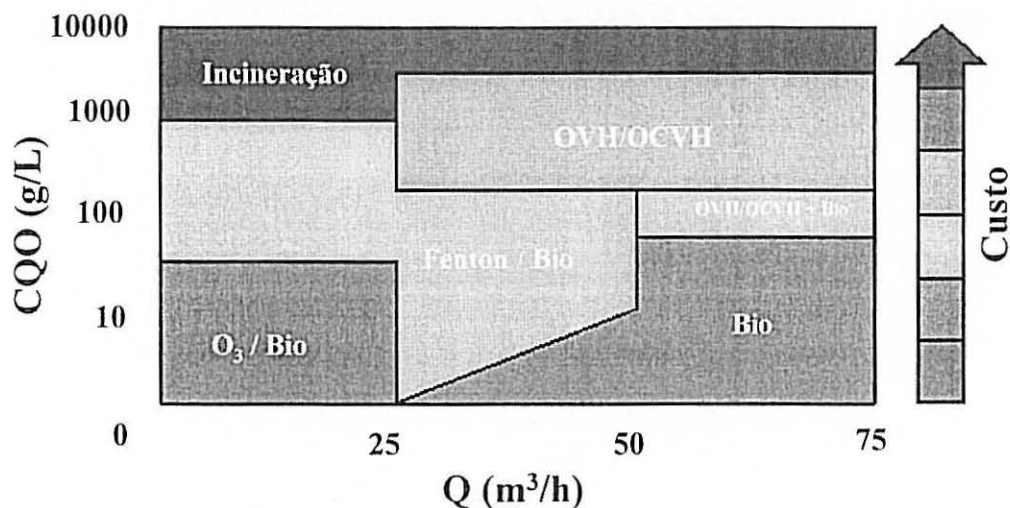


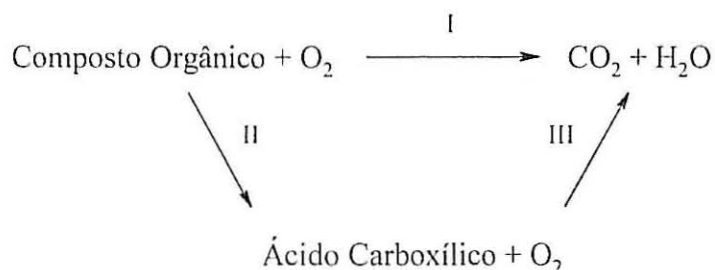
Figura 1 – Mapa tecnológico para tratamento de correntes líquidas.

Correntes com baixo CQO são preferencialmente tratadas por processos biológicos (mais económicos), ao passo que correntes mais concentradas requerem processos incineração (mais dispendiosos). A OVH é especialmente adequada ao tratamento de águas residuais demasiado concentradas em matéria orgânica para serem submetidas a tratamentos biológicos, mas ao mesmo tempo demasiado diluídas para serem incineradas [2]. Este tratamento consiste na oxidação total da matéria orgânica (e alguma matéria inorgânica oxidável) em solução, ou em suspensão, por meio de oxigénio no estado puro, ou sob a forma de ar, a temperaturas e pressões elevadas (150 a 300°C e 2 a 100 MPa). O processo foi inicialmente desenvolvido nos Estados Unidos (Zimpro Inc.) na década de 50, para o tratamento de efluentes industriais, normalmente tóxicos ou muito refractários a outros tratamentos. No final do século XX o número de unidades comerciais de OVH (fornecidas pela Vivendi-Water/Zimpro) a funcionar em indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas era já superior a 70 [3]. A sua aplicação já se estendeu ao tratamento de lamas resultantes de esgotos municipais, uma vez que neste tipo de tratamento a matéria orgânica insolúvel é convertida em compostos

orgânicos solúveis mais simples, que podem ser oxidados a dióxido de carbono e água, sem produzir emissões nefastas de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, dioxinas, furanos, cinzas e outros. Do ponto de vista energético a OVH pode ser um processo auto-sustentado; para águas residuais com concentrações superiores a 30 g de CQO/L a oxidação mantém-se espontaneamente (enquanto que no caso da incineração são necessárias concentrações superiores a 300 g de CQO/L para auto-sustentar a combustão). Além destes aspectos estritamente quantitativos, é ainda possível extrair compostos orgânicos úteis através da OVH de biomassa [4]. Trata-se pois de uma técnica muito promissora do ponto de vista de protecção ambiental e de gestão energética.

Inicialmente a grande desvantagem do processo de OVH residia nas condições severas de operação [5], pelo que os avanços científico-tecnológicos mais significativos dos últimos anos consistiram no desenvolvimento de processos de oxidação catalítica por via húmida (OCVH) capazes de amenizar as condições de degradação [6]. Os primeiros processos utilizavam como catalisadores de metais de transição dissolvidos em solução [7, 8], sais de ferro [7], e óxidos de cobre suportados em materiais porosos [9]. Embora eficientes, os catalisadores homogêneos (e alguns catalisadores heterogêneos susceptíveis de lixiviação) têm a desvantagem de introduzir na solução uma certa quantidade de iões tóxicos, o que implica um passo adicional de separação dessas espécies, por meio de precipitação ou separação por membranas. Por seu turno, os catalisadores heterogêneos mais estáveis podem revelar-se igualmente activos sem haver necessidade do passo adicional de separação. Os primeiros catalisadores desenvolvidos consistiam em óxidos de Cu, Fe, Mn e Co [5, 10, 11], de compósitos de Mn-Ce [12], ou Co-Bi [13, 14]. Mais recentemente constatou-se que catalisadores suportados em que a fase activa é constituída por metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd), podem ser bastante estáveis nas condições de OCVH [3, 7, 10, 15-20]. Entre os suportes mais utilizados incluem-se o carvão, o óxido de titânio, a alumina e a sílica.

O crescente interesse no processo de OCVH motivou o ressurgimento de vários trabalhos focados no estudo cinético e mecanístico das reacções envolvidas. Dado que os efluentes reais são normalmente muito complexos e difíceis de caracterizar [21], recorre-se correntemente a sistemas modelo, tais como soluções de compostos individuais, ou misturas simples de moléculas orgânicas de baixo peso molecular. O esquema reaccional usualmente adoptado para representar a degradação oxidativa de compostos orgânicos em solução por meio deste tratamento envolve a formação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular como intermediários refractários (Figura 2).



**Figura 2** – Esquema simplificado da OCVH de um composto orgânico.

A investigação desenvolvida no nosso grupo têm-se focado sobretudo no estudo da cinética e dos mecanismos de degradação destes ácidos carboxílicos, nomeadamente o ácido acético [22] e o ácido butírico [23], utilizando catalisadores de Pt e Ir suportados em carvão, preparados por diferentes métodos [24-26].

## 2. INSTRUMENTAÇÃO

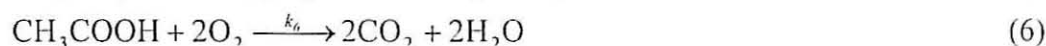
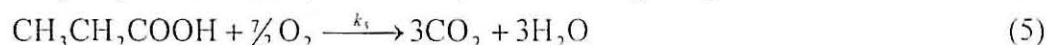
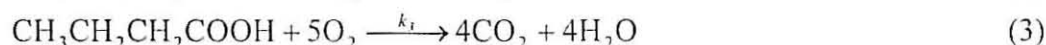
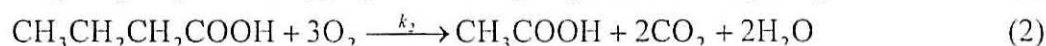
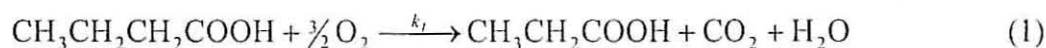
No Laboratório de Catálise e Materiais utiliza-se um reactor de alta pressão tipo Parr (modelo 4564, Parr Instrument Company, USA), a funcionar num modo semi-contínuo. Os reactores, com capacidades variáveis entre 100 ml e 2 l, são fabricados em aço inoxidável, sendo necessária a utilização de um revestimento de vidro, que é um material quimicamente mais inerte. Os detalhes experimentais encontram-se descritos na literatura [22, 26].

## 3. OXIDAÇÃO CATALÍTICA POR VIA HÚMIDA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS LEVES

A compreensão e conhecimento das reacções que têm lugar durante a OCVH de compostos modelo é importante para a concepção, implementação e optimização de unidades de tratamento especificamente adaptadas a cada indústria.

Os ácidos carboxílicos são uma classe importante de compostos de síntese em química fina e farmacêutica, bem como na produção de polímeros. São ainda usados como desinfectantes e como conservantes na indústria têxtil e dos curtumes. Durante a sua utilização, uma quantidade significativa destes ácidos passa para as correntes de efluentes, acabando nas águas residuais. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são ainda poluentes importantes por constituírem eles próprios o resultado da oxidação degradativa de moléculas maiores. Neste contexto, a determinação do mecanismo de OCVH de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular revela-se estrategicamente importante, especialmente para o ácido acético, cuja degradação é normalmente o passo limitante na oxidação de vários compostos orgânicos.

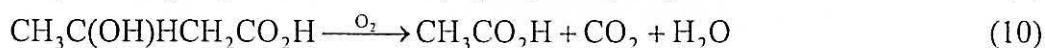
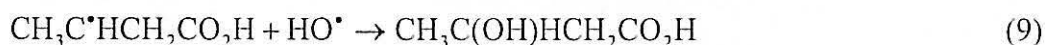
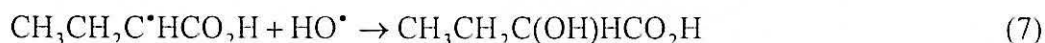
De acordo com os estudos efectuados, o esquema geral de oxidação degradativa dos ácidos carboxílicos pode ser explicado a partir de um mecanismo à base de radicais livres gerados por catálise heterogénea. No caso do ácido butírico, as reacções envolvidas na oxidação completa a CO<sub>2</sub> e água, segundo o esquema descrito na Figura 2, são as seguintes:



O passo inicial consiste na adsorção das moléculas de ácido butírico e de oxigénio em centros activos vizinhos. Na sequência da adsorção, inicia-se o processo por abstracção de um átomo de hidrogénio (muito provavelmente do grupo metilo em posição  $\alpha$ - ou  $\beta$ -) do ácido carboxílico, pelo átomo de oxigénio mais próximo. Como resultado formam-se um par de radicais adsorvidos sobre o catalisador: um radical alquilo derivado do ácido carboxílico e um radical hidroxilo (HO $\cdot$ ) ou um radical hidroperóxido (HOO $\cdot$ ). Ambas espécies irão libertar-se da superfície, gerando radicais livres em solução. Os radicais livres derivados do ácido

carboxílico irão reagir com o oxigénio molecular dissolvido em solução, conduzindo à formação de radicais peróxido, que por sua vez poderão abstrair hidrogénio da função ácido carboxílico de outras moléculas, promovendo reacções de descarboxilação com formação de CO<sub>2</sub>. Os radicais peróxido podem por seu lado, abstrair hidrogénio dos grupos metilo nas posições α- ou β- de outras moléculas de ácido, formando hidroperóxidos e novos radicais livres (reacção de propagação em cadeia). A reacção continuará até que só restem os produtos finais CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Os radicais hidroxilo (HO•) e hidroperóxido (HOO•) reagem com os radicais derivados do ácido butírico, para formarem α- ou β-hidroxiácidos, que na presença de oxigénio conduzem à formação de ácido propiónico ou acético.



Os ácidos propiónico e acético irão seguir o mecanismo descrito, e de acordo com as equações (3) a (6), ser degradados aos produtos finais CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Sendo um mecanismo radicalar há que ter em conta as reacções de terminação, resultantes de abstracção de hidrogénio entre os radicais livres recém formados em solução e outras espécies dissolvidas, capazes de regenerar os ácidos de partida. Estas reacções serão tanto mais importantes, quanto maior for a concentração de radicais em solução, contribuindo desta forma para uma diminuição da eficácia do processo.

#### 4. CONCLUSÃO

Os últimos anos testemunharam uma enorme expansão das oportunidades de investimento ecológico, fruto de três grandes motores de desenvolvimento: I) crescimento do mercado de processos/produtos ecológicos; II) reconhecimento das possibilidades de poupança de recursos dentro das grandes companhias (eco-eficiência); III) criação de nova legislação e meios de regulamentação mais eficientes. Neste contexto o desenvolvimento de processos industrialmente benignos e auto-sustentados, de certo modo induzido pela forte consciencialização ambiental da sociedade civil e industrial, coloca os meios de tratamento de águas residuais numa posição de relevo. Contudo há que reter que à data não existe uma solução óptima ou global para o tratamento de efluentes, tendo a tecnologia existente que se adaptar caso a caso. Neste sentido é evidente que mesmo no caso da OCVH o desenvolvimento de novos catalisadores é vital para uma aplicação mais alargada.

#### 5. AGRADECIMENTOS

HTG é financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia através duma bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/13489/97. Trabalho financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia do Ministério da Ciência e da Tecnologia (POCTI/33401/EQU/99-00).

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. F. E. Hancock, *Catal. Today* **53**, 3, (1999).
2. D. Mantzavinos, M. Sahibzada, A. G. Livingston, I. S. Metcalf, K. Hellgardt, *Catal. Today* **53**, 93, (1999).
3. F. Luck, *Catal. Today* **53**, 81, (1999).
4. G. D. McGinnis, W. W. Wilson, S. E. Prince, C. C. Chen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 633, (1983).
5. V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2, (1995).
6. S. Imamura, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1743, (1999).
7. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, *Appl. Catal. B* **7**, 379, (1996).
8. S. Imamura, T. Sakai, T. Ikuyama, *J. Japan Petrol. Inst.* **25**, 74, (1982).
9. A. Sadana e J. R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **13**, 127, (1974).
10. F. Luck, *Catal. Today* **27**, 195, (1996).
11. A. Pintar e J. Levec, *Chem. Eng. Sci.* **47**, 2395, (1992).
12. S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25**, 34, (1986).
13. C. d. Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B* **11**, L29, (1996).
14. S. Imamura, A. Hirano, N. Kawabata, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21**, 570, (1982).
15. P. Gallezot, N. Laurain, P. Isnard, *Appl. Catal. B* **9**, L11, (1996).
16. P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *J. Cat.* **168**, 104, (1997).
17. J. M. A. Harmsen, L. Jelemensky, P. J. M. V. Andel-Scheffer, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, *Appl. Catal. A* **165**, 499, (1997).
18. P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Letters* **46**, 195, (1997).
19. J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *J. Cat.* **182**, 129, (1999).
20. J. Barbier, Jr., F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Cat.* **177**, 378, (1998).
21. S. H. Lin e S. J. Ho, *Appl. Catal. B* **9**, 133, (1996).
22. H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Appl. Catal. B* **27**, L217, (2000).
23. H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catal. Today*, (submitted for publication).
24. P. Serp, J.-C. Hierso, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, J. L. Faria, A. E. Aksoylu, A. M. T. Pacheco, *J. L. Figueiredo, Carbon* **37**, 527, (1999).
25. P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, H. Gomes, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, *Chem. Vap. Depos.* **7**, 59, (2001).
26. H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp, P. Kalck, *J. Mol. Cat.*, (submitted for publication).