



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Helder Teixeira Gomes

Oxidação Catalítica por Via Húmida de Poluentes Orgânicos



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

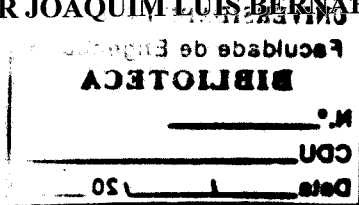
FEUP

Oxidação Catalítica por Via Húmida de Poluentes Orgânicos

HELDER TEIXEIRA GOMES

Tese de Doutoramento realizada no Laboratório de Catálise e Materiais apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: PROF. DOUTOR JOAQUIM LUÍS BERNARDES MARTINS DE FARIA



**Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto**

Março 2002

658(043)/GOME/OXI

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA H
N.º <u>60248</u>
CDU <u>658(043)</u>
Data <u>18</u> / <u>6</u> / <u>20</u> <u>02</u>

Somente com infinita paciência
conseguremos a verdadeira felicidade

Pablo Neruda

Resumo

A oxidação catalítica por via húmida (CWAO) é um processo de tratamento de efluentes líquidos especialmente adequado quando a carência química em oxigénio é demasiado alta para se poderem aplicar processos biológicos, ou demasiado baixa para serem tratados numa forma economicamente viável por incineração. Neste processo, as espécies orgânicas presentes são mineralizadas em condições amenas de temperatura e pressão (398-493 K, 5-50 bar) na presença de um catalisador adequado.

Nesta tese estudou-se a CWAO de vários compostos utilizando catalisadores metálicos suportados em carvão activado. Dos diferentes sistemas catalíticos testados, os metais platina e irídio mostraram possuir uma maior actividade.

Foram preparados catalisadores de platina suportada em carvão activado (1% Pt) pelo método de impregnação incipiente e por deposição química em fase vapor, tendo sido testados na CWAO de soluções de ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Foram obtidas elevadas velocidades iniciais de reacção, principalmente para o catalisador preparado por impregnação incipiente ($184 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$). Com estes catalisadores, obteve-se uma conversão de ácido butírico de 59.4% após 2 h de reacção e uma selectividade para os produtos finais CO_2 e H_2O perto dos 100%. Tendo em conta que o metal não é lixiviado durante a reacção, que a estabilidade do suporte é muito boa nas condições empregues e que o catalisador não perde actividade em ensaios sucessivos, o sistema desenvolvido é promissor para aplicações industriais. O catalisador preparado pelo método de impregnação incipiente foi também testado na reacção de oxidação do ácido acético, tendo-se observado uma elevada eficiência na sua oxidação. Estes resultados obtidos com os catalisadores Pt/C não encontram precedentes na literatura.

Foram também preparados catalisadores de irídio suportado em carvão activado (5% Ir) pelos métodos de impregnação incipiente e de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos. Os melhores resultados foram obtidos com um catalisador preparado pelo método de impregnação incipiente em 2 passos, obtendo-se uma velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico de $29.8 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$. Na oxidação catalítica do ácido butírico usando catalisadores de irídio suportado em carvão

activado, obteve-se uma conversão de 42.6% e uma selectividade de 63.4% após 2 h de reacção, a 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio e 473 K de temperatura. Foram identificados como intermediários da reacção os ácidos acético e propiónico.

Realizou-se um estudo cinético da reacção de oxidação do ácido butírico com os catalisadores Pt/C e Ir/C, tendo-se deduzido as leis de velocidade inicial empíricas por estudo das variáveis temperatura, concentração do substrato, concentração do catalisador e pressão parcial de oxigénio. Do estudo mecanístico efectuado, concluiu-se que a oxidação do ácido butírico prossegue por via radicalar catalisada heterogeneamente.

Os catalisadores desenvolvidos foram submetidos a ensaios de desactivação, tendo-se concluído que tanto os catalisadores Pt/C como os catalisadores Ir/C não sofrem lixiviação do metal para a solução. No entanto, a resistência à desactivação observada com os catalisadores Pt/C em vários ensaios consecutivos de oxidação do ácido butírico é superior à observada para os catalisadores Ir/C. Esta desactivação foi atribuída a uma sobre-oxidação com oxigénio do metal irídio, devido ao seu menor potencial de redução relativamente ao metal platina, conferindo-lhe uma maior propensão para uma adsorção forte de oxigénio na sua superfície.

A aplicação dos catalisadores desenvolvidos a casos reais incidiu sobre a oxidação de efluentes industriais contendo uma elevada concentração de matéria orgânica, nomeadamente efluentes de lagares de azeite, muito comuns no Norte de Portugal. A utilização dos catalisadores Pt/C e Ir/C na remoção do teor orgânico deste efluente revelou as excelentes características dos sistemas catalíticos desenvolvidos. É de salientar a remoção completa da matéria orgânica obtida com o catalisador Pt/C a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio.

Abstract

The catalytic wet air oxidation (CWAO) process is particularly well suited to treat liquid effluents with a chemical oxygen demand which is simultaneously too high to be treated biologically and too low to be incinerated economically. The organic compounds present in the effluent can be oxidized under mild conditions of temperature and pressure (398-493 K, 5-50 bar) providing that a suitable catalyst is used.

In this work, the CWAO of several compounds was studied using carbon supported metal catalysts. Among the different catalytic systems tested, the platinum and iridium based catalysts were the most active.

Carbon supported platinum catalysts (1% Pt) were prepared by the incipient wetness impregnation method and by organometallic chemical vapor deposition (OMCVD) and tested in the CWAO of butyric acid solutions at 473 K and 6.9 bar of oxygen partial pressure. High initial reaction rates were obtained, mainly with the catalyst prepared by incipient wetness impregnation ($184 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$). With this catalyst, a 59.4% butyric acid conversion was attained after 2 h of reaction with a selectivity to the end products CO_2 and H_2O near 100%. Taking into account that no metal leaching is observed during reaction, that the support is very stable under the conditions employed and that no decrease in catalyst activity is observed in consecutive runs, we can say that the system developed has promising characteristics to be used in industrial applications. The catalyst prepared by incipient wetness impregnation was also tested in the acetic acid oxidation reaction, showing a very high oxidation efficiency. The results obtained in this work with the Pt/C catalyst found no precedent in the literature.

Carbon supported iridium catalysts (5% Ir) were also prepared by incipient wetness impregnation and by OMCVD. The best results were obtained with a catalyst prepared by two step incipient wetness impregnation, displaying an initial butyric acid disappearance reaction rate of $29.8 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$ and a butyric acid conversion of 42.6% after 2 h of reaction at 473 K and 6.9 bar of oxygen partial pressure. The selectivity to the end products CO_2 and H_2O was 63.4%, acetic and propionic acids being identified as intermediate reaction products.

A kinetic study of the oxidation reaction of butyric acid (a model compound) using the Pt/C and the Ir/C catalysts was performed. The respective initial reaction rate laws were deduced from the analysis of temperature, substrate concentration, catalyst concentration and oxygen partial pressure. From the mechanistic study, it was concluded that the butyric acid oxidation reaction proceeds by a heterogeneous-catalyzed free radical mechanism.

The developed catalysts were submitted to deactivation studies, and it was concluded that both Pt/C and Ir/C catalysts do not show metal leaching into solution. However, the deactivation resistance observed with the Pt/C catalysts in consecutive oxidation runs is higher than that observed for the Ir/C catalysts. The deactivation of the later was attributed to the oxygen over-oxidation of the iridium surface, due to its lower reduction potential compared to platinum, leading to a higher propensity for a strong oxygen adsorption onto the metal surface.

The application of the developed catalysts to a real case situation focused on an olive-mill wastewater effluent, an industrial effluent very common in the North of Portugal, which is characterized by a very high concentration of organic matter. The use of the Pt/C and Ir/C catalysts in the removal of organic compounds from the effluent confirmed the excellent characteristics of the systems developed. It should be pointed out that complete removal of organic matter was attained with the Pt/C catalyst at 473 K and 6.9 bar of oxygen partial pressure.

Résumé

L'oxydation catalytique par voie humide (CWAO pour catalytic wet air oxidation) est un procédé de traitement d'effluents liquides possédant une demande chimique en oxygène (DCO) trop grande pour être traités par des procédés biologiques et trop petite pour être traités par incinération de façon économique. Les composés organiques présents dans l'effluent sont dégradés en conditions de température et pression modérées (398-493 K, 5-50 bar) en présence d'un catalyseur approprié.

Lors de ce travail, nous avons étudié la CWAO de quelques composés organiques avec des catalyseurs métalliques supportés sur charbon actif. Parmi les différents systèmes catalytiques étudiés, ceux à base de platine et d'iridium ont présenté la meilleure activité catalytique.

Les catalyseurs au platine supporté sur charbon actif (1% massique Pt) ont été préparés par la méthode d'imprégnation en phase liquide et par dépôt chimique en phase vapeur de complexes organométalliques (OMCVD) et leurs activités ont été déterminées dans la CWAO de solutions d'acide butyrique à 473 K et 6.9 bar de pression partielle d'oxygène. De grandes vitesses initiales de réaction ont été obtenues, surtout avec le catalyseur préparé par imprégnation en phase liquide ($184 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$). Avec ce catalyseur, nous avons obtenu une conversion d'acide butyrique de 59.4% après 2 h de réaction, avec une sélectivité en produits finaux, CO_2 et H_2O , proche de 100%. Aucune fuite de métal dans la solution n'ayant été observée, la stabilité du support étant très bonne dans les conditions de travail et comme l'activité du catalyseur est sensiblement constante au cours d'essais successifs, on peut dire que le système développée est très intéressante pour des applications industrielles. Le catalyseur préparé par imprégnation en phase liquide a été testé aussi dans la réaction d'oxydation de l'acide acétique et a montré une très grande efficacité. Dans la littérature, on ne trouve pas des résultats comparables.

Les catalyseurs à base d'iridium supportés sur charbon actif (5% massique Ir) ont été préparés aussi par les méthodes d'imprégnation en phase liquide et OMCVD. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le catalyseur préparé avec la méthode d'imprégnation en phase liquide en 2 étapes, avec une vitesse initiale de consommation

de l'acide butyrique de $29.8 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$. La conversion de l'acide butyrique obtenue avec ce catalyseur a été 42.6% après 2 h de réaction avec une sélectivité de 63.4% à 473 K et sous 6.9 bar de pression partielle d'oxygène. Les acides acétique et propionique ont été identifiés comme composés intermédiaires.

Nous avons également réalisé une étude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide butyrique avec les catalyseurs Pt/C et Ir/C. Les lois de vitesse initiale correspondantes ont été développées par l'analyse des paramètres suivants: température, concentration de substrat, concentration de catalyseur et pression partielle d'oxygène. A partir de l'étude mécanistique effectuée, on est arrivé à la conclusion que la réaction d'oxydation de l'acide butyrique procède par un mécanisme de radicaux libres à catalyse hétérogène.

Une étude de la désactivation des catalyseurs développés a été entreprise. On est arrivé à la conclusion que le métal des catalyseurs Pt/C et Ir/C n'était pas perdu en solution. La résistance observée à la désactivation pour les catalyseurs Pt/C lors d'essais successifs d'oxydation de l'acide butyrique est supérieure à ce qu'on observe avec les catalyseurs Ir/C. Cette désactivation a été attribuée à une oxydation supérieure de l'iridium par l'oxygène, car son potentiel de réduction est inférieur à celui du platine, ce qui provoque une plus grande propension à l'adsorption d'oxygène dans sa surface.

L'application de ces catalyseurs à l'oxydation d'effluents industriels contenant une grande concentration de charge organique a été entreprise, en particulier sur un effluent résultant du procès d'extraction de l'huile d'olive, très commun dans le Nord du Portugal. Les premiers résultats obtenus ont confirmé les caractéristiques excellentes des systèmes catalytiques développés. On doit souligner l'abattement total de la DCO obtenu avec le catalyseur Pt/C, à 473 K et 6.9 bar de pression partielle d'oxygène.

Índice

Índice	x
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xxii
Prefácio	xxvi
1. Introdução	1
1.1. Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos	1
1.2. Oxidação por Via Húmida (WAO)	4
1.3. Oxidação Catalítica por Via Húmida (CWAO)	6
1.4. Oxidação Catalítica por Via Húmida de Ácidos Carboxílicos de Baixo Peso Molecular	9
1.5. Cinética e Interpretação Mecanística	12
1.6. Integração Industrial	19
1.7. Outras Aplicações da Oxidação Catalítica por Via Húmida	25
1.8. Preparação de Catalisadores Heterogéneos	27
1.8.1. Carvão Activado como Suporte	27
1.8.2. Preparação de Catalisadores Metálicos Suportados em Carvão Activado	31
1.9. Objectivos Específicos do Trabalho	34

2. Parte Experimental	38
2.1. Suporte	39
2.1.1. Lavagem do Carvão	39
2.1.2. Modificação da Química Superficial	39
2.1.2.1. Oxidação em Fase Líquida	39
2.1.2.2. Oxidação em Fase Gasosa	40
2.2. Preparação de Catalisadores	41
2.2.1. Método de Impregnação Incipiente	41
2.2.2. Deposição Química em Fase Vapor de Complexos Organometálicos (OMCVD)	42
2.2.2.1. Catalisadores de Pt/C preparados por OMCVD	43
2.2.2.2. Catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD	44
2.2.2.2.1. Síntese do Complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$	45
2.2.2.2.2. Caracterização do Complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$	46
2.2.2.2.3. Análise de Decomposição do Complexo	47
2.2.2.2.4. Testes de Sublimação	48
2.2.2.2.5. Estudo das Condições de Decomposição do Complexo sobre Grafite	49
2.2.2.2.6. Caracterização dos Filmes Metálicos	50
2.3. Caracterização dos Suportes e dos Catalisadores	53
2.3.1. Isotérmicas de Adsorção de N_2 a 77 K	53
2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM/EDS)	54
2.3.3. Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)	56
2.3.4. Dispersão Metálica	56
2.3.4.1. Fenómeno de <i>Spillover</i> de H_2 nos Catalisadores de Pt/C	60
2.3.5. Análise Termogravimétrica	63
2.3.6. Análise Imediata	64
2.3.7. Análise Elementar	65
2.3.8. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	65
2.3.9. Redução a Temperatura Programada (TPR)	66
2.3.10. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	67
2.3.11. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) dos Carvões	67

2.3.12. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS)	68
2.3.13. Determinação do Teor Metálico dos Catalisadores	69
2.4. Montagem para Ensaios de Oxidação Catalítica por Via Húmida	72
3. Resultados e Discussão	76
3.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores	78
3.1.1. Suporte Catalítico	78
3.1.2. Catalisadores de Pt/C	85
3.1.3. Catalisadores de Ir/C	92
3.1.4. Catalisadores de Ni/C	98
3.1.5. Catalisadores de Cu/C	101
3.1.6. Catalisadores de Co/C	102
3.1.7. Ensaios de Selecção	103
3.2. Oxidação Catalítica por Via Húmida (CWAO) de Ácidos Carboxílicos de Baixo Peso Molecular	107
3.2.1. Distribuição de Produtos	108
3.2.2. Catalisadores de Pt/C	110
3.2.2.1. Estudo do Suporte e do Método de Impregnação	110
3.2.2.2. Reactividade de Diferentes Ácidos Carboxílicos	113
3.2.3. Catalisadores de Ir/C	115
3.2.3.1. Estudo do Suporte e do Método de Impregnação	115
3.2.3.2. Estudo das Condições de Pré-tratamento dos Catalisadores	119
3.2.3.3. Reactividade de Diferentes Ácidos Carboxílicos	121
3.2.4. Efeitos Electrostáticos	123
3.2.5. Limitações Difusionais	125
3.3. Cinética da Oxidação Catalisada por Catalisadores de Pt/C	128
3.3.1. Efeito da Temperatura	128
3.3.2. Efeito da Concentração de Substrato	131
3.3.3. Efeito da Pressão Parcial de O ₂	134
3.3.4. Efeito da Concentração de Catalisador	137
3.3.5. Lei de Velocidade Empírica	139
3.4. Cinética da Oxidação Catalisada por Catalisadores de Ir/C	141
3.4.1. Efeito da Temperatura	141
3.4.2. Efeito da Concentração de Substrato	143

3.4.3. Efeito da Pressão Parcial de O ₂	145
3.4.4. Efeito da Concentração de Catalisador	149
3.4.5. Lei de Velocidade Empírica	152
3.5. Mecanismo da Oxidação	154
3.6. Desenvolvimento de Modelos Cinéticos	160
3.6.1. Oxidação Directa	160
3.6.2. Oxidação em Cadeia	165
3.7. Desactivação dos Catalisadores	173
3.7.1. Estabilidade do Suporte	173
3.7.2. Desempenho dos Catalisadores após Re-utilização	174
3.7.3. Desactivação por Envenenamento	177
3.7.4. Lixiviação do Metal	179
3.7.5. Desactivação por Deposição de Coque	180
3.7.6. Contribuição da Desactivação nos Modelos Cinéticos	181
3.8. Um Caso Real: Oxidação de Águas-Ruças	185
3.8.1. Ensaio de Oxidação	185
3.8.2. Modelação Cinética	188
4. Conclusões	191
5. Bibliografia	196
Apêndice A1 – Esquema do Sistema de Reacção	212
Apêndice A2 – Características dos Reagentes Sólidos e Líquidos	213
Apêndice A3 – Características dos Gases	214

Lista de Figuras

Figura 1 – Mapa de tecnologias de tratamento de efluentes líquidos incluindo a oxidação por via húmida (WAO/CWAO)	3
Figura 2 – Esquema simplificado da oxidação por via húmida de compostos orgânicos	13
Figura 3 – Esquema processual de uma unidade de oxidação por via húmida	20
Figura 4 – Estrutura de um carvão activado	28
Figura 5 – Exemplos de grupos funcionais contendo oxigénio à superfície do carvão [84, 85]: (a) ácido carboxílico; (b) lactona; (c) fenol; (d) carbonilo; (e) éter; (f) quinona; (g) pirona	28
Figura 6 – Ilustração do carácter anfotérico dos carvões activados [87]	29
Figura 7 – Isómeros de estrutura ($C_4H_8O_2$) do ácido butírico	36
Figura 8 – Esquema da instalação experimental onde se realizaram as oxidações em fase gasosa	40
Figura 9 – Esquema da instalação utilizada na preparação de catalisadores por OMCVD	43
Figura 10 – Fórmula de estrutura do complexo $Pt(CH_3)_2(COD)$	43
Figura 11 – Fórmula de estrutura do complexo $[Ir(CO)_2S-C_4H_9]_2$	45

Figura 12 – TGA/DSC do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$ em (a) atmosfera de hélio (b) atmosfera de hidrogénio	47
Figura 13 – Instalação experimental para os estudos de deposição sobre substratos planos	49
Figura 14 – Influência da temperatura no teor em enxofre (% atómica) dos depósitos de irídio, medido por EDS	50
Figura 15 – Morfologia dos filmes obtidos (a) a 523 K em atmosfera He/H ₂ (1/1): textura nodular; (b) a 623 K em atmosfera He/H ₂ (1/1): textura lamelar	51
Figura 16 – Esquema do equipamento utilizado na determinação de isotérmicas de adsorção	54
Figura 17 – Interação entre o feixe primário de electrões e uma amostra na técnica de microscopia electrónica de varrimento	55
Figura 18 – Isotérmicas de adsorção de H ₂ típicas obtidas num ensaio de quimissorção pelo método volumétrico estático	58
Figura 19 – Resposta típica obtida num ensaio de quimissorção de H ₂ pelo método de impulsos sucessivos	59
Figura 20 – Programação de temperatura efectuada na quimissorção de H ₂ à temperatura ambiente e respectiva dessorção (A) e correspondente perfil de dessorção de H ₂ (B)	61
Figura 21 – Programação de temperatura efectuada na quimissorção de H ₂ em arrefecimento e respectiva dessorção (A) e correspondente perfil de dessorção de H ₂ (B)	63
Figura 22 – Termograma obtido numa análise imediata típica	64
Figura 23 – Esquema do sistema de TPD. 1-Controlador mássico; 2-Forno; 3-Válvula de reactor/purga; 4-Reactor de quartzo em forma de U; 5-Tubo capilar; 6-Espectrómetro de massa; 7-Computador; 8-Controlador/programador de temperatura; 9-Válvula de escape/reactor; 10-Bomba turbomolecular; 11-Bomba mecânica	66
Figura 24 – Interação entre o feixe de raios-X e uma amostra na técnica de espectroscopia fotoelectrónica de raios-X	68
Figura 25 – Instalação experimental utilizada nos ensaios de oxidação catalítica por via húmida	72

Figura 26 – Cromatograma obtido nas condições apresentadas na Tabela 10 com uma solução de ácido acético, propiónico, butírico e isobutírico (5 g/L cada)	74
Figura 27 – Curvas de calibração para os ácidos acético, propiónico, butírico e isobutírico	74
Figura 28 – Análise EDS ao suporte Norit ROX 0.8. Intensidade relativa em função da energia característica de cada elemento	78
Figura 29 – Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K obtidas para os vários suportes. Volume de azoto adsorvido em condições de pressão e temperatura normal em função da sua pressão relativa	79
Figura 30 – Perfil de TPD dos suportes utilizados no trabalho	82
Figura 31 – Ensaio de titulação mássica para determinação do ponto de carga zero (PZC) dos suportes utilizados (a) RH (b) RHN 3 h (c) RHA 10 h	84
Figura 32 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)	86
Figura 33 – Análise de DSC e de TPR a um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)	86
Figura 34 – Perfil das massas 2, 16 e 35 detectadas durante o procedimento de redução de um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)	87
Figura 35 – Micrografia de varrimento electrónico (SEM) com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)	88
Figura 36 – Perfil radial da concentração de Pt em diferentes catalisadores de Pt/C	88
Figura 37 – Análise EDS ao catalisador de Pt/C (1.68% Pt)	89
Figura 38 – Micrografia TEM do catalisador RHPt1P	91
Figura 39 – Histograma da distribuição de tamanho de partículas do catalisador RHPt1P	91
Figura 40 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Ir/C (5% Ir)	92
Figura 41 – Análise de TPR a um catalisador de Ir/C (5% Ir)	93
Figura 42 – Micrografia de varrimento electrónico com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Ir/C (5% Ir): (A) Ampliação 1000X (10% área transversal), (B) Ampliação 70000X	93
Figura 43 – Perfil radial da concentração de Ir num catalisador de Ir/C (5% Ir) .	94
Figura 44 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Ni/C (4% Ni)	98

Figura 45 – Ensaio de DSC e de TPR a um catalisador de Ni/C (4% Ni)	99
Figura 46 – Micrografia de varrimento electrónico (SEM) com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Ni/C (4% Ni)	100
Figura 47 – Perfil radial da concentração de Ni num catalisador de Ni/C (4% Ni)	100
Figura 48 – Micrografia de varrimento electrónico (SEM) de um catalisador de Ni/C (4% Ni) revelando um pormenor dos aglomerados formados .	100
Figura 49 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Cu/C (5% Cu)	101
Figura 50 – Análise DSC a um catalisador de Cu/C (5% Cu)	102
Figura 51 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Co/C (4% Co)	102
Figura 52 – Análise TPR a um catalisador de Co/C (4% Co)	103
Figura 53 – Evolução da conversão do ácido butírico em função do tempo para os vários catalisadores M/C (5% M) testados inicialmente	104
Figura 54 – Estudo de oxidação dos metais em função do seu potencial electroquímico	105
Figura 55 – Estudos de adsorção do ácido butírico no carvão activado Norit ROX 0.8 (C_{ButOOH} inicial = 5 g/L)	105
Figura 56 – Evolução da composição da mistura reaccional na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando os catalisadores de Pt/C e de Ir/C	109
Figura 57 – Selectividade dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C aos produtos finais CO_2 e H_2O	109
Figura 58 – Oxidação catalítica por via húmida do (a) ácido butírico (b) ácido propiónico (c) ácido acético usando catalisadores de Pt/C	110
Figura 59 – Curvas de conversão do ácido butírico com vários catalisadores de Pt/C preparados usando suportes com diferente química superficial	112
Figura 60 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre o catalisador RHPt1P e um catalisador comercial	113
Figura 61 – Velocidade inicial em função dos vários catalisadores	113
Figura 62 – Curvas de conversão do ácido butírico usando vários catalisadores de Ir/C preparados pelo método de impregnação incipiente	115

Figura 63 –	Curvas de conversão do ácido butírico usando catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD	116
Figura 64 –	Influência do pH da solução impregnante na actividade catalítica dos catalisadores de Ir/C	118
Figura 65 -	Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre o catalisador RHIr2P e um catalisador comercial	118
Figura 66 –	Velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico observada com catalisadores de Ir/C sujeitos a diferentes pré-tratamentos térmicos	119
Figura 67 –	Curvas de conversão do ácido isobutírico usando catalisadores de Ir/C ($T = 473 \text{ K}$, $P_{O_2} = 6.9 \text{ bar}$)	121
Figura 68 –	Selectividade do catalisador RHIr2P aos produtos finais CO_2 e H_2O nas reacções de oxidação dos ácidos butírico e isobutírico	122
Figura 69 –	Evolução da composição da mistura reaccional da reacção de oxidação de uma mistura dos ácidos acético e butírico (5 g/L cada)	123
Figura 70 –	Curvas de conversão obtidas na reacção de oxidação do ácido butírico (5 g/L) e de uma mistura dos ácidos acético e butírico (5 g/L cada)	123
Figura 71 –	Influência do suporte na reacção de oxidação do ácido butírico sobre catalisadores de Cu/C (5% Cu)	124
Figura 72 –	Estudo de efeitos difusionais externos na reacção de oxidação do ácido butírico, usando o catalisador RHPt1P	126
Figura 73 –	Estudo de efeitos difusionais intraparticulares na reacção de oxidação do ácido butírico, usando os catalisadores RHPt1P e RHIr2P	126
Figura 74 –	Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P	128
Figura 75 –	Determinação da energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P	130
Figura 76 –	Ordem de reacção 1 relativamente à concentração de ácido butírico nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P	132

Figura 77 – Gráfico de Arrhenius para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P	133
Figura 78 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P	134
Figura 79 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P	135
Figura 80 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} aplicando o método das velocidades iniciais aos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P	136
Figura 81 – Influência da concentração de catalisador na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHPt1P	137
Figura 82 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a C_{Pt} , usando o catalisador RHPt1P	138
Figura 83 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre ensaios na ausência e presença de N-Metilanilina	139
Figura 84 – Gráfico de paridade entre as velocidades iniciais de desaparecimento do ácido butírico obtidas experimentalmente e as calculadas pela lei de velocidade empírica deduzida	140
Figura 85 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHlr2P	141
Figura 86 – Determinação da energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P	142
Figura 87 – Ordem de reacção 1 relativamente à concentração de ácido butírico nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P	144
Figura 88 – Gráfico de Arrhenius obtido na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHlr2P	145
Figura 89 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHlr2P	146
Figura 90 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P	147

Figura 91 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a P_{O_2} (em bar) usando o catalisador RHIr2P (r_i em $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_r^{-1}$)	148
Figura 92 – Influência da concentração de catalisador na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHIr2P	149
Figura 93 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a C_{Ir} , usando o catalisador RHIr2P	150
Figura 94 - Gráfico de paridade entre as velocidades iniciais de desaparecimento do ácido butírico obtidas experimentalmente e as calculadas pela lei de velocidade empírica deduzida	153
Figura 95 – Mecanismo proposto para a reacção de oxidação do ácido butírico .	155
Figura 96 – Mecanismo de oxidação do ácido butírico	158
Figura 97 – Diagrama de fluxo utilizado na resolução numérica do modelo matemático desenvolvido	163
Figura 98 - Oxidação do ácido butírico a 473 K. Comparação dos resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais	164
Figura 99 – Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff	165
Figura 100 – Esquema reaccional proposto para a oxidação do ácido butírico	166
Figura 101 – Diagrama de fluxo utilizado na resolução numérica do modelo matemático formulado	168
Figura 102 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K sobre o catalisador RHIr2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais	170
Figura 103 – Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHIr2P	171
Figura 104 – Estudos de gasificação do suporte Norit ROX 0.8 e dos catalisadores preparados	173
Figura 105 – Estudo da estabilidade do catalisador RHPt1P (1% Pt) em várias reacções consecutivas	175
Figura 106 – Selectividade do catalisador RHPt1P aos produtos finais CO_2 e H_2O nos vários ensaios consecutivos	175

Figura 107 –	Curvas de conversão obtidas com o catalisador RHlr2P em reacções sucessivas	176
Figura 108 –	Selectividade do catalisador RHlr2P aos produtos finais CO ₂ e H ₂ O em reacções sucessivas	176
Figura 109 –	TPR do catalisador RHlr2P após reacção	178
Figura 110 –	Isotérmicas de adsorção do catalisador (a) RHPt1P e (b) RHlr2P antes e após reacção de oxidação do ácido butírico	180
Figura 111 –	Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K sobre o catalisador RHlr2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo reacção-desactivação proposto e os resultados experimentais	183
Figura 112 –	Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P, obtidos a partir dos parâmetros do modelo reacção-desactivação proposto	184
Figura 113 –	Efeito da temperatura e do catalisador na CWAO de um efluente de lagar de azeite diluído 10 vezes (a) 373 K (b) 473 K	186
Figura 114 –	Reacções de oxidação de um efluente de lagar de azeite a 473 K sobre os catalisadores RHPt1P e RHlr2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais	190
Figura 115 –	Esquema do sistema de reacção. 1-Fonte oxidante (Ar); 2-Gás inerte (Azoto); 3-Manómetro; 4-Controlador de temperatura; 5-Termopar; 6-Agitador; 7-Reactor; 8-Manta de aquecimento; 9-Tubo de recolha de amostras; 10-Válvula de amostragem; 11-Linha de escape	212

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Aplicações de CWAO com catalisadores heterogéneos	7
Tabela 2 - Oxidação catalítica do ácido acético (resultados mais relevantes)	10
Tabela 3 – Precusores utilizados na preparação dos diferentes catalisadores	42
Tabela 4 – Espectrometria de massa (Impacto electrónico – 70 eV)	46
Tabela 5 – Resultados da análise elementar ao complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$	47
Tabela 6 – Testes de sublimação do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (massa inicial = 0.4 g, tempo de sublimação = 1 h)	48
Tabela 7 – Razão Ir/S dos filmes de irídio depositados em substratos planos de grafite	50
Tabela 8 – Energias de ligação características de vários elementos	69
Tabela 9 – Exemplo de determinação do teor metálico de um catalisador de Ir/C pelo método de combustão termogravimétrica desenvolvido	71
Tabela 10 – Condições operatórias do cromatógrafo em fase gasosa	73
Tabela 11 – Caracterização textural dos suportes pelos métodos BET, t e Dubinin-Radushkevich	80
Tabela 12 – Resultados da análise imediata aos suportes em base isenta de humidade	80
Tabela 13 – Resultados da análise elementar CHNS-O aos suportes	81

Tabela 14 – Resultados de TPD para os vários suportes	83
Tabela 15 – Temperaturas de decomposição de grupos funcionais em carvões activados observadas por ensaios TPD ([129])	83
Tabela 16 – Ponto de carga zero (PZC) dos suportes utilizados	84
Tabela 17 – Catalisadores de Pt/C preparados (1% Pt)	90
Tabela 18 – Dispersão, carga metálica e tamanho médio das partículas de Pt nos catalisadores de Pt/C	90
Tabela 19 – Catalisadores de Ir/C (5% Ir) preparados	95
Tabela 20 – Caracterização textural e dispersão metálica dos catalisadores de Ir/C	97
Tabela 21 – Reacção de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Pt/C ($m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{\text{Substrato}} = 5 \text{ g/L}$)	111
Tabela 22 – Razão $\text{O}_2/\text{CQO}_{0\text{T}}$ para cada ácido	111
Tabela 23 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Ir/C ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	115
Tabela 24 – Reacções de oxidação do ácido butírico sobre catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	116
Tabela 25 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Ir/C sujeitos a diferentes pré-tratamentos térmicos ($T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	119
Tabela 26 – Caracterização textural dos catalisadores	121
Tabela 27 – Oxidação catalítica do ácido isobutírico usando catalisadores de Ir/C ($T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	121
Tabela 28 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Cu/C ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	124
Tabela 29 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHPt1P, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $C_i = 5 \text{ g/L}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)	129
Tabela 30 – Reacções de oxidação de diferentes ácidos carboxílicos (Catalisador: RHPt1P, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{\text{Substrato}} = 5 \text{ g/L}$)	131
Tabela 31 – Constantes de velocidade aparente obtidas na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P	132
Tabela 32 – Reacções de oxidação de diferentes ácidos carboxílicos (Catalisador: RHPt1P, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{\text{Substrato}} = 5 \text{ g/L}$) ...	133

Tabela 33 – Influência da pressão parcial de oxigénio na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHPt1P, $T = 473$ K)	134
Tabela 34 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador RHPt1P, $C_i = 5$ g/L, $T = 473$ K, $P_{O_2} = 6.9$ bar)	137
Tabela 35 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico, utilizando o catalisador RHir2P (5% Ir)	142
Tabela 36 – Reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador: ALFAIr, $m_{cat} = 0.8$ g, $P_{O_2} = 6.9$ bar, $C_{ButOOH} = 5$ g/L)	143
Tabela 37 – Constantes de velocidade aparente para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P	144
Tabela 38 – Energia de activação aparente para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr	145
Tabela 39 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHir2P; $T = 473$ K)	146
Tabela 40 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador ALFAIr; $T = 473$ K)	149
Tabela 41 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador RHir2P, $C_i = 5$ g/L)	150
Tabela 42 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador ALFAIr, $C_i = 5$ g/L)	150
Tabela 43 - Concentração do oxigénio na fase líquida ($mmol.L^{-1}$) em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio	161
Tabela 44 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P a várias temperaturas	164
Tabela 45 – Constantes de velocidade obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P a várias temperaturas	169
Tabela 46 – Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P a várias temperaturas	169
Tabela 47 - Constantes de velocidade obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr a várias temperaturas	172

Tabela 48 - Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHIr2P a várias temperaturas	172
Tabela 49 - Energias de activação e entalpias de adsorção envolvidas na reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr ..	172
Tabela 50 - Estudo da estabilidade dos catalisadores de Ir/C	176
Tabela 51 - Determinação dos teores metálicos antes e após reacção de vários catalisadores de Ir/C e de Pt/C	179
Tabela 52 - Caracterização textural dos catalisadores antes e após reacção	180
Tabela 53 - Constantes de velocidade obtidas no modelo reacção-desactivação para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHIr2P a várias temperaturas	182
Tabela 54 - Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas no modelo reacção-desactivação para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHIr2P a várias temperaturas	182
Tabela 55 - Resultados catalíticos da oxidação por via húmida de um efluente de lagar de azeite	187
Tabela 56 - Parâmetros obtidos na modelação cinética da reacção de oxidação de um efluente de lagar de azeite sobre os catalisadores RHPt1P e RHIr2P a 473 K	190
Tabela 57 - Características dos reagentes sólidos e líquidos usados	213
Tabela 58 - Características dos gases usados	214

Prefácio

Na redacção desta tese de doutoramento, deparou-se-nos a dificuldade de encontrar uma designação adequada dos termos anglo-saxónicos correntes na área em estudo. Sempre que possível foram mantidos os termos consagrados pelo uso nos textos científicos existentes em Português. Exemplos típicos são as técnicas de Dessorção a Temperatura Programada e Redução/Reacção a Temperatura Programada, derivados dos anglo-saxónicos ‘Temperature Programed Desorption’ (TPD) e ‘Temperature Programed Reduction/Reaction’ (TPR). Nos casos em que existem várias terminologias para um mesmo termo foi necessário optar, tendo-se usado o critério de seguir aquele que fenomenologicamente melhor se adapta à definição em causa. No caso de ‘Burn-off’, optou-se por Grau de Queima. Já no caso de uma das técnicas recentes de preparação de catalisadores a situação é mais delicada, pois mesmo na literatura anglo-saxónica não existe actualmente consenso quanto à sua designação. Referimo-nos à ‘Organometallic Chemical Vapor Deposition’ (OMCVD), também designada por ‘Metalorganic Chemical Vapor Deposition’ (MOCVD), consoante a escola em causa. Na presente decidimo-nos pela primeira, adoptando a designação Deposição Química em Fase Vapor de Complexos Organometálicos.

Foram ainda utilizados outros termos para os quais não se encontrou tradução. Um exemplo é o fenómeno de ‘Spillover’, que consiste na migração de um adsorbato da fase metálica para o suporte de um catalisador. Neste caso utilizou-se o termo original com formatação em itálico (*spillover*).

Foi deixada para último uma consideração sobre os termos ‘Wet Air Oxidation’ (WAO) e ‘Catalytic Wet Air Oxidation’ (CWAO), os termos mais utilizados durante a redacção desta tese. O trabalho desenvolvido neste campo justifica que se introduza um termo apropriado, embora existam já na literatura algumas propostas. Foram encontrados alguns trabalhos traduzindo o termo como Oxidação Química sob Pressão, Oxidação sob Pressão ou ainda Oxidação Húmida. Após alguma reflexão considerou-se que ambas as designações seriam correctamente definidas por Oxidação por Via Húmida (WAO) e Oxidação Catalítica por Via Húmida (CWAO).

Após estes comentários, gostaria ainda de referir que foram mantidos os acrónimos derivados do termo anglo-saxónico pelas quais os vários termos são conhecidos como tem sido prática corrente (exemplo: WAO). Espera-se desta forma conseguir transmitir cientificamente as noções pretendidas na língua Portuguesa, sem no entanto desvirtuar a origem dos termos utilizados.

Glossário de Termos

Português	Acrónimo	Anglo-Saxónico
Oxidação por Via Húmida	WAO	Wet Air Oxidation
Oxidação Catalítica por Via Húmida	CWAO	Catalytic Wet Air Oxidation
Grau de Queima	B.O.	Burn-Off
Deposição Química em Fase Vapor de Complexos Organometálicos	OMCVD	Organometallic Chemical Vapor Deposition
Ponto de Carga Zero	PZC	Point of Zero Charge
Dessorção a Temperatura Programada	TPD	Temperature Programed Desorption
Redução a Temperatura Programada	TPR	Temperature Programed Reduction
Calorimetria Diferencial de Varrimento	DSC	Differential Scanning Calorimetry
Microscopia Electrónica de Varrimento	SEM	Scanning Electron Microscopy
Microscopia Electrónica de Transmissão	TEM	Transmission Electron Microscopy
Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<i>Spillover</i>	-	Spillover
Carbono Orgânico Total	TOC	Total Organic Carbon

1. Introdução

1.1. Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos

Os compostos orgânicos estão envolvidos no fabrico de uma grande variedade de produtos químicos, resultando do seu processo a geração de diferentes tipos de efluentes líquidos apresentando alguns uma elevada carência química em oxigénio (CQO) e elevada toxicidade. A descarga deste tipo de efluentes sem tratamento num curso de água natural é inaceitável, devido ao potencial tóxico dos compostos orgânicos e à possível diminuição do nível de oxigénio dissolvido, que pode ir abaixo do nível considerado necessário para a existência de vida aquática. Estes problemas são uma realidade principalmente nos efluentes líquidos das indústrias petroquímica, química e farmacêutica, constituindo um dos problemas ambientais mais graves na actual sociedade. Legislações dos governos dos países industrializados cada vez mais penalizantes, preocupações ambientais crescentes e a pressão dos grupos ambientalistas obrigam à redução da carga orgânica dos efluentes para níveis reduzidos. O seu tratamento tornou-se assim uma parte integrante dos processos industriais.

Dos vários processos de tratamento disponíveis, destacam-se o químico, o físico, o biológico, a incineração e a oxidação por via húmida não catalítica (WAO, do termo Anglo Saxónico "Wet Air Oxidation") ou catalítica (CWAO) [1]. Estes tratamentos

podem ser aplicados individualmente ou combinados, dependendo do tipo de efluente a tratar. Existe ainda um conjunto de tecnologias recentes que envolvem a geração de intermediários reactivos como o radical hidroxilo que se denominam processos avançados de oxidação (AOP), como a oxidação supercrítica, a ozonólise, a peroxidação e a reacção de Fenton, que não serão descritos nesta tese, mas que terão de se ter em conta num futuro muito próximo.

Actualmente, o tratamento biológico com lamas activadas é aquele mais utilizado na redução da carência química de vários tipos de efluentes devido à sua simplicidade e baixo custo relativo [2]. No entanto, este processo é pouco eficaz no tratamento de efluentes com uma elevada carga orgânica ($CQO > 10$ g/L) e elevada toxicidade, devido à inibição dos microorganismos e à baixa biodegradabilidade dos compostos orgânicos (principalmente os de natureza fenólica) [3]. Outro problema que surge é devido à grande área que este processo exige, o que pode acarretar custos avultados, ou simplesmente pode não estar disponível. A elevada quantidade de lamas produzidas introduz outro ponto negativo no que toca ao acondicionamento e eliminação das mesmas.

O tratamento físico por osmose inversa é um processo que recorre ao uso de membranas e que permite reduzir a concentração dos efluentes para valores permitidos pela legislação ambiental. Devido ao elevado custo de substituição das membranas, este processo torna-se economicamente pouco atractivo. A adsorção em carvão activado à temperatura ambiente pode ser uma alternativa viável nos casos em que é possível regenerar o carvão com um tratamento posterior adequado (extracção de solventes, tratamento biológico, WAO).

O tratamento químico é normalmente utilizado como pré ou pós-tratamento para remoção de cor ou ajuste de pH, uma vez que no caso de grandes volumes de efluente líquido envolvidos, os custos envolvidos são proibitivos [4].

Os efluentes líquidos contendo uma CQO superior a 10 g/L, típicos de algumas indústrias químicas e petroquímicas necessitam de ser tratados por outros métodos.

A incineração é um processo que permite tratar efluentes com uma forte carga orgânica, mas que apresenta grandes desvantagens económicas no que toca aos elevados custos energéticos envolvidos, sendo só vantajosa a sua utilização no tratamento de efluentes com uma concentração de substâncias orgânicas muito alta ($CQO > 300$ g/L) [5, 6]. Contudo, na prática, acima de 100 g/L já é viável utilizar esta tecnologia. Em termos ambientais, a libertação de produtos de combustão tóxicos, como as dioxinas,

principalmente se os efluentes forem de natureza fenólica [7], constituem ainda um dos grandes problemas deste processo [1].

Na Figura 1 podemos observar um mapa de tecnologias, onde se representa o tipo de tecnologia ideal para determinados requisitos de tratamento em termos de teor orgânico e caudal de efluente a tratar [8].

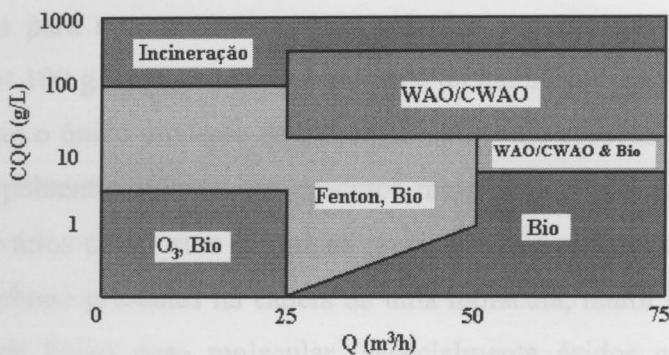


Figura 1 – Mapa de tecnologias de tratamento de efluentes líquidos incluindo a oxidação por via húmida (WAO/CWAO)

Para além das tecnologias descritas anteriormente, foram incluídas também na Figura 1, os processos de ozonólise e de Fenton, que fazem parte dos processos avançados de oxidação (AOP). As fronteiras do mapa não devem ser interpretadas como limites rígidos, uma vez que pode ocorrer uma certa sobreposição de tecnologias. De acordo com a figura a oxidação por via húmida é uma tecnologia adequada na gama de CQO compreendida entre 10 g/L e 100 g/L e um caudal de efluente entre 25 e 75 m³/hr.

produzir compostos nocivos como NO_x, SO₂, HCl, dioxinas e furanos [14]. A oxidação por via húmida (de oxidação catalítica) envolve a mineralização em solução de componentes orgânicos, os hidrocarbonetos oxidáveis a dióxido de carbono e água, em condições de pressão e temperaturas elevadas (50-200 bar P₁, 500-600 K₂, utilizando uma fonte oxidante adequada (por ex. oxigénio) [4].

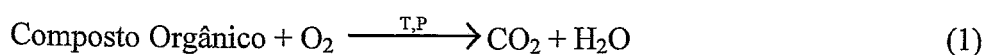


Comparado com o ozono e com o peróxido de hidrogénio, o oxigénio apresenta a mais baixa reactividade em água, tendo em conta o potencial de redução dos três oxidantes:

1.2. Oxidação por Via Húmida (WAO)

A WAO é um processo adequado para efluentes com uma carência química em oxigénio demasiado alta para poderem ser tratados por processos biológicos e demasiado baixa para ser economicamente viável o seu tratamento por incineração ($10 \text{ g/L} < \text{CQO} < 100 \text{ g/L}$) [1, 8-11]. Dependendo da natureza do efluente a tratar, pode ser utilizado como o único processo de tratamento ou como processo de pré-tratamento, convertendo os poluentes iniciais em produtos mais biodegradáveis [11]. Estudos de reactividade de vários compostos orgânicos revelaram que quanto maior for o número de átomos de carbono presentes na cadeia de uma molécula, maior é a sua degradação em compostos de baixo peso molecular (especialmente ácidos carboxílicos) muito refractários a posterior oxidação [6]. No entanto, apesar destes compostos apresentarem uma biodegradabilidade mais elevada relativamente aos compostos iniciais e poderem ser eliminados por processos biológicos, as concentrações geradas com certos tipos de efluentes limitam a sua eficiência. Consequentemente, em certas condições o processo de oxidação por via húmida funciona eficientemente se for utilizado como tratamento primário.

Alguns investigadores estudaram o processo como alternativa à incineração pela sua capacidade em oxidar efluentes com uma elevada concentração de compostos orgânicos [4, 12] através de um mecanismo de reacção complexo [13] e por não produzir compostos nocivos como NO_x , SO_2 , HCl , dioxinas e furanos [14]. A oxidação por via húmida (não catalítica) envolve a mineralização em solução de componentes orgânicos, ou inorgânicos oxidáveis a dióxido de carbono e água, em condições de pressão e temperatura elevadas ($50\text{-}200 \text{ bar } P_T$, $500\text{-}600 \text{ K}$), utilizando uma fonte oxidante adequada (ar ou oxigénio) [4]:



Comparando com o ozono e com o peróxido de hidrogénio, o oxigénio apresenta a mais baixa reactividade em água, tendo em conta o potencial de redução dos três oxidantes:

$$E^0 (\text{O}_3) = 2.08 \text{ V} > E^0 (\text{H}_2\text{O}_2) = 1.78 \text{ V} > E^0 (\text{O}_2) = 1.23 \text{ V} \quad (2)$$

Adicionalmente, o ozono e o peróxido de hidrogénio podem gerar facilmente em solução radicais OH^\bullet , oxidantes e muito reactivos. Além disso, a utilização de O_2 como fonte oxidante no processo WAO requer pressões e temperaturas elevadas por forma a aumentar a solubilidade do oxigénio em solução nestas condições. Em contrapartida, o oxigénio é muito menos custoso que o peróxido de hidrogénio e o ozono, respectivamente. A elevada pressão é também necessária para manter a água no estado líquido. Dadas as exigências processuais, os custos de investimento do processo são altos, devido à grande espessura dos materiais exigida para suportar as elevadas pressões utilizadas e às ligas especiais de alto teor em níquel, que são muito mais caras que as tradicionais ligas em aço inoxidável, mas que oferecem uma maior resistência à corrosão, largamente favorecida nas condições reaccionais empregues. Relativamente ao processo de incineração, os seus custos de operação são mais baixos, porque, uma vez iniciada a oxidação, a natureza exotérmica das reacções podem tornar o processo auto-sustentável para uma determinada carga orgânica do efluente ($\text{CQO} > 30 \text{ g/L}$), permitindo a recuperação de energia e de compostos químicos inorgânicos valiosos que se encontrem ligados física ou quimicamente aos compostos orgânicos nos efluentes [6, 9, 15, 16].

No processo não catalítico, a oxidação ocorre num sistema heterogéneo gás-líquido e consiste na série de passos que se indicam :

- i) transferência de oxigénio da fase gasosa para a interface gás-líquido
- ii) dissolução do oxigénio na interface gás-líquido
- iii) transferência de oxigénio dissolvido da interface gás-líquido para o seio do líquido
- iv) reacção química entre o oxigénio dissolvido e o substrato na fase líquida

1.3. Oxidação Catalítica por Via Húmida (CWAO)

Com o objectivo de reduzir os custos de operação e de investimento na aquisição de unidades de WAO [17, 18] e por forma a minimizar os problemas de corrosão nos reactores favorecidos pelas altas temperaturas e pressões [19], surgiu a necessidade de desenvolver catalisadores capazes de conduzir a reacção de oxidação em condições mais amenas (5-50 bar P_T , 398-493 K) e apresentando a grande eficiência de oxidação conseguida pelo processo WAO. Datam de meados da década de 70, inícios da década de 80, os primeiros estudos mais intensivos de oxidação catalítica de compostos orgânicos [17, 20-26]. Apesar de serem muito eficientes, os processos utilizando catalisadores homogéneos de sais de metais de transição (principalmente os sais de cobre) dissolvidos no meio reaccional [26, 27] tinham a desvantagem de possuírem iões tóxicos em solução, implicando a sua remoção ou regeneração a existência de um passo adicional [28, 29], precipitação ou separação por membranas, por exemplo, tornando o processo pouco interessante economicamente. Por oposição, dada a sua facilidade de remoção da fase líquida, procurou-se desenvolver catalisadores heterogéneos de elevada actividade, destacando-se os óxidos de cobre suportados em $ZnO-Al_2O_3$ [20, 23, 30, 31] e os óxidos compósitos de Co/Bi (5/1) [17, 25] e Mn/Ce (1/1) [28, 32]. Os primeiros catalisadores heterogéneos desenvolvidos não eram suficientemente estáveis, sendo as espécies activas lixiviadas do suporte [11, 23, 30, 33], exigindo também um tratamento posterior para as remover e diminuindo irreversivelmente a actividade dos catalisadores.

O desenvolvimento de catalisadores heterogéneos (fáceis de separar da solução), activos (elevadas conversões em tempos de reacção reduzidos) e estáveis (a fase metálica não deve ser lixiviada do suporte) tornou-se assim um desafio. Trabalhos mais recentes indiciam que os catalisadores de metais nobres suportados sobre materiais estáveis e resistentes à corrosão ácida podem ser utilizados com sucesso no processo de oxidação catalítica [34-44], apresentando boas características de estabilidade e de actividade, ultrapassando largamente as eficiências de oxidação conseguidas pelos catalisadores de $Cu(NO_3)_2$ e de Mn/Ce (1/1) nas mesmas condições reaccionais. Entre os suportes referidos contam-se o carvão, o óxido de titânio, o óxido de zircónio e o óxido de cério.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas aplicações dos catalisadores heterogéneos que se salientaram dos vários sistemas catalíticos estudados para o processo.

Tabela 1 – Aplicações de CWAO com catalisadores heterogêneos

Catalisador		Aplicações	Ref.
Fase activa	Suporte		
Cu	alumina	fenol	[20]
Cu-Zn	alumina, sílica	fenóis	[30]
Cu-Mg-La	aluminato de zinco	ácido acético	[21]
Mn	alumina	fenol	[20]
Mn-Ce	-	ácido acético, polietilenoglicol	[28, 32]
Mn-Zn-Cr	-	efluentes industriais	em [45]
Mn-Zr-Cu	óxido de cério	ácido acético	[46]
Co	-	álcoois, aminas, etc.	[47]
Co-Bi	-	ácido acético, ácido p-coumárico	[17, 27]
Co-Ce	-	amónia	[48]
Fe	Sílica	clorofenois	em [45]
Ru	óxido de cério	ácido acético, formaldeído, álcoois, fenol, etc.	[29, 39, 49]
Ru	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais	[50]
Ru	Carvão	ácido acético	[37]
Ru-Rh	Alumina	laminas parcialmente oxidadas	em [45]
Pt	Carvão	ácido fórmico	[51]
		ácidos oxálico e maleico	[36]
		ciclohexanol	[52]
Pt-Pd	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais	em [45]
Pt-Ru	Carvão	tricloroetileno	[34]
Pt-Bi		ácido tartrónico	[53]
Pt, Rh, Ru	óxido de titânio, carvão	ácido acético, fenol	[35]

Com o desenvolvimento de catalisadores possuindo as características desejadas, as potencialidades do processo CWAO voltaram a ganhar adeptos a nível industrial nos últimos anos [4, 6]. Actualmente, existem cerca de 90 unidades de CWAO a operar em todo o mundo, principalmente no tratamento de efluentes das indústrias petroquímica, química, farmacêutica e têxtil [14, 54].

O interesse crescente pelo processo de oxidação catalítica por via húmida é acompanhado pela necessidade de adoptar uma abordagem racional, estabelecer mecanismos de reacção e propor modelos cinéticos adequados. Normalmente, os efluentes reais tem uma composição muito diversa, sendo difíceis de caracterizar completamente [3]. Tendo em vista reduzir a complexidade e melhorar a eficiência do processo por estudos laboratoriais, é necessário adoptar sistemas modelo representativos, sejam misturas dos componentes mais abundantes nos efluentes, ou por estudo dos componentes individuais [17, 18, 28-30, 47, 55, 56]. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, oxálico, glioxálico ...) têm sido utilizados como sistemas modelo em vários trabalhos de WAO e CWAO [36-39, 41, 42, 51, 57-61]. Estes estudos incidiram principalmente na determinação da energia de activação e das ordens de reacção relativamente ao substrato e ao oxigénio, havendo alguns trabalhos que dedicaram parte da discussão a uma interpretação mecanística da oxidação deste tipo de compostos.

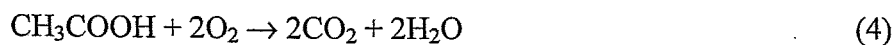
1.4. Oxidação Catalítica por Via Húmida de Ácidos Carboxílicos de Baixo Peso Molecular

Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são de grande importância em síntese orgânica, sendo utilizados na preparação de medicamentos, corantes, aromatizantes e perfumes, entre outros, não sendo de estranhar a ocorrência destes compostos nos efluentes líquidos. Estes ácidos, principalmente o ácido acético, são compostos muito refractários à oxidação, constituindo os produtos finais da degradação gradual da maioria dos compostos orgânicos [10, 13, 62], sendo por isso utilizados frequentemente como modelo na oxidação catalítica de efluentes, tendo sido já demonstrado que catalisadores de metais nobres suportados em carvão activado apresentam uma elevada actividade [35-37, 51]. A sua oxidação a dióxido de carbono e água pode-se representar pela reacção geral :



Os mecanismos de degradação destes ácidos a dióxido de carbono e água são actualmente um domínio de intensa actividade, na tentativa de interpretar os fenómenos envolvidos no processo de CWAO, não havendo ainda um consenso geral na escassa informação publicada na literatura.

Nesta classe de compostos, destaca-se o ácido acético pela sua elevada resistência à oxidação [21, 22]. Esta tem sido explicada em termos do efeito estabilizador do grupo metilo em posição α - do ácido carboxílico. O ácido acético é um solvente muito usado em química orgânica e na indústria da celulose. Os primeiros estudos sobre a sua oxidação catalítica remontam à década de 70 [21, 22]. A reacção global da oxidação completa do ácido acético é descrita por :



Os resultados mais relevantes na oxidação catalítica do ácido acético encontram-se condensados na Tabela 2.

Tabela 2 - Oxidação catalítica do ácido acético (resultados mais relevantes)

Catalisador	T (K)	P _T (bar)	Conversão (%)	Referência
Fe ₂ O ₃				
Cu-Mn-La suportado em Aluminato de Zinco	523-559	67-72.5	2-20	[21, 22]
Sais de Cobre	520	35	87	[28]
Co/Bi (5/1)	521	40	100	[17]
Mn/Ce (1/1)	473	30	100	[29]
Ru/C	448-473	100	100	[37]

Os primeiros catalisadores utilizados para esta reacção foram os catalisadores heterogéneos de Fe₂O₃ e Cu-Mn-La suportado em aluminato de zinco, tendo-se obtido conversões de ácido acético entre 2 e 20% com temperaturas a variar entre 523 e 559 K e pressões totais da ordem de 67-72.5 bar [21, 22]. Na década de 80, começaram a ser utilizados sais de cobre, tendo-se atingido conversões de 87% [28]. Num trabalho de 1982, Imamura e colaboradores conseguiram oxidar completamente o ácido acético com um catalisador de Co/Bi (5/1) à temperatura de 521 K e uma pressão total de 40 bar [17]. Aparentemente, este catalisador possui centros activos básicos onde o ácido acético adsorve preferencialmente através de uma interacção ácido-base no primeiro passo da reacção. Estudos semelhantes revelaram que a uma pressão total de 30 bar e a uma temperatura de 473 K, também se conseguia degradar completamente o ácido acético utilizando um catalisador de Mn/Ce (1/1) [28, 29, 32].

Nos primeiros anos da década de 90, os catalisadores mais activos para a degradação do ácido acético eram os catalisadores homogéneos à base de sais de cobre e os catalisadores de óxidos compósitos de Mn/Ce (1/1) e de Co/Bi (5/1). No entanto, as condições utilizadas no processo de oxidação catalítica por via húmida provocam a solubilização parcial dos seus iões metálicos durante a reacção, havendo a necessidade de os recuperar num passo posterior, o que torna este processo menos atractivo. Com o intuito de obviar a esta desvantagem, nos últimos anos tem sido desenvolvidos estudos no sentido de produzir catalisadores heterogéneos, activos e estáveis, características encontradas em sistemas de metais nobres suportados em carvão activado, TiO₂ e grafite [35-39, 41, 42].

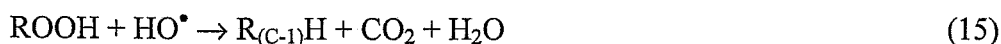
Isnard e colaboradores, num dos seus trabalhos, chegaram à conclusão que catalisadores metálicos suportados em carvão são mais eficientes que suportados em

TiO₂ [35], sendo de realçar o catalisador de ruténio suportado em carvão activado, com o qual se consegue atingir uma conversão completa do ácido acético a temperaturas entre 448 e 473 K, a uma pressão total de 100 bar [37]. O mesmo resultado se obteve com catalisadores de ruténio suportados em grafite, sendo estes mais activos que o catalisador de Ru/C. Esta diferença foi explicada por uma transferência de carga do suporte para os centros activos. De salientar também a nível industrial a excelente conversão (99%) conseguida pelo catalisador de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ a 493 K e 40 bar no processo de oxidação catalítica industrial da Nippon Shokubai (Processo NS-LC) [45].

A par do ácido acético, outros ácidos carboxílicos tem sido também estudados. A cinética de oxidação do ácido fórmico foi deduzida utilizando catalisadores CuO-ZnO [63]. Foi ainda desenvolvido um modelo cinético para a oxidação do ácido fórmico com catalisadores suportados em carvão activado [51]. Gallezot e colaboradores em 1996, com um catalisador de platina suportado em carvão activado (1.56% Pt) conseguiram a sua conversão completa em condições de temperatura e pressão bastante amenas (326 K e 1 bar) [36]. Imamura e colaboradores [25] estudaram a oxidação do ácido oxálico a 385-433 K usando um catalisador de Co/Bi (5:1). Observaram uma redução no carbono orgânico total (TOC) de 30% a 413 K, baixando assim a temperatura de 500-583 K obtida em WAO por Li e colaboradores [12].

1.5. Cinética e Interpretação Mecanística

O conhecimento do mecanismo de uma reacção é essencial para o desenvolvimento de modelos cinéticos, daí o interesse crucial do seu estudo. A degradação de compostos orgânicos por WAO sugere um mecanismo radicalar [12, 60, 64], envolvendo vários passos:



Genericamente, num primeiro passo, o substrato orgânico (RH) sofre uma abstracção de hidrogénio (10-12) das ligações C-H mais fracas, resultando na formação de radicais que reagem rapidamente com uma molécula de oxigénio, formando radicais peroxilo (13) que por sua vez podem abstrair hidrogénio do substrato orgânico (14), produzindo um hidroperóxido (ROOH) e um outro radical. Como os hidroperóxidos formados são relativamente instáveis, sofrem uma decomposição por descarboxilação (15), levando à produção de CO_2 e de outros compostos orgânicos de cadeia molecular mais curta ($\text{R}_{(\text{C}-1)}\text{H}$). Estas reacções continuam até o substrato orgânico inicial (RH) se converter totalmente em CO_2 e H_2O .

Se as condições utilizadas no processo não forem suficientemente elevadas, os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular aparecem como produtos finais refractários a posterior degradação oxidativa. No passado foram desenvolvidos alguns estudos no

sentido de conhecer o mecanismo de oxidação deste tipo de compostos, como por exemplo dos ácidos propiónico e butírico [57, 58], tendo-se concluído que o ataque pelo oxigénio no carbono α do grupo ácido carboxílico era o passo principal.

O mecanismo global para a WAO de um efluente orgânico é representado pelo esquema da Figura 2 [12].

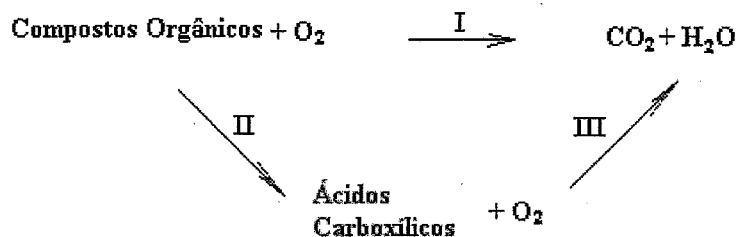


Figura 2 – Esquema simplificado da oxidação por via húmida de compostos orgânicos

O passo I envolve a oxidação completa de alguns componentes orgânicos a CO_2 e H_2O , através da formação de intermediários reactivos. Os passos II e III são reacções em série, envolvendo a cisão de compostos de elevado peso molecular em compostos de baixo peso molecular (normalmente ácidos carboxílicos) e posterior conversão em CO_2 e H_2O , se as condições processuais assim o permitirem.

O conhecimento do mecanismo de uma reacção permite o desenvolvimento de modelos cinéticos representativos. No entanto, tal tarefa revela-se demasiado complexa quando por exemplo se pretende estudar efluentes com uma composição variada de compostos orgânicos. Nestes casos é necessário considerar um modelo de reacção global, com a limitação de ser apenas válido na gama de condições experimentais utilizada para a sua determinação. A lei cinética global a considerar no caso do esquema da Figura 2 poderia tomar a seguinte forma:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [C]^m [\text{O}_2]^n \quad (16)$$

onde $[C]$ representa a concentração de um determinado reagente orgânico em solução, $[\text{O}_2]$ a concentração de oxigénio em solução, k^0 o factor pré-exponencial, E_a a energia de activação da reacção, m a ordem da reacção relativamente ao reagente orgânico, n a ordem da reacção relativamente ao oxigénio, T a temperatura, R a constante dos gases e t o tempo.

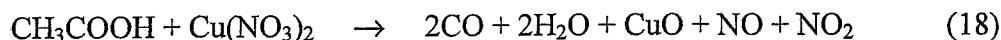
Estudos cinéticos sobre vários compostos orgânicos mostraram que na maioria dos casos a reacção é de 1ª ordem relativamente ao substrato orgânico e ordem 0.5-1 relativamente ao oxigénio [12]. Devido à sua natureza refractária à oxidação, as energias de activação obtidas para as reacções de oxidação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são superiores às energias de activação obtidas para outros compostos contendo um menor número de átomos de oxigénio na sua cadeia [12]. O ácido acético é o composto para o qual se obteve uma maior energia de activação, 167.7 kJ/mol [12].

Em 1991, Li e colaboradores [12] desenvolveram um modelo cinético generalizado para a oxidação não catalítica por via húmida baseado no esquema mecanístico apresentado na Figura 2. Mostraram a sua validade comparando os resultados previstos pelo modelo com resultados publicados na literatura de vários investigadores e com vários tipos de efluentes.

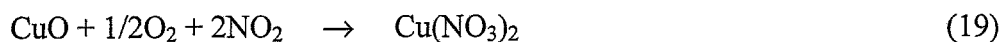
Os processos não catalíticos estudados revelaram quase sempre a presença de ácidos carboxílicos como produtos finais de reacção. Dada a sua natureza refractária, vários estudos foram conduzidos no sentido de desenvolver sistemas catalíticos eficientes na degradação destes compostos. Apenas alguns incidiram sobre a mecanística e cinética de oxidação catalítica de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Utilizando um catalisador homogéneo de nitrato de cobre (II), Imamura e colaboradores deduziram a lei de velocidade de desaparecimento do ácido acético [6]:

$$-\frac{d[\text{AcOOH}]}{dt} = k[\text{Cu}]^{0.62} [\text{AcOOH}]^{1.2} \quad (17)$$

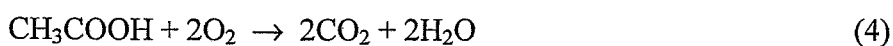
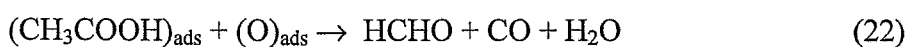
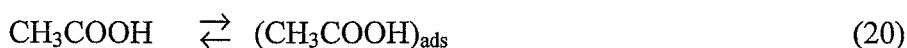
Observaram que a decomposição do ácido acético podia ocorrer mesmo em atmosfera isenta de oxigénio. No entanto, a concentração de iões cobre (II) e de azoto total em solução diminuía com o avanço da reacção, sendo detectados após reacção a presença de CuO precipitado e de vapores de NO e de NO₂. Observaram ainda que, se durante uma reacção efectuada em atmosfera de azoto, se introduzisse oxigénio no meio reaccional, os valores iniciais para a concentração de iões cobre (II) e de azoto total em solução eram repostos. Da análise dos factos experimentais observados, propuseram um mecanismo para a reacção em atmosfera de azoto, no qual o ião nitrato (NO₃⁻) funciona como agente de oxidação:



A introdução de oxigénio no sistema recupera o sal de nitrato de cobre (II):



Em estudos com catalisadores heterogéneos, Levec e Smith propuseram o seguinte esquema reaccional para a oxidação do ácido acético, assente no formalismo do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [21, 22], considerando que a sua degradação ocorria via formaldeído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH) e monóxido de carbono (CO):



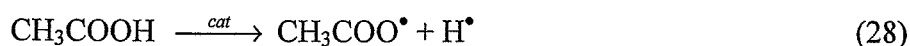
A combinação dos passos (20-25) conduz à reacção global (4). Os resultados dos trabalhos realizados por Levec e Smith mostraram que a cinética da reacção é de ordem 0.5 relativamente ao oxigénio e quase de ordem zero relativamente ao ácido acético, alterando-se progressivamente para ordem 1 com a diminuição da sua concentração. A lei cinética proposta tinha então o aspecto :

$$r_i = \frac{k' C_{\text{Ac}}}{(1 + k'' C_{\text{Ac}})} C_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (26)$$

Outros trabalhos revelaram que a reacção de oxidação é de ordem zero relativamente ao ácido acético e de 0.65 relativamente à pressão de oxigénio [37]:

$$r_i = kP_{O_2}^{0.65} \quad (27)$$

De acordo com vários estudos mais recentes, o esquema geral de oxidação degradativa dos ácidos carboxílicos segue um mecanismo radicalar [12, 35, 59] envolvendo uma cisão inicial das ligações C-H nos carbonos adjacentes ao grupo ácido carboxílico com formação de um radical livre R^\bullet . Este radical pode reagir com oxigénio para formar um radical peróxido (ROO^\bullet), que por sua vez pode abstrair um hidrogénio do substrato orgânico inicial, formando-se um hidroperóxido ($ROOH$). Como os hidroperóxidos orgânicos formados são relativamente instáveis, a decomposição de tais intermediários ocorre por cisão molecular com a consequente formação de intermediários mais estáveis com menor número de átomos de carbono. Estas reacções de cisão continuam rapidamente até à formação de CO_2 e H_2O . No caso do ácido acético, o passo inicial consiste na abstracção de hidrogénio do grupo hidroxilo – formação de um radical acetato por cisão homolítica da ligação O-H:



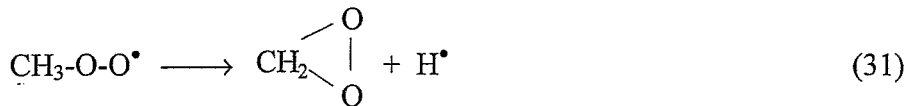
Esta reacção ocorre supostamente à superfície do catalisador, ou na interface metal/suporte [28], sendo os radicais resultantes estabilizados por transferência electrónica entre o substrato e o catalisador. O radical acetato é no entanto instável relativamente à reacção de descarboxilação, produzindo o radical metilo:



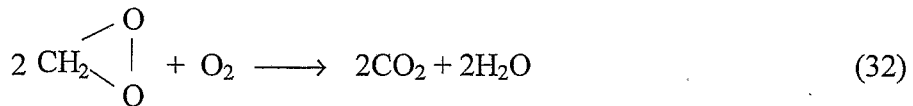
O radical metilo assim formado vai ser oxidado por via do oxigénio molecular, originando o radical peróxido:



Este radical é estável relativamente ao seu precursor metilo, e tende a sofrer uma reacção de ciclização:



Nas condições reacionais (meio oxidante) é favorável a decomposição deste epóxido nos produtos finais CO_2 e H_2O :



Este tipo de mecanismos pressupõe dois passos distintos de oxidação: a reacção de formação do radical acetato (28) e a reacção de formação do radical peróxido (30). É necessário ter em conta que a transferência de oxigénio da corrente gasosa até ao reagente é um processo sequencial dependente das condições experimentais. Em primeira aproximação pode-se considerar o seguinte esquema:

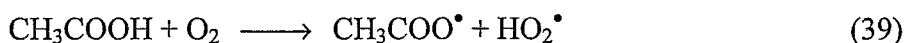
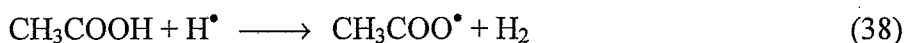
- (i) transferência de O_2 da fase gasosa para a interface gás/líquido
- (ii) dissolução do O_2 na interface gás/líquido
- (iii) difusão do O_2 e do reagente orgânico através do seio da fase líquida
- (iv) transferência de O_2 e do reagente para a interface líquido/sólido
- (v) difusão de O_2 e de reagente nos poros do sólido para os centros activos
- (vi) reacção entre o O_2 e o reagente à superfície do catalisador

Este esquema pressupõe que o único oxidante requerido no processo de oxidação seja o oxigénio molecular, o que no primeiro passo de oxidação (28) pode não ser necessariamente o caso. A formação do radical acetato pode ocorrer por várias vias, envolvendo diferentes espécies oxigenadas, como os radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet :





Os produtos de (34) e (35), juntamente com o H^\bullet (resultante da própria oxidação do substrato) e com o O_2 podem participar na oxidação do ácido acético ao radical acetato [12, 28, 59, 65, 66]:



A presença de radicais livres, mesmo em concentrações baixas pode ser de grande importância, dada a sua afinidade pelo substrato orgânico. Por outro lado, tendo em conta o excesso de O_2 presente no sistema, é de supor que a contribuição da reacção (39), e consequentemente da (37), tenha algum significado.

1.6. Integração Industrial

A primeira patente de WAO, aplicada à oxidação de um efluente industrial contendo sulfitos usando ar comprimido a 453 K [14], data de 1911. No entanto, os primeiros exemplos consistentes da implementação desta tecnologia e da sua aplicação ao tratamento de efluentes de indústrias de pasta de papel, datam do início da segunda metade do século XX. O primeiro processo WAO a ser comercializado - o processo Zimpro [67] - teve mais de 130 unidades em funcionamento nos Estados Unidos e na Europa, tendo sido a sua principal aplicação o tratamento primário de águas residuais. Outras unidades dedicaram-se à regeneração de carvão activado usado como adsorvente noutros processos. As condições típicas usadas no processo Zimpro variavam entre 423 e 623 K com pressões entre 20 e 200 bar.

Nos 20 anos seguintes, o processo revelou um baixo índice de adesão por parte da indústria, de modo que na década de 70 existiam cerca de 20 unidades em funcionamento no mundo inteiro, com apenas seis dessas aplicadas exclusivamente ao tratamento de efluentes industriais [4, 5]. No entanto, fruto do aperto iniciado pela legislação ambientalista dessa altura, limitativa no que respeita ao volume e local das descargas, as companhias foram levadas a repensar a sua estratégia e a WAO readquiriu o interesse no meio industrial. Nesta altura foram desenvolvidos vários processos de WAO, entre os quais se destacam os processos Wetox, VerTech e Kenox, que procuraram melhorar a eficiência do sistema através de modificações na geometria do reactor, nomeadamente a nível de transferência de massa e calor [67]. Os diferentes desenvolvimentos procuraram assim diminuir os custos de capital das unidades processuais, mantendo as exigências de uma boa eficiência na remoção da carga orgânica dos efluentes.

Como já foi referido, o número actual de unidades em operação é cerca de 90, a maioria dedicada ao tratamento de efluentes das indústrias petroquímica, química, farmacêutica e têxtil [14, 54].

Os passos gerais de um processo de WAO envolvem a pressurização do efluente e compressão de ar, pré-aquecimento, reacção, arrefecimento,

despressurização/separação do gás e tratamento da corrente gasosa. O esquema básico de uma unidade industrial de oxidação por via húmida é apresentado na Figura 3.

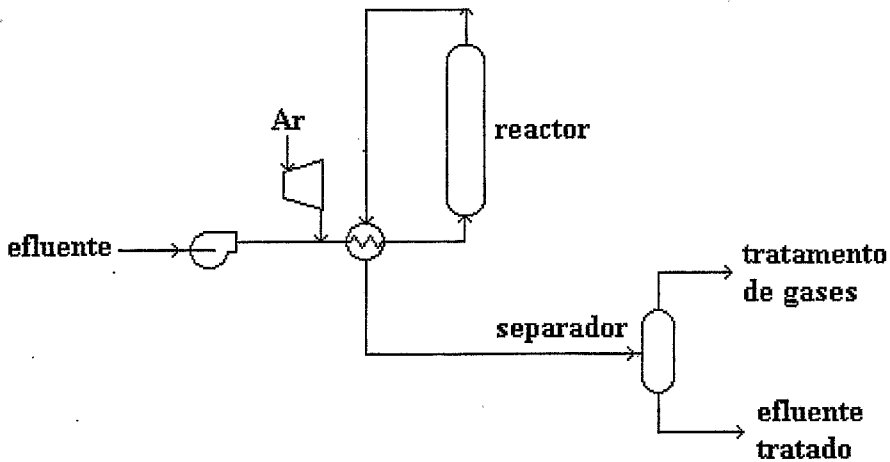


Figura 3 – Esquema processual de uma unidade de oxidação por via húmida

O efluente líquido é pré-filtrado e bombeado através de um permutador de calor, elevando a sua temperatura até um valor tal que quando o efluente e uma quantidade de ar comprimido perto da quantidade estequiométrica para a reacção entram no reator, o calor exotérmico da reacção entre as espécies com CQO e o oxigénio aumenta a temperatura da mistura até ao máximo desejado. Tempos de residência típicos que permitem obter o grau de oxidação pretendido variam entre 30 e 120 minutos. O efluente do reator é utilizado para permutar calor com a corrente de entrada. A energia necessária para o pré-aquecimento é inversamente proporcional ao grau de oxidação pretendido. Quanto mais calor for libertado na oxidação, menor será o aquecimento necessário à entrada do reator. O processo poderá autosustentar-se termicamente havendo um mínimo de libertação de calor de cerca de 210 kJ/L [54]. A eficiência térmica do sistema resulta da operação a uma pressão elevada, onde o calor de evaporação pode ser recuperado quando o vapor recondensa durante o arrefecimento dos produtos de reacção. Na maioria dos casos, existe mais energia térmica disponível do que a necessária para pré-aquecer a corrente de alimentação ao reator, sendo normalmente efectuado um arrefecimento adicional do efluente do reator antes da descarga final.

Após arrefecimento, o passo final consiste na redução da pressão do efluente do reator, separando as fases líquida e vapor.

A nível de controle, o processo apresenta como parâmetros operacionais a temperatura, o tempo de residência e a pressão. A eficiência da reacção de oxidação de compostos orgânicos é mais sensível à temperatura e ao tempo de residência do processo, sendo que uma diminuição no valor destes parâmetros provoca uma diminuição da conversão obtida à saída do reactor. A pressão é usada para limitar o grau de evaporação da água à temperatura de operação. Uma pequena variação na pressão do sistema não deverá alterar a eficiência da reacção de oxidação.

O grau de oxidação de um efluente é também afectado pela velocidade de transferência de oxigénio da fase gasosa para a fase líquida, sendo esta dependente da sua solubilidade no líquido. A solubilidade do oxigénio é uma função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio no sistema [68]. A solubilidade do oxigénio baixa com o aumento de temperatura até 373 K, aumentando posteriormente com a temperatura acima de 373 K até um valor máximo a 647.1 K, o ponto crítico da água. A solubilidade do oxigénio também aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

O tipo de reactor mais simples para um processo de WAO consiste de uma coluna vertical de borbulhamento com uma razão altura-diâmetro entre 5 e 20 [14], por onde o efluente e o ar passam em co-corrente.

No processo de CWAO com catalisadores sólidos, a existência de uma fase gasosa e de um substrato líquido implica a utilização de um reactor de percolação (*trickle-bed-reactor*). O equipamento usado para conseguir um contacto eficiente das três fases consiste principalmente em reactores de leito fixo, nos quais as duas fases fluídas passam através de um leito fixo de catalisador em co-corrente. O carácter multifásico destes reactores coloca alguns problemas no seu projecto, uma vez que o comportamento global do processo depende de uma forma complexa do transporte de massa e calor (interfases e interpartícula), da cinética, da termodinâmica e da hidrodinâmica. Num reactor de leito fixo podem ocorrer também problemas de queda de pressão, principalmente se o tamanho das partículas do catalisador for muito pequeno. Por outro lado, a utilização de partículas com um diâmetro maior podem levar a um controlo da reacção por difusão nos poros do catalisador.

Outro ponto crucial a ter em conta no projecto de um processo industrial de CWAO usando catalisadores sólidos é a sua estabilidade nas condições de reacção. Fenómenos como sinterização e lixiviação da fase metálica podem ocorrer com frequência nas condições utilizadas, por isso a escolha do sistema catalítico deve ser bem ponderada. A lixiviação é facilmente evitada pela escolha adequada do metal em

termos da sua solubilidade e por controlo do pH durante o processo. O mesmo cuidado se aplica aos suportes usados. Adicionalmente, existem outros factores de desactivação como diminuição da área activa do suporte (deposição de coque) e envenenamento dos centros activos que devem ser tomados em consideração.

Katzer e colaboradores [18] foram os primeiros a desenvolver um esquema processual para a utilização da tecnologia de CWAO no tratamento de efluentes líquidos. Demonstraram que a oxidação catalítica não é economicamente atractiva para baixos valores de CQO, devido à energia necessária para aquecer o efluente. Alta CQO fornece calor suficiente para que o processo seja auto-sustentável, tornando-se economicamente viável. O esquema processual de um processo de CWAO é idêntico ao apresentado na Figura 3 para WAO, sendo que neste caso o reactor contém um leito de catalisador. Algumas aplicações industriais conhecidas foram revistas na literatura [45].

Para ser mais eficiente, o processo de CWAO deve ser instalado na origem do efluente líquido na unidade industrial. Dependendo do tipo e quantidade de compostos orgânicos dissolvidos no efluente, o processo pode ser projectado para reduzir apenas a sua concentração ou para eliminá-los completamente. No primeiro caso, os produtos intermediários formados durante a oxidação devem ser biodegradáveis. Com a utilização de catalisadores eficientes, o processo de CWAO permite oxidar os dois compostos mais refractários à oxidação conhecidos do processo de WAO, o ácido acético e a amónia. Desta forma, além da redução dos custos de investimento e de operação associados a esta tecnologia quando comparado com a WAO, este processo permite a descarga directa ou a reutilização da água tratada, sem haver necessidade de um outro processo de tratamento a jusante como acontecia frequentemente com o processo de WAO.

A primeira patente de um processo de CWAO usando um catalisador heterogéneo data de 1950 quando a DuPont desenvolveu um catalisador baseado em óxidos de Mn-Zn-Cr para a oxidação catalítica de efluentes industriais de natureza orgânica na gama de temperaturas entre 393 e 473 K.

Como foi referido na secção 1.3., vários tipos de catalisadores heterogéneos foram estudados nas últimas décadas, tendo-se chegado à conclusão de que actualmente os catalisadores de metais nobres suportados são os que apresentam melhores características, quer em termos de resistência à desactivação, quer em termos de actividade catalítica, sendo capazes de oxidar uma grande variedade de poluentes, incluindo os tão refractários ácido acético e amónia. Desta forma, nos últimos anos tem

sido desenvolvidos vários processos comerciais de oxidação catalítica baseados em catalisadores heterogêneos contendo metais nobres, entre os quais se destacam os processos Japoneses NS-LS, Osaka Gas e Kurita [69].

O processo NS-LS utiliza um catalisador de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ capaz de oxidar com uma eficiência de 99% compostos como fenol, formaldeído, ácido acético e glucose a uma temperatura de 493 K e 40 bar de pressão total. Na ausência de catalisador, as eficiências de remoção rondariam os 5-50%.

O catalisador do processo Osaka Gas é baseado numa mistura de metais nobres e de transição suportados em TiO₂ ou TiO₂-ZrO₂, podendo ser utilizado no tratamento de vários tipos de efluentes industriais e urbanos.

O processo Kurita foi desenvolvido especificamente com o objectivo de eliminar amónia por oxidação com o ião NO₂⁻ a N₂ e N₂O, usando um catalisador heterogêneo de platina. O uso do ião nitrito em vez de oxigénio permite baixar a temperatura do processo para valores entre 323 e 373 K.

Uma alternativa usada industrialmente aos catalisadores heterogêneos consiste na utilização de catalisadores homogêneos, que adicionalmente simplifica a operação do reactor relativamente aos reactores de percolação. No entanto, os catalisadores homogêneos precisam de ser separados e reciclados ao reactor, envolvendo um passo adicional no processo. Baseados neste conceito, foram desenvolvidos vários processos de oxidação catalítica por via húmida usando catalisadores homogêneos, principalmente envolvendo sais de cobre. Destacam-se os processos Ciba-Geigy, LOPROX e WPO [67].

O processo Ciba-Geigy utiliza um sal de cobre, sendo reciclado ao reactor por recuperação sob a forma de sulfureto de cobre. Foram instaladas algumas unidades na Alemanha e na Suíça em indústrias farmacêuticas. A temperatura é relativamente elevada (cerca de 573 K) com o objectivo de remover o ácido acético. No entanto, mesmo nestas condições, a amónia não é completamente eliminada, obtendo-se uma eficiência de oxidação entre 95 e 99% no tratamento de efluentes químicos e farmacêuticos.

O processo LOPROX usa iões Fe²⁺ e quinona como catalisador. Foi desenvolvido pela Bayer AG para tratar substâncias orgânicas não biodegradáveis num reactor de borbulhamento a temperaturas abaixo dos 473 K e pressões da ordem dos 5 a 20 bar. Desta forma, é produzido um efluente com boas características para ser posteriormente tratado biologicamente.

O processo WPO usa como oxidante peróxido de hidrogénio e como catalisador iões Fe^{2+} (reagente de Fenton). Permite atingir boas eficiências de oxidação (até 98%) em condições amenas (363-403 K, 1-5 bar).

A tecnologia de CWAO é cada vez mais eficiente devido a intensos estudos de desenvolvimento de novos reactores e catalisadores. Desta forma, os custos de aquisição e de operação deste tipo de tecnologia são cada vez mais razoáveis, tornando-a como uma alternativa viável aos processos já existentes para o tratamento de efluente líquidos, que apresentam cada vez mais uma composição complexa de compostos orgânicos e inorgânicos que não são possíveis de tratar com as tecnologias tradicionais. Dada a crescente introdução de unidades de CWAO no mercado, pode-se afirmar que o processo de CWAO é uma tecnologia emergente no tratamento de vários tipos de efluentes líquidos.

Em Espanha uma das instalações petroquímicas da Repsol adquiriu recentemente uma unidade de CWAO para tratamento dos seus efluentes.

Em Portugal, o detentor da comercialização desta tecnologia (Grupo Vivendi Waters) tem-se introduzido no mercado, através do Sector do Saneamento Básico.

1.7. Outras Aplicações da Oxidação Catalítica por Via Húmida

Para além da utilização da oxidação catalítica por via húmida como processo de tratamento de efluentes industriais, este processo também é utilizado na oxidação parcial de reagentes com o sentido de obter matérias primas úteis na indústria química. As condições amenas necessárias, a inexistência de efluentes nocivos no processo e a possibilidade de recuperação pouco dispendiosa dos catalisadores incentivam a utilização desta tecnologia. Neste sentido, os hidratos de carbono tem merecido particular atenção no que toca à sua oxidação catalítica, especialmente a glucose que pode ser oxidada a ácido sacárico, importante para o fabrico de detergentes sintéticos, servindo de substituto aos polifosfatos devido às suas propriedades complexantes e elevada biodegradabilidade [70-73]. Várias tentativas têm sido realizadas no sentido de obter esta matéria prima por oxidação da glucose ou do ácido glucónico com catalisadores metálicos [70-72]. Van der Baan, em 1981, conseguiu atingir estes objectivos, utilizando um catalisador de platina suportada em carvão activado (5% Pt), à temperatura de 328 K [70, 71]. A platina e o paládio são os metais mais eficientes para esta reacção, mas, a adição de certos agentes promotores (Bi ou Pb) provocam uma maior selectividade e melhor resistência à desactivação dos catalisadores [73, 74].

O ácido glioxálico é um composto altamente reactivo na preparação de uma larga gama de produtos da química fina, tais como perfumes, aromas e produtos farmacêuticos. Este ácido é preparado industrialmente por várias técnicas, incluindo a oxidação catalítica de soluções aquosas de glioxal com ar. Este processo, estudado desde os anos 60, obteve os melhores resultados (conversão do glioxal a ácido glioxálico de 70 a 85.5%) num trabalho realizado por Gallezot e colaboradores em 1992, tendo então sido utilizado um catalisador de platina suportada em carvão activado à temperatura ambiente e pressão de 1 bar [75].

A oxidação catalítica de soluções aquosas de glicerol com ar sobre catalisadores de platina, permite obter uma larga gama de compostos derivados do glicerol por oxidação das suas funções álcool, podendo ser usados na síntese em química fina. Tradicionalmente, estes compostos são obtidos por processos biotecnológicos bastante onerosos. Gallezot e colaboradores obtiveram resultados muito encorajadores,

conseguindo elevados rendimentos para os vários derivados por oxidação catalítica. A selectividade podia ser controlada modificando a superfície metálica com átomos de bismuto. O efeito promotor deste metal é explicado através da formação de complexos à superfície das partículas de Pt/Bi que orientam a selectividade para a oxidação preferencial da função álcool secundário [76].

Existem mencionadas na literatura mais aplicações da oxidação por via húmida [4, 49, 52, 53, 64, 77-80] que não foram aqui descritas para não tornar esta secção exaustiva, mas que merecem ser referenciadas. Dentre elas destacam-se as aplicações do processo na oxidação de fenóis e derivados [4], do formaldeído [49], do polietileno glicol [79, 80] e de efluentes industriais [4, 64].

1.8. Preparação de Catalisadores Heterogéneos

Neste trabalho foram utilizados catalisadores metálicos suportados em carvão activado (principalmente catalisadores de metais nobres), sendo por necessário referir aqui alguns aspectos pertinentes sobre o suporte utilizado e a preparação dos catalisadores.

1.8.1. Carvão Activado como Suporte

Os carvões activados são materiais de carbono porosos preparados por activação química ou física a partir de vários tipos de precursores vegetais ou minerais (madeira, casca de côco, turfa, carvão mineral, etc.). Os carvões activados quimicamente são produzidos por carbonização e activação simultânea do precursor a 873-1073 K. O agente activante (Ex: H_3PO_4 ou $ZnCl_2$) é adicionado ao precursor antes de iniciar o aquecimento. Os carvões activados fisicamente são produzidos a partir de um material precarbonizado, obtido por decomposição térmica de um precursor a 873-1073 K na ausência ou presença controlada de ar [81]. O passo de activação é realizado normalmente com vapor de água ou com CO_2 a 1073-1373 K. A estrutura de um carvão activado é muito desordenada, sendo constituída por camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações (Figura 4). Possuem diferentes tipos de poros, que se classificam mediante o seu diâmetro como microporos (diâmetro < 2.0 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) [82, 83].

A química superficial do carvão activado é bastante diversificada, podendo ter vários tipos de grupos funcionais presentes (grupos ácido carboxílico, lactonas, fenóis, carbonilos, éteres, etc.). Os grupos funcionais mais comuns são ilustrados na Figura 5.

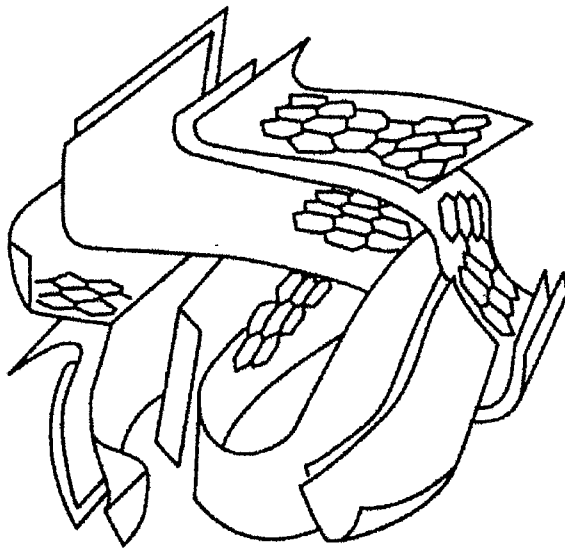


Figura 4 – Estrutura de um carvão activado

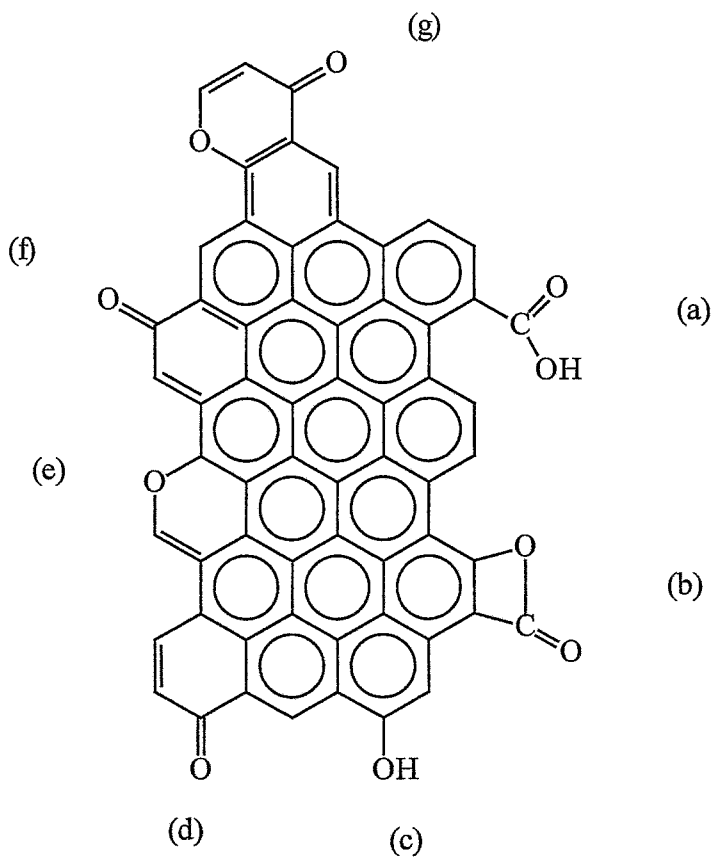


Figura 5 – Exemplos de grupos funcionais contendo oxigênio à superfície do carvão [84, 85]: (a) ácido carboxílico; (b) lactona; (c) fenol; (d) carbonilo; (e) éter; (f) quinona; (g) pirona

Quando se pretende desenvolver catalisadores metálicos suportados em carvão activado, a sua dispersão final depende de um número variado de factores, como a estrutura porosa do suporte, a natureza do precursor metálico, o tipo e quantidade de grupos funcionais à sua superfície, entre outros. Os últimos dois factores referidos têm uma relação muito próxima, uma vez que a química superficial do suporte irá determinar a sua interacção com um dado precursor metálico. Factores como o pH da solução de impregnação, a natureza aniónica ou catiónica do precursor e o ponto de carga zero do suporte determinam a extensão da interacção precursor metálico-suporte e consequentemente a dispersão metálica do catalisador [86]. Dependendo dos tipos de grupos funcionais presentes na superfície do suporte, a deposição metálica pode ocorrer por adsorção das espécies iónicas em centros de nucleação ácidos e básicos ou por deposição das espécies metálicas por uma reacção de oxidação-redução com o carvão. Para o primeiro mecanismo, o ponto de carga zero (PZC) do carvão activado tem um papel muito importante [87].

O carvão activado apresenta um carácter anfotérico. Quando em solução aquosa, a superfície do carvão fica carregada electricamente, dependendo o sinal da sua carga do pH da solução e do tipo de grupos funcionais presentes no suporte. O PZC corresponde ao pH da solução para o qual a carga superficial do suporte é nula. A um pH da solução superior ao PZC, a superfície do carvão ficará negativamente carregada, por libertação de protões para a solução, atraindo catiões. Um pH inferior ao PZC irá produzir o efeito oposto, isto é, a superfície do carvão captura protões da solução, ficando carregada positivamente e tendo assim tendência a atrair aniões (Figura 6).

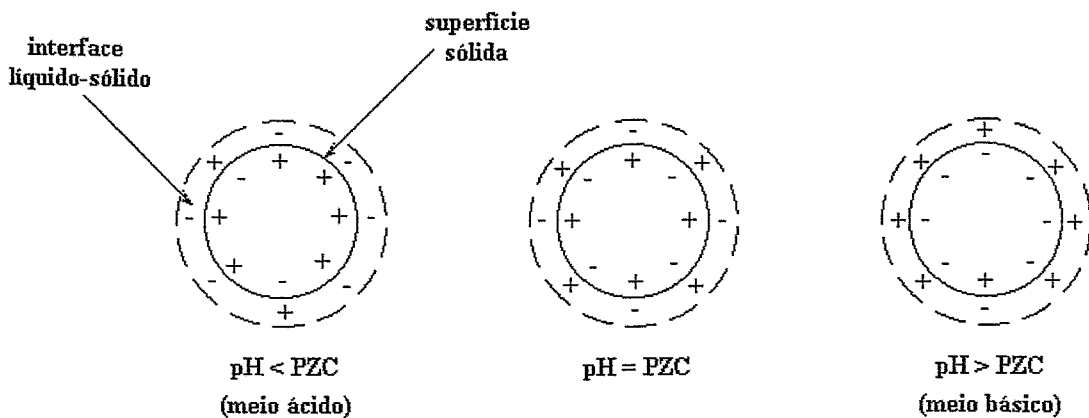


Figura 6 – Ilustração do carácter anfotérico dos carvões activados [87]

O conhecimento do PZC do suporte na preparação de catalisadores é assim de crucial importância no sentido de obter catalisadores com uma elevada interacção metal-suporte [87]. A carga superficial do suporte irá ter influência em todas as etapas da preparação de catalisadores heterogéneos por métodos de impregnação em solução. Veja-se o caso por exemplo de impregnação incipiente de um precursor aniónico numa solução com um pH superior ao PZC do suporte. A repulsão electrostática entre o precursor e a superfície irá conduzir a uma deposição não-uniforme do metal após secagem da solução, obtendo-se uma baixa dispersão metálica [86].

Existem várias técnicas que permitem determinar e quantificar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões activados. Entre elas destacam-se as técnicas de titulação ácido-base, dessorção a temperatura programada, espectroscopia fotoelectrónica de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Por titulação mássica determina-se o seu ponto de carga zero (PZC). Existe um outro parâmetro que define o pH para o qual a carga eléctrica superficial do suporte é nula, o pH do ponto isoelectrico. No entanto, os procedimentos experimentais usados na determinação do PZC e do pH do ponto isoelectrico levam à obtenção de diferentes valores [88]. Esta diferença é explicada porque a técnica experimental usada para determinar o pH do ponto isoelectrico, electroforese, analisa principalmente a superfície externa das partículas, enquanto a técnica usada na determinação do PZC, analisa a superfície total [87]. Por isso, no seguimento do presente trabalho, utilizou-se o parâmetro PZC como a única medida do pH para o qual a superfície dos suportes apresentam uma carga eléctrica nula.

Deve existir um certo cuidado no armazenamento dos carvões, uma vez que por exposição à luz as suas propriedades superficiais podem alterar-se bastante [84].

Em termos de aplicações industriais, o carvão activado é um bom material de suporte para catalisadores, devido à sua elevada resistência mecânica. É também muito estável em meios ácidos e em meios básicos, ao contrário de outros suportes como a alumina ou a sílica que dissolvem a valores de pH elevados [89]. A alumina é também atacada a valores de pH muito baixos [81, 89]. Aliado a estes factos está a possibilidade de se poder alterar texturalmente e quimicamente o material por forma a obter as características desejadas. Quando se utilizam catalisadores de metais nobres suportados em carvão activado, o suporte oferece ainda outra vantagem do ponto de vista económico, uma vez que o metal pode ser recuperado facilmente após queima do carvão.

1.8.2. Preparação de Catalisadores Metálicos Suportados em Carvão Activado

O esquema geral de preparação de um catalisador suportado por métodos de impregnação em solução envolve as etapas de impregnação das espécies activas no suporte, de secagem e de activação. Por forma a obter catalisadores com grande actividade, selectividade e estabilidade, o procedimento que em cada uma destas etapas é adoptado torna-se decisivo. As técnicas de preparação de catalisadores suportados encontradas na literatura revelam que o conhecimento associado é mais empírico do que cientificamente exacto, sendo portanto algo indefinidas as bases teóricas para a mais eficiente preparação dos catalisadores. É no entanto possível destacar alguns aspectos que nos dão um maior controlo sobre o processo.

Na preparação de catalisadores suportados de metais nobres, o teor metálico é normalmente muito baixo devido ao seu elevado custo, sendo desejável um tamanho de partículas muito pequeno, por forma a maximizar a actividade do catalisador. Para atingir uma elevada dispersão é importante ter em conta a interacção entre o precursor metálico e a superfície do suporte. Como já se viu, no caso do carvão activado como suporte, a química superficial é determinante nessa interacção, juntamente com a natureza do precursor utilizado e com o pH do meio de impregnação [90]. Na preparação de catalisadores de Pt/C com H_2PtCl_6 , a correcta funcionalidade da superfície do carvão permite a adsorção das espécies $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$, a qual é favorecida com um pH de solução inferior ao PZC do suporte. O carvão reduz ainda uma certa quantidade do complexo $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ a $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$. O complexo $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ liga-se fortemente nas paredes dos mesoporos do suporte. Em suportes extrusados a etapa de impregnação é normalmente realizada pelo método de impregnação incipiente, no qual é adicionado ao suporte um volume de solução de precursor (cuja concentração é calculada de modo a obter o teor metálico desejado) suficiente para preencher os poros das partículas do suporte. Este método é simples, económico (especialmente quando estão envolvidas soluções com componentes activos caros) e capaz de obter uma carga metálica reprodutível, que só é limitada pela solubilidade do precursor metálico. No entanto, quando é pretendida uma maior carga metálica, esta limitação pode ser ultrapassada realizando vários passos de impregnação consecutivos.

A etapa de secagem é muito importante no que toca à obtenção duma distribuição homogénea e boa dispersão de metal à superfície do suporte. No caso de não haver suficiente interacção entre o precursor metálico e a superfície do suporte para

que ocorra a sua fixação, a dinâmica do processo de secagem torna-se decisiva nas propriedades catalíticas. Resumidamente, na secagem de extrusados porosos, a evaporação do solvente começa na superfície externa, provocando a formação de um menisco à entrada dos poros e de uma pressão de sucção. Assim, a evaporação dá-se principalmente à entrada dos poros, fluindo a solução do interior para o exterior dos mesmos.

Se a velocidade de secagem for grande, a solução de impregnação é desta forma concentrada à entrada dos poros até se dar a sua sobresaturação e conseqüente cristalização ou precipitação do precursor metálico. O resultado deste processo é a segregação do precursor metálico para a periferia do suporte (distribuição tipo “casca de ovo”). No entanto, o processo descrito aqui está muito simplificado, havendo parte do precursor metálico que permanece no interior dos poros da partícula.

Se a velocidade de secagem for baixa, o aumento da concentração à periferia é compensado pela difusão do metal para o interior dos poros do catalisador onde a sua concentração é mais baixa. Desta forma consegue-se obter uma distribuição homogênea do metal em todo o suporte.

Quando há uma forte interacção entre o precursor metálico e a superfície do suporte, a velocidade de secagem irá ter pouca influência na distribuição final do metal.

No caso da preparação de catalisadores de platina suportada em carvão activado utilizando ácido hexacloroplatínico como precursor, é necessário garantir uma boa interacção metal-suporte ($\text{pH} < \text{PZC}$) por forma a evitar a migração em grande extensão das espécies Pt durante a secagem.

Após as etapas de impregnação do precursor metálico e de secagem, existe uma etapa muito importante no que toca às características finais do catalisador, a activação. Esta etapa consiste normalmente de uma redução do metal sob corrente de hidrogénio após decomposição do complexo metálico impregnado no suporte, tendo a temperatura de redução uma influência grande na dispersão final do metal no suporte. A temperaturas de redução demasiado altas podem ocorrer fenómenos de sinterização que levam à diminuição da área metálica activa [91]. A natureza química da superfície do suporte também afecta esta etapa. Em geral, quanto menor for o teor de oxigénio, maior será a facilidade de redução do precursor, permitindo a utilização de temperaturas mais baixas [87], reduzindo assim a propensão para a sinterização. Na etapa de impregnação, embora um precursor catiónico tenha uma boa interacção com um suporte oxidado com HNO_3 , se se garantir um pH de solução superior ao PZC do suporte, a baixa estabilidade

térmica dos grupos ácido carboxílico formados conduz a catalisadores com uma baixa dispersão metálica após a etapa de redução com H_2 a alta temperatura [92, 93].

Recentemente, tem-se desenvolvido novos métodos de preparação de catalisadores. Um deles envolve a impregnação e redução simultâneas em fase vapor de complexos organometálicos [94]. Inicialmente procede-se à volatilização e transporte do composto organometálico até à superfície do suporte. Depois, promove-se a decomposição térmica do complexo sobre o suporte a uma determinada temperatura em atmosfera de hidrogénio. Este tipo de procedimento permite obter os catalisadores já reduzidos e oferece como vantagens a simplicidade e rapidez de impregnação e activação, bem como a obtenção de catalisadores com uma elevada dispersão e pureza [95], quando comparado com os catalisadores obtidos pelos métodos convencionais envolvendo as complexas etapas de impregnação, secagem, calcinação e redução. O complexo usado como precursor deve possuir uma boa volatilidade, não deve ser tóxico e deve apresentar estabilidade térmica durante o processo de sublimação.

1.9. Objectivos Específicos do Trabalho

O objectivo geral desta tese visa o estudo e caracterização dos parâmetros operacionais do processo de oxidação catalítica por via húmida.

O objectivo central consiste no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos com uma elevada estabilidade e actividade. Para testar os sistemas desenvolvidos procedeu-se à oxidação por via húmida de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Estes ácidos foram utilizados como compostos modelo devido à sua natureza muito refractária à oxidação e por constituírem o resultado da degradação oxidativa da maioria dos poluentes orgânicos em solução aquosa. As reacções foram efectuadas num reactor de alta pressão, usando soluções aquosas de ácido acético, propiónico, butírico e isobutírico.

Para a preparação dos catalisadores usou-se como suporte o carvão activado. Este suporte destaca-se pelo seu baixo custo, pela possibilidade de se poder modificar facilmente as suas propriedades químicas e texturais [96, 97], pela sua excelente estabilidade em quase todos os ambientes líquidos [86] e pela fácil recuperação da fase activa.

Dos vários sistemas catalíticos existentes adoptou-se a preparação de catalisadores de metais de transição e de metais nobres suportados em carvão activado. A 1ª classe de catalisadores foi escolhida porque os correspondentes catalisadores homogéneos provaram em resultados anteriores [17] possuir uma elevada eficiência na degradação de muitos compostos orgânicos. Os metais nobres suportados em carvão activado, em trabalhos recentes indiciam possuírem características de actividade e estabilidade promissoras e adequadas ao processo [37]. Como técnicas de preparação utilizaram-se a impregnação incipiente, uma técnica clássica de impregnação e a técnica de preparação por deposição química em fase vapor de complexos organometálicos (OMCVD), uma técnica recente que permite a preparação num só passo de catalisadores com uma elevada pureza e dispersão metálica [94].

Uma análise prévia da literatura publicada na área revelou que o catalisador de platina suportada em carvão activado (Pt/C) apresentava certas limitações na oxidação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular [36, 39]. Testes preliminares no âmbito

do presente projecto mostraram que essas limitações eram apenas aparentes, tendo-se adoptado este sistema e o sistema Ir/C como catalisadores preferenciais de estudo sistemático no trabalho desenvolvido. O uso do irídio como fase activa na preparação de catalisadores metálicos suportados não foi até à data muito estudado. As referências encontradas na literatura em aplicações de CWAO resumem-se a algumas experiências exploratórias, mostrando no entanto resultados promissores. Um exemplo é o catalisador de irídio suportado em óxido de cério, com o qual se obtém uma boa actividade catalítica (cerca de $12 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) na oxidação do ácido acético [39].

Dadas as várias variáveis introduzidas no processo de preparação de catalisadores (metal suportado, estado de oxidação do suporte, método de impregnação da solução de precursor e pré-tratamentos efectuados), é importante a correcta caracterização dos materiais obtidos, por forma a poder otimizar o seu método de preparação e a poder correlacionar com precisão a influência de cada uma das variáveis na actividade catalítica dos catalisadores. Neste sentido, procurou-se fazer uso de um conjunto de técnicas de caracterização para atingir os objectivos propostos, dentre as quais se destacam as técnicas termoanalíticas (TG, TPD, DSC, TPR), a determinação da dispersão metálica por técnicas de quimissorção e de titulação de H_2 , a caracterização textural por análise de isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, a caracterização química por análise imediata, elementar e espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e a análise morfológica dos catalisadores por microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDS) e de transmissão (TEM).

A par da obtenção de resultados catalíticos, procurou-se fazer a caracterização do mecanismo reaccional envolvido no sistema trifásico e a sua modelação cinética. A oxidação não catalítica de vários ácidos foi já estudada previamente, incluindo-se os ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico e capróico [4, 9, 57, 58, 60, 61]. Estes estudos consistiram principalmente na determinação das energias de activação e nas ordens de reacção relativamente ao substrato e ao oxigénio. A oxidação total do ácido acético foi conseguida com catalisadores de ruténio suportado em diferentes materiais [37, 39, 41]. No entanto o mecanismo de degradação deste tipo de compostos não está totalmente estabelecido na literatura.

Ao contrário dos ácidos acético e fórmico, o estudo da oxidação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular de cadeias superiores não têm sido muito intenso, tendo-se adoptado o ácido butírico como composto modelo principal no estudo e interpretação mecanística do processo de oxidação catalítica desta classe de compostos.

O ácido butírico foi também escolhido por ser um composto com quatro átomos de carbono e que apresenta dois isómeros estruturais (Figura 7), permitindo obter informações mais completas sobre o mecanismo de oxidação.



Figura 7 – Isómeros de estrutura ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) do ácido butírico

As leis de velocidade globais fornecem correlações que permitem o projecto de reactores, sendo válidas na gama de condições experimentais que se utilizaram para as obter. O conhecimento do mecanismo detalhado permite a elaboração de modelos cinéticos representativos do sistema em estudo e a extrapolação do seu comportamento para fora das condições usadas experimentalmente. Neste sentido, com o trabalho experimental realizado, procurou-se determinar a actividade e selectividade dos sistemas catalíticos em estudo e determinar também parâmetros cinéticos como energia de activação, ordens e lei de velocidades de uma reacção e com o desenvolvimento de um mecanismo reaccional mais detalhado procurou-se estabelecer um modelo cinético apropriado.

Os catalisadores heterogéneos desenvolvidos para o processo de oxidação por via húmida, para serem considerados adequados em aplicações industriais devem possuir características de resistência prolongada à desactivação, por isso, foi também objectivo deste trabalho estudar as propriedades de estabilidade dos catalisadores em reacção. Os catalisadores seleccionados foram assim submetidos a testes de desactivação, onde se procurou avaliar a resistência do suporte no meio oxidante e a existência de fenómenos como sinterização, envenenamento, deposição de coque e lixiviação do metal para a solução.

Após o estudo detalhado dos catalisadores mais promissores (Pt/C e Ir/C) e da reacção de oxidação por via húmida do ácido butírico, os mesmos foram testados num efluente real – umas águas-ruças. Este tipo de efluente resultante do processamento da azeitona para produção de azeite, muito comum no Norte de Portugal, é caracterizado por uma elevada carência química em oxigénio (tipicamente acima de 40 g/L). Normalmente é descarregado em cursos de água doce provocando um impacto ambiental e social bastante negativo. Legislação recente obriga ao tratamento deste tipo

de efluentes antes da sua descarga. No estudo conduzido com este efluente, para além de se demonstrar a eficiência dos sistemas catalíticos desenvolvidos em aplicações reais, procurou-se também encontrar um modelo em termos de carbono orgânico total, capaz de ajustar os resultados observados, tendo em consideração que os fenómenos envolvidos nesta situação são mais complexos que os observados no estudo das soluções modelo. É de referir que apesar das diferenças, a metodologia desenvolvida no caso dos sistemas modelo pode ser facilmente transposta para o efluente real, demonstrando o valor dos modelos desenvolvidos.

2. Parte Experimental

Neste capítulo são descritas as técnicas, instalações e procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores estudados neste trabalho, bem como do sistema de reacção e análise.

Os catalisadores metálicos suportados em carvão activado foram preparados por dois métodos de impregnação distintos, pelo método de impregnação incipiente e pelo método de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos, tendo sido caracterizados por diversas técnicas analíticas. A actividade catalítica dos catalisadores preparados foi posteriormente avaliada através de ensaios realizados numa montagem constituída por um reactor de alta pressão e um cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector FID.

2.1. Suporte

Neste trabalho, o suporte utilizado na preparação dos catalisadores é um carvão activado comercial Norit ROX 0.8 (Lote nº 970858) em forma de extrusados cilíndricos com 0.8 mm de diâmetro e 4-4.5 mm de comprimento. A turfa serviu como precursor no fabrico deste carvão vegetal. Este carvão activado comercial foi escolhido pela sua pureza, resistência mecânica e facilidade de manuseamento.

Neste sub-capítulo são descritas as técnicas utilizadas na lavagem e na modificação da química superficial do material.

2.1.1. Lavagem do Carvão

Com o objectivo de remover impurezas minerais presentes no carvão, reduzindo o seu teor em cinzas, antes de qualquer utilização efectuou-se uma lavagem do mesmo com ácido clorídrico em ebulição. Assim, 200 mL de ácido clorídrico 2 M foram refluxados num “soxhlet” com 20 g de suporte durante 12 h. Após este período de tempo, a amostra foi lavada com água destilada em refluxo durante 6 h ou até pH igual a 6, sendo finalmente seca em estufa a 383 K durante 18 h.

2.1.2. Modificação da Química Superficial

2.1.2.1. Oxidação em Fase Líquida

A modificação da química superficial do carvão activado Norit ROX 0.8 por oxidação em fase líquida foi efectuada fazendo contactar 7 g de amostra com 200 mL de uma solução de ácido nítrico 5 N durante 3 ou 6 horas em refluxo num “soxhlet” de 100 mL à temperatura de ebulição da solução. De seguida, a amostra foi lavada com água destilada em refluxo à temperatura de ebulição durante 6 horas ou até pH igual a 6. Finalmente, procedeu-se à secagem da amostra em estufa a 383 K durante 18 horas.

2.1.2.2. Oxidação em Fase Gasosa

A oxidação do carvão activado por este método foi realizada num reactor vertical de vidro em fluxo descendente, como é esquematizado na Figura 8.

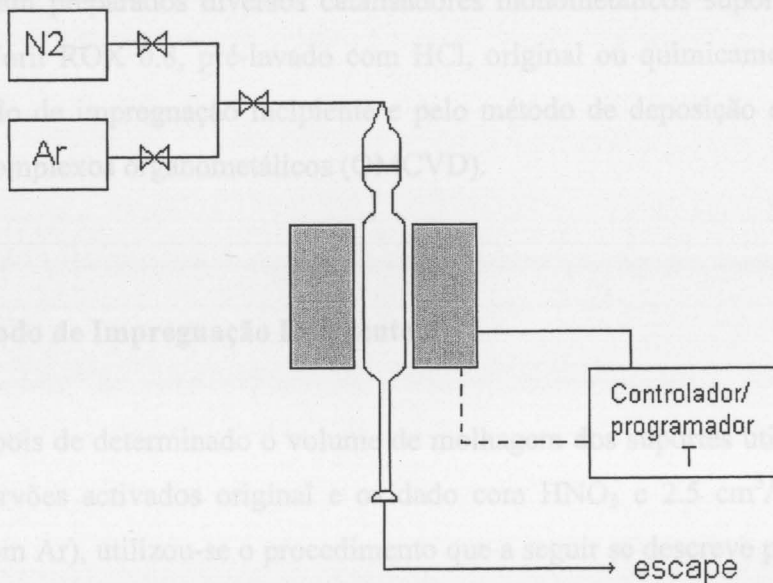


Figura 8 – Esquema da instalação experimental onde se realizaram as oxidações em fase gasosa

Em cada ensaio, 10 g de amostra foram oxidadas a 723 K durante 6 ou 10 horas, utilizando como fonte oxidante uma corrente de oxigénio diluído em azoto (5% oxigénio) com um caudal de 200 mL/min (150 mL/min de azoto e 50 mL/min de ar reconstituído k, controlados por controladores mássicos Bronkhorst Hi-Tec B.V.). Quer o aquecimento, quer o arrefecimento foi efectuado em corrente de azoto com um caudal de 150 mL/min. O forno utilizado é da Termolab, sendo o controlo de temperatura feito através de um controlador/programador PID Eurotherm 818.

2.2. Preparação de Catalisadores

Foram preparados diversos catalisadores monometálicos suportados no carvão activado Norit ROX 0.8, pré-lavado com HCl, original ou quimicamente modificado, pelo método de impregnação incipiente e pelo método de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos (OMCVD).

2.2.1. Método de Impregnação Incipiente

Depois de determinado o volume de molhagem dos suportes utilizados ($2 \text{ cm}^3/\text{g}$ para os carvões activados original e oxidado com HNO_3 e $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o carvão oxidado com Ar), utilizou-se o procedimento que a seguir se descreve para a preparação dos catalisadores pelo método de impregnação incipiente. A impregnação incipiente permite distribuir o precursor metálico de uma forma uniforme sobre o suporte [98].

Pesaram-se 4 g de carvão activado para um quitasato e agitaram-se sob vácuo num banho ultrasónico durante 30 min com o objectivo de remover o ar dos poros do suporte. Após esse tempo, foram adicionados ao suporte, gota-a-gota, com o auxílio de uma bomba peristáltica, 8 ou 10 cm^3 de uma solução aquosa do precursor metálico (dependendo do suporte), com uma concentração calculada por forma a obter a quantidade pretendida de metal no catalisador. A fase de maturação e secagem prosseguiu durante mais 90 min com o sistema agitado sob vácuo num banho ultrasónico. Após esta etapa, o catalisador foi seco durante 18 h numa estufa a 383 K e guardado num excicador até ser usado.

A impregnação sob vácuo evita o aprisionamento de bolhas de ar nos poros do suporte. Estas bolhas quando não eliminadas provocam nos microporos elevadas pressões por compressão com o líquido de impregnação, podendo conduzir a uma degradação das propriedades mecânicas do suporte do catalisador [89]. Além disso, a eliminação das bolhas de ar através do vácuo permite uma impregnação mais rápida por capilaridade do suporte, devido ao gradiente de pressão existente entre a solução e os poros sob vácuo.

Os precursores metálicos utilizados neste trabalho encontram-se discriminados na Tabela 3.

Tabela 3 – Precursores utilizados na preparação dos diferentes catalisadores

Fase Activa	Precursor
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ir	$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

No caso de catalisadores de Pt/C, o precursor mais usado é o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Com este composto normalmente obtém-se uma melhor dispersão metálica que, por exemplo, com complexos amino platínicos [99].

2.2.2. Deposição Química em Fase Vapor de Complexos Organometálicos (OMCVD)

Na preparação de catalisadores por este método utilizaram-se complexos organometálicos sublimáveis. O esquema experimental utilizado tem o aspecto da Figura 9.

O sistema consiste de um reactor cilíndrico de Pyrex com 35 mm de diâmetro interno onde se procede à deposição do metal em leito fluidizado e de um sublimador conectado à parte inferior do reactor, onde se coloca o complexo. O reactor é aquecido até à temperatura de decomposição do complexo através de óleo que circula por uma camisa exterior. O sublimador é aquecido até à temperatura de sublimação do complexo através de uma camisa de aquecimento a óleo, sendo os vapores formados arrastados pelo gás hélio e misturados com hidrogénio à entrada do reactor. O sistema é mantido sob vácuo através de uma bomba de vácuo, promovendo a fluidização do suporte com a ajuda do fluxo dos gases no reactor. Esta fluidização é essencial, uma vez que aumenta a interacção entre a área superficial do suporte e o gás, favorecendo o processo de nucleação de partículas em relação ao processo de crescimento de agregados, conduzindo assim a uma maior dispersão metálica [100].

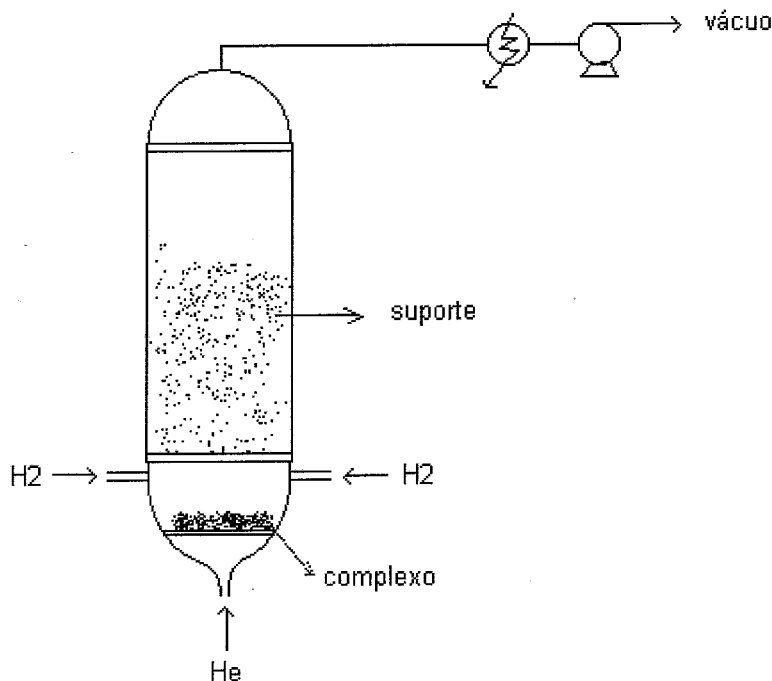


Figura 9 – Esquema da instalação utilizada na preparação de catalisadores por OMCVD

Os precursores metálicos e os procedimentos utilizados na sua preparação encontram-se a seguir descritos.

2.2.2.1. Catalisadores de Pt/C preparados por OMCVD

Na preparação de catalisadores de Pt/C por OMCVD, usou-se como precursor o complexo $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})$ (Figura 10). A sua síntese envolve os complexos intermediários $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ e $\text{Pt}(\text{COD})\text{I}_2$ [100].

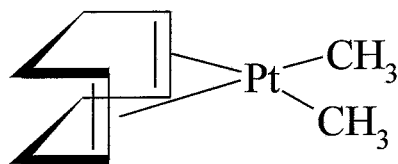


Figura 10 – Fórmula de estrutura do complexo $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})$

Num balão de 500 mL introduziu-se 2.5 g de K_2PtCl_4 em pó, 80 mL de água, 55 mL de n-propanol, 5 mL de 1,5-ciclooctadieno e 0.038 g de SnCl_2 . A solução que

tomou uma cor castanha foi agitada durante 48 h. O precipitado branco que se formou, o complexo $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, foi recuperado por filtração e lavado com água e etanol, tendo sido posteriormente colocado em suspensão em 100 mL de acetona. Adicionou-se 1.8 g de NaI, ficando a solução obtida com uma cor amarela. Após evaporação da acetona, recuperou-se um pó amarelo escuro, $\text{Pt}(\text{COD})\text{I}_2$, que se lavou com água, sendo o rendimento superior a 90%.

Para a segunda etapa da síntese, todo o material de vidro foi seco cuidadosamente em estufa. Introduziu-se 6 g de $\text{Pt}(\text{COD})\text{I}_2$ seco sob vácuo durante 36 h num balão de 500 mL com 130 mL de éter. A suspensão resultante foi agitada num banho de gelo. Adicionou-se gota a gota 0.7 g de CH_3Li com agitação forte e em atmosfera de azoto. A cor da mistura passou progressivamente de verde escuro a preto. Ao fim de 2 h hidrolisou-se a mistura com uma solução de 35 g de NH_4Cl em 100 mL de água. A fase etérea verde escuro foi recuperada e seca sob MgSO_4 . O éter foi evaporado e o complexo purificado por sublimação. O complexo final tem um aspecto de agulhas brancas brilhantes e o rendimento é de cerca de 80%.

Na preparação de catalisadores com este precursor, a temperatura de sublimação foi de 343 K e de deposição 393 K [100].

2.2.2.2. Catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD

No sentido de preparar catalisadores de Ir/C por OMCVD, houve necessidade de fazer um estudo completo, incluindo um novo processo de síntese do precursor organometálico $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$ e a sua caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (NMR), análise elementar e espectrometria de massa com impacto electrónico (MS-IE). As condições de deposição e sublimação do complexo foram estudadas por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) em atmosfera inerte (He) e em atmosfera reactiva (H_2), acopladas a espectrometria de massa (MS). Os ensaios de deposição foram conduzidos em substratos planos de grafite oxidada com HNO_3 , tendo os filmes metálicos sido observados por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a sua relação irídio/enxofre sido determinada por microanálises de raios X (EDS). Finalmente, uma vez definidas as condições óptimas de deposição,

prepararam-se catalisadores de irídio suportado no carvão activado Norit ROX 0.8 não oxidado e oxidado com HNO_3 .

2.2.2.2.1. Síntese do Complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$

A síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (Figura 11) envolve a produção do anião $[\text{IrX}_2(\text{CO})_2]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) a partir de sais de irídio e a posterior reacção com 2-metil-2-propanotiol. O produto, isolado por precipitação com água pode ser purificado por sublimação entre 373 e 393 K e 100 mTorr (1 Torr = 132 Pa).

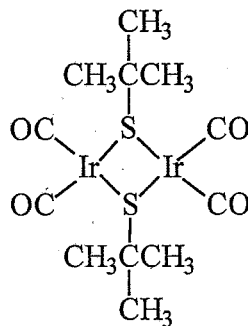


Figura 11 – Fórmula de estrutura do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$

Como precursores do complexo podem ser usados diferentes sais de irídio como $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, IrI_4 ou IrI_3 . A síntese aqui descrita inicia-se com IrI_4 . A solução preparada com 2 g de IrI_4 , 100 mL de DMF e 0.1 mL de água foi refluxada durante 15 h sob vigoroso borbulhamento com CO. O DMF é um agente de carbonilação, tendo sido utilizado como solvente e reagente. A adição de água acelera fortemente o passo de redução [101]. Durante este período, a cor da solução passou de castanha a amarela, indicativo da presença do anião $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]^-$. Uma pequena quantidade de precipitado escuro que se formou durante a reacção foi removida por filtração. De seguida, a solução foi concentrada a 383 K sob vácuo até 5 mL. Depois de arrefecer a solução até à temperatura ambiente, adicionou-se 1 mL de 2-metil-2-propanotiol sob atmosfera de N_2 e sob agitação contínua que se manteve durante 90 min. A precipitação do complexo desejado foi conseguida adicionando 300 mL de água à temperatura ambiente sob atmosfera de N_2 . O precipitado castanho escuro obtido foi filtrado com um funil de Büchner, lavado com água e seco sob vácuo. O complexo foi purificado por sublimação a pressão reduzida (≈ 0.1 Torr) a 393 K. Após a sublimação, o complexo apresenta-se

sob a forma de cristais vermelhos ou pretos (duas formas alotrópicas). O rendimento obtido por este procedimento é de 60%.

Na preparação de catalisadores com este precursor, a temperatura de sublimação foi de 393 K e de deposição 408 K.

2.2.2.2.2. Caracterização do Complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$

O procedimento de síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$ descrito no ponto anterior foi monitorizado por FTIR. Observou-se que durante o passo de refluxo da solução de DMF, apareceram 2 bandas ν_{CO} a 2042 e 1963 cm^{-1} , que cresceram progressivamente à medida que a cor da solução ia ficando alaranjada, característico do complexo $[\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]$. Depois da adição de 2-metil-2-propanotiol, o espectro de infravermelho apresenta 3 bandas ν_{CO} a 2040, 1986 e 1963 cm^{-1} , características do espectro do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$.

O complexo, estável ao ar e à humidade foi caracterizado por NMR de ^1H e ^{13}C , usando CD_2Cl_2 como solvente, concluindo-se que os sinais obtidos correspondem ao complexo teoricamente formado ($\delta_{\text{H}} = 3.3$ ppm para ^1H NMR e $\delta_{\text{CH}_3} = 34.3$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 50.2$ ppm e $\delta_{\text{CO}} = 175.0$ ppm para ^{13}C NMR). Por espectrometria de massa (impacto electrónico) obteve-se um peso molecular de 674, o valor teórico esperado para o complexo, sendo os fragmentos mais abundantes apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Espectrometria de massa (Impacto electrónico – 70 eV)

m/e	Fragmento
674	$[\text{Ir}_2(\text{CO})_4(\text{S-C}_4\text{H}_9)_2]^+$
618	$[\text{Ir}_2(\text{CO})_2(\text{S-C}_4\text{H}_9)_2]^+$
590	$[\text{Ir}_2(\text{CO})(\text{S-C}_4\text{H}_9)_2]^+$
562	$[\text{Ir}_2(\text{S-C}_4\text{H}_9)_2]^+$

A análise elementar conduziu às percentagens mássicas apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da análise elementar ao complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ir}_2$	C (%)	S (%)	H (%)
Teórico	21.4	9.4	2.7
Observado	22.7	9.3	2.8

2.2.2.2.3. Análise de Decomposição do Complexo

A estabilidade térmica do precursor foi investigada através de análises de termogravimetria e calorimetria diferencial acopladas com espectrometria de massa (TGA/DSC/MS) em atmosfera de hélio e hidrogénio (Figura 12).

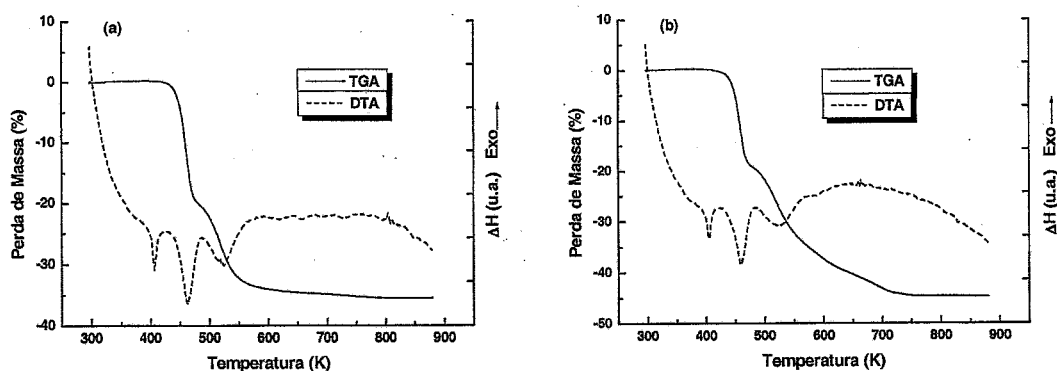


Figura 12 – TGA/DSC do complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9]_2$ em (a) atmosfera de hélio (b) atmosfera de hidrogénio

Tanto em atmosfera de hélio como em atmosfera de hidrogénio, observou-se um pico endotérmico por DSC a 401 K, consistente com o ponto de sublimação do composto. Em ambas as situações, a decomposição começa a cerca de 433 K, observando-se um pico endotérmico a 445 K, que corresponde a uma perda de massa de 20% entre 433 e 487 K. Da análise MS aos produtos de decomposição efectuada a 473 K, observou-se um pico a $m/e = 28$ correspondendo a CO e picos a $m/e = 29, 41$ e 57 , característicos do grupo $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$. A 522 K (He) e 526 K (H_2) observou-se um terceiro pico endotérmico correspondendo a outra perda de massa entre 495 e 568 K de 13% (He) e 16% (H_2). O espectro MS registado a 513 K revela, em atmosfera de hélio, a presença de CO ($m/e = 28$) e do grupo $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$. Em atmosfera de H_2 , os sinais de CO e do grupo $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ estão também presentes, mas a ocorrência de um pico adicional a $m/e = 43$ é consistente com a formação de isobutano. Acima de 573 K, a

decomposição do complexo pára em atmosfera de hélio (perda de massa residual de 2%). Considerando nos espectros MS obtidos a ausência de qualquer pico correspondente a fragmentos contendo enxofre, é provável que o resíduo de decomposição (65% da massa inicial) seja composto principalmente por enxofre e irídio. Este facto foi confirmado por análise EDS ao resíduo, onde se detectou contribuição significativa de enxofre. Quando a decomposição foi conduzida em atmosfera de hidrogénio, a perda de massa adicional observada acima de 573 K foi de 11%. Os espectros MS registados a 573, 673 e 713 K mostram a presença de picos a $m/e = 32, 33$ e 34 , característicos de H_2S . Assim, em atmosfera de H_2 , acima de 573 K, existe uma reacção com o resíduo de decomposição produzindo-se H_2S . É de salientar que, a partir dos espectros MS, a formação do 2-metil-2-propanotiol não é observada. Assim, considerando a formação de isobutano e de H_2S , pode-se propor para o complexo em estudo uma forte ligação Ir-S comparada à ligação S-C. O resíduo final da decomposição (53% da massa inicial) deverá conter apenas irídio. Este resultado foi confirmado por análises EDS ao resíduo, não se detectando enxofre. Por isso, no sentido de evitar contaminação com enxofre, as experiências de CVD foram conduzidas na presença de H_2 como gás reactivo.

2.2.2.2.4. Testes de Sublimação

Com o objectivo de determinar a quantidade de complexo que é sublimada durante 1 h partindo de uma massa inicial de complexo de 0.4 g, fizeram-se ensaios de sublimação a várias temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Testes de sublimação do complexo $[Ir(CO)_2S-C_4H_9]_2$ (massa inicial = 0.4 g, tempo de sublimação = 1 h)

Temperatura de sublimação (K)	Massa sublimada (mg)
353	0.8
373	36.4
393	91.2
413	174.4

2.2.2.2.5. Estudo das Condições de Decomposição do Complexo sobre Grafite

Com o objectivo de estabelecer as condições óptimas para a deposição dos metais por OMCVD, fizeram-se ensaios de deposição sobre discos de grafite (1 mm de espessura e 9 mm de diâmetro) oxidados com HNO_3 num reactor CVD horizontal como esquematizado na Figura 13. De facto, num estudo anterior, observou-se que as deposições feitas por OMCVD sobre substratos oxidados aumentavam a ancoragem das primeiras camadas de metal [102]. A oxidação química efectuada permite criar grupos ácido carboxílico à superfície do substrato que vão actuar como centros activos para a deposição [103]. O reactor feito de Pyrex é um tubo com 11 mm de diâmetro interno aquecido por um forno actuado por um controlador eléctrico de temperatura. Os elementos de ligação da instalação são construídos em aço inoxidável.

As experiências de deposição sobre os discos de grafite foram realizadas a diferentes temperaturas. O complexo é colocado no sublimador e aquecido até à sua temperatura de sublimação (393 K), deixando-se um determinado tempo (1 h) nesta situação a pressão reduzida (10 Torr). O hélio é utilizado como gás de arraste e o hidrogénio como gás reactivo (50 mL/min cada). A linha que liga o sublimador à entrada do reactor foi isolada e mantida à temperatura de sublimação. O disco de grafite é colocado dentro do reactor perto da entrada de hidrogénio, zona onde se inicia a decomposição do complexo. Os gases de decomposição são retidos num retentor de azoto a 77 K. Os resíduos líquidos são analisados por GC-MS.

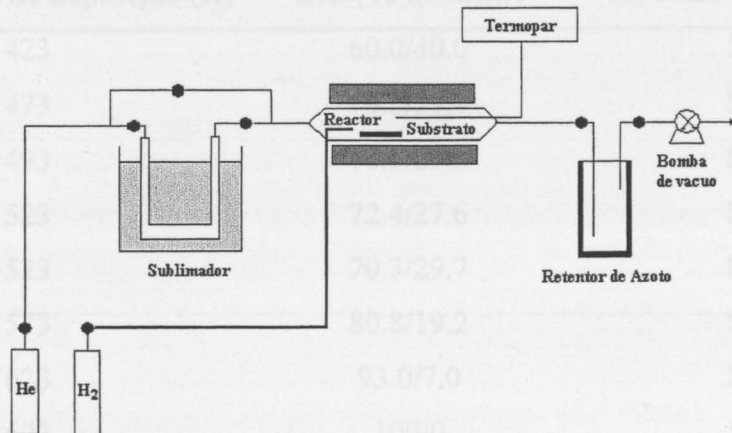


Figura 13 – Instalação experimental para os estudos de deposição sobre substratos planos

2.2.2.2.6. Caracterização dos Filmes Metálicos

Os filmes metálicos de irídio formados durante os estudos de decomposição dos complexos por deposição em substratos planos de grafite oxidados com ácido nítrico, foram observados por SEM e a razão Ir/S determinada por EDS (Figura 14 e Tabela 7).

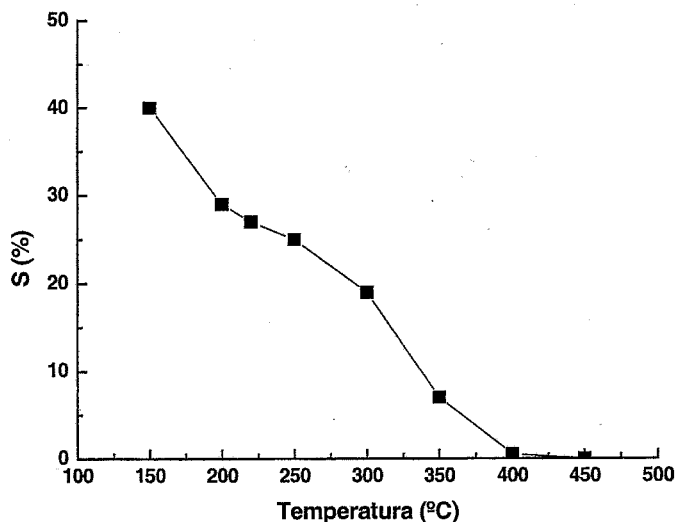


Figura 14 – Influência da temperatura no teor em enxofre (% atômica) dos depósitos de irídio, medido por EDS

Tabela 7 – Razão Ir/S dos filmes de irídio depositados em substratos planos de grafite

Temperatura de deposição (K)	Ir/S (% atômica)	H ₂ como gás reactivo
423	60.0/40.0	Sim
473	70.6/29.4	Sim
493	70.5/29.5	Sim
523	72.4/27.6	Sim
523	70.3/29.7	Não
573	80.8/19.2	Sim
623	93.0/7.0	Sim
673	100/0	Sim
723	100/0	Sim

A razão Ir/S aumentou com a temperatura de deposição na presença de hidrogénio como gás reactivo. Como esperado dos resultados de TGA/DSC, são

necessárias temperaturas acima de 673 K para se conseguir obter irídio isento de enxofre. Abaixo desta temperatura, existe contaminação de enxofre nos filmes. Resultados de XPS dos filmes formados a 523 e 723 K também mostram que o teor em enxofre diminui significativamente com a temperatura (% atômica de 17.5 a 523 K e 0 a 723 K). No filme formado a 723 K, observou-se um pico Ir $4f_{7/2}$ a 60.9 eV, característico de irídio no estado metálico. Além desta banda, nos filmes formados a 523 K, observou-se ainda uma banda sp a 162.5 eV, que pode corresponder a um sulfureto. Da análise dos espectros de difracção de raios X, conclui-se também da presença de irídio metálico nos filmes formados a 723 K. A espessura dos vários filmes produzidos varia entre 0.1 e 1 μm , dependendo da temperatura de deposição, observações realizadas por SEM aos cortes transversais das amostras.

Observou-se que os filmes variam morfologicamente com a temperatura de deposição. Entre 423 e 523 K os filmes apresentam uma estrutura nodular, quer usando H_2 como gás reactivo ou não (Figura 15A). A temperaturas superiores, os filmes de irídio apresentam uma estrutura lamelar (Figura 15B).

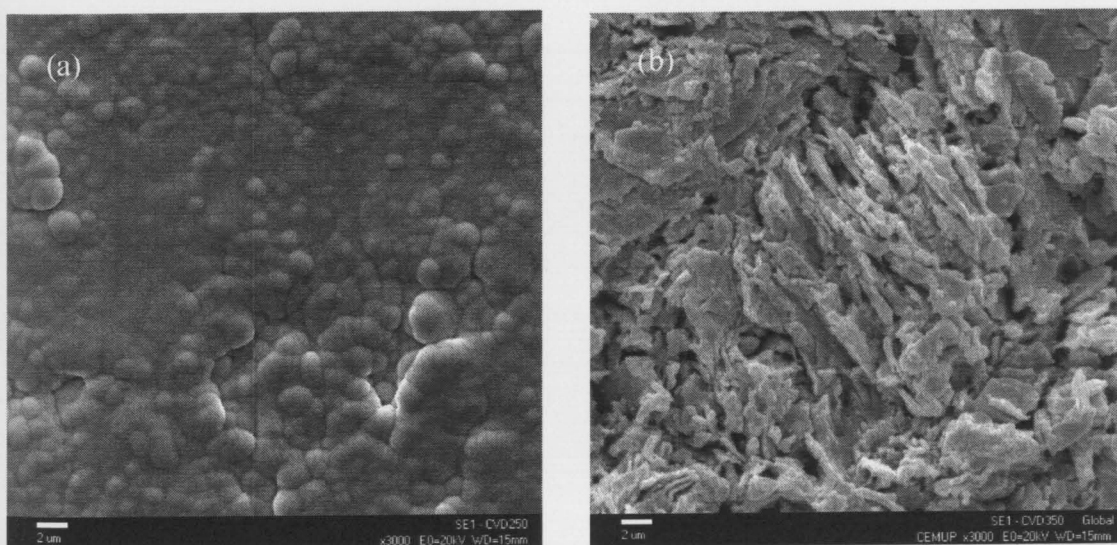


Figura 15 – Morfologia dos filmes obtidos (a) a 523 K em atmosfera He/H_2 (1/1): textura nodular; (b) a 623 K em atmosfera He/H_2 (1/1): textura lamelar

Uma alteração tão dramática na morfologia dos filmes numa gama de temperaturas tão estreita pode ser explicada por uma diferente interacção entre a espécie organometálica na fase vapor e o substrato. De facto, a 573 K dá-se a decomposição dos grupos de ancoragem criados no substrato por oxidação com HNO_3 , grupos ácido carboxílico, como determinado por experiências de TPD [104]. Assim, acima desta

temperatura, a estrutura do substrato é alterada e a concentração dos pontos de ancoragem diminui, induzindo um diferente mecanismo de crescimento do filme de irídio. Outra explicação possível para as várias morfologias observadas está na alteração da composição química do depósito. Por isso, fez-se uma deposição a 723 K num substrato de sílica, do qual se conhece a esta temperatura a existência de grupos de ancoragem OH [105]. Nestas condições, o irídio é depositado isento de enxofre, com uma morfologia nodular como a obtida a 523 K sobre carvão. Por isso, parece que a natureza do suporte e mais particularmente, a presença de grupos superficiais de ancoragem, são muito importantes na morfologia do depósito metálico.

2.3. Caracterização dos Suportes e dos Catalisadores

As técnicas de caracterização de catalisadores desempenham um papel muito importante na tentativa de compreensão dos fenómenos catalíticos e da sua relação com as diversas variáveis envolvidas no processo de preparação dos mesmos. Faz-se de seguida uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas no decorrer desta tese, começando com as técnicas de caracterização textural (as primeiras quatro secções), seguido das técnicas de caracterização química.

2.3.1. Isotérmicas de Adsorção de N₂ a 77 K

Com o objectivo de caracterizar texturalmente os materiais utilizados analisaram-se as suas isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K. Os ensaios foram realizados num analisador automático (Coulter Omnisorp 100CX) controlado por um computador de aquisição e tratamento de dados. Um esquema simplificado do equipamento encontra-se representado na Figura 16.

O procedimento típico para obter a isotérmica de adsorção de um dado material envolve os passos que a seguir se descrevem. Cerca de 0.15 g de amostra são colocadas numa célula de vidro, procedendo-se de seguida à sua desgasificação a 623 K até se atingir um vácuo de 10⁻⁶ torr. Depois de pesada a amostra desgasificada, coloca-se a célula na câmara de adsorção, mergulhada num banho de azoto a 77 K e dá-se início ao ensaio.

Após a finalização do ensaio de adsorção, que pode levar até 12 horas, analisam-se os dados adquiridos. Pelo método *t* (ver referência 28 em [82]) determina-se o volume de microporos e a área não microporosa do sólido em estudo, por comparação com uma isotérmica padrão. Neste trabalho utilizou-se a isotérmica padrão obtida por Rodriguez-Reinoso e colaboradores [106]. A área específica determina-se por aplicação do método de BET [82, 107]. Apesar deste método não ser o mais adequado a sólidos microporosos como os utilizados neste trabalho, este é no

entanto utilizado pela maioria dos investigadores na determinação da área específica de vários materiais, sendo por isso um método de referência [82, 83].

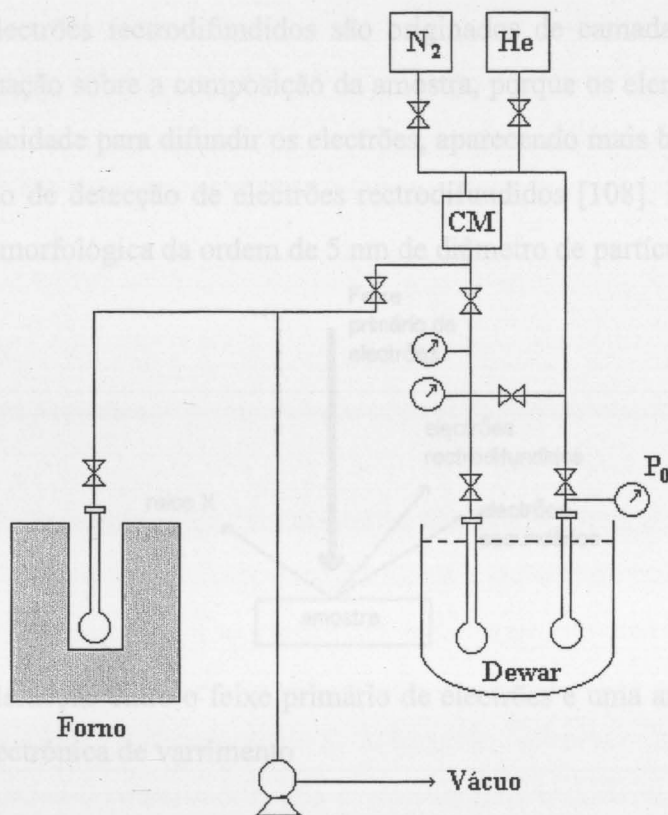


Figura 16 – Esquema do equipamento utilizado na determinação de isotérmicas de adsorção

2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM/EDS)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) é uma técnica bastante utilizada para determinar o tamanho e observar a morfologia de partículas suportadas. É normalmente acoplada a um sistema de análise por raios X (SEM/EDS), que permite obter informação sobre a composição química das partículas. Consiste em fazer interagir um feixe primário de electrões de alta energia (100-400 keV) com o sólido em estudo, sendo detectados os sinais correspondentes. Um esquema simplificado de algumas interacções possíveis é apresentado na Figura 17.

A imagem é obtida fazendo um varrimento com o feixe de electrões sobre a superfície e detectando o rendimento dos electrões secundários e retrodifundidos em função da posição do feixe primário. No modo de detecção de electrões secundários, o contraste é devido à orientação, sendo que as áreas da superfície apontando para o

detector são mais brilhantes que as áreas apontando noutras direcções. Os electrões secundários são de baixa energia (10-50 eV) e são originados da região superficial da amostra. Os electrões retrodifundidos são originados de camadas mais profundas e revelam informação sobre a composição da amostra, porque os elementos mais pesados tem maior capacidade para difundir os electrões, aparecendo mais brilhantes na imagem obtida no modo de detecção de electrões retrodifundidos [108]. Esta técnica permite uma resolução morfológica da ordem de 5 nm de diâmetro de partícula.

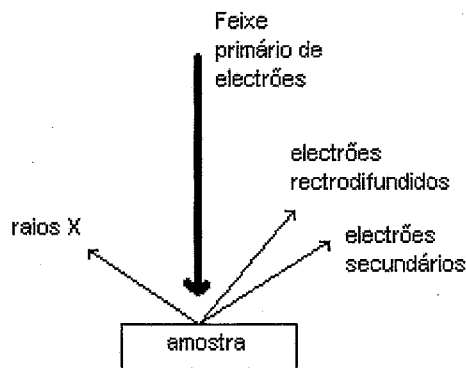


Figura 17 – Interação entre o feixe primário de electrões e uma amostra na técnica de microscopia electrónica de varrimento

Com o objectivo de caracterizar morfológicamente os materiais, avaliar a distribuição de metal no suporte dos catalisadores e de determinar os seus tamanhos de partículas, fizeram-se observações por microscopia electrónica de varrimento no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) num microscópio electrónico de varrimento (SEM) JEOL JSM 35 C operando entre 15 e 22 keV, com uma resolução de 10 nm. A este equipamento está associado um sistema de microanálise por raios X (Voyager) baseado num método de dispersão de energia (EDS), tendo-se assim analisado semi-quantitativamente a distribuição radial de metal no suporte dos catalisadores. Este método consiste na determinação do espectro de energias gerado por efeito fotoeléctrico sobre a amostra, sendo este normalmente apresentado como intensidade relativa de fotões em função da energia absorvida no sistema detector. Cada energia é característica de um determinado elemento. As microanálises foram realizadas com uma ampliação típica de 2000x e uma voltagem de 22 keV numa janela de 8 μm x 35 μm , fazendo-se uma amostragem em pellets de 0.8 mm de 100 em 100 μm .

As caracterizações morfológicas foram realizadas a várias ampliações em diferentes modos de detecção (electrões secundários e retrodifundidos).

2.3.3. Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

Alguns catalisadores foram observados por microscopia electrónica de transmissão, com o objectivo de determinar histogramas de distribuição de tamanho de partículas. As observações foram realizadas num microscópio electrónico de transmissão (TEM) Philips CM12 (120 keV), na École National Supérieure de Chimie de Toulouse, França..

2.3.4. Dispersão Metálica

A dispersão metálica dos catalisadores foi avaliada por quimissorção selectiva de hidrogénio (método volumétrico estático ou pelo método de pulsos) ou por titulação de oxigénio com hidrogénio. A quimissorção de hidrogénio é uma técnica utilizada com sucesso em vários trabalhos de caracterização de catalisadores suportados em vários materiais [109-111]. Normalmente, o hidrogénio adsorve dissociativamente nas partículas metálicas do catalisador, isto é, dois átomos metálicos são necessários para adsorver uma molécula de H₂. Sendo assim, admitindo que o H₂ só adsorve nos centros activos metálicos à superfície do catalisador e conhecendo a fracção ponderal de metal, a dispersão metálica é calculada por [91, 112]:

$$D_M = \frac{n_m^a M_M n}{y} \quad \text{ou} \quad D_M = \frac{A \cdot n_s M_M}{N \cdot y} \quad (40)$$

onde,

n_m^a - quantidade adsorvida (mol/g_{cat}) correspondente à formação da monocamada

M_M - peso atómico do metal (g_M/mol)

n - número de átomos metálicos por molécula adsorvida (2 na circunstância)

y - fracção ponderal de metal no catalisador

A - área específica do metal (m²/g_{cat})

n_s - número de átomos na superfície por unidade de área (m⁻²)

N - número de Avogrado

A titulação de oxigénio com hidrogénio requer a adsorção prévia de oxigénio na superfície do metal. A titulação ocorre segundo a reacção [112]:



A sensibilidade deste método é três vezes maior que a quimissorção normal, uma vez que o consumo de hidrogénio é três vezes maior:



Neste caso, o parâmetro n da equação (40) toma o valor de $2/3$.

Do conhecimento da área metálica acessível (A), o diâmetro médio de partícula (d) pode ser calculado para partículas esféricas por:

$$d = \frac{6V}{A} \quad (43)$$

onde o volume específico do metal, V , é obtido através do conhecimento da fracção ponderal de metal no catalisador e da massa específica do metal. No caso do metal a estudar ser a platina, o diâmetro médio de partícula (em nm) é dado por:

$$d = \frac{1.02}{D_M} \quad (44)$$

onde D_M é a dispersão metálica.

Os ensaios de quimissorção pelo método volumétrico estático foram conduzidos no analisador automático Coulter OMNISORP 100CX descrito na Figura 16. O método utilizado consiste na determinação de duas isotérmicas de adsorção de H_2 , uma H_2 total e outra H_2 reversível, que representa o H_2 adsorvido fisicamente (Figura 18). A extrapolação da zona linear das isotérmicas para a pressão zero permite obter da intercepção com a ordenada a quantidade de gás necessária para formar a monocamada superficial. A quantidade adsorvida fisicamente é subtraída da quantidade adsorvida total por forma a obter a quantidade quimissorvida.

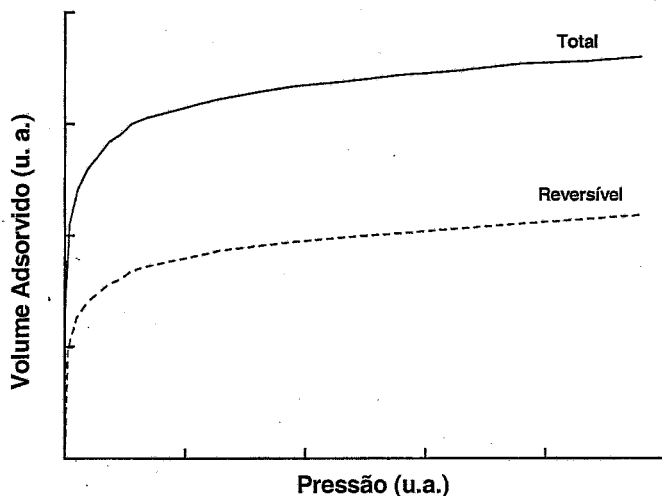


Figura 18 – Isotérmicas de adsorção de H_2 típicas obtidas num ensaio de quimissorção pelo método volumétrico estático

Os ensaios de quimissorção pelo método de “impulsos” foram realizados na instalação experimental dedicada à dessorção a temperatura programada (ver no seguimento e Figura 23). Este é um método dinâmico derivado da cromatografia de gases, tendo sido instalado para o efeito um loop calibrado de 250 μL na linha de H_2 . Cerca de 200 mg de catalisador são introduzidos no reactor de quartzo em forma de U e reduzidos em atmosfera de H_2 . Após remoção de hidrogénio fisissorvido e arrefecimento da amostra em atmosfera inerte (He), a adsorção de H_2 fez-se injectando impulsos sucessivos no gás de arraste que passa no leito do reactor, sendo o seu sinal seguido por espectrometria de massa à saída do reactor. A quantidade de gás adsorvida é calculada pela integração da área dos picos correspondente a cada injeção, procedendo-se posteriormente ao cálculo da dispersão metálica do catalisador recorrendo à equação (40). O He é utilizado como gás de arraste com um caudal de 25 mL/min. Na Figura 19 é apresentada uma resposta típica do detector para várias injeções. Quando a área do pico não varia mais de injeção para injeção, significa que a amostra está saturada.

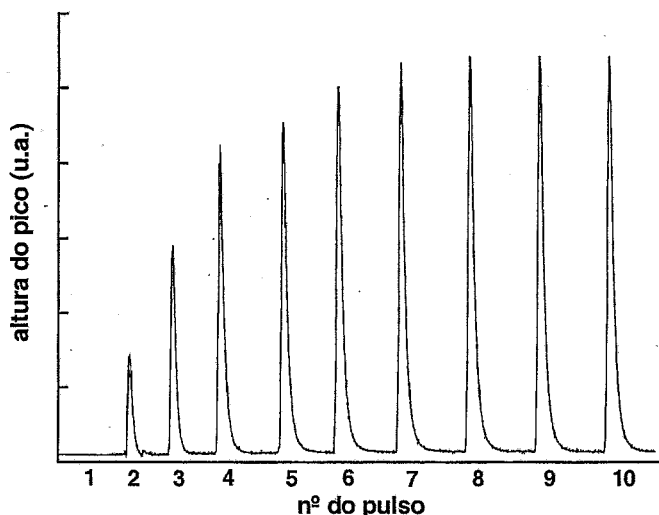


Figura 19 – Resposta típica obtida num ensaio de quimissorção de H_2 pelo método de impulsos sucessivos

Conhecendo a área A_M correspondente à quantidade de hidrogénio injectada (n_B), é possível calcular a quantidade adsorvida (q) pela relação [113]:

$$q = n_B \cdot \sum_i \left(\frac{A_M - A_i}{A_M} \right) \quad (45)$$

onde i representa o número da injeção.

Nos ensaios de titulação de oxigénio com hidrogénio, após a etapa de redução, efectuou-se a adsorção de oxigénio por exposição da amostra à temperatura ambiente a uma corrente de oxigénio seguida de um varrimento do oxigénio fisissorvido com He, após o qual se procedeu à titulação com hidrogénio através da injeção de pulsos como se descreveu anteriormente. Conhecendo-se a quantidade de H_2 consumida, determinou-se a dispersão metálica dos catalisadores recorrendo à equação (40) com $n = 2/3$.

Nos métodos de quimissorção, há sempre que ter em atenção a ocorrência de fenómenos secundários como o fenómeno de *spillover* [114], capazes de alterar os valores reais do gás quimissorvido. Os valores obtidos experimentalmente podem também diferir dos valores reais se a superfície metálica do catalisador não tiver sido cuidadosamente evacuada após redução com hidrogénio [115, 116].

2.3.4.1. Fenómeno de *Spillover* de H₂ nos Catalisadores de Pt/C

Os ensaios de TPR (ver 2.3.9.) realizados aos catalisadores de Pt/C revelaram um consumo de H₂ superior ao esperado se todo o consumo fosse devido apenas à redução da platina. Este facto sugere a existência de fenómenos de *spillover* de H₂ para o suporte.

O fenómeno de *spillover* de H₂ é caracterizado por uma migração de hidrogénio dissociado das cristalites metálicas para centros activos aceitadores no suporte [117, 118], aumentando o seu consumo e conduzindo a valores por excesso aquando da determinação da dispersão metálica de catalisadores por técnicas de adsorção/dessorção. O *spillover* de H₂ de átomos de platina para o suporte é um fenómeno bastante conhecido [119] (a platina é um catalisador de activação de H₂). Em estudos de quimissorção de H₂ em que ocorrem fenómenos de *spillover*, a determinação do H₂ quimissorvido nas cristalites metálicas e daquele ligado aos grupos funcionais do suporte pode ser conseguida através duma sequência de dessorção a temperatura programada (ver 2.3.8.), seguida de nova quimissorção de H₂ e nova dessorção. Esta técnica foi aplicada a catalisadores de Pt/SiO₂ [120]. Os autores mostraram que a dessorção de H₂ de *spillover* é um processo irreversível, uma vez que a decomposição dos grupos funcionais aos quais o hidrogénio está ligado não permite uma nova fixação de hidrogénio no suporte após nova exposição do catalisador à corrente de H₂. Assim, na segunda dessorção só o pico correspondente ao H₂ quimissorvido nas cristalites metálicas pode aparecer – dessorção reversível. Na segunda dessorção o catalisador pode apresentar uma dispersão metálica inferior à que teria inicialmente, consequência da sinterização do metal por força do tratamento térmico imposto durante o primeiro processo de dessorção.

De seguida descrevem-se os estudos desenvolvidos neste campo utilizando um catalisador de Pt/C (0.84% Pt). O catalisador foi reduzido numa corrente de H₂/He (1% H₂) a 523 K durante 3 h, sendo depois arrefecido até à temperatura ambiente em corrente de inerte (He). A esta temperatura efectuou-se a quimissorção de H₂ fazendo passar na amostra uma corrente de H₂/He (1% H₂) durante 4 h, traçando-se de seguida o perfil de dessorção a temperatura programada (TPD) em corrente inerte utilizando uma rampa de aquecimento até 973 K (Figura 20A). O H₂ foi detectado por espectrometria de massa. O perfil obtido apresenta um pico de dessorção de H₂ (Figura 20B) a 635 K, não se recuperando a linha de base até aos 973 K. Integrando a área do pico a 635 K

determinou-se a quantidade de H_2 dessorvida ($251.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$), o que conduz a um valor de dispersão metálica largamente superior à unidade, sugerindo que o pico de H_2 observado é sobretudo devido a fenómenos de *spillover* de H_2 para o suporte ocorridos durante a etapa de quimissorção. O mesmo tipo de fenómeno foi encontrado anteriormente por vários autores [119, 121, 122]. Não foi observada dessorção de hidrogénio quimissorvido em platina no segundo TPD, provavelmente devido à baixa quantidade de metal e baixa dispersão do catalisador. Fazendo um ensaio em branco só com o suporte, verifica-se que o suporte não adsorve H_2 nas mesmas condições usadas no ensaio com o catalisador de platina.

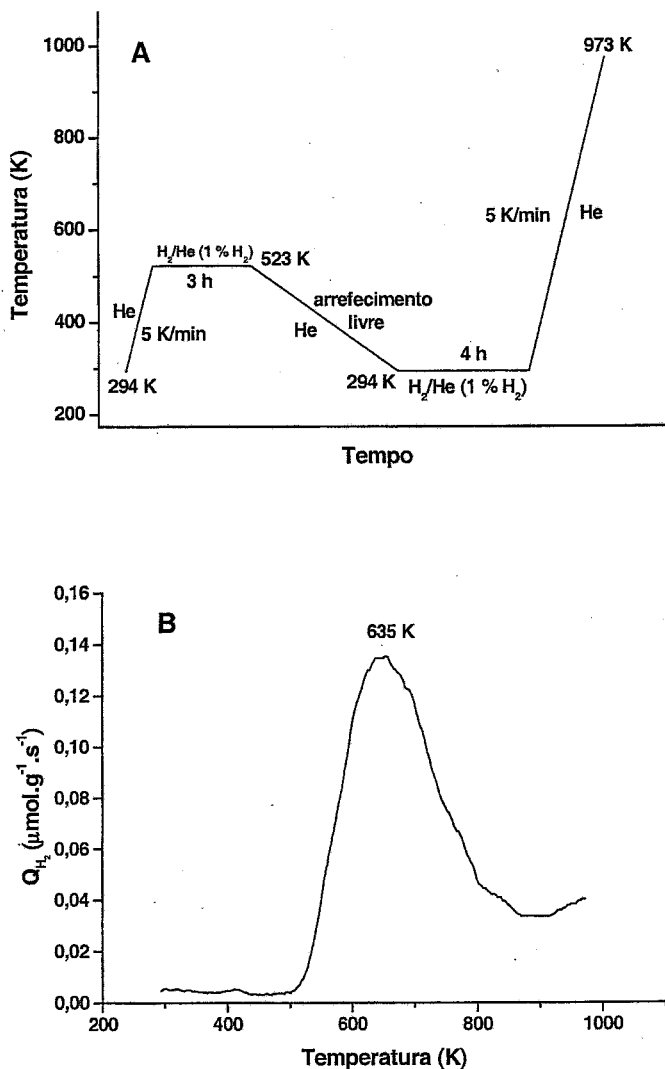


Figura 20 – Programação de temperatura efectuada na quimissorção de H_2 à temperatura ambiente e respectiva dessorção (A) e correspondente perfil de dessorção de H_2 (B).

Realizando um ensaio nas mesmas condições, mas com um catalisador de Pt/C (1.68% Pt) com maior carga metálica, observou-se que a quantidade de H₂ de *spillover* aumentou 2.5 vezes, concluindo-se que esta transferência de hidrogénio para o suporte se processa através das partículas de platina, sendo que a presença de uma maior quantidade de platina favorece o fenómeno.

Tendo em conta que a quimissorção de H₂ nas cristalites metálicas de Pt é um processo activado, isto é, a cinética de adsorção de H₂ aumenta com o aumento da temperatura, duas abordagens distintas para avaliar correctamente a adsorção máxima de H₂ nos catalisadores podiam ser seguidas. (i) Fazer os ensaios de quimissorção à temperatura de máxima adsorção de H₂ e (ii) realizar outro ensaio onde após a redução à temperatura de 523 K se procede ao arrefecimento até à temperatura ambiente, mantendo a atmosfera redutora [123]. Adoptou-se a abordagem (ii) no seguimento dos estudos. Terminado o passo de quimissorção efectuou-se um ensaio de TPD em atmosfera inerte. O perfil obtido (Figura 21B) revelou, além do pico a 635 K, um segundo pico a 925 K, muito provavelmente resultante de H₂ adsorvido por um processo activado. Estudos anteriores de quimissorção de H₂ em catalisadores de Pt suportada em negro de carvão numa larga gama de temperaturas (78 a 673 K), revelaram, através dos perfis de TPD, a existência de pelo menos 4 estados diferentes de H₂ quimissorvido [124], o que demonstra a importância da temperatura de adsorção na natureza do H₂ adsorvido.

Todo o H₂ observado no perfil de TPD (Figura 21B) corresponde a dessorção irreversível de H₂ adsorvido nos grupos funcionais do suporte, concluindo-se que existem dois tipos de H₂ adsorvido, o primeiro que dessorve a 635 K correspondente a H₂ adsorvido à temperatura ambiente, e o segundo tipo que dessorve a temperaturas mais elevadas que necessita de vencer uma energia de activação para que a adsorção ocorra. A alta temperatura de dessorção indica a existência de uma forte ligação do hidrogénio atómico ao centro activo [119]. Estudos anteriores referem que a estabilização do hidrogénio de *spillover* requer a presença de grupos hidroxilo no suporte [125] que actuam como centros activos receptores de hidrogénio. Estes grupos decompõem-se irreversivelmente com tratamentos térmicos [104], explicando a natureza irreversível do hidrogénio de *spillover*. A quantidade de hidrogénio de *spillover* depende fortemente da acidez do suporte, aumentando com esta.

Como conclusão deste trabalho complementar, podemos afirmar que o método de adsorção/dessorção não deve ser utilizado na determinação da dispersão metálica de

catalisadores cujo metal esteja sujeito a fenómenos de *spillover*, sendo para tal um método mais conveniente a titulação descrita anteriormente.

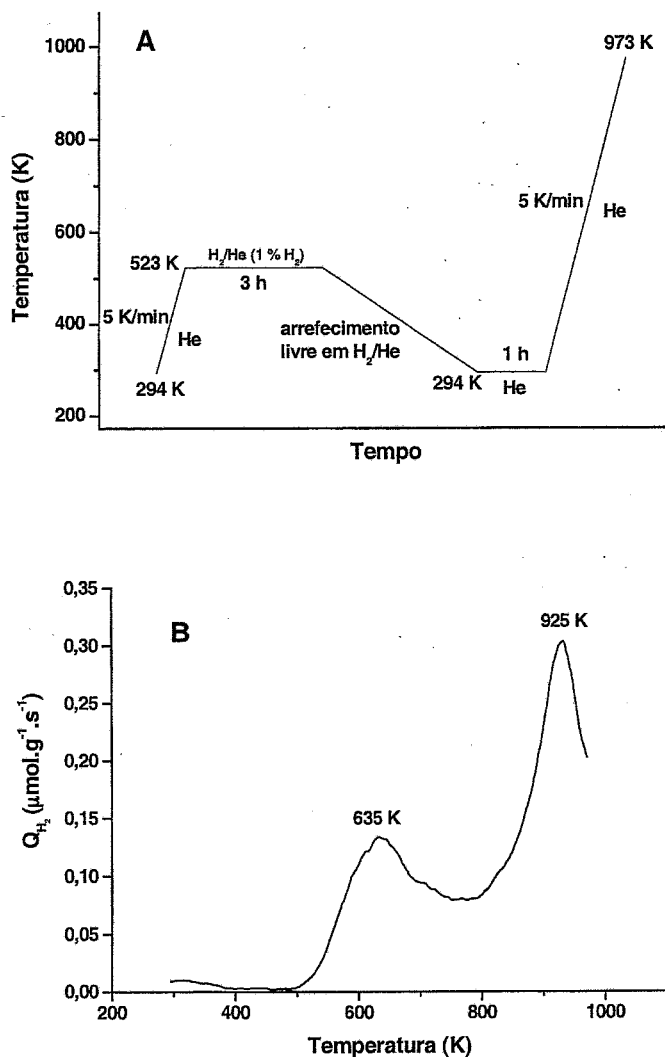


Figura 21 – Programação de temperatura efectuada na quimissorção de H₂ em arrefecimento e respectiva dessorção (A) e correspondente perfil de dessorção de H₂ (B)

2.3.5. Análise Termogravimética

Realizando análises termogravimétricas aos suportes impregnados com os complexos metálicos precursores, podem-se determinar as temperaturas de decomposição dos mesmos. Neste ensaio, cerca de 10 mg de amostra são pesados numa microbalança Mettler TG50 e colocados num microreactor Mettler TA4000, sistema acoplado a um processador Mettler TC11. Por aquecimento em atmosfera inerte

(200 mL/min de N_2) até 973 K com uma rampa de 5 K/min, obtém-se a temperatura de decomposição dos complexos metálicos integrando os dados de perda de massa em função da temperatura adquiridos num computador com o software Graphware TA 72 PS2.

2.3.6. Análise Imediata

Utilizando o sistema descrito no ponto anterior, determinaram-se os teores em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas dos carvões activados, aquecendo as amostras em atmosfera inerte (200 mL/min de N_2) até 1223 K a 20 K/min. A esta temperatura efectua-se um patamar isotérmico com 20 min de duração. Ao minuto 7 deste patamar, a corrente de azoto é substituída por uma corrente de ar (200 mL/min), dando-se a combustão do material em estudo [126]. Na Figura 22 é apresentado um exemplo típico de um termograma obtido, podendo-se calcular directamente deste os teores pretendidos.

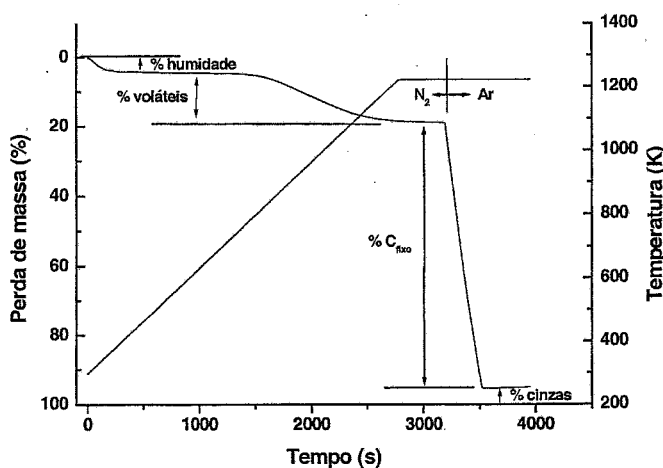


Figura 22 – Termograma obtido numa análise imediata típica

Após uma perda de massa inicial devido à humidade da amostra, o teor em voláteis é determinado pela perda de massa que ocorre até 1223 K. Após introdução de ar no reactor, o carvão entra em combustão, provocando uma nova perda de massa correspondente ao teor em carbono fixo. A massa residual obtida corresponde ao teor em cinzas da amostra.

2.3.7. Análise Elementar

A composição elementar (C, H, N, S e O) dos carvões activados foi determinada num analisador automático CHNS-O, Carlo Erba Instruments, modelo EA1108.

Na determinação dos elementos C, H, N e S, o método utilizado por este equipamento consiste na combustão completa e instantânea da amostra em estudo num reactor de quartzo vertical a 1303 K, cujo leito é composto por uma camada de catalisador de WO_3 seguida de uma camada de cobre. Os produtos resultantes da combustão são identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa num cromatógrafo equipado com um detector TCD, sendo os gases N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 separados numa coluna Porapak PQS. Na determinação do elemento O, o reactor é aquecido a 1343 K, contendo o leito deste uma película de níquel revestido com carbono. O oxigénio é determinado quantitativamente por conversão a monóxido de carbono no leito do reactor, sendo a coluna utilizada neste caso constituída por zeólito 5A.

Para cada amostra são realizados três ensaios com cerca de 10 mg de amostra cada um. Os dados são adquiridos e integrados automaticamente através do programa Eager 200, que permite também o controlo do analisador.

2.3.8. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Os ensaios de TPD tiveram como objectivo a avaliação da natureza da química superficial dos carvões utilizados no trabalho. A instalação experimental foi desenvolvida no Laboratório de Catálise e Materiais [127] apresentando-se um esquema na Figura 23. Este sistema consiste num reactor de quartzo em forma de U, com uma placa porosa onde se coloca a amostra a analisar. O reactor é aquecido por um forno da Termolab, controlado por um controlador/programador de temperatura Eurotherm 818P, usando um termopar do tipo K, que é introduzido numa bainha do reactor, que leva o termopar até junto da amostra. O sistema de alimentação de gases ao reactor é constituído por controladores mássicos Bronkhorst Hi-Tec, série F200. A linha de saída do reactor é conduzida a um capilar onde se faz a amostragem dos gases para um espectrómetro de massa de quadrupolo Spectramass DAQ200, modelo DXM, que permite seguir as massas pretendidas. O sistema de vácuo acoplado ao espectrómetro de

massa permite atingir um vácuo de 10^{-9} torr. Os dados do espectrómetro de massa são adquiridos num computador através de uma rotina de aquisição desenvolvida em BASIC.

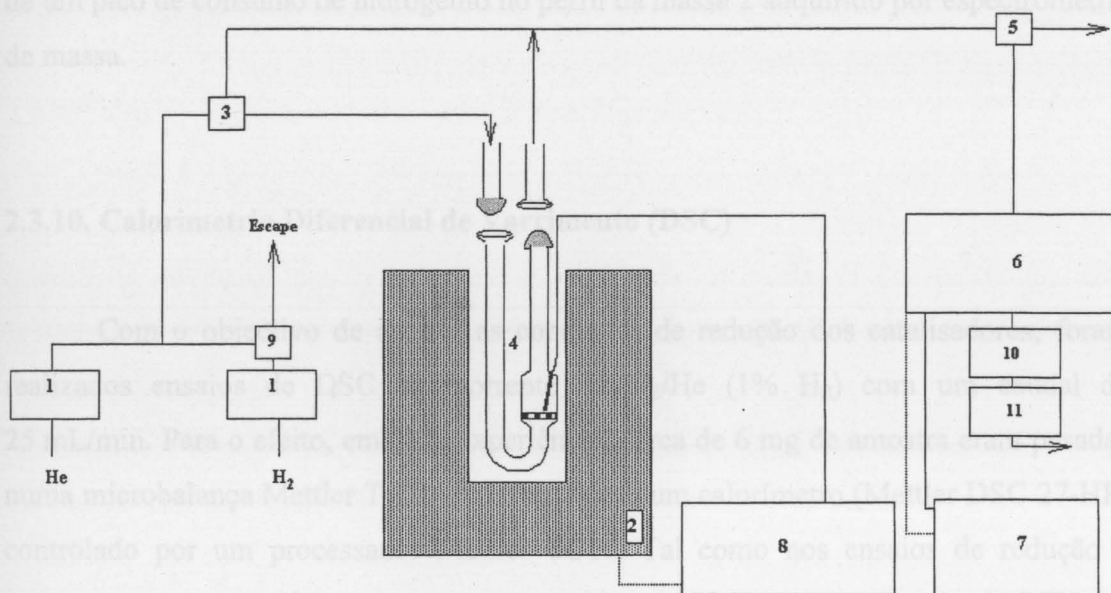


Figura 23 – Esquema do sistema de TPD. 1-Controlador mássico; 2-Forno; 3-Válvula de reactor/purga; 4-Reactor de quartzo em forma de U; 5-Tubo capilar; 6-Espectrómetro de massa; 7-Computador; 8-Controlador/programador de temperatura; 9-Válvula de escape/reactor; 10-Bomba turbomolecular; 11-Bomba mecânica

Tipicamente, num ensaio TPD, são pesadas e introduzidas no reactor cerca de 100 mg de amostra, sendo de seguida aquecidas até 1373 K em 25 mL/min de hélio a 5 K/min, monitorizando-se as massas 2, 16, 18, 28, 44 e total.

Os grupos funcionais presentes na superfície das amostras analisadas são identificados pelas temperaturas a que ocorre libertação dos gases CO e/ou CO₂, uma vez que a decomposição de cada grupo funcional ocorre a uma temperatura característica [104, 128, 129].

2.3.9. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Com o objectivo de estudar a temperatura de redução dos catalisadores preparados, foram conduzidos ensaios de redução a temperatura programada na instalação experimental descrita anteriormente (Figura 23). Neste caso, o gás utilizado

foi H₂ diluído em He (1% H₂) com um caudal de 25 mL/min. Em cada ensaio, cerca de 100 mg de amostra eram aquecidos até 873 K com uma rampa de aquecimento de 5 K/min. A temperatura de redução dos catalisadores é identificada pelo aparecimento de um pico de consumo de hidrogénio no perfil da massa 2 adquirido por espectrometria de massa.

2.3.10. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Com o objectivo de avaliar as condições de redução dos catalisadores, foram realizados ensaios de DSC em corrente de H₂/He (1% H₂) com um caudal de 25 mL/min. Para o efeito, em cada experiência, cerca de 6 mg de amostra eram pesadas numa microbalança Mettler TG50 e introduzidas num calorímetro (Mettler DSC 27-HP) controlado por um processador Mettler TC11. Tal como nos ensaios de redução a temperatura programada, a amostra era aquecida até 873 K com uma rampa de 5 K/min, sendo registadas as variações de entalpia associadas aos diferentes fenómenos decorrentes do aquecimento da amostra até à temperatura referida. A temperatura de redução é identificada por um pico exotérmico característico.

2.3.11. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) dos Carvões

O pH para o qual a carga superficial nos carvões é nula, isto é, o seu ponto de carga zero (PZC) foi determinado pelo método de titulação mássica [130]. Foram preparadas três soluções com um pH inicial de 3, 6 e 11, usando soluções de HNO₃ (0.1 M), de NaOH (0.1 M) e KNO₃ como electrólito. Para cada pH inicial, foram colocados 10 mL de solução em seis recipientes, sendo adicionado a cada um deles diferentes quantidades de carvão (0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 5% e 10% em peso). O pH de equilíbrio foi medido após se ter deixado as soluções em agitação durante 24 h.

Como já vimos, o conhecimento do PZC de um material é muito útil na preparação de catalisadores, uma vez que permite antever as características de adsorção dos diferentes materiais em função do pH da solução impregnante. Por exemplo, se fizermos contactar um carvão com uma solução cujo pH esteja acima do PZC do suporte, a sua superfície ficará negativamente polarizada devido à libertação de protões

para a solução [84] e irá adsorver catiões, enquanto o oposto acontecerá se o pH da solução estiver abaixo do seu PZC, isto é, a superfície ficará positivamente carregada e as espécies aniónicas irão adsorver na superfície.

2.3.12. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X é uma técnica de superfície que permite o estudo da sua composição e do estado de oxidação das partículas nela presentes. A amostra em estudo é bombardeada com um feixe de raios-X emitidos de uma fonte adequada (normalmente $MgK\alpha$ com uma energia $h\nu = 1253.6$ eV), provocando a sua interacção uma libertação de diversos tipos de electrões como pode ser evidenciado na Figura 24.

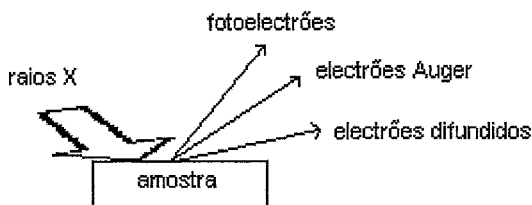


Figura 24 – Interacção entre o feixe de raios-X e uma amostra na técnica de espectroscopia fotoelectrónica de raios-X

No detector do equipamento de XPS, a intensidade dos fotoelectrões é medida em função da sua energia cinética, sendo esta proporcional à sua energia de ligação. Como cada elemento químico tem um conjunto de energias de ligação características, é possível determinar a composição superficial de uma amostra. O ambiente químico que rodeia os electrões, isto é, o estado de oxidação do elemento em análise provoca um desvio nos valores de energia de ligação característicos de cada elemento, conseguindo-se através destes desvios estudar o estado de oxidação dos elementos na amostra.

Embora a XPS seja predominantemente usada para estudar a composição superficial e estados de oxidação, a técnica também pode fornecer informação sobre a dispersão de catalisadores suportados [112, 131]. Uma vez que a profundidade de

escape dos electrões em XPS é limitada a uns poucos nanómetros, uma razão M/C superior (para um mesmo teor de M) indica que a fase metálica está melhor dispersa.

Neste trabalho, a técnica foi utilizada com o objectivo de determinar a composição superficial dos catalisadores em C, O, Cl, S e M, sendo M o metal. Pretendeu-se também quantificar o grau de oxidação do metal, fazendo-se para tal a deconvolução dos picos dos espectros obtidos.

Os ensaios foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) num espectrómetro ESCALAB 200-A-VG Scientific Spectrometer com detectores do tipo multiplicadores de electrões a operar em modo de contagem de electrões, utilizando uma fonte de radiação de $MgK\alpha$ (1253.6 eV) e um vácuo residual de 10^{-7} mPa. Na Tabela 8 indicam-se as energias de ligação características para os vários estados da Platina e do Iridio, bem como dos elementos C, O, Cl e S.

Tabela 8 – Energias de ligação características de vários elementos

Elemento	Orbital	Energia de Ligação (eV)
Pt ⁰		70.9
Pt ²⁺	4 _{f7/2}	72.8
Pt ⁴⁺		74.1
Ir		60.9
Ir ³⁺	4 _{f7/2}	63.0
Ir ⁴⁺		62.0
C	1s	284.4
O	1s	532.7
Cl	2p	200.1
S	2p	168.3

2.3.13. Determinação do Teor Metálico dos Catalisadores

O teor metálico dos catalisadores foi determinado por um método de combustão termogravimétrica do suporte, efectuada com uma rampa de aquecimento de 20 K/min entre 298 e 1223 K com um caudal de ar de 200 mL/min na instalação descrita para os

ensaios de análise imediata. Foi desenvolvida uma equação para o seu cálculo. O método admite os seguintes pressupostos :

- Por combustão da amostra com ar resultam no final cinzas e o óxido do metal correspondente.
- A percentagem de cinzas do suporte é conhecida (determinada por ensaio de análise imediata).

A partir das equações,

$$W_f = W_c + W_{OM} \quad \rightarrow \text{Balanço de massas} \quad (46)$$

$$W_M = \%M \cdot W_i \quad \rightarrow \text{Definição de \%M} \quad (47)$$

$$W_{OM} = (M_{OM}/M_M) \cdot W_M \quad \rightarrow \text{Relação estequiométrica} \quad (48)$$

$$W_C = W_i \cdot (1 - \%M) \cdot \%C \quad \rightarrow \text{Definição de \% de cinzas} \quad (49)$$

É possível deduzir a expressão,

$$\%M = \frac{W_f - W_i \cdot \%C}{W_i \cdot \left(\frac{M_{OM}}{M_M} - \%C \right)} \quad (50)$$

onde,

W_C - Massa de cinzas

W_M - Massa de metal

W_{OM} - Massa de óxido de metal

W_i - Massa de amostra seca inicial

W_f - Massa de amostra final resultante da combustão

M_M - Peso molecular do metal

M_{MO} - Peso molecular do óxido de metal

$\%C$ - (percentagem de cinzas do suporte)/100

$\%M$ - (percentagem de metal na amostra)/100

Para efeitos de cálculo, consideraram-se três ensaios reprodutíveis com um desvio máximo de 10% entre eles.

Numa experiência típica, determinou-se o teor metálico de um catalisador de Ir/C realizando-se três ensaios de combustão termogravimétrica. Obtiveram-se os valores de W_i e W_f apresentados na Tabela 9. Por ensaios de análise imediata foi determinado previamente uma % de cinzas de 3.43% para o suporte. Considerou-se ainda que no final da combustão o irídio se encontra sob a forma IrO_2 . Por aplicação da expressão (50), determinou-se um teor de irídio no catalisador de 5.5%, média dos valores apresentados na última coluna da Tabela 9.

Tabela 9 – Exemplo de determinação do teor metálico de um catalisador de Ir/C pelo método de combustão termogravimétrica desenvolvido

Ensaio	W_i (mg)	W_f (mg)	%M
1	10.134	0.987	5.57
2	8.437	0.818	5.53
3	9.254	0.876	5.33
Média			5.5

2.4. Montagem para Ensaios de Oxidação Catalítica por Via Húmida

Os estudos catalíticos de oxidação por via húmida foram conduzidos num reactor de alta pressão da Parr Instrument Company, USA Mod. 4564, com 160 mL de capacidade, construído em aço inoxidável SS316. Na Figura 25 apresenta-se uma foto da instalação utilizada e no Apêndice 1 um esquema descritivo da mesma.

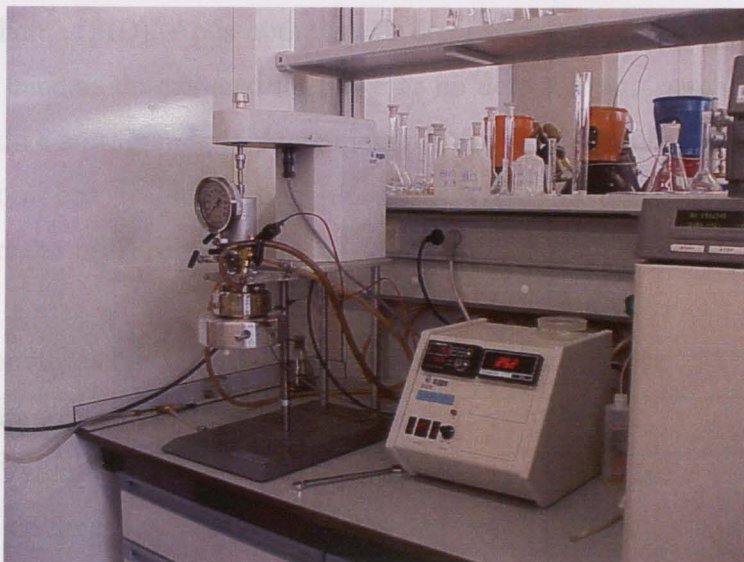


Figura 25 – Instalação experimental utilizada nos ensaios de oxidação catalítica por via húmida

O reactor é revestido internamente com um cilindro de vidro por forma a minimizar problemas de corrosão decorrentes do sistema reaccional usado e evitar um possível efeito catalítico devido ao material de construção do reactor, sendo aquecido por uma manta eléctrica controlada electronicamente por um controlador/programador de temperatura Parr Instrument Company, USA Mod. PID 4842. O termopar utilizado é do tipo J. A agitação é garantida por um agitador em hélice actuado magneticamente que permite uma velocidade de rotação máxima de 750 rpm. Os gases são alimentados ao reactor por uma linha de alta pressão, borbulhando directamente na fase líquida próximo do agitador, o que permite uma melhor dispersão da fase gasosa no seio da fase líquida, reduzindo as limitações na transferência de massa na interface gás-líquido. Como saídas o sistema possui uma linha de amostragem para alíquotas líquidas, uma linha de saída de gases e um disco de ruptura de segurança.

Periodicamente são retiradas alíquotas de líquido (cerca de 1 mL), provocando um ligeiro aumento na concentração de catalisador em solução. No entanto, este aumento foi no total inferior a 10% da concentração inicial. A evolução da composição da mistura reaccional foi analisada por cromatografia em fase gasosa num cromatógrafo DANI GC 1000, equipado com uma coluna capilar DBWAXetr de 15 m de comprimento, diâmetro interno 0.32 mm, espessura do filme 1 μ m sendo a fase estacionária composta por ácido nitrotereftálico modificado, ligado quimicamente a polietilenoglicol. O injector é do tipo *split/splitless* e o detector é um detector de ionização de chama (FID). Após optimização dos parâmetros caudal do gás de arraste, razão de *split*, caudais de gás auxiliar, H₂ e ar no detector para obtenção de um sinal com pouco ruído e a programação de temperatura do forno por forma a obter separações eficientes e com boa resolução dos picos dos vários compostos, adoptaram-se as condições indicadas na Tabela 10:

Tabela 10 – Condições operatórias do cromatógrafo em fase gasosa

Parâmetro	Valor
Gás Vector	3 mL/min He
Razão de <i>Split</i>	1:20
T _{Injector}	473 K
T _{Detector}	573 K
Programa de T	323 K $\xrightarrow{10\text{ K/min}}$ 393 K (5 min) $\xrightarrow{10\text{ K/min}}$ 418 K

Como se pode ver num cromatograma típico (Figura 26) obtido por injeção de uma solução contendo os ácidos acético, propiónico, butírico e isobutírico com uma concentração de 5 g/L de cada componente, nas condições referidas na Tabela 10, a separação e a resolução dos picos é muito boa.

As curvas de calibração dos diferentes compostos foram construídas a partir de soluções padrão com concentrações entre 50 mg/L e 5 g/L (Figura 27), observando-se uma resposta linear do detector à quantidade injectada. Antes de cada ensaio catalítico, injectava-se uma solução padrão de cada ácido carboxílico, para verificar a validade das curvas de calibração, caso necessário construíam-se novas curvas.

Nas quantificações consideraram-se três injecções reprodutíveis com um desvio relativo máximo entre as suas áreas de 2.5%. O limite de detecção desta técnica é inferior a 1 mg/L.

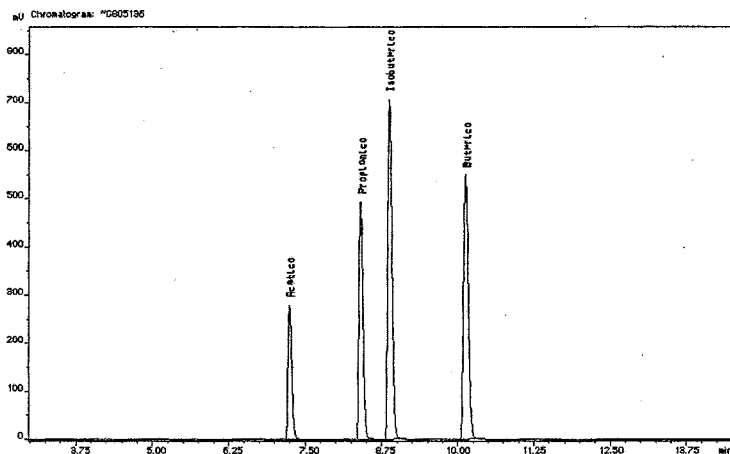


Figura 26 – Cromatograma obtido nas condições apresentadas na Tabela 10 com uma solução de ácido acético, propiônico, butírico e isobutírico (5 g/L cada)

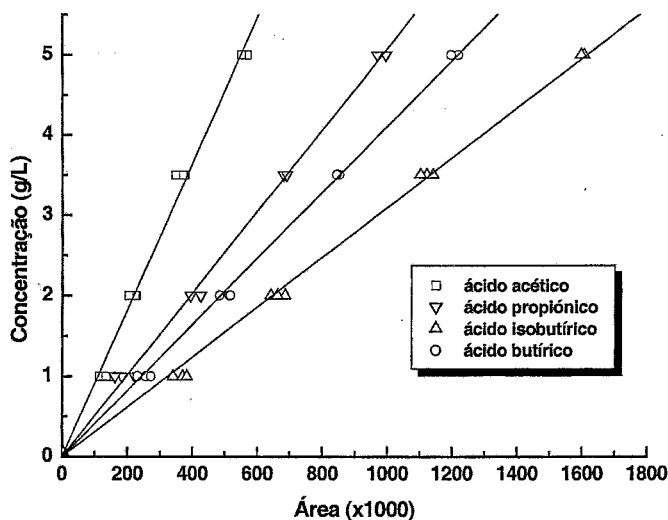


Figura 27 – Curvas de calibração para os ácidos acético, propiônico, butírico e isobutírico

Conhecendo a evolução da composição da mistura reacional com o tempo, é possível calcular as velocidades iniciais de desaparecimento ou de formação dos vários compostos (em mmol de substrato por hora e por grama de fase activa metálica, $\text{mmol}_{\text{Sub}} \text{h}^{-1} \text{g}_M^{-1}$) a partir do declive a baixa conversão das curvas de concentração em função do tempo:

$$r_i = \left(\frac{dC}{dt} \right) \left(\frac{V_{\text{Sol}}}{x_M m_{\text{cat}}} \right) \quad (51)$$

onde C é a concentração do composto (mmol/L), V_{Sol} é o volume de solução (em L), x_M o teor metálico do catalisador (fracção mássica) e m_{cat} a massa de catalisador (g).

Em estudos de oxidação catalítica de efluentes industriais, em que a complexidade da composição dos mesmos é muito elevada, a eficiência da oxidação foi avaliada através do parâmetro global, carbono orgânico total (TOC). A variação deste parâmetro com o tempo de reacção foi seguida com um analisador TOC equipado com um detector de infravermelhos (Shimadzu 5500A). O TOC foi determinado subtraindo o carbono inorgânico (CO_2 libertado após tratamento da amostra em ácido fosfórico concentrado) do carbono total (CO_2 libertado após combustão catalítica da amostra sobre platina a 973 K). A incerteza associada a estes ensaios foi sempre inferior a 2% na gama de concentrações TOC usadas.

Em cada reacção o reactor foi carregado com 70 mL de solução aquosa do composto orgânico em estudo com a concentração pretendida e o catalisador. De seguida fez-se a purga do reactor borbulhando azoto durante 15 min a um caudal de 110 mL/min sob agitação contínua com o objectivo de remover o oxigénio dissolvido na solução, após a qual se procedeu ao aquecimento sob agitação constante (normalmente 500 rpm) até à temperatura de operação. Uma vez atingida a temperatura desejada, foi alimentado ao reactor ar reconstituído k até se atingir a pressão de trabalho pretendida, considerando-se neste momento o tempo zero da reacção. Condições típicas de operação foram 453-493 K de temperatura, 6.9-13.9 bar de pressão parcial de oxigénio e tempos de reacção até 8 horas.

As características do reagentes e dos gases usados neste trabalho podem ser consultadas nos Apêndices A2 e A3.

3. Resultados e Discussão

O presente capítulo encontra-se dividido em oito partes onde são apresentados os resultados obtidos na CWAO de sistemas modelo e de efluentes industriais.

Na primeira parte, é descrita a caracterização do suporte utilizado na preparação dos catalisadores, o carvão activado Norit ROX 0.8, quer na sua forma original, quer após modificações químicas da sua superfície com HNO_3 e O_2 e dos catalisadores propriamente ditos, dando-se ênfase aos catalisadores de Pt/C e de Ir/C, por serem os mais activos na CWAO do ácido butírico, usada como reacção modelo na selecção dos sistemas catalíticos a adoptar.

Da segunda parte à sétima parte, descreve-se o estudo detalhado do processo de CWAO de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, compostos muito refractários à oxidação, presentes como produtos finais na degradação oxidativa da maioria dos compostos orgânicos, usando catalisadores de Pt/C e de Ir/C. Após ensaios iniciais com catalisadores preparados por diferentes métodos de impregnação, sobre suportes com diferente química superficial e em diferentes condições de pré-tratamento, analisa-se a dependência da velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com as condições experimentais, temperatura, concentração do substrato, pressão parcial de oxigénio e concentração de catalisador. Com base nos resultados obtidos é deduzida a lei de velocidade empírica para cada sistema catalítico usado, proposto um mecanismo

para a reacção e respectivo modelo cinético. Finalmente, apresenta-se um estudo sobre desactivação de catalisadores no processo de CWAO, que conduz a um refinamento do modelo cinético anteriormente desenvolvido.

Na oitava e última parte, são apresentados os resultados obtidos na aplicação da tecnologia a um efluente real de um lagar de azeite, utilizando os catalisadores desenvolvidos mais promissores.

3.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

3.1.1. Suporte Catalítico

Na preparação dos catalisadores utilizou-se um carvão activado extrusado na sua forma comercial (R), lavado com HCl (RH) ou modificado quimicamente com HNO₃ ou O₂ (RHN e RHA, respectivamente). Na Figura 28 observa-se o espectro da análise EDS à composição química do suporte original. Além do sinal de carbono, verifica-se também a presença de silício, enxofre e cloro. O oxigénio, responsável pela química superficial do carvão também está presente.

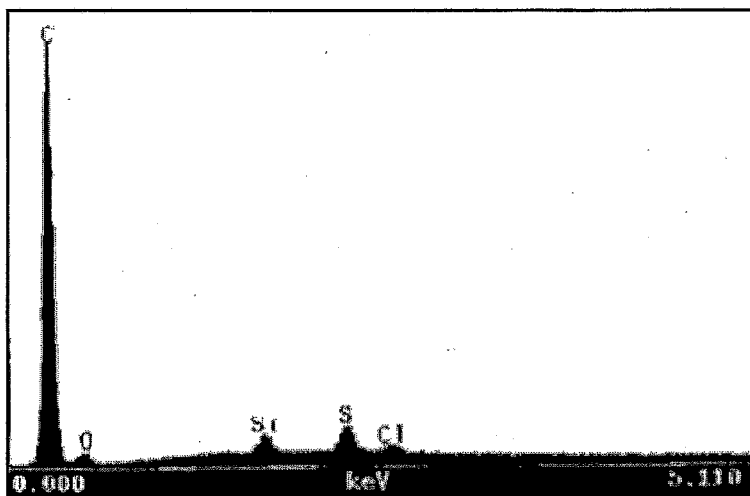


Figura 28 – Análise EDS ao suporte Norit ROX 0.8. Intensidade relativa em função da energia característica de cada elemento.

A lavagem do suporte com HCl teve como objectivo remover impurezas minerais.

Nas modificações químicas do suporte utilizou-se sempre como material de partida o carvão activado lavado com HCl. A oxidação com HNO₃ foi realizada durante 3 ou 6 h e a oxidação com O₂ (5% O₂) foi realizada durante 6, 10 ou 12 h a 723 K, obtendo-se um grau de queima final de 13.2, 23.5 e 27.0%, respectivamente.

A caracterização química e textural dos vários materiais foi feita através de um conjunto de técnicas analíticas.

Da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K dos diferentes suportes (Figura 29), foi calculada a área específica (S_{BET}) pelo método de B.E.T. [82], a área não microporosa (S_{Meso}) e o volume de microporos (W_0) pelo método t [82]. Por vezes os materiais apresentam uma extensa gama de tamanho de microporos, por isso, o volume de microporos foi também determinado pelo método de Dubinin-Radushkevich [83], que permite distinguir o volume de microporos mais pequenos, ultramicroporos (W_{01}), do volume de microporos maiores, supermicroporos (W_{02}). O volume de microporos total é dado pela soma dos dois valores. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 11.

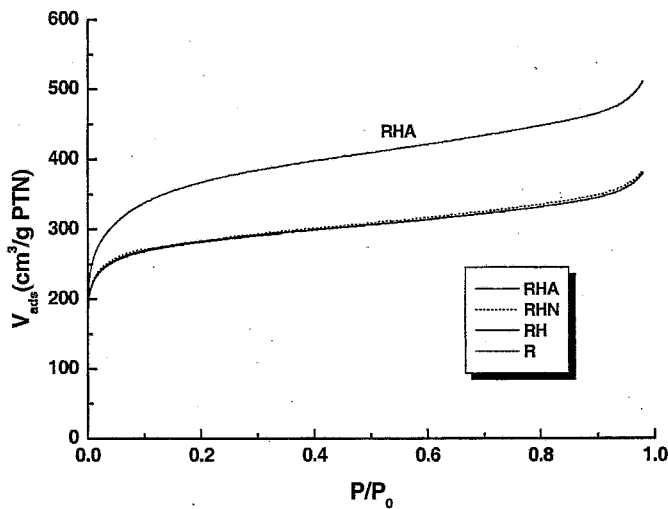


Figura 29 – Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K obtidas para os vários suportes. Volume de azoto adsorvido em condições de pressão e temperatura normal em função da sua pressão relativa.

Analisando a forma das isotérmicas obtidas, verifica-se que são características de sólidos microporosos (tipo I, de acordo com a designação da IUPAC), ocorrendo adsorção significativa a pressões relativas muito baixas devido à forte interacção entre as paredes dos microporos e o adsorbato. Após a saturação dos microporos, a adsorção continua na superfície externa dos meso e macroporos. Comparando as curvas obtidas para o suporte não oxidado e oxidado com ar, observa-se um alargamento no joelho da isotérmica do suporte oxidado com ar, devido a uma maior distribuição de microporos e um aumento no declive da zona linear provocado por um aumento da mesoporosidade do carvão.

Tabela 11 – Caracterização textural dos suportes pelos métodos BET, t e Dubinin-Radushkevich

Suporte	Designação	S_{BET} (m^2/g)	t		DR		
			S_{Meso} (m^2/g)	W_0 (cm^3/g)	W_{01} (cm^3/g)	W_{02} (cm^3/g)	W_0 (cm^3/g)
Original	R	1048	115	0.395	0.364	0.032	0.396
Lavado HCl	RH	1053	113	0.405	0.368	0.036	0.404
Ox. HNO_3 3h	RHN 3h	1060	110	0.408	0.372	0.036	0.408
Ox. Ar 10h	RHA 10h	1349	162	0.537	0.436	0.103	0.539

Da observação dos resultados apresentados na Tabela 11, pode-se concluir que a lavagem com HCl provoca um ligeiro aumento na microporosidade do material original, não sendo contudo significativo. Relativamente ao suporte RH, o tratamento com HNO_3 não altera significativamente a textura do material, ao passo que na oxidação com ar, a área específica, a área não microporosa e o volume de microporos é muito maior que os valores do material base (mais 28, 43 e 33%, respectivamente), devido à gasificação do suporte. O aumento da relação S_{Meso}/S_{BET} em cerca de 12%, revela que a alteração textural observada foi dominada pela formação de mesoporos. De salientar ainda da observação dos resultados, a excelente concordância entre os valores do volume de microporos obtidos pelos métodos t e Dubinin-Radushkevich.

A decomposição térmica em atmosfera inerte e oxidante, bem como a determinação dos teores em voláteis, carbono fixo e cinzas (análise imediata) foram realizados por análises termogravimétricas, sendo os resultados apresentados na Tabela 12 em base isenta de humidade.

Tabela 12 – Resultados da análise imediata aos suportes em base isenta de humidade

Designação	Voláteis (% m/m)	Carbono fixo (% m/m)	Cinzas (% m/m)
RH	6.92	89.65	3.43
RHN 3h	11.48	85.96	2.56
RHA 10h	16.45	80.65	2.90

Da análise dos resultados da Tabela 12, podemos observar que os tratamentos oxidativos do suporte produzem grupos funcionais, por consumo de carbono da matriz,

que se decompõem com a temperatura. Podemos ainda concluir que o tratamento com ar introduz uma maior quantidade de grupos funcionais relativamente ao tratamento oxidativo com HNO₃. Estas conclusões são confirmadas através da determinação da composição elementar em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O) dos suportes (Tabela 13), onde um maior teor em oxigénio na amostra, indica a existência de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados à superfície do carvão.

Tabela 13 – Resultados da análise elementar CHNS-O aos suportes

Designação	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
RH	91.384	0.264	0.093	0.706	7.553
RHN 3h	89.311	0.273	0.661	0.561	9.194
RHA 10h	85.575	0.249	0.227	0.617	13.332

Os tratamentos oxidativos aumentam a quantidade de oxigénio nos suportes por incorporação de grupos funcionais contendo oxigénio. O tipo e quantidade de grupos funcionais presentes no suporte antes e depois dos vários tratamentos oxidativos foi avaliado por dessorção a temperatura programada (Figura 30 e Tabela 14). Nestes ensaios foram também utilizados suportes submetidos a tratamentos oxidativos com tempos de oxidação diferentes com o objectivo de estudar a evolução dos grupos funcionais com o tempo de oxidação. A última coluna da Tabela evidencia a quantidade de oxigénio total nas amostras, calculada a partir das quantidades de CO e CO₂ libertadas por TPD ($O_2 \text{ total} = \frac{1}{2} CO + CO_2$).

Da análise dos perfis de TPD da Figura 30, conclui-se que os tratamentos oxidativos aumentam a quantidade de grupos superficiais oxigenados, como é evidenciado pelo aumento dos seus picos de CO e CO₂, relativamente ao carvão original. O perfil de CO₂ é bastante diferente dependendo do tipo de tratamento. Assim, a oxidação com HNO₃ aumenta o pico de CO₂ a baixas temperaturas (373-673 K), enquanto que a oxidação com O₂ produz um pico a temperaturas mais elevadas. Neste caso, o pequeno pico observado no carvão original desaparece, devido à decomposição dos grupos funcionais associados durante o tratamento oxidativo que foi realizado a 723 K. A cada pico de TPD corresponde a decomposição de um determinado grupo funcional (Tabela 15) [104, 128, 129, 132]. O primeiro pico de CO₂ (entre 373 e 673 K) é atribuído à decomposição de grupos ácido carboxílico, característico dos suportes

oxidados com HNO_3 . Da Tabela 14 observa-se também que a oxidação com HNO_3 durante 6 h não altera significativamente a química superficial obtida na oxidação com HNO_3 durante 3 h. O pico de CO_2 a uma temperatura mais elevada é atribuído à decomposição de anidridos carboxílicos e lactonas, que caracterizam os suportes oxidados com O_2 , observando-se um aumento significativo na quantidade de CO_2 libertada em carvões submetidos a uma oxidação mais prolongada. Quanto aos perfis de CO , observa-se que os carvões oxidados com O_2 libertam muito mais CO que o carvão oxidado com HNO_3 , mas em ambos os casos observa-se a contribuição de picos com máximos à volta de 900 e 1070 K, atribuídos à decomposição de grupos fenol, éter, carbonilo e quinona. Estes grupos são mais estáveis e apresentam um carácter ácido mais fraco que os grupos ácido carboxílico, lactona e anidrido carboxílico [121].

A razão CO/CO_2 determinada por TPD evidencia a diferença entre cada tipo de tratamento. A oxidação em fase gasosa conduz a quocientes CO/CO_2 maiores que os obtidas com o carvão inicial (RH), enquanto que o tratamento em fase líquida origina quocientes CO/CO_2 ligeiramente mais baixos.

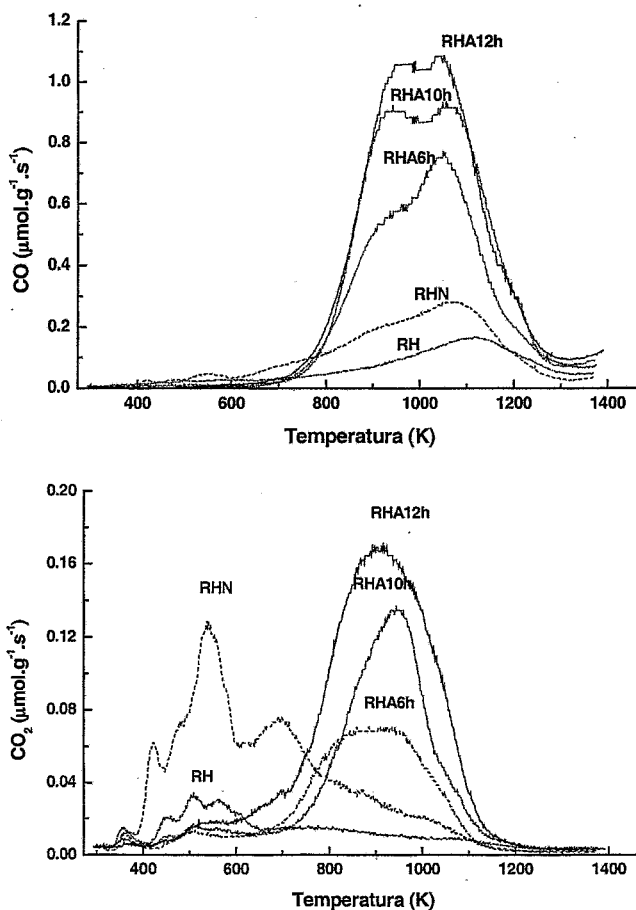


Figura 30 – Perfil de TPD dos suportes utilizados no trabalho

Tabela 14 – Resultados de TPD para os vários suportes

Ref.	CO ($\mu\text{mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO/CO ₂	O ₂ total ($\mu\text{mol/g}$)
RH	472	106	4.45	342
RHN 3h	1215	428	2.84	1036
RHN 6h	1232	481	2.56	1097
RHA 6h 723 K	2401	259	9.27	1460
RHA 10h 723 K	3350	346	9.68	2021
RHA 12h 723 K	3778	568	6.65	2457

Tabela 15 – Temperaturas de decomposição de grupos funcionais em carvões activados observadas por ensaios TPD ([129])

Grupo funcional	Produtos de decomposição	Temperatura de decomposição (K)
Ácido carboxílico	CO ₂	510
Anidrido carboxílico	CO + CO ₂	820
Fenol	CO	905
Lactona	CO ₂	940
Éter	CO	973
Carbonilo	CO	1080
Quinona	CO	1080

A acidez superficial dos suportes foi avaliada através da determinação do seu ponto de carga zero (PZC) pelo método de titulação mássica. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 31 e na Tabela 16.

Como era de esperar da quantidade de O₂ total libertada por TPD, os suportes oxidados apresentam um valor de PZC mais baixo que o suporte original, indicativo de um carácter ácido mais marcado conferido pelos grupos oxigenados introduzidos nestes materiais com os tratamentos oxidantes [84]. Estes resultados sugerem que se conseguirá obter uma maior interacção entre o suporte RH e espécies aniónicas em solução ácida, relativamente aos suportes RHN e RHA ou entre os suportes oxidados e espécies catiónicas em solução básica, relativamente ao suporte RH [121]. Esta interacção é desejável aquando da preparação de catalisadores metálicos suportados, uma vez que conduz a uma maior dispersão metálica e a uma maior resistência a

fenómenos de sinterização [133]. A relação entre o pH da solução impregnante e o PZC do suporte é muito importante. Por exemplo, estudos anteriores sobre a preparação de catalisadores de Pt/C por impregnação em solução aquosa com o precursor H_2PtCl_6 , revelaram que aumentando o pH da solução impregnante, a dispersão metálica obtida diminui devido a repulsão electrostática entre o suporte e as espécies $PtCl_6^{2-}$ [99]. No seguimento deste trabalho optou-se, sempre que possível, por utilizar precursores aniónicos em solução ácida tentando maximizar a interação entre o precursor metálico em solução e o suporte.

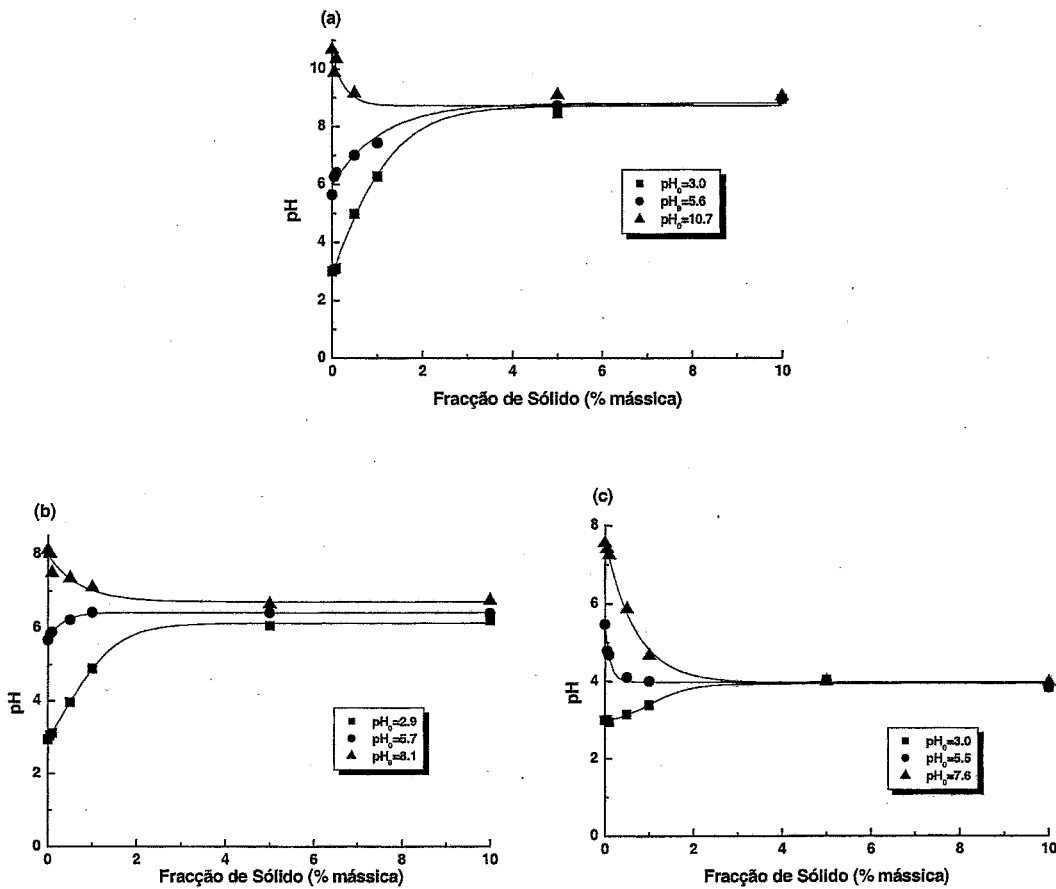


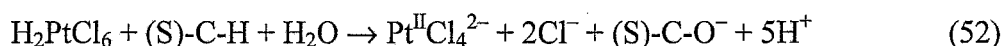
Figura 31 – Ensaio de titulação mássica para determinação do ponto de carga zero (PZC) dos suportes utilizados (a) RH (b) RHN 3h (c) RHA 10h

Tabela 16 – Ponto de carga zero (PZC) dos suportes utilizados

Designação	PZC
RH	9.0
RHN 3h	6.4
RHA 10h	3.9

3.1.2. Catalisadores de Pt/C

Os catalisadores de Pt/C preparados pelo método de impregnação incipiente foram caracterizados por técnicas termoanalíticas e análises SEM/EDS. Por termogravimetria em atmosfera inerte (N₂) constatou-se que a decomposição dos complexos platínicos ligados ao carvão activado ocorre a uma temperatura inferior a 575 K (Figura 32). Ensaios de DSC e TPR revelaram que o pico de redução da platina nos vários catalisadores se situa à volta de 500 K (Figura 33), vislumbrando-se um pequeno ombro a cerca de 460 K. O pico de redução a cerca de 500 K corresponde à redução de Pt⁴⁺ e foi também observado em ensaios de TPR com catalisadores de platina preparados por impregnação com o precursor H₂PtCl₆ sobre diversos suportes [134]. O ombro observado a cerca de 460 K é devido à contribuição de um pico associado à redução de Pt²⁺. O estado de oxidação Pt²⁺ resulta do processo de impregnação, onde por um mecanismo de oxidação-redução o suporte reduz parte do complexo Pt^{IV}Cl₆²⁻ a Pt^{II}Cl₄²⁻ [99, 135], sendo a superfície do carvão oxidada [121]. O referido mecanismo foi proposto por van Dam e van Bekkum e postula a formação à superfície do suporte de grupos fenólicos por oxidação com a solução aquosa de ácido hexacloroplatínico, dando-se posteriormente a adsorção dos aniões em centros activos [99]:



onde (S) representa um centro activo à superfície do carvão.

O perfil de redução (por TPR) do precursor H₂PtCl₆ utilizado na preparação dos catalisadores Pt/C é conhecido da literatura [136], apresentando um pico de redução a cerca de 400 K, correspondendo ao processo directo de redução Pt⁴⁺ → Pt⁰. A maior temperatura de redução observada na Figura 33, relativamente à temperatura de redução do precursor metálico, é explicada por uma forte interacção das espécies Pt com o suporte [113] e que se traduz numa melhor dispersão da fase metálica.

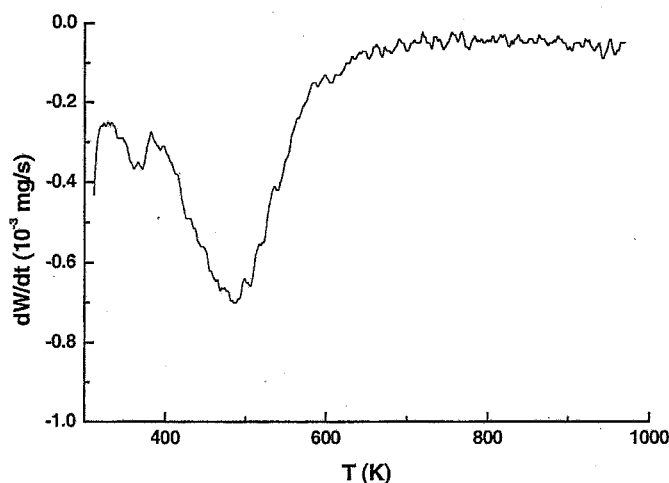


Figura 32 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)

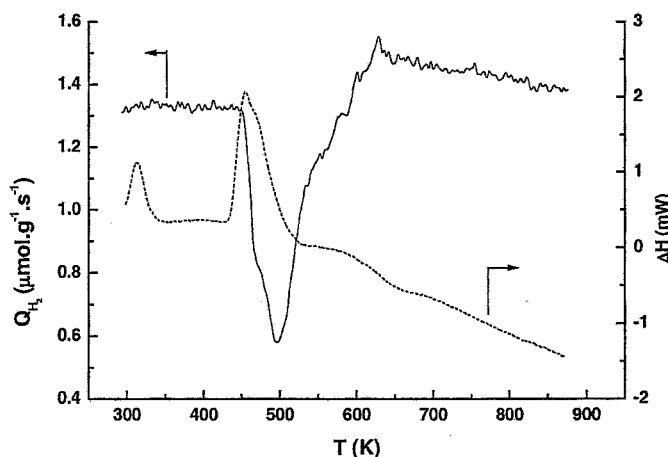


Figura 33 – Análise de DSC e de TPR a um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)

O perfil de TPR da Figura 33 apresenta uma forma curiosa, uma vez que a sua linha de base não volta logo após a redução ao seu valor inicial, subindo acima deste. A forma do perfil apresentado pode ser explicada do modo que a seguir se descreve. À temperatura de 450 K, começa-se a observar consumo de hidrogénio, resultante da redução dos complexos de platina ligados ao suporte. À medida que se vão formando cristalites metálicas, nestas inicia-se um processo de adsorção/dessorção de hidrogénio. A 497 K, é atingida a velocidade máxima de redução. Quando toda a platina se encontra no estado metálico, deixa de haver consumo de hidrogénio devido à sua redução. Contudo, o fenómeno de adsorção/dessorção de hidrogénio continua até que, devido ao aumento de temperatura, todo o hidrogénio é dessorvido, atingindo-se um máximo

observado no detector acima da linha de base, tendendo depois o sinal para o seu valor normal.

Com base nos resultados anteriores adoptou-se o seguinte procedimento de redução na preparação dos catalisadores. Inicialmente os catalisadores são aquecidos até 673 K em atmosfera inerte (He) com o objectivo de decompor os complexos platínicos à superfície do suporte, mantendo-se esta temperatura durante 2 h, após o que se procede à redução da platina em atmosfera de H_2 a 623 K durante 3 h. Terminada esta etapa, o catalisador é mantido durante 30 min a 623 K em atmosfera inerte para eliminar H_2 fisissorvido, procedendo-se de seguida ao seu arrefecimento livre.

Os processos de calcinação e de redução foram estudados durante a redução dos catalisadores de platina suportada em carvão activado, seguindo-se por espectrometria de massa a evolução dos produtos libertados (Figura 34).

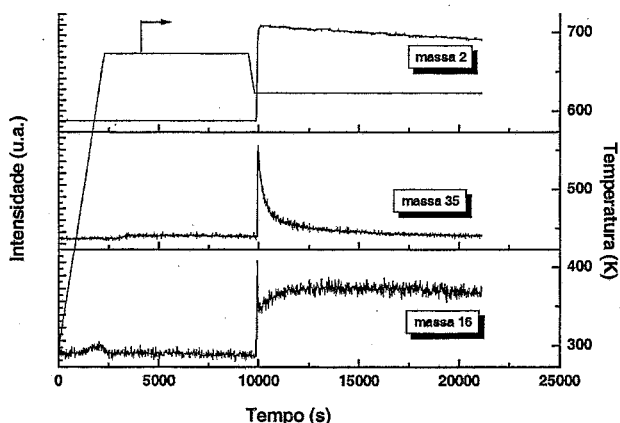


Figura 34 – Perfil das massas 2, 16 e 35 detectadas durante o procedimento de redução de um catalisador de Pt/C (1.68% Pt).

Uma interpretação possível dos perfis da Figura 34, no sentido de estabelecer o mecanismo de redução dos catalisadores é a que se segue. Aquando da introdução de H_2 no reactor, verifica-se um aumento brusco no sinal de massa 35, atribuído a uma libertação de HCl, resultante da reacção entre o H_2 introduzido e o Cl presente no complexo platínico que entretanto se decompõe. A acompanhar o fenómeno de libertação de HCl, observa-se um aumento na massa 16, atribuído a uma libertação de CH_4 por gasificação do suporte. Esta gasificação é catalisada pelas partículas de Pt entretanto reduzidas a 623 K, que activam a dissociação do hidrogénio [137], provocando um pequeno efeito na microporosidade do suporte. O sinal de massa 2

decrece gradualmente, sendo este consumo de H₂ atribuído ao conjunto de fenómenos, redução, libertação de HCl, gasificação e *spillover* de H₂ para o suporte.

Por microanálise de raios-X (SEM/EDS), observou-se que existe platina em todo o perfil radial dos estrusados. Contudo, esta distribuição não é uniforme, sendo a concentração de platina na periferia ligeiramente superior à do seu centro (Figura 35 e Figura 36). Este tipo de distribuição é conhecida como distribuição tipo casca-de-ovo e revela uma forte afinidade do metal pelo suporte. Não foram detectadas com a resolução do aparelho (10 nm) partículas de Pt, o que é indicativo de uma boa dispersão.

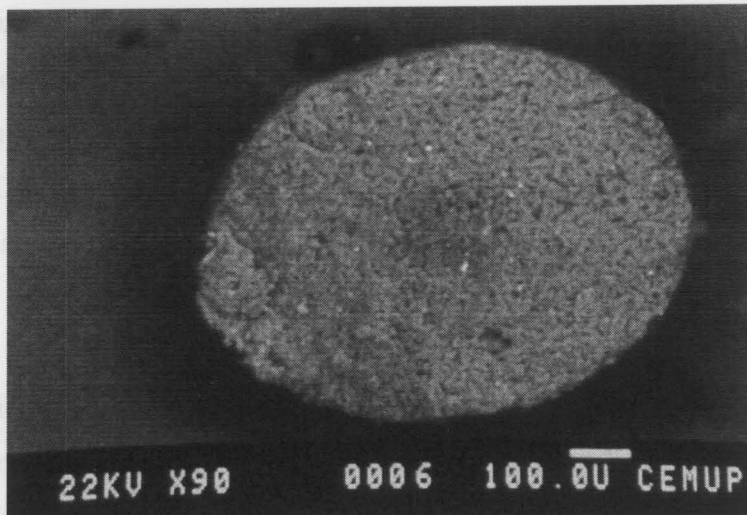


Figura 35 – Micrografia de varrimento electrónico (SEM) com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Pt/C (1.68% Pt)

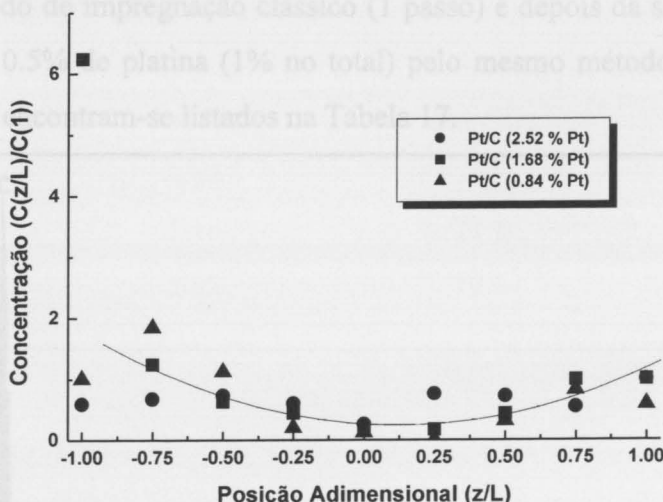


Figura 36 – Perfil radial da concentração de Pt em diferentes catalisadores de Pt/C

Figura 37 – Análise EDS no catalisador de Pt/C (1.68% Pt)

Na preparação dos catalisadores, o componente activo pode ser aplicado em suportes sob a forma de pequenas partículas ($<300 \mu\text{m}$), ou na forma de extrusados porosos. No primeiro caso, os problemas de difusão nos poros praticamente não se colocam, mas no caso dos extrusados, apesar de não se conseguir uma distribuição homogénea em todo o suporte, a facilidade de manuseamento e de remoção do catalisador após reacção tornam este tipo de suporte mais adequado para aplicações industriais [90]. Aliado a este facto, se a reacção a catalisar for limitada por difusão nos poros do catalisador, esta distribuição não homogénea do metal no suporte acaba por ser desejada. Alguns trabalhos publicados na literatura evidenciam a maior actividade e selectividade obtida com catalisadores apresentando uma distribuição não uniforme, relativamente a catalisadores com uma distribuição uniforme [138].

Por EDS foi detectado nos catalisadores, para além dos elementos C e Pt esperados, sinais de Si, S e Cl (Figura 37), elementos provenientes da preparação do suporte, como se viu na secção 3.1.

Com o objectivo de estudar a influência do método de preparação na dispersão metálica, foram preparados diversos catalisadores de platina suportada no carvão RH (1% Pt/C) pelos métodos de impregnação incipiente em 1 e 2 passos e pelo método de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos (OMCVD). Estes métodos foram descritos em detalhe na secção experimental. No método de impregnação incipiente em 2 passos, no 1º passo o suporte é carregado com 0.5% de platina pelo método de impregnação clássico (1 passo) e depois da secagem em estufa, introduz-se mais 0.5% de platina (1% no total) pelo mesmo método. Os catalisadores assim preparados encontram-se listados na Tabela 17.

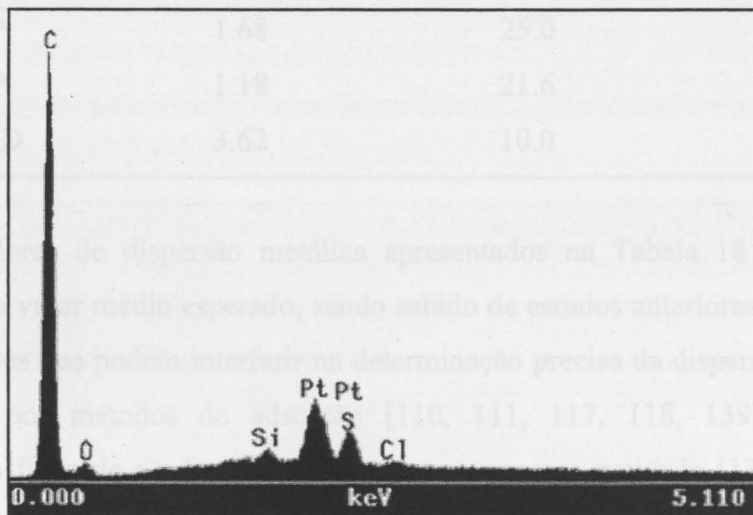


Figura 37 – Análise EDS ao catalisador de Pt/C (1.68% Pt)

Tabela 17 – Catalisadores de Pt/C preparados (1% Pt)

Catalisador	Método de preparação	Precursor metálico
RHPt1P	Incipiente (1 passo)	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O
RHPt2P	Incipiente (2 passos)	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O
RHPtCVD	OMCVD	Pt(Me) ₂ (COD)

A dispersão metálica (D_M) dos catalisadores foi determinada por titulação de O₂ por H₂ à temperatura ambiente, método descrito na secção experimental, com uma estequiometria H/Pt = 3. Assumindo partículas esféricas, o tamanho médio das partículas (d_p) pode ser calculado pela equação (54). Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 18.

$$d_p(\text{nm}) = 1.0195/D_M \quad (54)$$

Por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, e assumindo que a platina no final da combustão se encontra sob a forma de PtO₂, determinou-se a percentagem de metal nos catalisadores. Os resultados destes ensaios também se encontram registados na Tabela 18.

Tabela 18 – Dispersão, carga metálica e tamanho médio das partículas de Pt nos catalisadores de Pt/C

Catalisador	%Pt/C	D_M (%)	d_p (nm)
RHPt1P	1.68	25.0	4.1
RHPt2P	1.18	21.6	4.7
RHPtCVD	3.62	10.0	10.2

Os valores de dispersão metálica apresentados na Tabela 18 são sobretudo indicadores do valor médio esperado, sendo sabido de estudos anteriores que várias são as complicações que podem interferir na determinação precisa da dispersão metálica de catalisadores por métodos de adsorção [110, 111, 117, 118, 139]. Dentre elas destacam-se o facto de a adsorção poder ser um processo activado [139] e reversível [110], as partículas metálicas não estarem completamente reduzidas [111], a ocorrência de fenómenos de *spillover* para o suporte [117, 118] e a variação da estequiometria de

adsorção com o tamanho de partícula [117]. Os valores apresentados são contudo indicadores válidos de comparação da dispersão metálica dos catalisadores utilizados neste trabalho. No entanto, por microscopia electrónica de transmissão (TEM) ao catalisador RHPt1P (Figura 38), verificou-se que os resultados obtidos são bastante fiáveis, tendo-se encontrado que as partículas de platina com uma dimensão inferior a 5 nm apresentam uma frequência relativa preponderante. Observou-se ainda que existe uma distribuição de tamanho de partículas relativamente larga, com valores que podem ir até aos 40 nm (Figura 39).

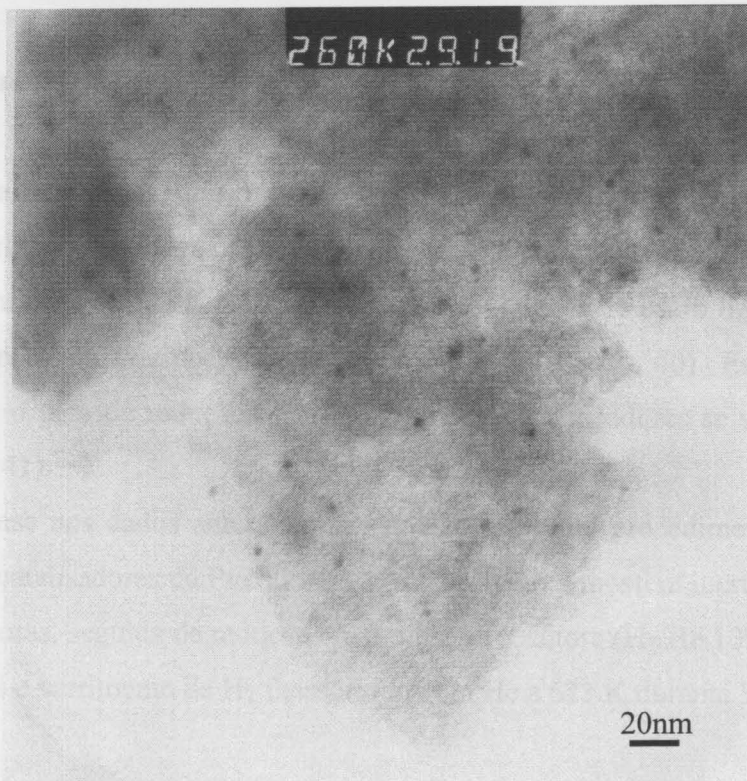


Figura 38 – Micrografia TEM do catalisador RHPt1P

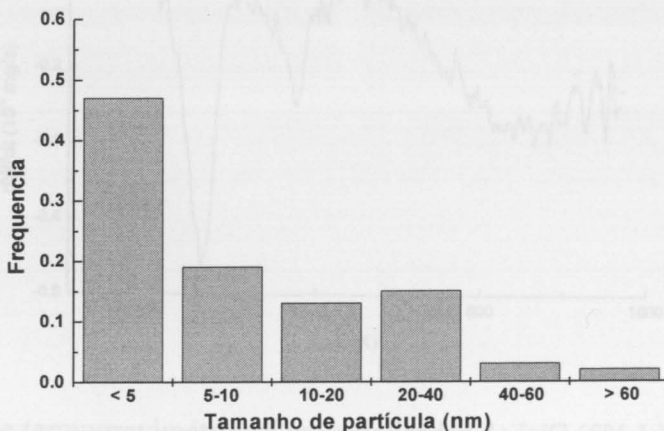


Figura 39 – Histograma da distribuição de tamanho de partículas do catalisador RHPt1P

Facilmente se conclui que os catalisadores preparados por impregnação incipiente (1 ou 2 passos) apresentam características superiores de dispersão metálica face aos preparados por OMCVD. A má dispersão obtida pelo catalisador preparado por deposição química em fase vapor do complexo de platina poderá estar relacionada com as condições de deposição do metal no suporte, devido às dificuldades de fluidização do mesmo e de controle da quantidade depositada experimentadas aquando da preparação deste catalisador.

3.1.3. Catalisadores de Ir/C

Os catalisadores de irídio preparados pelo método de impregnação incipiente foram caracterizados por técnicas termoanalíticas. Por termogravimetria em atmosfera inerte (N_2) constatou-se que a decomposição dos complexos de irídio ligados ao carvão activado ocorre a uma temperatura inferior a 673 K (Figura 40). Ensaio de TPR revelaram que o pico de redução do irídio nos vários catalisadores se situa à volta de 580 K (Figura 41).

Com base nos dados anteriores adoptou-se o mesmo procedimento de redução usado para os catalisadores de Pt/C, isto é, calcinação em atmosfera inerte (He) a 673 K durante duas horas, seguida de redução em atmosfera redutora (H_2/He 10% v/v) a 623 K durante 3 horas e varrimento de H_2 fisissorvido com He a 623 K durante 30 minutos.

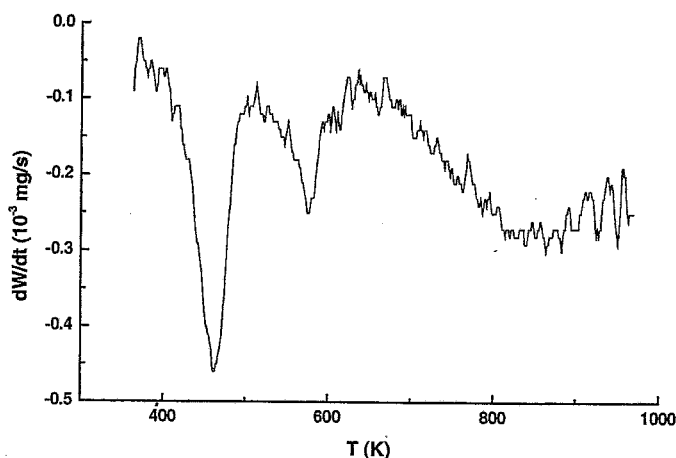


Figura 40 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Ir/C (5% Ir)

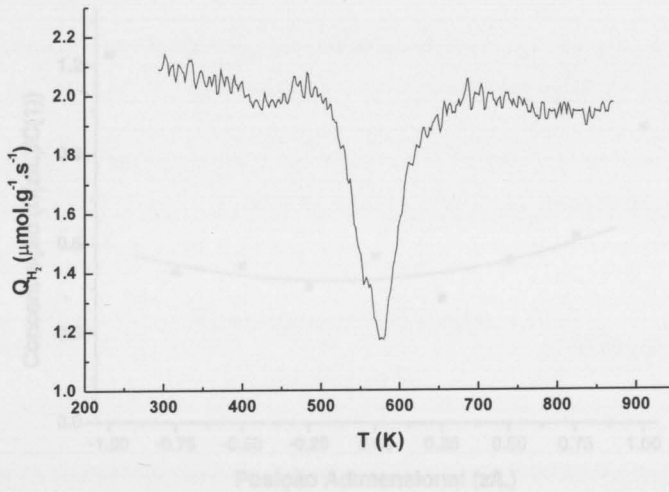


Figura 41 – Análise de TPR a um catalisador de Ir/C (5% Ir)

Foram realizadas análises SEM/EDS aos catalisadores de Ir/C, tendo-se observado uma distribuição homogênea do metal no suporte (Figura 42) com uma distribuição radial aproximadamente constante (Figura 43). Observou-se ainda que as partículas de irídio se apresentam sob a forma de aglomerados que podem variar entre 200 nm e 3 μm . Por EDS foi detectada nos catalisadores a presença de enxofre e cloro em todo o seu perfil radial.

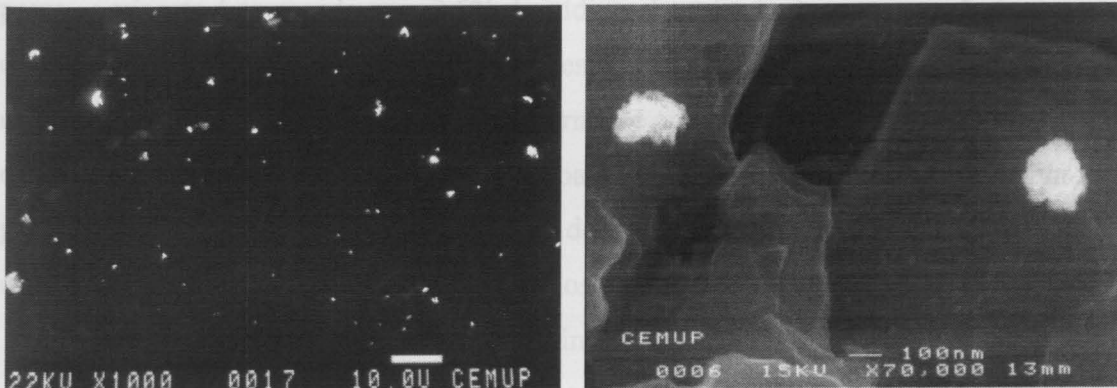


Figura 42 – Micrografia de varrimento electrónico com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Ir/C (5% Ir): (A) Ampliação 1000X (10% área transversal), (B) Ampliação 70000X

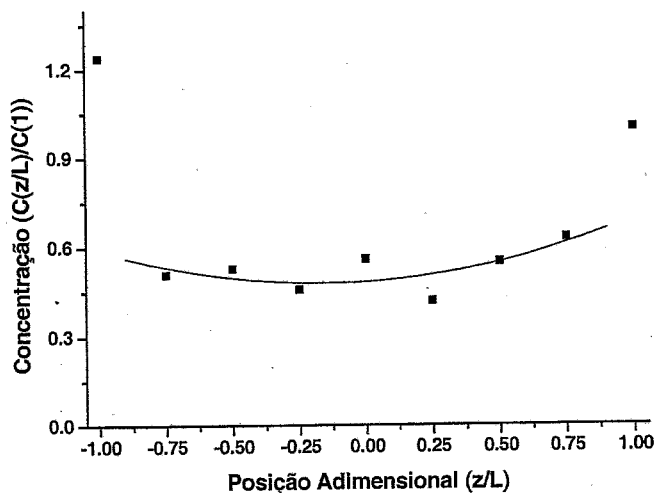


Figura 43 – Perfil radial da concentração de Ir num catalisador de Ir/C (5% Ir)

Com o objectivo de estudar a influência do suporte e do método de preparação na dispersão metálica, foram preparados diversos catalisadores de irídio suportados nos vários carvões (5% Ir/C) pelos métodos de impregnação incipiente em 1, 2 e 3 passos, usando como precursor metálico o sal $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ e por deposição química em fase vapor de complexos organometálicos, usando como precursor o complexo $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{S-C}_4\text{H}_9]_2$. No método de impregnação incipiente em 2 passos, no primeiro passo, o suporte é carregado com 2.5% de irídio pelo método de impregnação incipiente clássico (1 passo) e depois da secagem em estufa, introduz-se mais 2.5% de irídio (5% no total) pelo mesmo método. Da mesma forma se entende a metodologia utilizada para o método de impregnação incipiente em 3 passos, tendo-se carregado em cada um dos primeiros dois passos de impregnação 1.7% de irídio e no terceiro os restantes 1.6%. Os catalisadores preparados encontram-se listados na Tabela 19.

Por microscopia electrónica de varrimento observou-se que a dimensão média dos aglomerados de partículas de irídio nos catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente em 1 passo é maior que nos catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente em 2 passos (cerca de 400 nm nos catalisadores preparados em 2 passos e 1 μm nos catalisadores preparados em 1 passo). A dispersão metálica (D_M) dos catalisadores foi determinada por quimissorção de H_2 à temperatura ambiente (método estático), com uma estequiometria $\text{H}/\text{Ir} = 1$ [113], apresentando-se os resultados na antepenúltima coluna da Tabela 20. Assumindo partículas esféricas, o

tamanho médio das partículas (d_p) pode ser calculado pela equação (55) [140], obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 20.

$$d_p \text{ (nm)} = 1.111/D_M \quad (55)$$

Tabela 19 – Catalisadores de Ir/C (5% Ir) preparados

Designação	Tratamento Oxidativo do Suporte	Método de Preparação
RHIr1P		Incipiente 1 Passo
RHIr2P	-	Incipiente 2 Passos
RHIr3P		Incipiente 3 Passos
RHNIr1P	Oxidado com HNO ₃	Incipiente 1 Passo
RHNIr2P		Incipiente 2 Passos
RHAIr2P	Oxidado com Ar	Incipiente 2 Passos
RHIrCVD	-	OMCVD
RHNIrCVD	Oxidado com HNO ₃	OMCVD

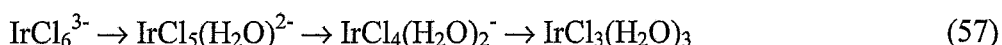
A natureza do precursor metálico utilizado, bem como a química superficial do suporte influem bastante na dispersão metálica obtida [141]. A química superficial depende do tipo de grupos funcionais presentes à superfície do carvão (por exemplo, grupos ácido carboxílico, fenólicos, ou outros), podendo ser modificada por tratamentos oxidativos em fase gasosa ou em fase líquida. No presente caso, a oxidação do suporte não conduz a um aumento da dispersão metálica (Tabela 20). Se atentarmos no ponto de carga zero dos suportes (PZC), cujos valores se apresentaram na Tabela 16, observamos que os tratamentos oxidativos provocam uma diminuição do seu PZC, o que corresponde a um aumento do seu carácter ácido [130]. O ponto de carga zero (PZC) de um sólido corresponde ao valor de pH para o qual a sua carga superficial é nula. Um sólido em contacto com uma solução de pH superior ao seu PZC vai ser carregado negativamente à sua superfície, por libertação de protões, atraindo assim catiões, comportando-se como um sólido de permuta catiónica. Se o pH da solução for inferior ao seu PZC, a superfície vai ficar positivamente carregada, sendo a adsorção das espécies aniónicas favorecida. No caso da solução de impregnação utilizada na preparação dos catalisadores de Ir/C (pH = 6), o precursor metálico ((NH₄)₃IrCl₆) é

dissociado anionicamente em solução (equação (56)), ocorrendo uma maior interacção entre o anião e o suporte quanto maior o PZC deste.



Os valores da Tabela 16, sugerem que essa interacção é mais favorável aquando da utilização do suporte não oxidado, obtendo-se assim uma maior dispersão metálica. Os catalisadores de irídio preparados sobre este suporte pelo método de impregnação incipiente em 2 passos apresentam partículas de menores dimensões quando comparadas com as obtidas nos catalisadores preparados pelo método em 1 passo. A impregnação incipiente em 3 passos não trouxe um aumento significativo na dispersão metálica do catalisador. A interacção entre o precursor metálico e o suporte, apesar de favorável não é no entanto muito forte ($\text{PZC} - \text{pH} = 3$). Assim, devido à menor concentração da solução impregnante no caso do método de impregnação incipiente em dois passos, as forças de adsorção intervenientes no processo são menores que as intervenientes na preparação do catalisador num só passo, permitindo à solução de precursor chegar a mais centros activos do seu suporte, aumentando a relação velocidade de germinação sobre a velocidade de crescimento das partículas, conduzindo à formação de partículas de menor tamanho.

Adicionalmente, o complexo irídico inicial (IrCl_6^{3-}) pode perder os seus iões cloro em solução por dissolução, transformando-se progressivamente [89]:



Esta dissolução aumenta com a concentração inicial do precursor metálico, conduzindo por isso, no caso da impregnação incipiente em 1 só passo a uma maior distribuição de diversas espécies em solução e a uma mais fraca interacção global entre o precursor metálico e o suporte, contribuindo também para o baixo valor da sua dispersão metálica obtida.

No caso da preparação dos catalisadores de Pt/C, não é conhecida da literatura nenhuma reacção secundária que possa acontecer com o precursor H_2PtCl_6 em solução aquosa. Aliado a este facto, a maior interacção entre o precursor metálico e o suporte ($\text{PZC} - \text{pH} = 7$) relativamente aos catalisadores de Ir/C, não conduz a uma diferença significativa na dispersão metálica obtida nos catalisadores preparados em 1 ou 2 passos

de impregnação. Esta forte interação, é aliás repercutida na distribuição do metal tipo casca-de-ovo anteriormente referida para estes catalisadores.

Os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K dos vários catalisadores estão contidos na Tabela 20, onde se apresenta também a caracterização textural de um catalisador comercial utilizado para comparação nos ensaios catalíticos (ALFAIR). Como esperado, não existe uma diferença acentuada entre as propriedades texturais dos catalisadores relativamente ao respectivo suporte. A pequena diminuição da área específica observada em todos os ensaios é devida à presença da fase metálica.

A percentagem mássica de metal no catalisador foi calculada pelo método de queima descrito na secção experimental. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20. Alternativamente, a quantidade de metal poderia ser, em princípio, calculada por integração dos perfis de TPR. Admitindo uma estequiometria de redução H_2/Ir de 1.5 ($Ir(NH_4)_3Cl_6 + 1.5 H_2 \rightarrow Ir + 3NH_3 + 6HCl$), encontrou-se que a percentagem mássica de metal anda à volta de 6-8%. Este valor de excesso pode ser explicado com base numa ligeira gasificação do suporte, bem como na ocorrência de fenómenos de *spillover* de H_2 .

Tabela 20 – Caracterização textural e dispersão metálica dos catalisadores de Ir/C

Designação	S_{BET} (m^2/g)	S_{Meso} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_M (%)	d_P (nm)	%M/C
RHIr1P	1023	112	0.392	15.9	7.0	4.7
RHIr2P	1007	104	0.385	25.2	4.4	5.5
RHIr3P	-	-	-	26.8	4.1	5.4
RHNIr1P	1024	108	0.396	17.8	6.2	5.1
RHNIr2P	1025	113	0.394	18.3	6.0	4.6
RHAIr2P	1302	157	0.525	16.2	6.8	5.6
RHIrCVD	-	-	-	23.3	4.8	4.0
RHNIrCVD	-	-	-	21.3	5.2	2.8
ALFAIr	1019	337	0.296	-	-	4.4*

* - considerando % cinzas do suporte desconhecido = % cinzas do suporte RH

3.1.4. Catalisadores de Ni/C

Da análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) aos catalisadores de Ni/C preparados pelo método de impregnação incipiente, observou-se que a decomposição dos sais de níquel à superfície do carvão activado se processa a uma temperatura inferior a 573 K (Figura 44). A cerca de 500 K dá-se a formação de NiO/C. Pode-se ainda observar a cerca de 795 K a existência de um pico, atribuído à redução do níquel pelo próprio suporte [127].

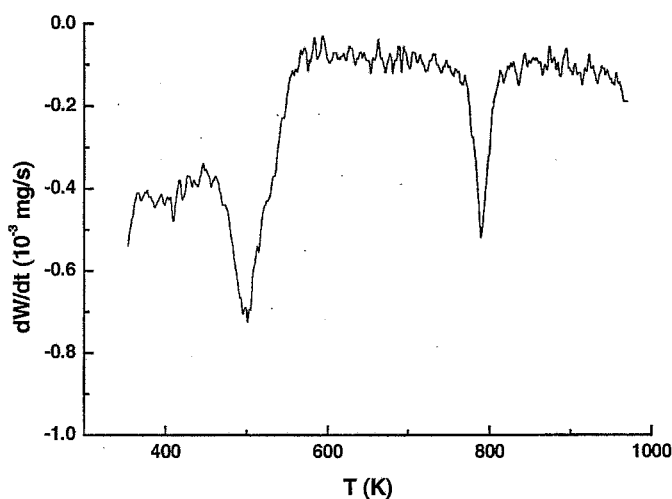


Figura 44 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Ni/C (4% Ni)

Em atmosfera de H_2 , por DSC e TPR observou-se que o pico de redução do níquel se situa à volta de 660-690 K (Figura 45), consistente com os valores encontrados na literatura para a redução de NiO [113].

Durante o processo de impregnação, os iões metálicos de níquel adsorvem no suporte por duas formas distintas. Uma devido a uma interacção entre o metal e centros de nucleação à superfície do suporte – níquel interactivo [127], e outra devido a uma adsorção física, que resulta na precipitação de níquel à superfície do carvão durante a etapa de secagem – níquel não interactivo [127].

Analisando mais em detalhe o perfil de DSC, podemos obter uma interpretação mais profunda do processo de redução dos catalisadores de Ni/C. O primeiro pico endotérmico observado a cerca de 375 K corresponde à fusão do sal precursor e a cerca de 550 e 660 K observam-se dois picos exotérmicos atribuídos à redução do níquel. O pico que aparece a mais baixa temperatura corresponde à redução de níquel não interactivo, níquel ligado ao suporte por precipitação. O pico que aparece a mais alta

temperatura corresponde à redução de níquel interactivo, ligado aos grupos funcionais à superfície do carvão activado.

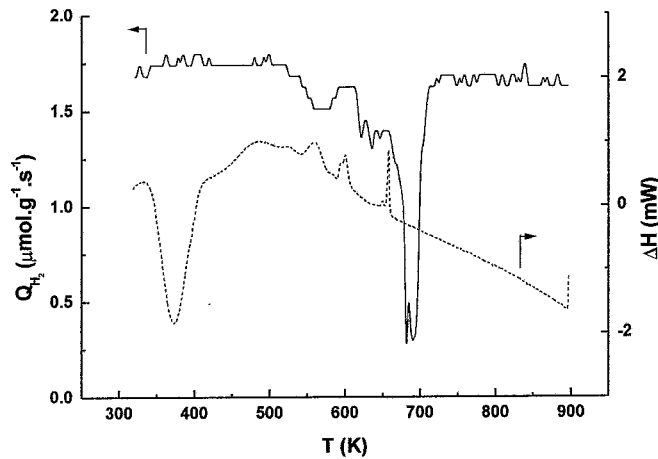


Figura 45 – Ensaio de DSC e de TPR a um catalisador de Ni/C (4% Ni)

Com base nos dados anteriores adoptou-se um procedimento de redução dos catalisadores de Ni/C semelhante ao procedimento adoptado para os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, sendo neste caso a temperatura de redução de 673 K. Por integração dos perfis de redução a temperatura programada, admitindo uma estequiometria de redução H_2/Ni de 1 ($NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$), verificou-se ser possível avaliar correctamente a percentagem mássica de metal (aplicando este método a catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente com uma carga metálica teórica de 1.0, 2.5 e 4.0%, obteve-se os valores de 1.0, 2.4 e 4.4%, respectivamente). Ao contrário do observado nos catalisadores de Pt/C e de Ir/C, a existência de fenómenos de *spillover* de H_2 para o suporte não é um problema para a utilização deste método de determinação da carga metálica nos catalisadores de Ni/C, uma vez que o níquel tem uma cinética de adsorção de H_2 muito lenta, sendo mesmo muito difícil determinar a dispersão metálica destes catalisadores por métodos de adsorção [113].

Por microscopia electrónica de varrimento a um catalisador de Ni/C (4% Ni) preparado pelo método de impregnação incipiente, observou-se a existência de partículas de Ni em todo o perfil radial do suporte, não sendo a sua distribuição uniforme, tal como no caso dos catalisadores de platina, havendo uma concentração maior de Ni na periferia do catalisador do que no seu centro (Figura 46 e Figura 47).

Dentro do limite de resolução do aparelho foi possível observar partículas de Ni sobre a forma de aglomerados (Figura 48), o que revela uma dispersão metálica inferior à obtida nos catalisadores de Pt/C e de Ir/C.

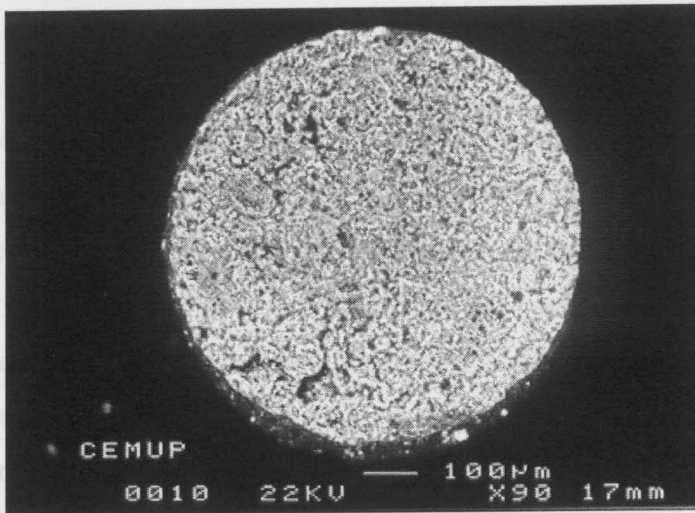


Figura 46 - Micrografia de varrimento electrónico (SEM) com detecção de electrões retrodifundidos de um catalisador de Ni/C (4% Ni)

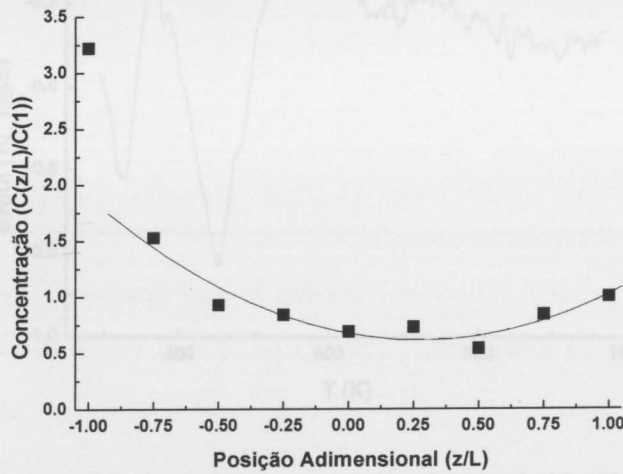


Figura 47 - Perfil radial da concentração de Ni num catalisador de Ni/C (4% Ni)



Figura 48 - Micrografia de varrimento electrónico (SEM) de um catalisador de Ni/C (4% Ni) revelando um pormenor dos aglomerados formados

3.1.5. Catalisadores de Cu/C

Por termogravimetria em atmosfera inerte (N_2) concluiu-se que a decomposição dos sais de cobre ligados na superfície do carvão activado se processa a uma temperatura inferior a 575 K, como pode ser observado na Figura 49. Numa análise mais detalhada desta Figura podemos observar que existe uma perda de massa significativa entre 350 e 575 K, devido à decomposição dos iões nitrato (NO_3^-) a NO_2 . A decomposição do sal de cobre é completa antes de 575 K, os iões nitrato são termicamente removidos e o sal $CuNO_3$ é convertido em óxido metálico.

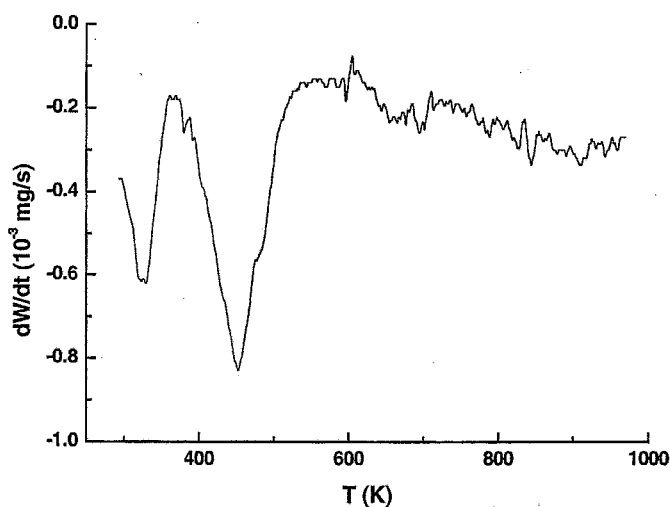


Figura 49 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Cu/C (5% Cu)

Ensaio de DSC revelaram que o pico de redução do Cu se situa perto dos 440 K (Figura 50). Da literatura foi encontrado que o pico de redução de CuO não suportado se situa a cerca de 640 K [136]. O óxido de cobre suportado é mais fácil de reduzir, porque o suporte actua como um agente dispersante, aumentando a reactividade da reacção de redução. O primeiro pico endotérmico a cerca de 300 K corresponde à evaporação de água fisissorvida no catalisador.

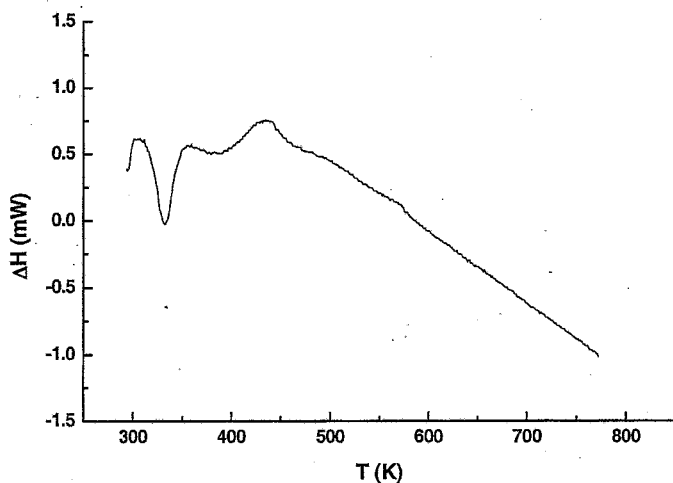


Figura 50 – Análise DSC a um catalisador de Cu/C (5% Cu)

3.1.6. Catalisadores de Co/C

Os catalisadores de Co/C foram analisados por termogravimetria em atmosfera inerte (N_2), tendo-se concluído que a decomposição dos sais de cobalto ligados na superfície do carvão activado se processa a uma temperatura inferior a 575 K (Figura 51).

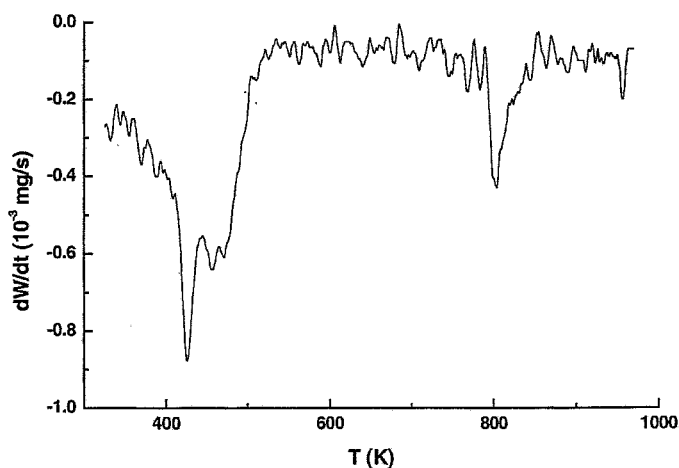


Figura 51 – Análise termogravimétrica a um catalisador de Co/C (4% Co)

A cerca de 800 K pode-se observar um pico devido à redução pelo suporte do óxido de cobalto. Ensaio de TPR revelaram que o pico de redução do Co se situa à volta de 713 K (Figura 52), consistente com os valores encontrados na literatura [113].

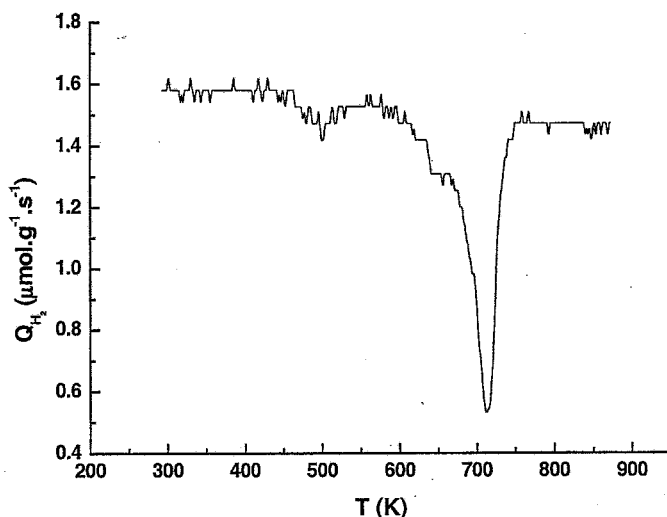


Figura 52 – Análise TPR a um catalisador de Co/C (4% Co)

3.1.7. Ensaio de Seleção

Com o objectivo de avaliar os metais mais activos para a oxidação por via húmida de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, foram preparados pelo método de impregnação incipiente diversos catalisadores metálicos suportados no carvão activado Norit ROX 0.8 lavado com HCl, com um teor metálico de 5%. Os catalisadores assim preparados foram testados e avaliados cataliticamente na reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio, condições estas que foram consideradas como condições padrão ao longo do trabalho. O comportamento dos vários catalisadores e do suporte sem metal pode ser observado na Figura 53.

Comparando com a actividade obtida no ensaio só com o suporte, observa-se que a platina e o irídio se revelam como metais muito activos na reacção de oxidação por via húmida do ácido butírico. Nas condições padrão, a velocidade inicial obtida com o catalisador de platina é próxima de $43 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$, enquanto que com o catalisador de irídio essa velocidade é de $30 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$. O catalisador de cobre

apresenta uma actividade moderada ($8 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$), sendo os catalisadores de níquel e cobalto praticamente inactivos, já que apresentam um comportamento semelhante ao do suporte nu ($0.03 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Suporte}}$).

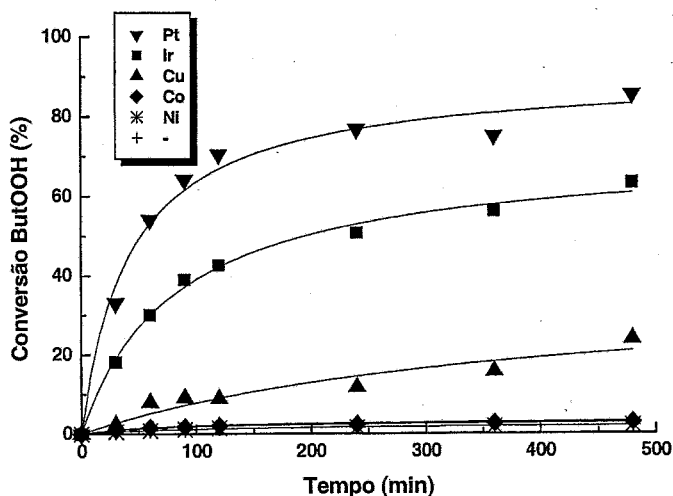


Figura 53 – Evolução da conversão do ácido butírico em função do tempo para os vários catalisadores M/C (5% M) testados inicialmente

A velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico aumenta no sentido $0 < \text{Ni} \approx \text{Co} < \text{Cu} < \text{Ir} < \text{Pt}$, similar à série dos potenciais de redução destes elementos, o que poderá indiciar a importância da adsorção de O_2 na superfície metálica no mecanismo de reacção e de desactivação dos catalisadores, devido às diferenças de estabilidade dos metais no meio reaccional. Um metal com um potencial de redução mais baixo terá maior propensão para adsorver moléculas de oxigénio à sua superfície, contribuindo para a desactivação do catalisador, uma vez que ficam menos centros activos metálicos disponíveis para as moléculas orgânicas. A Figura 54 compara os diagramas de Pourbaix [142] de cada metal ao pH e ao potencial electroquímico da solução de ácido butírico (pH = 3 e $E = 0.68 \text{ V}$). Apenas os metais nobres (Pt e Ir) se encontram nas condições de estabilidade, enquanto o Cu se encontra na zona de corrosão. Os metais Ni e Co podem ser dissolvidos nas condições estudadas, tornando-se inactivos. Existe portanto uma correlação entre a actividade catalítica e a capacidade do metal para permanecer no estado metálico. Um comportamento semelhante foi observado na literatura com catalisadores metálicos suportados em óxido de cério [39].

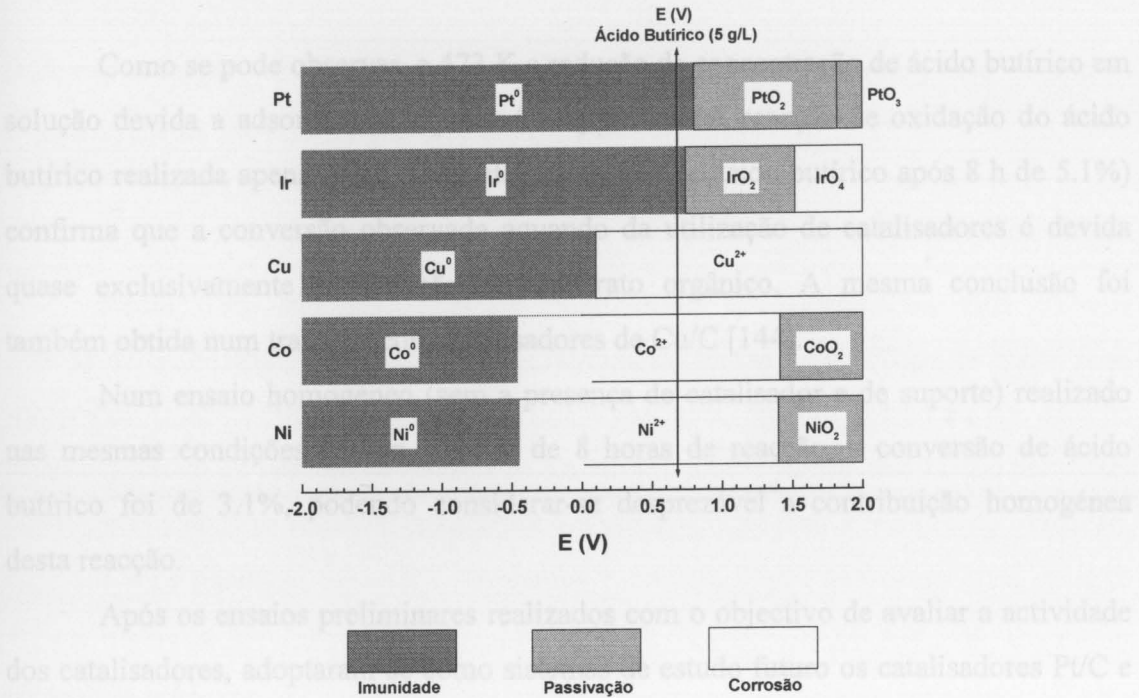


Figura 54 – Estudo de oxidação dos metais em função do seu potencial electroquímico

Uma vez que o carvão activado tem uma boa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, podia-se pensar que a conversão observada é devida a adsorção no suporte e não à oxidação [143]. Com este intuito realizou-se uma série de ensaios de adsorção do ácido butírico no carvão activado usado como suporte, em atmosfera inerte a várias temperaturas, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 55, para um tempo de contacto isotérmico de 1 h.

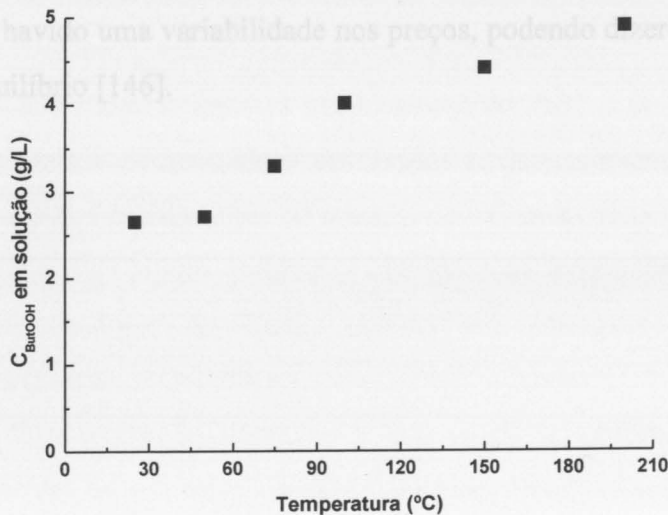


Figura 55 – Estudos de adsorção do ácido butírico no carvão activado Norit ROX 0.8 (C_{ButOOH} inicial = 5 g/L)

Como se pode observar, a 473 K a redução de concentração de ácido butírico em solução devida a adsorção no suporte é desprezável. A reacção de oxidação do ácido butírico realizada apenas com o suporte (conversão de ácido butírico após 8 h de 5.1%) confirma que a conversão observada aquando da utilização de catalisadores é devida quase exclusivamente à oxidação do substrato orgânico. A mesma conclusão foi também obtida num trabalho com catalisadores de Cu/C [144].

Num ensaio homogéneo (sem a presença de catalisador e de suporte) realizado nas mesmas condições padrão, ao fim de 8 horas de reacção, a conversão de ácido butírico foi de 3.1%, podendo considerar-se desprezável a contribuição homogénea desta reacção.

Após os ensaios preliminares realizados com o objectivo de avaliar a actividade dos catalisadores, adoptaram-se como sistemas de estudo futuro os catalisadores Pt/C e Ir/C. Apesar de ser menos eficiente que o catalisador Pt/C, o catalisador Ir/C foi escolhido, não só por ser um sistema catalítico inexplorado em aplicações de CWAQ, necessitando por isso de um estudo mais aprofundado, como também por ser uma alternativa que deve ser considerada tendo em atenção o evoluir das cotações e da disponibilidade dos metais com o tempo. Historicamente, os preços do metal irídio foram sempre superiores aos do metal platina, atingindo valores de até 3 vezes na década de 70 [145]. No entanto, em meados da década de 80 a situação começou a inverter-se, tendo-se atingido em 1995 valores muito baixos (cerca de 8 vezes menor que os valores para a platina), devido a uma estabilização da procura do metal. Nos últimos anos tem havido uma variabilidade nos preços, podendo dizer-se que em 2000 a tendência é de equilíbrio [146].

3.2. Oxidação Catalítica por Via Húmida (CWAO) de Ácidos Carboxílicos de Baixo Peso Molecular

Nesta parte são estudados os catalisadores que apresentam uma elevada actividade na oxidação catalítica por via húmida de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. O ácido butírico foi utilizado como composto modelo padrão e a sua escolha ficou a dever-se ao número de átomos de carbono presentes na sua cadeia que permitem conceber um número razoável de alternativas mecanísticas para a reacção de oxidação, face aos seus parentes, os ácidos propiónico e acético. Para estes compostos, existem alguns trabalhos anteriores de WAO que serviram de ponto de partida para os estudos catalíticos [58].

Os sistemas catalíticos mais adequados foram seleccionados nos ensaios preliminares de oxidação do ácido butírico. Assim, depois de analisada a distribuição de produtos, foi conduzido um estudo mais aprofundado com os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, sendo os resultados apresentados em secções separadas. Numa primeira fase, os catalisadores foram estudados do ponto de vista da influência das várias variáveis intervenientes no processo de preparação (método de impregnação e natureza do suporte) e de activação (calcinação, redução). Os resultados obtidos com os melhores catalisadores foram comparados com catalisadores comerciais. De seguida, foram realizados estudos de reactividade de diferentes ácidos carboxílicos, com o objectivo de antecipar uma possível interpretação mecanística para o processo.

No estudo aprofundado com os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, chegou-se à conclusão que os efeitos electrostáticos envolvidos na sua preparação influenciavam bastante a actividade dos catalisadores na reacção de oxidação do ácido butírico. Neste sentido, decidiu-se incluir alguns resultados obtidos com interacção electrostática na preparação de catalisadores de Cu/C, usando um precursor que se dissocia cationicamente em solução, o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

No final desta parte do capítulo, é averiguada a existência de limitações difusionais na reacção de oxidação do ácido butírico, imediatamente antes da parte seguinte da tese, o estudo cinético.

3.2.1. Distribuição de Produtos

Na Figura 56 observa-se a evolução temporal da composição da mistura reaccional da reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio, obtida com os catalisadores de Pt/C e de Ir/C. Em ambos casos foram detectados o ácido acético e o ácido propiónico, sendo a sua concentração muito mais baixa aquando da utilização do catalisador de Pt/C. Estes ácidos ocorrem como intermediários da degradação do ácido butírico, sendo também eles degradados oxidativamente aos produtos finais CO₂ e H₂O. Foram ainda detectados vestígios de acetona. Fazendo um ensaio independente de oxidação da acetona nas condições de reacção padrão, verificou-se que a sua oxidação é muito rápida, convertendo-se em ácido acético, o que confirma a sua natureza de intermediário instável. O envolvimento da acetona como intermediário na reacção de oxidação não catalítica do ácido butírico tinha sido já postulado anteriormente noutro trabalho [58], sem contudo ter havido evidência experimental. Outros intermediários passíveis de se formarem, como os ácidos oxálico e fórmico, seriam rapidamente oxidados a CO₂ nas condições reaccionais utilizadas [36, 147]. Conclui-se que os catalisadores de Pt/C além de serem mais activos são também mais selectivos na oxidação do substrato orgânico aos produtos finais CO₂ e H₂O que os catalisadores de Ir/C (Figura 57). A selectividade é definida como a percentagem de ácido butírico convertido em produtos diferentes de ácidos carboxílicos, isto é :

$$S = \left(1 - \frac{W_{CAP}}{X_{CAi} \cdot W_{CAi}} \right) \times 100 \quad (58)$$

onde W_{CAP} é a quantidade de produtos ácido carboxílicos, X_{CAi} a conversão de ácido butírico e W_{CAi} a quantidade inicial de ácido butírico.

Após 8 h de reacção, a conversão de ácido butírico usando catalisadores de Pt/C é de 81.3%, enquanto que com os catalisadores de Ir/C é de 63.1%. Por sua vez, a selectividade com os catalisadores de Pt/C é de 98% e com os catalisadores de Ir/C de 75%. A diferença na actividade dos catalisadores pode ser explicada pelo maior potencial de redução da platina, o que implica um menor recobrimento da sua superfície com oxigénio, aumentando assim o coeficiente de adsorção do substrato orgânico. Este assunto será abordado com mais detalhe aquando da interpretação mecanística da

reacção. A elevada selectividade dos catalisadores de Pt/C poderá ser devida a uma rápida degradação dos ácidos propiónico e acético formados, ou devida a um mecanismo de reacção envolvendo preferencialmente a oxidação directa do ácido butírico a CO₂ e H₂O. Da Figura 56 observa-se ainda que a velocidade de desaparecimento do ácido butírico é elevada no início em qualquer um dos casos, decrescendo com o decorrer da reacção, comportamento típico de uma reacção de 1ª ordem relativamente ao substrato orgânico. Uma maior adsorção à superfície do catalisador dos intermediários formados, relativamente ao ácido butírico, poderá também contribuir para a diminuição da sua velocidade de desaparecimento ao longo da reacção. Estes factos serão posteriormente averiguados.

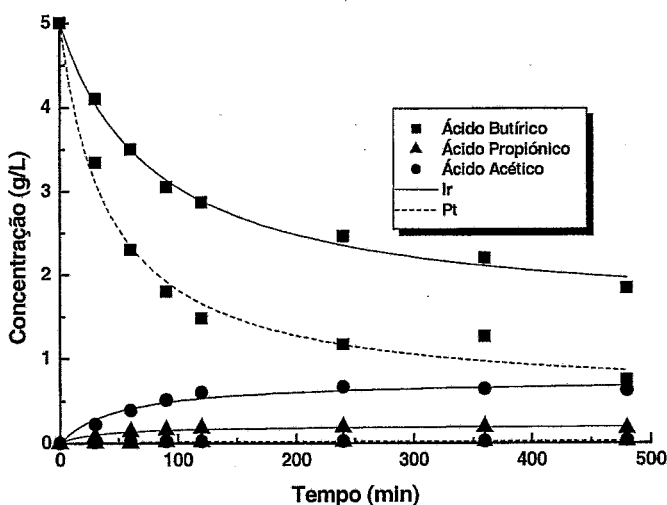


Figura 56 – Evolução da composição da mistura reaccional na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando os catalisadores de Pt/C e de Ir/C

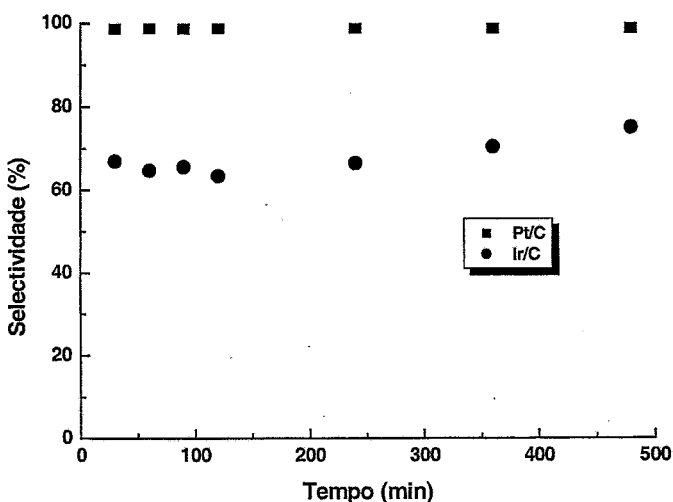


Figura 57 – Selectividade dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C aos produtos finais CO₂ e H₂O

Por sua vez, os intermediários ácido propiónico e ácido acético deverão também sofrer degradação oxidativa, embora a uma velocidade inferior à observada na oxidação do ácido butírico, dado o seu carácter mais refractário.

3.2.2. Catalisadores de Pt/C

3.2.2.1. Estudo do Suporte e do Método de Impregnação

Os catalisadores de Pt/C (1% Pt) apresentados na Tabela 17 foram testados nas reacções de oxidação dos ácido butírico, propiónico e acético a 473 K, 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio e uma concentração de substrato e de catalisador em cada ensaio de 5 e 14.3 g/L, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 58 e na Tabela 21.

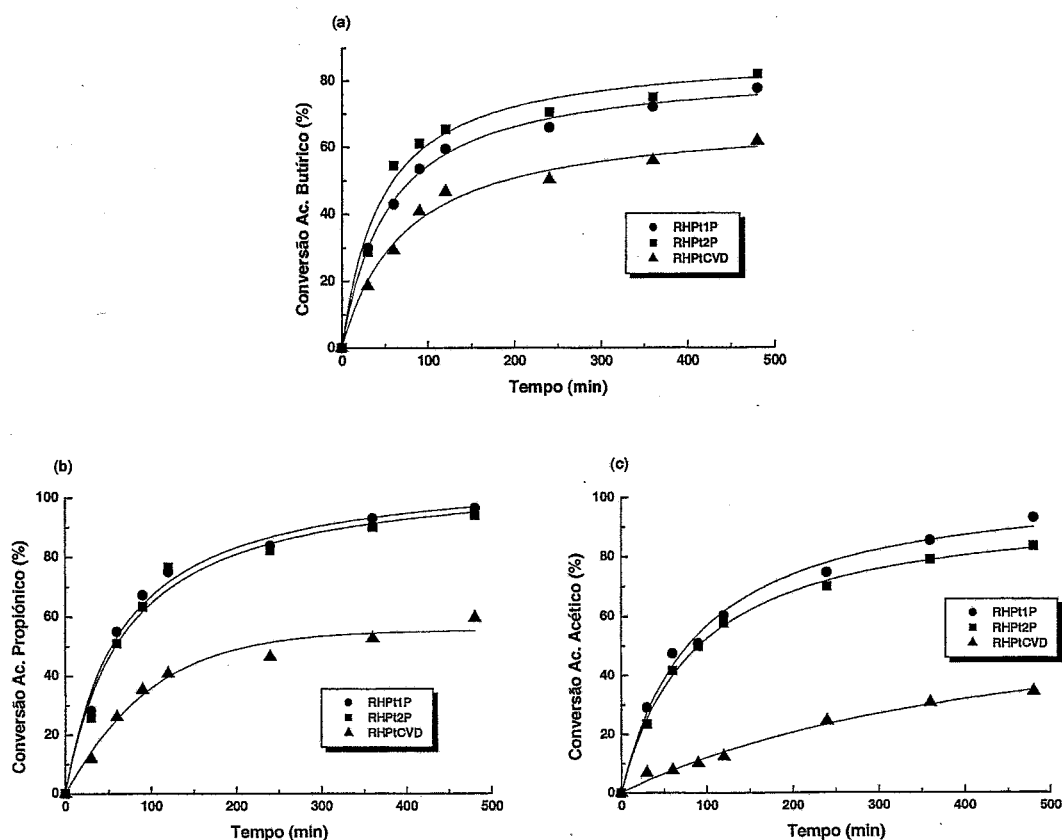


Figura 58 – Oxidação catalítica por via húmida do (a) ácido butírico (b) ácido propiónico (c) ácido acético usando catalisadores de Pt/C

Considerando a estequiometria de oxidação total dos vários ácidos e a sua concentração inicial (5 g/L), é possível calcular a carência química em oxigénio (CQO) inicial de cada solução. Dada a baixa solubilidade do oxigénio em água nas condições usadas (aproximadamente $0.23 \text{ ml}_{\text{O}_2}/\text{gmol}_{\text{H}_2\text{O}}$ [68, 148]), pode-se assumir que a quantidade de O_2 introduzida no reactor fica toda na fase gasosa, podendo-se assim calcular a quantidade de oxigénio no reactor ($n = 0.0211 \text{ mol O}_2$). A razão $\text{O}_2/\text{CQO}_{0\text{T}}$ para cada ácido é apresentada na Tabela 22.

Tabela 21 – Reacção de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Pt/C ($m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{\text{Substrato}} = 5 \text{ g/L}$)

Substrato	Catalisador	Conversão após 2h (%)	r_i ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Selectividade (%)	Redução de CQO após 8h (%)
Ácido Butírico	RHPt1P	59.4	184	98.7	79.1
	RHPt2P	65.3	217	98.7	78.6
	RHPtCVD	46.6	148	94.5	48.6
Ácido Propiónico	RHPt1P	75.0	260	98.7	96.3
	RHPt2P	76.6	229	98.7	93.9
	RHPtCVD	40.8	112	94.0	49.5
Ácido Acético	RHPt1P	60.2	230	100	93.3
	RHPt2P	57.6	214	100	81.0
	RHPtCVD	12.4	51	100	28.1

Tabela 22 – Razão $\text{O}_2/\text{CQO}_{0\text{T}}$ para cada ácido

Ácido	CQO_0 ($\text{mol}_{\text{O}_2}/\text{L}$)	$\text{CQO}_{0\text{T}}$ (mol_{O_2})	$\text{O}_2/\text{CQO}_{0\text{T}}$
Acético	0.167	0.0117	1.81
Propiónico	0.236	0.0166	1.27
Butírico	0.284	0.0199	1.06

Como podemos observar, os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente em 1 e 2 passos apresentam uma actividade catalítica e uma selectividade aos produtos finais CO_2 e H_2O semelhantes. O catalisador preparado pelo método de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos apresenta uma actividade catalítica bastante inferior aos catalisadores preparados pelo método incipiente, sendo também de realçar que esta diferença é ampliada no sentido de

reações de oxidação de ácidos carboxílicos de cadeia mais curta, de acordo com o aumento do carácter tradicionalmente mais refractário desta classe de compostos. A maior dispersão metálica dos catalisadores preparados pelo método incipiente poderá explicar a maior actividade destes catalisadores. A selectividade aos produtos finais CO_2 e H_2O , apesar de elevada é no entanto também mais baixa que a observada com os catalisadores RHPt1P e RHPt2P.

Na Figura 59 apresentam-se as curvas de conversão obtidas realizando ensaios com catalisadores de Pt/C preparados com os diferentes suportes modificados quimicamente.

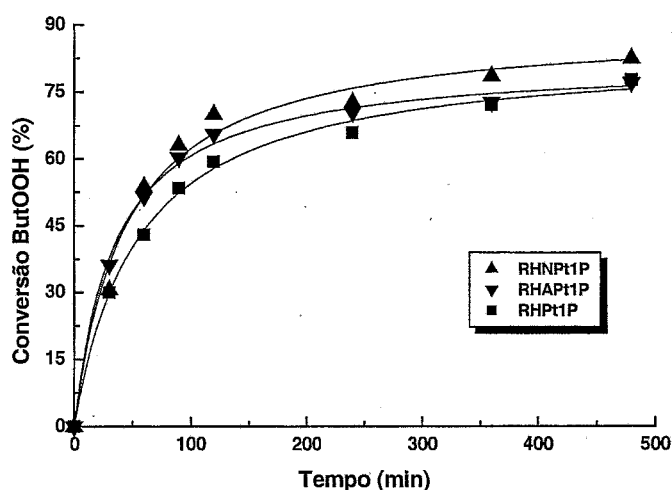


Figura 59 – Curvas de conversão do ácido butírico com vários catalisadores de Pt/C preparados usando suportes com diferente química superficial

A oxidação do suporte aparentemente permite preparar catalisadores de Pt/C com uma actividade catalítica ligeiramente superior aos catalisadores preparados sobre o suporte não oxidado, não sendo contudo a diferença observada muito significativa. A solução aquosa do precursor metálico H_2PtCl_6 usada na impregnação dos suportes tem um pH baixo ($\text{pH} = 2$) e inferior ao PZC de qualquer um dos suportes. Nestas condições, a adsorção dos aniões PtCl_6^{2-} é favorecida em qualquer dos casos ($\text{pH} < \text{PZC}$), obtendo-se por isso catalisadores com características semelhantes.

Com o objectivo de comparar a eficiência do catalisador preparado relativamente a um catalisador comercial, fez-se um ensaio com um catalisador comercial (1% Pt) da Johnson Mathey (Figura 60), concluindo-se que o sistema catalítico desenvolvido é muito bom, apresentando uma actividade catalítica superior à observada com o catalisador comercial.

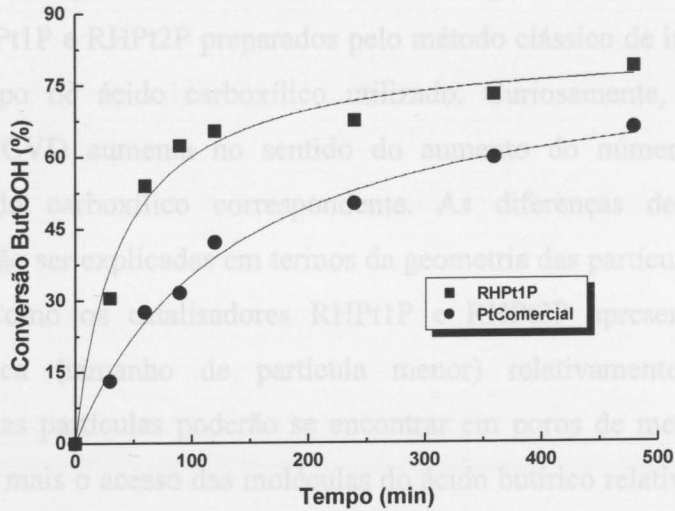


Figura 60 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre o catalisador RHPt1P e um catalisador comercial

3.2.2.2. Reactividade de Diferentes Ácidos Carboxílicos

Os catalisadores de Pt/C foram testados nas reacções de oxidação por via húmida dos ácidos acético, propiónico e butírico nas condições padrão ($T = 473\text{ K}$, $P_{O_2} = 6.9\text{ bar}$). Os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 21.

Na Figura 61 podemos observar como varia a velocidade inicial de desaparecimento de cada ácido com cada catalisador.

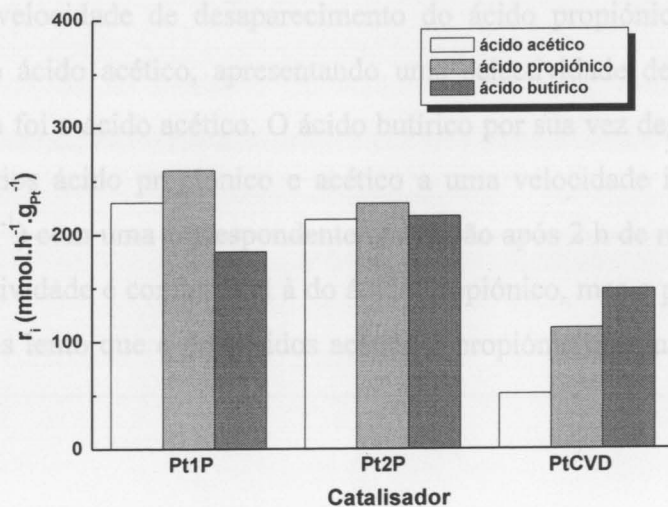


Figura 61 – Velocidade inicial em função dos vários catalisadores

Na Figura 61 podemos facilmente observar que a actividade catalítica dos catalisadores RHPt1P e RHPt2P preparados pelo método clássico de impregnação varia pouco com o tipo de ácido carboxílico utilizado. Curiosamente, a actividade do catalisador RHPtCVD aumenta no sentido do aumento do número de átomos de carbono do ácido carboxílico correspondente. As diferenças de comportamento observadas poderão ser explicadas em termos da geometria das partículas metálicas e da sua dispersão. Como os catalisadores RHPt1P e RHPt2P apresentam uma maior dispersão metálica (tamanho de partícula menor) relativamente ao catalisador RHPtCVD, as suas partículas poderão se encontrar em poros de menores dimensões, sendo dificultado mais o acesso das moléculas do ácido butírico relativamente às outras moléculas de menor dimensão. No caso do catalisador RHPtCVD, como as partículas se poderão situar numa posição igualmente mais acessível a qualquer uma das moléculas, a actividade catalítica observada será a esperada devido ao maior carácter refractário das moléculas mais pequenas [6].

Analisando apenas o catalisador RHPt1P, podemos observar que se consegue obter uma elevada velocidade inicial de desaparecimento do ácido acético ($230 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) com uma conversão de 60.2% após 2 h de reacção. Foi observada também uma remoção de CQO de 93.3% após 8 h de reacção. Estes resultados aparentemente divergem dos apresentados noutros trabalhos [36], mas há que considerar que as condições aí utilizadas foram diferentes ($T = 405 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ bar}$). Aliado à baixa temperatura, a pressão parcial de oxigénio envolvida abaixo da quantidade estequiométrica necessária para atingir conversão completa, limitou também a eficiência do processo. A velocidade de desaparecimento do ácido propiónico é maior que a observada para o ácido acético, apresentando uma selectividade de 98.7%. O único produto detectado foi o ácido acético. O ácido butírico por sua vez degrada-se passando pelos intermediários ácido propiónico e acético a uma velocidade inicial mais baixa ($184 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) com uma correspondente conversão após 2 h de reacção mais baixa (59.4%). A selectividade é comparável à do ácido propiónico, mas o processo global de degradação é mais lento que o dos ácidos acético e propiónico (redução de CQO após 8 h de 79.1%).

3.2.3. Catalisadores de Ir/C

3.2.3.1. Estudo do Suporte e do Método de Impregnação

Os catalisadores de Ir/C (5% Ir) apresentados na Tabela 19 foram testados na reacção de oxidação do ácido butírico (5 g/L) a 473 K, 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio, com uma concentração de catalisador em cada ensaio de 11.4 g/L. Os resultados obtidos com os vários catalisadores de irídio nas condições padrão encontram-se discriminados na Figura 62 e na Tabela 23.

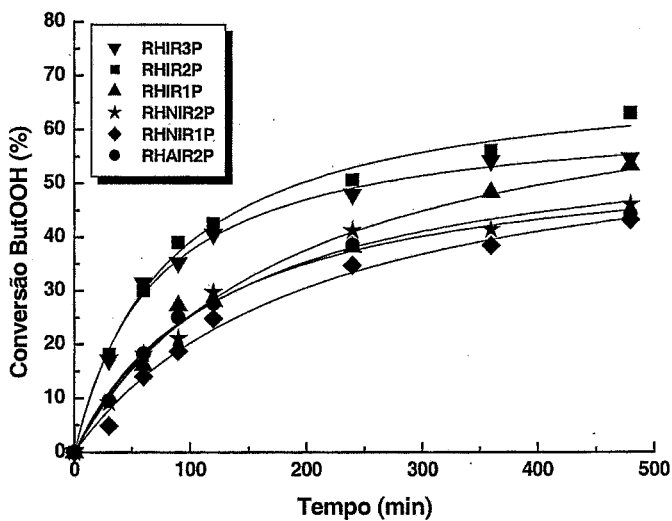


Figura 62 – Curvas de conversão do ácido butírico usando vários catalisadores de Ir/C preparados pelo método de impregnação incipiente

Tabela 23 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Ir/C ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)

Catalisador	Conversão (%) após 2 h	r_i ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)
RHIr1P	28.0	16.8
RHIr2P	42.6	29.8
RHIr3P	40.6	31.3
RHNIr1P	24.8	13.9
RHNIr2P	29.7	18.1
RHAIr2P	27.6	18.2

Na Figura 63 e na Tabela 24 são apresentados os resultados obtidos nas condições padrão com os catalisadores preparados por OMCVD.

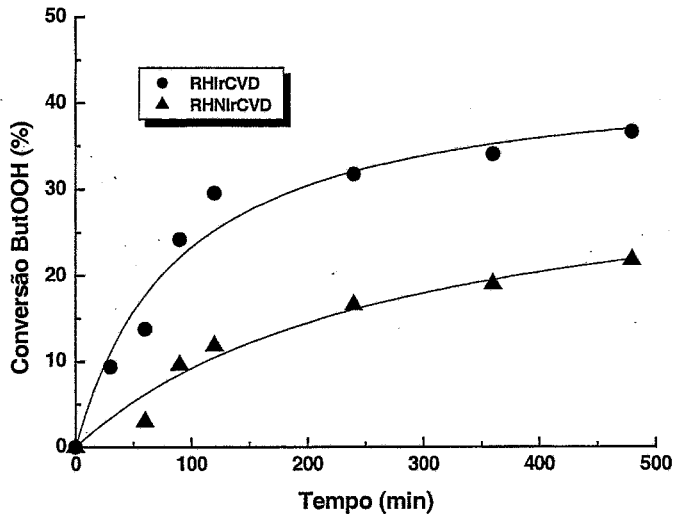


Figura 63 – Curvas de conversão do ácido butírico usando catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD

Tabela 24 – Reações de oxidação do ácido butírico sobre catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)

Catalisador	Conversão (%) após 2 h	r_i ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)
RHIrCVD	29.5	19.5
RHNiCVD	8.9	9.5

Como não existe uma diferença acentuada nas propriedades texturais dos vários catalisadores preparados, é de esperar que a actividade esteja correlacionada com a dispersão metálica.

Os catalisadores de Ir/C preparados pelo método de impregnação incipiente, principalmente aqueles preparados em 2 passos de impregnação apresentam uma elevada actividade na reacção de oxidação do ácido butírico, consequência directa da maior dispersão metálica observada relativamente aos catalisadores preparados num só passo de impregnação (Tabela 20). O catalisador RHIr3P, com uma dispersão metálica semelhante à do catalisador RHIr2P não trouxe actividade adicional ao sistema. A actividade catalítica dos catalisadores de Ir/C preparados por OMCVD na reacção de oxidação por via húmida do ácido butírico é mais baixa que a correspondente obtida

com catalisadores preparados pelo método clássico, devido às dificuldades de controlo das variáveis que influem no processo de deposição. Um controlo mais adequado destas variáveis permitirão possivelmente desenvolver catalisadores com uma dispersão metálica mais elevada e uma carga metálica mais reprodutível, capazes de obter actividades catalíticas semelhantes às observadas com os outros catalisadores.

Também se extrai da Tabela 23 que os catalisadores preparados com o suporte não oxidado apresentam uma actividade catalítica maior relativamente aos catalisadores preparados com suportes modificados quimicamente. Tal facto pode por um lado reflectir a maior dispersão da fase metálica (como atrás referido) ou a natureza electrostática do suporte. A adsorção de ácidos orgânicos em metais nobres é favorecida com o aumento do PZC do suporte [51]. No caso dos catalisadores preparados com suportes oxidados, existe uma maior repulsão entre as moléculas orgânicas e o suporte, baixando o seu coeficiente de adsorção no metal, contribuindo assim também para uma redução da actividade catalítica.

Na preparação dos catalisadores de Ir/C pelo método de impregnação incipiente, a importância da química superficial do suporte na interacção do precursor aniónico utilizado com o mesmo é determinante para uma boa dispersão metálica, conseguindo-se obter uma maior interacção dos aniões em solução ácida, usando suportes com um carácter menos ácido, isto é, com um maior PZC. Se o pH da solução impregnante for superior ao PZC do suporte, obtém-se uma menor interacção entre os aniões metálicos e o suporte, sendo por isso desejável a utilização de um pH da solução de impregnação o mais baixo possível [141]. Tal facto é evidenciado na Figura 64 onde se apresentam as curvas de conversão obtidas com dois catalisadores preparados com o mesmo suporte, mas com soluções de impregnação de diferente pH. Uma solução de impregnação com um pH superior leva ao aumento de cargas negativas na superfície do suporte, aumentando a repulsão electrostática entre o suporte e as espécies aniónicas, conduzindo a uma menor dispersão metálica (15.4%).

Dos ensaios catalíticos realizados com os vários suportes, conclui-se que o material perde alguma da sua resistência mecânica quando oxidado com ar, como evidenciado pela existência de finos em solução após a reacção.

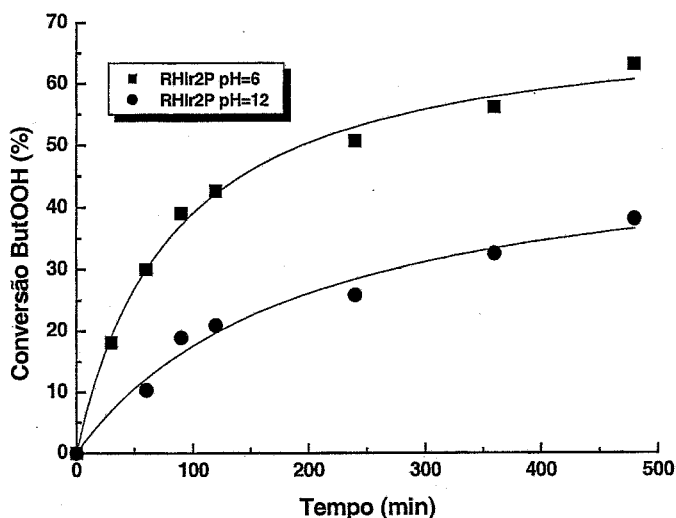


Figura 64 – Influência do pH da solução impregnante na actividade catalítica dos catalisadores de Ir/C

O catalisador de Ir/C preparado neste trabalho que revelou uma maior actividade (RHIr2P) foi comparado com um catalisador comercial da Alfa Aesar (5% Ir/C). Os resultados apresentam-se na Figura 65.

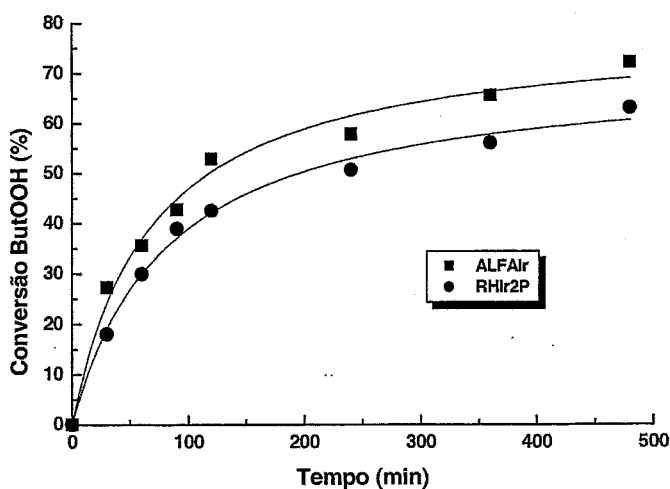


Figura 65 - Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre o catalisador RHIr2P e um catalisador comercial

Contrastando com o observado com os catalisadores de Pt/C, observou-se neste caso que as eficiências de oxidação são comparáveis.

3.2.3.2. Estudo das Condições de Pré-tratamento dos Catalisadores

Com o objectivo de avaliar a influência das condições de pré-tratamento dos catalisadores de Ir/C na actividade catalítica da reacção de oxidação do ácido butírico nas condições padrão, fizeram-se diversos pré-tratamentos térmicos de redução/oxidação. Os resultados obtidos encontram-se registados na Tabela 25 e na Figura 66.

Tabela 25 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Ir/C sujeitos a diferentes pré-tratamentos térmicos ($T = 473 \text{ K}$, $P_{O_2} = 6.9 \text{ bar}$)

Pré-tratamento	Conversão (%) após 2h	r_i ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)
A- Catalisador Calcinado a 673 K	38.5	23.0
B- Catalisador A Reduzido a 623 K	42.6	29.8
C- Catalisador A Reduzido a 723 K	24.1	15.2
D- Catalisador A Oxidado a 298 K	36.0	22.8
E- Catalisador A Oxidado a 623 K	24.8	15.0
F- Catalisador B Oxidado a 298 K	29.2	20.8

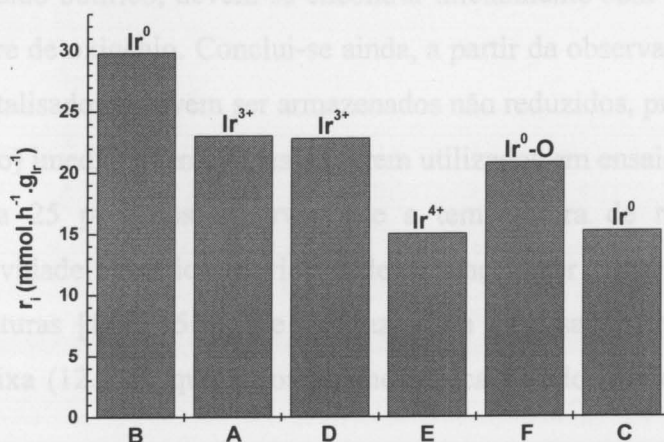


Figura 66 – Velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico observada com catalisadores de Ir/C sujeitos a diferentes pré-tratamentos térmicos

Por análise XPS aos catalisadores preparados, observou-se que quando reduzidos em corrente de H_2 (B) apresentam sinais de irídio no estado metálico, enquanto que os catalisadores apenas calcinados em atmosfera inerte (A) apresentam

maioritariamente irídio no estado de oxidação +3. Um pré-tratamento em atmosfera oxidante a 623 K (E) conduzirá á presença de irídio no estado de oxidação +4. Correlacionando o estado de oxidação do metal com a actividade catalítica observada entre os vários catalisadores, conclui-se que o estado de oxidação das partículas de irídio é fundamental para uma boa eficiência dos catalisadores preparados, aumentando esta no sentido $\text{Ir}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Ir}^0$. A importância do estado de oxidação do metal na actividade catalítica dos catalisadores é também observada noutros sistemas [39].

Com o sentido de avaliar a influência das condições de armazenamento ao ar na actividade catalítica dos catalisadores, expôs-se os catalisadores só calcinado e reduzido a uma corrente de ar reconstituído à temperatura ambiente. Observou-se que a actividade catalítica do catalisador apenas calcinado (D) não é alterada em condições de armazenamento. Pelo contrário, o catalisador reduzido (F) é afectado de uma forma apreciável pela exposição à corrente de ar, baixando a sua actividade inicial em cerca de 30%. Tal facto deve-se ao cobrimento parcial da superfície de irídio por oxigénio, conduzindo a uma diminuição do coeficiente de adsorção da molécula orgânica, essencial para o mecanismo de reacção. Este assunto será abordado posteriormente nas partes de mecanismo reaccional e de desactivação de catalisadores. Conclui-se no entanto que os catalisadores de irídio para mostrarem uma elevada actividade na reacção de oxidação do ácido butírico, devem-se encontrar inicialmente bem reduzidos e com a sua superfície livre de oxigénio. Conclui-se ainda, a partir da observação dos resultados obtidos que os catalisadores devem ser armazenados não reduzidos, procedendo-se à sua redução (activação) imediatamente antes de serem utilizados em ensaios catalíticos.

Da Tabela 25 podemos observar que a temperatura de redução influencia fortemente a actividade catalítica, devido à desactivação por sinterização do metal a elevadas temperaturas [149, 150], que conduz a um catalisador com uma dispersão metálica mais baixa (12.3%), que o correspondente catalisador obtido após redução a 623 K.

Na Tabela 26 é apresentada a caracterização textural dos catalisadores, concluindo-se que as diferenças observadas na actividade catalítica dos mesmos não são justificadas por uma alteração das suas propriedades texturais.

Tabela 26 – Caracterização textural dos catalisadores

Sistema ^(a)	S _{BET} (m ² /g)	S _{Meso} (m ² /g)	V _{micro}
A	994	109	0.383
B	1007	104	0.385
C	931	100	0.361
D	971	95	0.376
E	1036	111	0.419
F	1009	115	0.387

(a) Chave de acordo com Tabela 25

3.2.3.3. Reactividade de Diferentes Ácidos Carboxílicos

Utilizando catalisadores de Ir/C, estudou-se também a reacção de oxidação do ácido isobutírico. Na Figura 67 e na Tabela 27 apresentam-se os resultados obtidos nas condições padrão com os catalisadores RHIR2P e RHNIR2P.

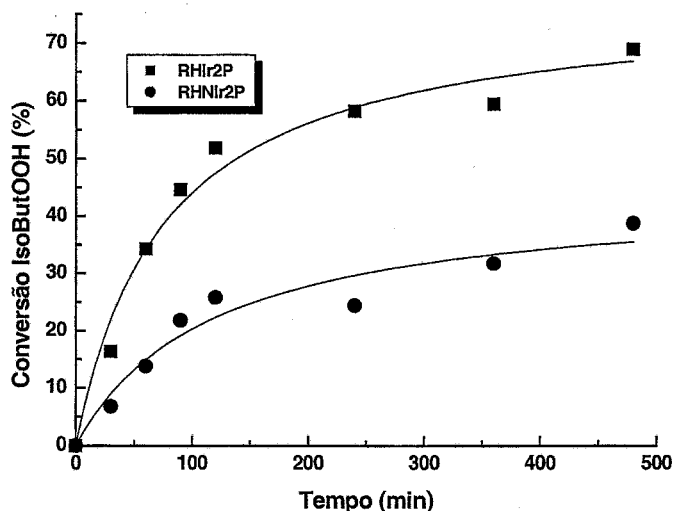


Figura 67 – Curvas de conversão do ácido isobutírico usando catalisadores de Ir/C (T = 473 K, P_{O2} = 6.9 bar)

Tabela 27 – Oxidação catalítica do ácido isobutírico usando catalisadores de Ir/C (T = 473 K, P_{O2} = 6.9 bar)

Catalisador	Conversão após 2 h (%)	r _i (mmol.h ⁻¹ .g _{Ir} ⁻¹)
RHIR2P	51.8	31.1
RHNIR2P	25.8	15.1

Comparando com a reacção de oxidação do ácido butírico, o mecanismo de degradação do ácido isobutírico passa também pela formação de ácido acético, mas, não se observa formação de grandes quantidades de ácido propiónico. É observada também a formação de acetona. Com o objectivo de interpretar o envolvimento da acetona no mecanismo de oxidação do ácido isobutírico, fez-se um ensaio com este composto, observando-se que a sua oxidação leva à formação de ácido acético. É de salientar a maior selectividade aos produtos finais CO_2 e H_2O , relativamente à evolução observada na reacção de oxidação do ácido butírico com o mesmo catalisador nas mesmas condições (Figura 68).

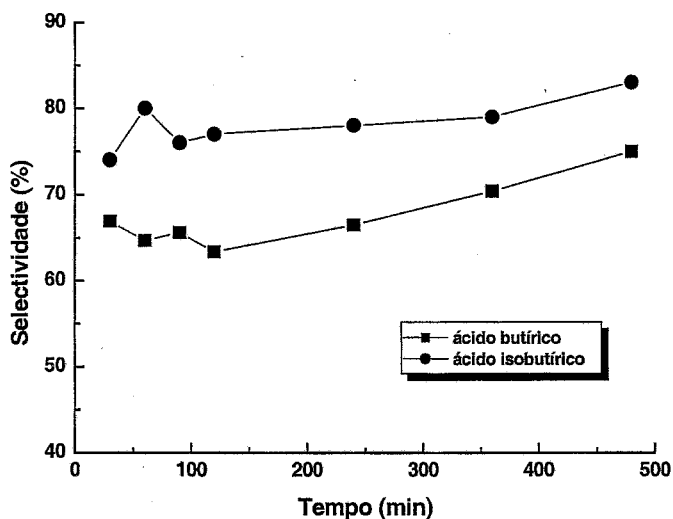


Figura 68 – Selectividade do catalisador RHlr2P aos produtos finais CO_2 e H_2O nas reacções de oxidação dos ácidos butírico e isobutírico

Com o intuito de avaliar o efeito competitivo entre o ácido butírico e o ácido acético, efectuou-se um ensaio com uma solução contendo 5 g/L de cada ácido. Obteve-se o comportamento observado na Figura 69.

O ácido butírico é convertido preferencialmente ao ácido acético. No entanto o ácido acético compete com o ácido butírico na adsorção nos centros activos do metal, causando um efeito inibidor por parte do ácido acético por ocupação parcial de centros activos. Este efeito leva à diminuição da velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico aquando da presença de ácido acético, relativamente à velocidade obtida usando apenas ácido butírico como substrato inicial (Figura 70).

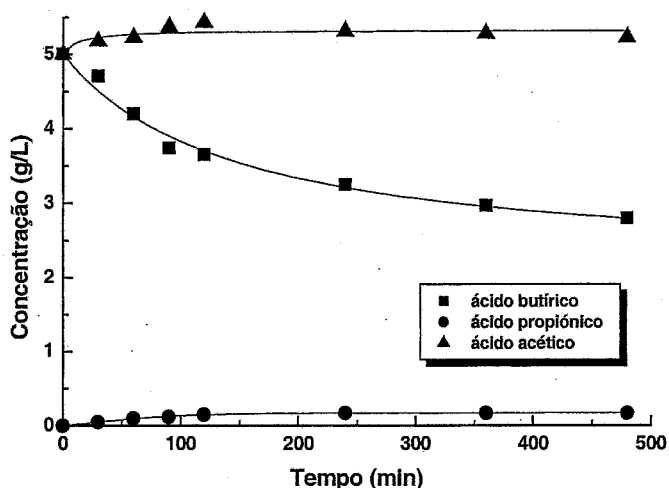


Figura 69 – Evolução da composição da mistura reaccional da reacção de oxidação de uma mistura dos ácidos acético e butírico (5 g/L cada)

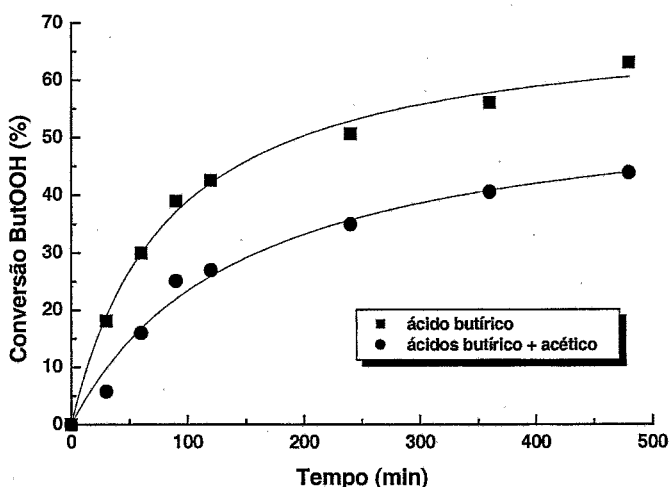


Figura 70 – Curvas de conversão obtidas na reacção de oxidação do ácido butírico (5 g/L) e de uma mistura dos ácidos acético e butírico (5 g/L cada)

3.2.4. Efeitos Electrostáticos

Dos resultados das duas partes anteriores conclui-se da importância do PZC do suporte e da sua interacção com o precursor utilizado na preparação de catalisadores pelo método de impregnação incipiente. Uma vez que o precursor metálico utilizado na preparação dos catalisadores de Cu/C, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, se dissocia cationicamente quando em solução, é de esperar conseguir uma melhor interacção entre o precursor metálico e o suporte utilizando suportes com um baixo PZC relativamente à interacção obtida na

preparação de catalisadores de cobre suportados no suporte não oxidado, podendo conduzir a uma melhor dispersão do metal. Com o objectivo de confirmar tais previsões teóricas, prepararam-se catalisadores de cobre suportados em carvões oxidados com HNO_3 e O_2 . Na Figura 71 e na Tabela 28 apresentam-se os resultados catalíticos obtidos.

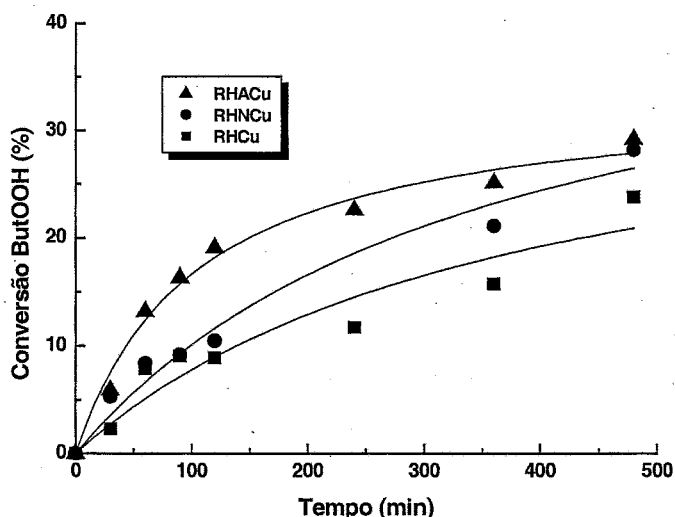


Figura 71 – Influência do suporte na reacção de oxidação do ácido butírico sobre catalisadores de Cu/C (5% Cu)

Tabela 28 – Reacções de oxidação do ácido butírico com catalisadores de Cu/C ($m_{\text{cat}} = 0.8 \text{ g}$, $T = 473 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$)

Catalisador	Conversão após 2 h (%)	r_i ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$)
RHCu	8.9	7.9
RHNCu	10.5	8.8
RHACu	19.1	11.5

Da análise dos resultados obtidos conclui-se que, mesmo favorecendo as condições de impregnação do precursor de cobre utilizando suportes oxidados que permitem uma maior interacção com o precursor, a melhoria da actividade observada com os novos catalisadores fica ainda muito aquém da obtida pelos catalisadores de Ir/C e de Pt/C, não sendo por isso o sistema de Cu/C mais explorado neste trabalho.

3.2.5. Limitações Difusionais

O processo CWAO envolve uma série de passos de transporte de oxigénio desde a fase gasosa até aos centros activos onde se dá a reacção com o substrato orgânico:

- i) transferência de oxigénio da fase gasosa para a interface gás-líquido
- ii) dissolução do oxigénio na interface gás-líquido
- iii) transferência do oxigénio dissolvido na interface gás-líquido para o seio do líquido
- iv) difusão do oxigénio através dos poros do catalisador até aos centros activos

Nesta série de passos que descreve apenas a difusão do oxigénio até aos centros activos, poderá haver algum que limite a velocidade da reacção, por isso, procurou-se averiguar da existência de efeitos difusionais. A resistência à transferência de oxigénio da fase gasosa para a interface gás-líquido é desprezável, devido à elevada difusividade do oxigénio na fase gasosa e à sua baixa solubilidade em água [68, 151]. Devido à baixa concentração do substrato usada, a solubilidade de oxigénio pode ser considerada igual aquela observada em água pura, estimando-se o seu valor a partir de dados publicados na literatura [148]. A dissolução do oxigénio na interface gás-líquido é assumida como instantânea.

A resistência associada com a transferência do oxigénio dissolvido na interface gás-líquido para o seio do líquido, pode ser avaliada estudando o efeito da velocidade de agitação na velocidade da reacção. Foi assim observado que as reacções em estudo se processam na ausência de limitações difusionais externas associadas com a transferência de oxigénio, uma vez que as curvas de conversão obtidas em ensaios catalíticos efectuados a diferentes velocidades de agitação (500 e 750 rpm), apresentam resultados idênticos (Figura 72). Desta forma, todas as experiências subsequentes foram conduzidas com uma velocidade de agitação de 500 rpm.

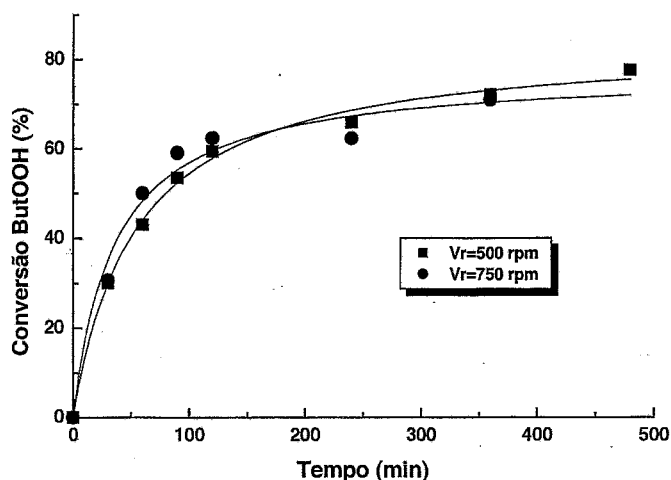


Figura 72 – Estudo de efeitos difusionais externos na reacção de oxidação do ácido butírico, usando o catalisador RHPt1P

Os efeitos difusionais intrapartícula foram avaliados realizando ensaios com catalisadores apresentando diferentes tamanhos de partícula (200-800 μm). Apesar da variabilidade dos resultados não é possível discernir uma correlação entre a velocidade inicial e o tamanho de partícula (Figura 73).

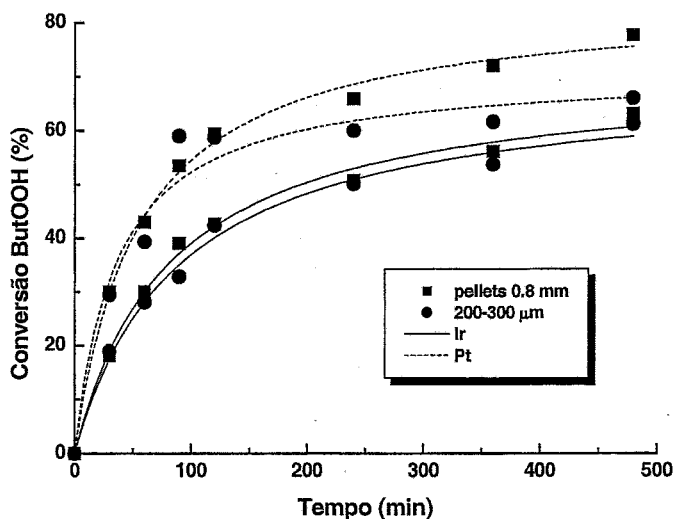


Figura 73 – Estudo de efeitos difusionais intraparticulares na reacção de oxidação do ácido butírico, usando os catalisadores RHPt1P e RHIr2P

A resistência difusional intrapartícula do ácido butírico foi também estudada teoricamente aplicando o critério de Hudgins [152], critério usado previamente em

estudos de CWAO [24, 153]. Este critério é válido para todo o tipo de cinéticas à excepção de reacções de ordem zero [152]. Na ausência de limitações difusionais:

$$r_{\text{obs}} \frac{1}{[\text{But}]_0} \frac{r_p^2}{D_{\text{ef}}} < \frac{1}{[\text{But}]_0} \frac{r([\text{But}]_0)}{r'([\text{But}]_0)} \quad (59)$$

onde r_{obs} é a velocidade de reacção observada, r_p o raio da partícula, D_{ef} a difusividade efectiva do ácido butírico, $r([\text{But}]_0)$ a velocidade da reacção em função da concentração e $r'([\text{But}]_0)$ a sua derivada em ordem à concentração $\left(\frac{d(r([\text{But}]_0))}{d[\text{But}]_0}\right)$.

Assumindo uma reacção de primeira ordem ($r = kC$), o lado direito da equação (59) simplifica-se, obtendo-se:

$$r_{\text{obs}} \frac{1}{[\text{But}]_0} \frac{r_p^2}{D_{\text{eff}}} < 1 \quad (60)$$

A difusividade do ácido butírico foi calculada através da correlação de Wilke-Chang para soluções aquosas [154, 155], obtendo-se um valor de $1.41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. A difusividade efectiva é de $3.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, assumindo uma porosidade de 0.5 e uma tortuosidade de 2, valores tipicamente encontrados em catalisadores porosos [24, 89, 156].

Aplicando o critério de Hudgins (60) à reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K usando os catalisadores RHPT1P e RHIR2P em forma de pellets, obteve-se um valor para a expressão do lado esquerdo de (60) de 0.05 e 0.04, respectivamente, indicando a ausência de efeitos intraparticulares no catalisador.

Adicionalmente, a distribuição do metal tipo casca-de-ovo observada nas pellets dos catalisadores de platina, limitam os possíveis efeitos difusionais.

3.3. Cinética da Oxidação Catalisada por Catalisadores de Pt/C

Nesta parte, foram realizados diversos ensaios catalíticos com o objectivo de estudar a cinética da reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHPt1P. Verificou-se experimentalmente que a oxidação não catalítica do ácido butírico é desprezável nas condições empregues. Como já demonstrado, os ensaios catalíticos foram conduzidos na ausência de resistências externas à transferência de massa e de limitações difusionais intraparticulares. A determinação do teor metálico dos catalisadores antes e depois da reacção, permitiu estabelecer a ausência de lixiviação das espécies activas para a solução. Deste modo também não é de esperar qualquer tipo de catálise homogénea. Com base nos ensaios realizados, isolaram-se vários parâmetros cinéticos como ordem da reacção relativamente à concentração de substrato e à carga de catalisador, pressão parcial de oxigénio e energia de activação aparente, que permitiram a dedução da lei empírica de velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico. Os resultados deste estudo estão descritos nas próximas secções.

3.3.1. Efeito da Temperatura

A influência da temperatura na velocidade da reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHPt1P foi estudada realizando ensaios catalíticos entre 433 e 493 K, sendo evidenciada na Figura 74 e na Tabela 29.

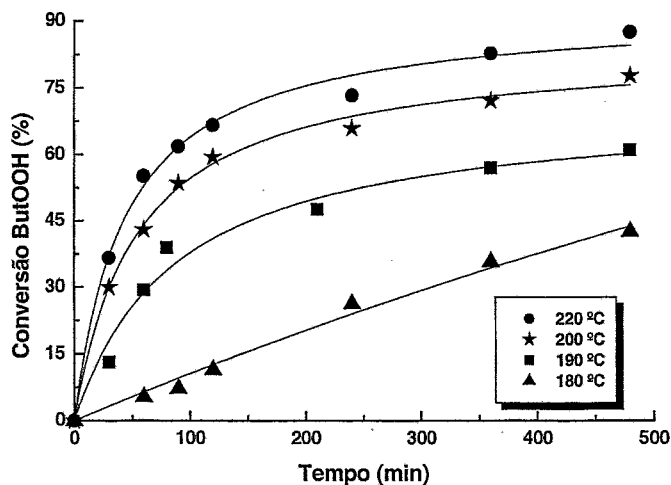


Figura 74 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P

Tabela 29 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHPt1P, $m_{\text{cat}} = 1$ g, $C_i = 5$ g/L, $P_{\text{O}_2} = 6.9$ bar)

T (K)	Conversão (%)	Selectividade (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Pt} ⁻¹)
	após 2 h	após 2 h	
433	0	-	-
453	11.4	80.7	20
463	38.9 ^a	97.5 ^a	115
473	59.4	98.9	184
493	66.6	98.5	291

^a Após 80 min.

É de salientar o rápido decréscimo da velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com a diminuição da temperatura, que pode explicar a baixa eficiência obtida com catalisadores de Pt/C [36] referida na literatura para a oxidação do ácido acético, onde o ensaio foi conduzido a 405 K (à pressão parcial de oxigénio de 3 bar).

Ensaio a temperaturas de 433 K e abaixo mostraram que os catalisadores de Pt/C são inactivos nesta gama de temperaturas, apresentando também uma actividade muito baixa a 453 K. No entanto, a velocidade de reacção aumenta apreciavelmente a partir dos 463 K. Por exemplo, a conversão de ácido butírico após 2 h de reacção é de 11.4% a 453 K, mas aumenta para 59.4% a 473 K.

Com os dados da Tabela 29 (r_i vs T) e admitindo uma lei de velocidade inicial empírica da forma [39]:

$$r_i = k_0 e^{(-E_a/RT)} C_{\text{ButOOH}}^n P_{\text{O}_2}^m C_{\text{Cat}}^l = B_1 e^{(-E_a/RT)} \quad (61)$$

é possível calcular a energia de activação aparente da reacção na gama de 463-493 K, por ajuste dos dados experimentais à equação linearizada:

$$\ln(r_i) = \ln(B_1) - E_a/RT \quad (62)$$

O ajuste obtido encontra-se na Figura 75.

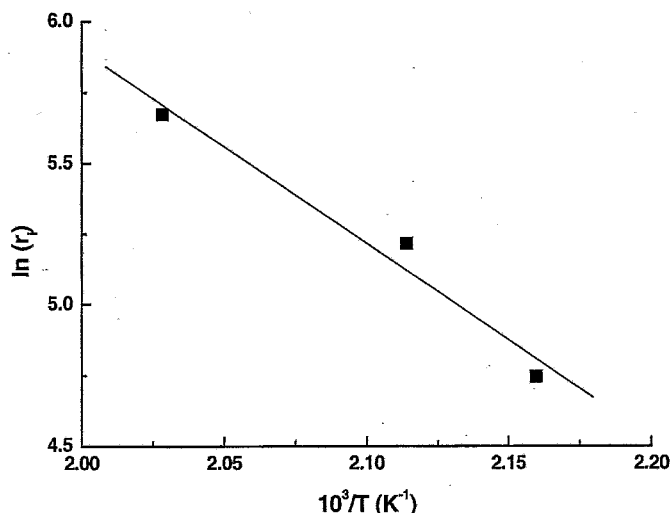


Figura 75 – Determinação da energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPT1P

Obteve-se como parâmetro uma $E_a = 56.9 \text{ kJ/mol}$. Este valor é aproximadamente metade do valor obtido na degradação não catalítica (111.9 kJ/mol) com uma pressão parcial de oxigénio de 51.7 bar [58].

A baixa energia de activação observada pode sugerir que a reacção seja controlada por difusão intraparticular [34], mas os ensaios catalíticos realizados com catalisadores de tamanho de partícula diferentes e os resultados obtidos por aplicação do critério de Hudgins provam a ausência de efeitos difusionais nos poros do catalisador.

Calculando a selectividade observada aos produtos finais CO_2 e H_2O na reacção de oxidação do ácido butírico, conclui-se que esta é melhorada com o aumento da temperatura (Tabela 29), sendo este efeito mais notório entre os ensaios a 453 K e a 463 K .

Fazendo um estudo similar para os ácidos propiónico, acético e isobutírico, usando o catalisador RHPT1P, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 30.

Analisando os valores de energia de activação aparente obtidos com os vários substratos, conclui-se que com o catalisador RHPT1P, as reacções de oxidação dos ácidos acético e isobutírico apresentam um carácter mais refractário que as reacções de oxidação dos ácidos propiónico e butírico.

Tabela 30 – Reações de oxidação de diferentes ácidos carboxílicos (Catalisador: RHPt1P, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{\text{Substrato}} = 5 \text{ g/L}$)

Substrato	T (K)	Conversão após 2 h (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .gPt ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
Ácido Propiónico	453	48.7	122	51.1
	473	75.0	260	
	493	83.0	365	
Ácido Acético	453	27.7	77	74.7
	463	33.4	105	
	473	60.2	230	
	493	82.9	358	
Ácido Isobutírico	453	19.5	43	87.1
	473	67.0	180	
	493	71.6	277	

3.3.2. Efeito da Concentração de Substrato

Assumindo uma cinética de 1ª ordem em relação ao substrato, a velocidade de desaparecimento do ácido butírico pode ser representada por :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{ap}} C \quad (63)$$

onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente para uma dada pressão parcial de oxigénio ($k_{\text{ap}} = kP_{\text{O}_2}^b$) e temperatura e C é a concentração do ácido butírico. Assume-se que não existem limitações à transferência de massa nos poros do catalisador e na solução (estas hipóteses são consistentes com as experiências realizadas com diferentes tamanhos de partícula dos catalisadores e velocidades de agitação).

Integrando a equação (63), vem que:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{\text{ap}} t \quad (64)$$

Ajustando os dados experimentais da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P à equação (64), obtém-se as rectas apresentadas na Figura 76, mostrando o comportamento de 1ª ordem do sistema relativamente à concentração do ácido butírico.

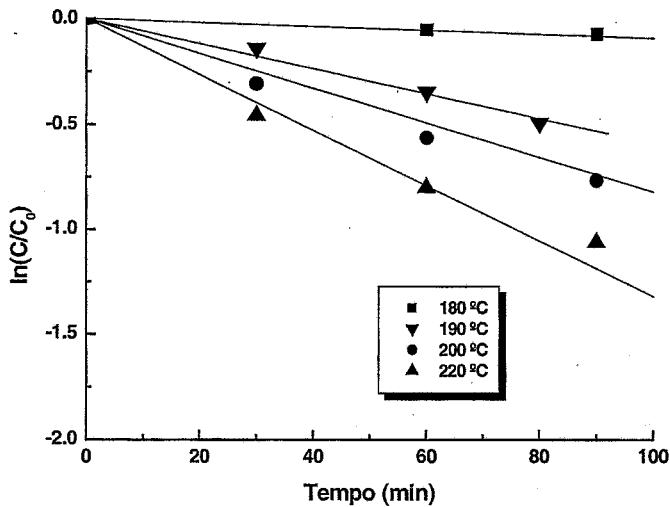


Figura 76 – Ordem de reacção 1 relativamente à concentração de ácido butírico nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P

Do declive dos ajustes, obtém-se as constantes de velocidade aparente apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31 – Constantes de velocidade aparente obtidas na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P

Temperatura (K)	$k_{ap} (10^{-4} s^{-1})$
493	2.23
473	1.23
463	0.99
453	0.16

Fazendo o gráfico de Arrhenius (Figura 77), obtém-se do declive a energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico: 56.7 kJ/mol, consistente com o valor obtido na secção anterior.

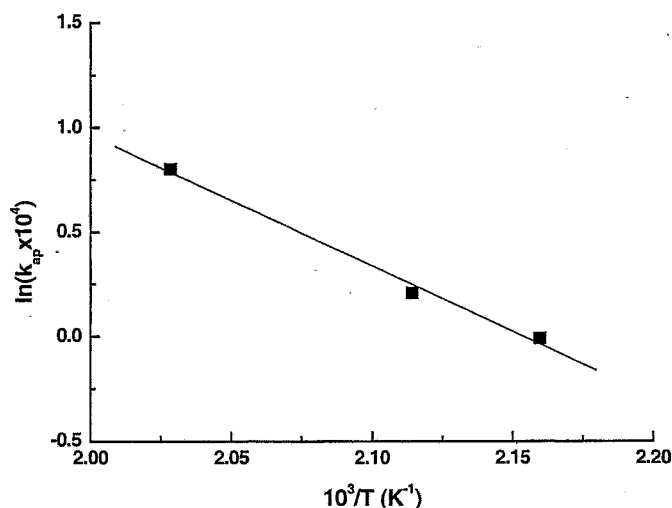


Figura 77 – Gráfico de Arrhenius para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P

Fazendo um estudo similar para os ácidos propiónico, acético e isobutírico, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 32, sendo as energias de activação aparente concordantes com as obtidas na secção anterior.

Tabela 32 – Reacções de oxidação de diferentes ácidos carboxílicos (Catalisador: RHPt1P, $m_{cat} = 1 \text{ g}$, $P_{O_2} = 6.9 \text{ bar}$, $C_{Substrato} = 5 \text{ g/L}$)

Substrato	Temperatura (K)	$k_{ap} (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$
Ácido Propiónico	453	0.72	53.5
	473	1.98	
	493	2.22	
Ácido Acético	453	0.53	74.8
	463	0.57	
	473	1.79	
Ácido Isobutírico	453	0.31	89.3
	473	1.47	
	493	2.09	

O comportamento de 1ª ordem observado sugere que os ácidos orgânicos não adsorvem fortemente na superfície da platina. Notar que as constantes de reacção

aparente de 1ª ordem incluem a contribuição para a reacção da concentração de catalisador. Embora a quantidade de catalisador usada em cada reacção seja a mesma, a sua concentração aumenta durante a reacção, devido ao procedimento de amostragem periódica.

3.3.3. Efeito da Pressão Parcial de O₂

A influência da pressão parcial de oxigénio na reacção de oxidação do ácido butírico, utilizando o catalisador RHPt1P é evidenciada na Figura 78 e na Tabela 33.

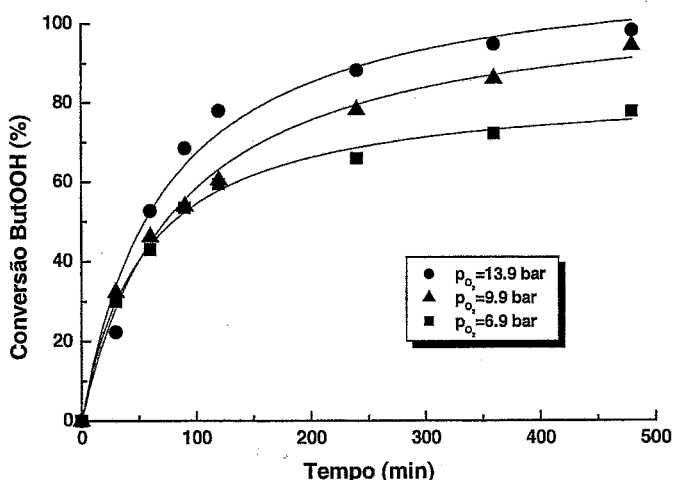


Figura 78 – Influência da pressão parcial de O₂ na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHPt1P

Tabela 33 – Influência da pressão parcial de oxigénio na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHPt1P, T = 473 K)

P _{O₂} (bar)	Conversão (%)		r _i (mmol.h ⁻¹ .g _{Pt} ⁻¹)	k _{ap} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
	após 2 h	Selectividade (%) após 2 h		
6.9	59.4	98.9	184	1.23
9.9	60.5	98.2	198	1.42
13.9	78.0	94.4	210	1.68

Observa-se dos dados obtidos que a actividade do catalisador aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio no meio, devido ao aumento da solubilidade do oxigénio em solução a pressões mais elevadas, no entanto este aumento da actividade é menos pronunciado que o observado com o aumento de temperatura.

Calculando k_{ap} através da equação (64), obtém-se os valores apresentados na última coluna da Tabela 33.

Da relação,

$$k_{ap} = kP_{O_2}^b \quad (65)$$

vem que,

$$\ln(k_{ap}) = \ln(k) + b \cdot \ln(P_{O_2}) \quad (66)$$

Como $\ln(k)$ é uma constante (a temperatura é constante: 473 K), ajustando os dados experimentais da Tabela 33 à equação (66), obtém-se do declive uma ordem de reacção relativamente a P_{O_2} de 0.44 (Figura 79).

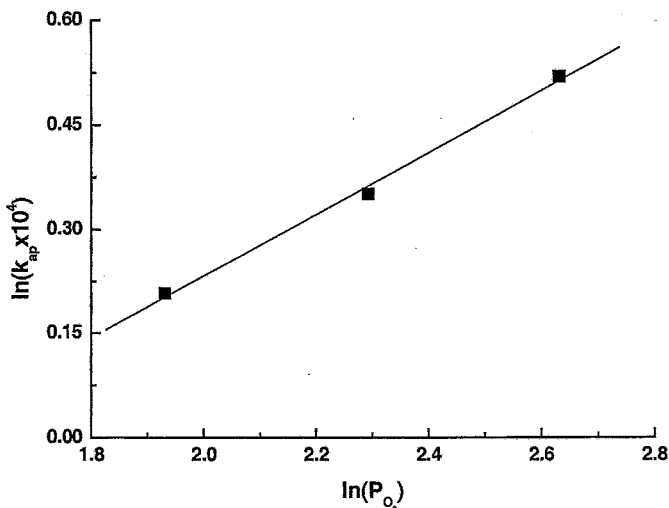


Figura 79 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P

A ordem de reacção relativamente à pressão parcial de oxigénio foi também calculada pelo método das velocidades iniciais, admitindo a lei de velocidade inicial empírica descrita em (61) na forma linearizada:

$$\ln(r_i) = \ln(B_2) + m.\ln(P_{O_2}) \quad (67)$$

A representação de $\ln(r_i)$ em função de $\ln(P_{O_2})$ resulta numa recta a partir de cujo declive se obtém 0.19 como a ordem de reacção relativamente a P_{O_2} (Figura 80).

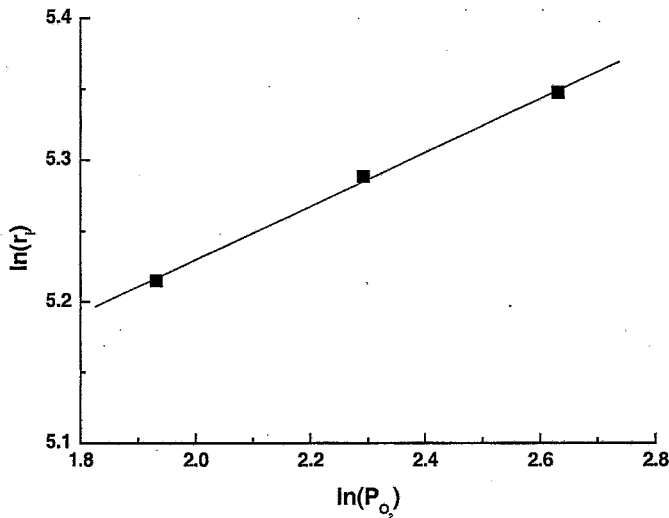


Figura 80 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} aplicando o método das velocidades iniciais aos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P

Analisando a selectividade do catalisador aos produtos finais CO_2 e H_2O , conclui-se que esta diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio na reacção (Tabela 33). Tal facto, poderá resultar de uma maior adsorção nos centros activos por parte do oxigênio, de tal modo que apesar do aumento da pressão parcial de oxigênio aumentar a conversão do ácido butírico, por haver mais oxigênio disponível para a reacção, a adsorção do oxigênio nos centros activos metálicos vai inibir a adsorção dos ácidos acético e propiónico, impedindo a sua posterior degradação e aumento da selectividade.

3.3.4. Efeito da Concentração de Catalisador

Com o objectivo de estudar a influência da concentração do catalisador RHPt1P na velocidade de reacção, realizaram-se experiências a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio, variando a concentração de catalisador entre 0.0357 e 0.1429 g_{Pt}/L.

Na Figura 81 e na Tabela 34 pode-se observar o comportamento da reacção de oxidação do ácido butírico em função da massa de catalisador RHPt1P. Aumentando a concentração de catalisador, aumenta a remoção de ácido butírico. Este aumento não é directamente proporcional à concentração de catalisador utilizada, como pode ser constatado nos dados fornecidos na Tabela 34.

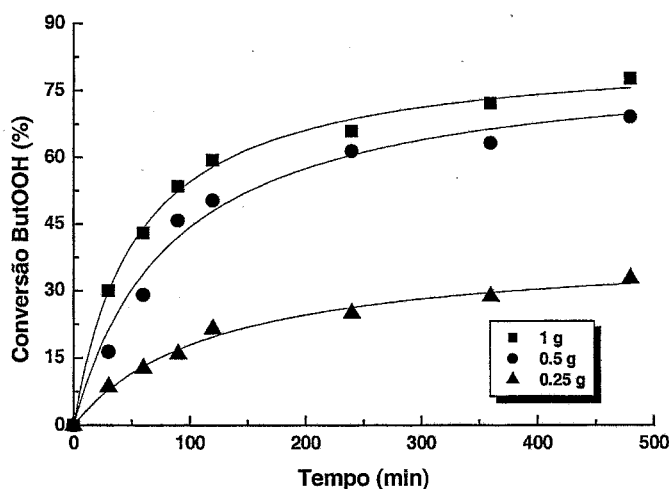


Figura 81 – Influência da concentração de catalisador na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHPt1P

Tabela 34 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador RHPt1P, $C_i = 5$ g/L, $T = 473$ K, $P_{O_2} = 6.9$ bar)

W_{cat} (g)	C_{Pt} (g _{Pt} /L)	Conversão após 2 h (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Pt} ⁻¹)
0.25	0.036	21.5	274
0.5	0.071	50.3	232
1	0.14	59.4	184

Admitindo a lei de velocidade inicial empírica descrita em (61), calculou-se a ordem de reacção relativamente à concentração da espécie metálica activa por ajuste dos dados experimentais à equação linearizada :

$$\ln(r_i) = \ln(B_3) + l \cdot \ln(C_{Pt}) \quad (68)$$

O ajuste obtido encontra-se representado na Figura 82. Obteve-se desta forma do declive uma ordem $l = -0.29$, indiciando que pode existir uma importante contribuição homogénea na reacção [157], explicada por um mecanismo radicalar com catálise heterogénea [158, 159]. A dependência negativa da velocidade de reacção com a concentração de catalisador, é devida a um aumento excessivo da velocidade da etapa de terminação do mecanismo radicalar com o aumento da concentração de catalisador [159], considerando no mecanismo reaccional como controlante a etapa de propagação. Assim, uma maior concentração de catalisador na solução aumenta a velocidade de formação de radicais no passo de iniciação do mecanismo, conduzindo a uma maior concentração de radicais em solução. Como a etapa de propagação é controlante, a velocidade da etapa de terminação aumenta, conduzindo à formação de moléculas de ácido butírico e reduzindo assim a velocidade específica da reacção. A etapa de terminação do mecanismo radicalar da reacção de oxidação do ácido butírico envolve a captura de átomos de hidrogénio pelos radicais de ácidos carboxílicos.

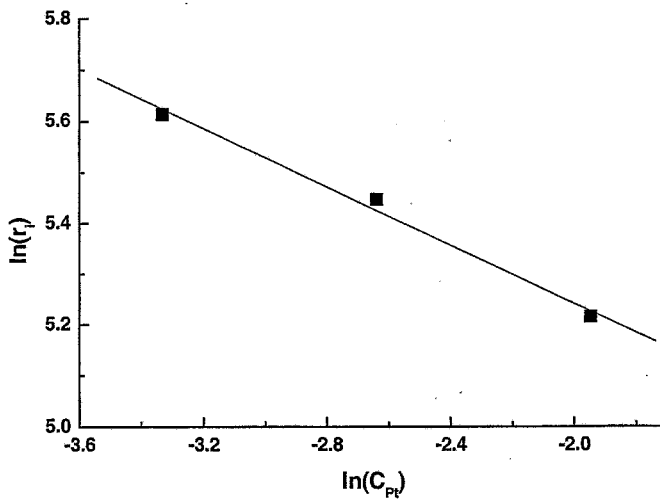


Figura 82 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a C_{Pt} , usando o catalisador RHPt1P

Com o objectivo de provar a existência de um mecanismo radicalar em solução, foi realizada uma experiência nas condições padrão com uma solução de ácido butírico

5 g/L contendo 13 mM de N-Metilanilina. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 83.

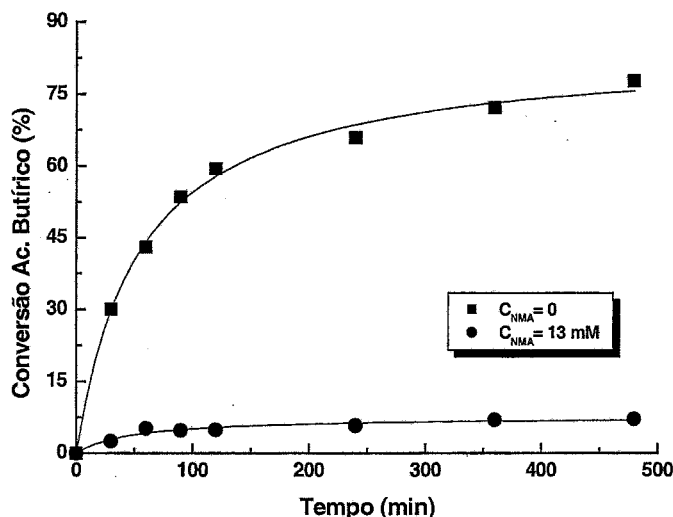


Figura 83 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Comparação entre ensaios na ausência e presença de N-Metilanilina.

Da observação da Figura 83 conclui-se que quando a N-Metilanilina está presente na solução do ácido butírico, existe uma inibição na actividade do catalisador. A N-Metilanilina é um conhecido aniquilador de radicais por transferência de átomos de hidrogénio [159]. Os resultados obtidos apoiam fortemente as evidências para a existência de um mecanismo radicalar em solução, pois com a presença de N-Metilanilina, a velocidade de terminação do mecanismo será largamente aumentada, devido à captura de átomos de hidrogénio pelos radicais de ácidos carboxílicos formados na etapa de iniciação.

3.3.5. Lei de Velocidade Empírica

Por análise dos dados cinéticos obtidos nas secções anteriores, obteve-se uma lei de velocidade empírica que relaciona a velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com as várias variáveis. A lei de velocidade deduzida tem o seguinte aspecto:

$$r_i (\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}) = 2.3 \times 10^6 e^{-56900/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.19} C_{\text{Pt}}^{-0.29} \quad (69)$$

Esta expressão é válida na gama de condições utilizada na determinação dos diversos parâmetros, ou seja, $6.9 \text{ bar} \leq P_{O_2} \leq 13.9 \text{ bar}$, $463 \text{ K} \leq T \leq 493 \text{ K}$ e $0.036 \text{ g}_{Pt}/L \leq C_{Pt} \leq 0.14 \text{ g}_{Pt}/L$.

Na Figura 84 apresenta-se o gráfico de paridade entre os valores experimentais obtidos nas secções anteriores e os valores calculados pela lei de velocidade empírica deduzida. Da observação da Figura conclui-se que a lei de velocidade empírica deduzida permite avaliar bastante bem a velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico em toda a gama de condições experimentais empregues.

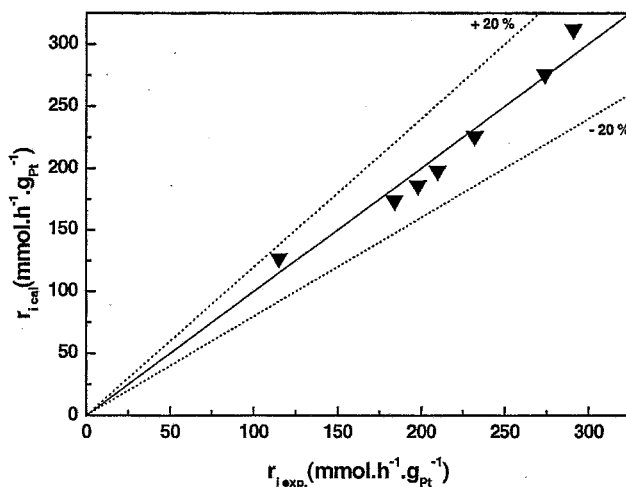


Figura 84 – Gráfico de paridade entre as velocidades iniciais de desaparecimento do ácido butírico obtidas experimentalmente e as calculadas pela lei de velocidade empírica deduzida.

É importante salientar que a lei de velocidade empírica deduzida descreve apenas o comportamento global de desaparecimento do ácido butírico na gama de condições usadas experimentalmente, não fornecendo nenhuma informação do seu complexo mecanismo de oxidação. Desta forma, por exemplo, a energia de activação obtida não é a energia de activação intrínseca de uma determinada etapa elementar da reacção e deve apenas ser considerada como um parâmetro que prevê a dependência da degradação do substrato orgânico com a temperatura [160].

3.4. Cinética da Oxidação Catalisada por Catalisadores de Ir/C

Foram realizados diversos ensaios catalíticos com o objectivo de estudar a cinética da reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHIr2P e o catalisador comercial ALFAIr. A utilização dos dois catalisadores nestes estudos surgiu do facto de não haver resultados publicados na literatura sobre a aplicação deste sistema catalítico ao processo CWAO, daí a necessidade de reforçar os resultados obtidos.

Tal como observado para os catalisadores de Pt/C, foi verificada a ausência de lixiviação das espécies activas irídio para a solução por determinação do teor metálico dos catalisadores antes e depois da reacção e de efeitos difusionais à transferência de massa. Dos vários ensaios realizados, obtiveram-se diversos parâmetros como ordens da reacção relativamente à concentração de substrato e à carga de catalisador, pressão parcial de oxigénio e energia de activação aparente, bem como as leis empíricas de velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico de cada um dos catalisadores. Os resultados deste estudo apresentam-se nas próximas secções.

3.4.1. Efeito da Temperatura

Para o catalisador RHIr2P, a influência da temperatura de reacção na velocidade de desaparecimento do ácido butírico encontra-se evidenciada na Figura 85 e na Tabela 35.

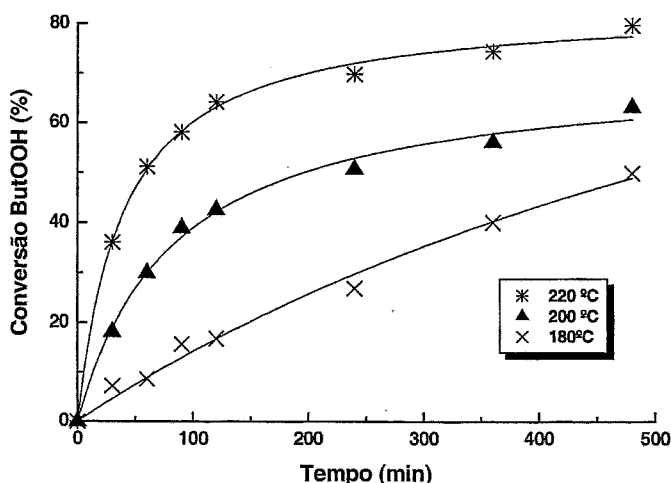


Figura 85 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHIr2P

Tabela 35 – Influência da temperatura na reacção de oxidação do ácido butírico, utilizando o catalisador RHlr2P (5% Ir)

T (K)	Conversão (%)	Selectividade (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Ir} ⁻¹)
	após 2 h	após 2 h	
453	16.8	57.0	14.3
473	42.6	63.4	29.8
493	64.2	84.7	51.9

Observando os dados da Tabela, conclui-se que existe uma forte dependência da velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com a temperatura. A velocidade de reacção obtida pelos catalisadores quando a temperatura de reacção é elevada de 453 a 473 K e de 473 a 493 K aumenta sensivelmente para o dobro em ambos os casos. Para efeitos de aplicação industrial, existe a necessidade de fazer um compromisso entre uma actividade catalítica mais elevada e um maior consumo de energia associado a uma temperatura de operação maior.

Comparando os resultados obtidos com o catalisador RHpt1P (Tabela 29), observa-se que a actividade do catalisador RHpt1P diminui mais rapidamente com a temperatura do que a actividade observada com o catalisador RHlr2P.

Com os dados da Tabela 35 (r_i Vs T), e admitindo uma lei de velocidade inicial empírica da forma (61), é possível calcular a energia de activação aparente para esta reacção na gama de 453-493 K, por ajuste dos dados experimentais à equação linearizada (62). O ajuste obtido encontra-se representado na Figura 86.

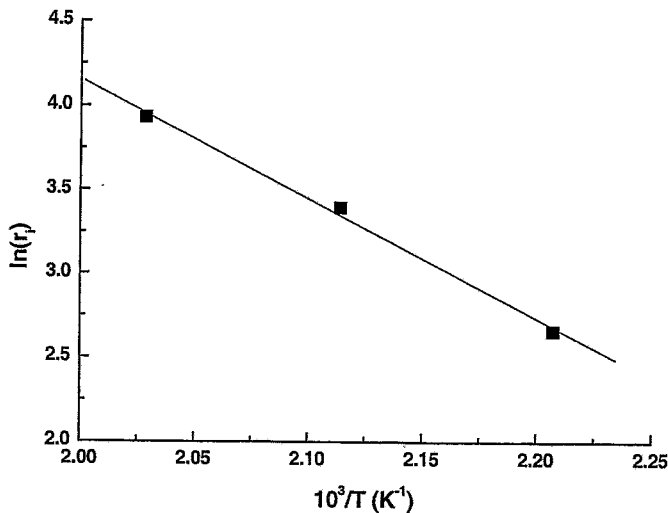


Figura 86 – Determinação da energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P

Obteve-se como parâmetro uma $E_a = 59.0$ kJ/mol. Este valor é cerca de metade daquele obtido na oxidação por via húmida do ácido acético [37] nas mesmas condições (100.5 kJ/mol).

Tal como para o catalisador RHPt1P, conclui-se também que a selectividade do catalisador RHIr2P aos produtos finais CO_2 e H_2O é melhorada com o aumento da temperatura (Tabela 35), sendo neste caso o efeito bastante mais notório.

Calculou-se também a energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador comercial ALFAIr (Tabela 36).

Tabela 36 – Reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador: ALFAIr, $m_{\text{cat}} = 0.8$ g, $P_{\text{O}_2} = 6.9$ bar, $C_{\text{ButOOH}} = 5$ g/L)

T (K)	Conversão (%)	r_i	E_a (kJ/mol)
	após 2 h	($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)	
453	19.8	15.0	57.9
473	52.9	35.4	
493	76.1	52.2	

A energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr é da mesma ordem de grandeza que a obtida com o catalisador RHIr2P, podendo a ligeira maior actividade catalítica do primeiro ser explicada pela diferença observada.

Embora as energias de activação aparente obtidas com os vários catalisadores sejam comparáveis a um processo homogéneo, as conversões obtidas com os ensaios em branco (suporte sem metal ou sem qualquer material) são desprezáveis, eliminando-se a possibilidade de um mecanismo homogéneo activado termicamente.

3.4.2. Efeito da Concentração de Substrato

Adoptando uma metodologia idêntica à utilizada para o catalisador RHPt1P, observou-se um comportamento de 1ª ordem relativamente à concentração do ácido butírico, utilizando o catalisador RHIr2P. Do ajuste dos dados experimentais à equação (63), obtém-se as curvas apresentadas na Figura 87.

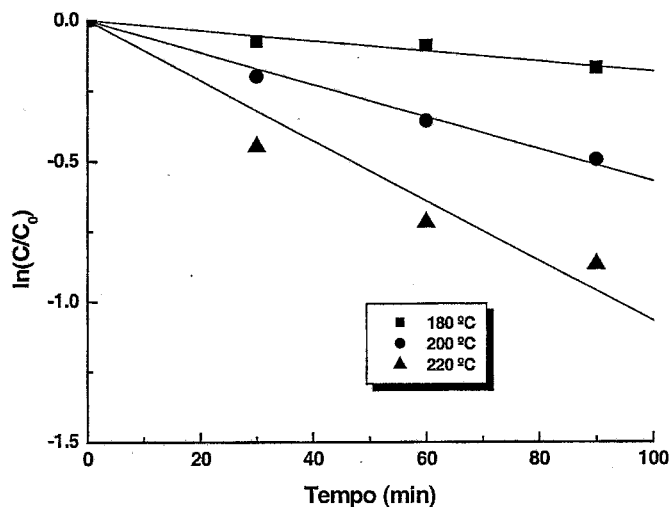


Figura 87 – Ordem de reacção 1 relativamente à concentração de ácido butírico nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P

O comportamento de 1ª ordem observado significa que o ácido butírico não adsorve fortemente na superfície do irídio, indiciando que a reacção de oxidação do ácido butírico possa ocorrer através de um mecanismo radicalar em fase homogénea, após um passo de activação à superfície do metal. A natureza radicalar do mecanismo, que será mais explorado na secção 3.5., foi confirmada usando N-Metilanilina como inibidor de radicais numa reacção onde a conversão do ácido butírico foi praticamente nula após 8 h de reacção. A N-Metilanilina reage facilmente com os radicais ácido butírico formados no passo de iniciação da reacção, aumentando a velocidade de terminação do mecanismo radicalar.

Do declive dos ajustes, obteve-se as constantes de velocidade aparente apresentadas na Tabela 37 para o catalisador RHir2P.

Tabela 37 – Constantes de velocidade aparente para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P

Temperatura (K)	k_{ap} (10^{-4} s^{-1})
453	0.42
473	0.86
493	1.59

Fazendo o gráfico de Arrhenius (Figura 88), obtém-se do declive a energia de activação aparente da reacção de oxidação do ácido butírico: 61.8 kJ/mol para o catalisador RHir2P, valor consistente com o obtido na secção anterior.

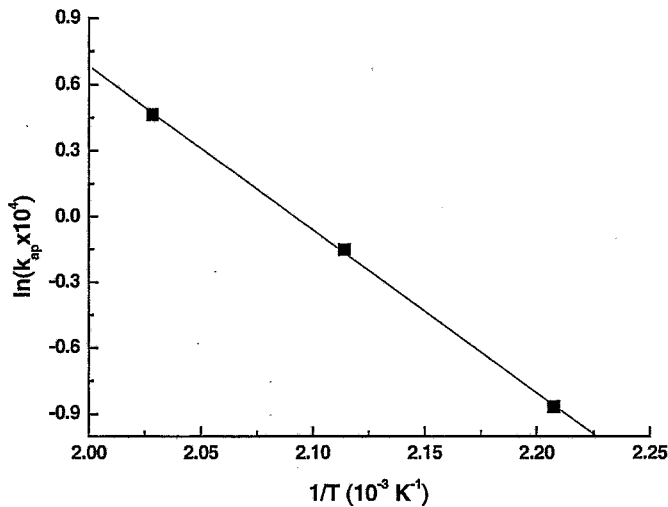


Figura 88 – Gráfico de Arrhenius obtido na reacção de oxidação do ácido butírico usando o catalisador RHir2P

Fazendo um estudo similar para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 38, sendo a energia de activação aparente obtida concordante com a calculada na secção anterior.

Tabela 38 – Energia de activação aparente para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr

Temperatura (K)	$k_{ap} \text{ (} 10^{-4} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$
453	0.55	58.6
473	1.14	
493	1.94	

3.4.3. Efeito da Pressão Parcial de O_2

A influência da pressão parcial de oxigénio na reacção de oxidação do ácido butírico, utilizando o catalisador RHir2P foi estudada determinando a velocidade inicial,

r_i , a diferentes pressões parciais de oxigénio entre 6.9 e 13.9 bar, sendo evidenciada na Figura 89 e na Tabela 39.

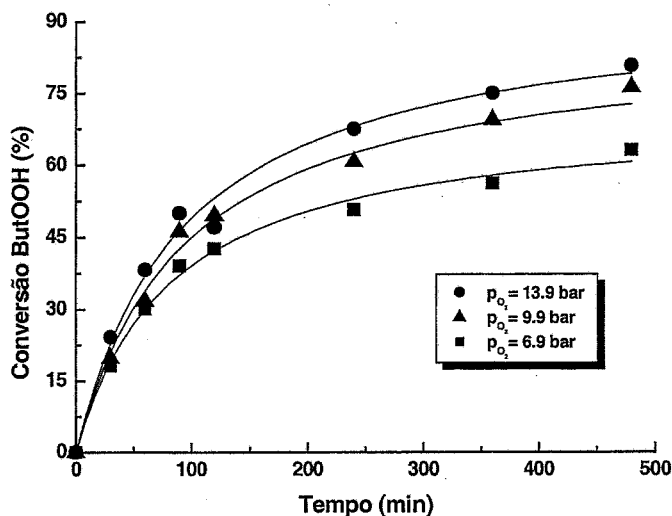


Figura 89 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHir2P

Tabela 39 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador RHir2P; $T = 473$ K)

P_{O_2} (bar)	Conversão (%)		r_i ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)	k_{ap} (10^{-4} s^{-1})
	após 2 h	Selectividade (%) após 2 h		
6.9	42.6	63.4	29.8	0.86
9.9	49.5	64.3	39.4	1.09
13.9	47.1	64.0	48.1	1.32

Tal como observado para o catalisador RHPt1P, a actividade do catalisador aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio no meio.

Calculando k_{ap} através da equação (64), obtém-se os valores apresentados na última coluna da Tabela 39.

Ajustando os dados experimentais à equação (66), obtém-se do declive uma ordem de reacção de 0.61 relativamente a P_{O_2} (Figura 90).

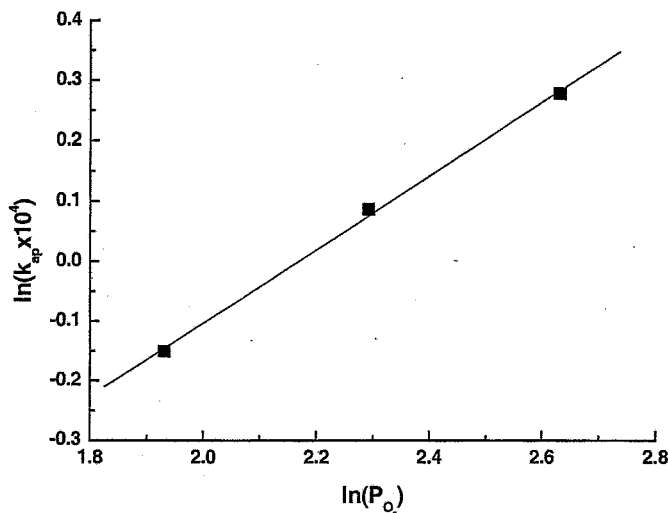


Figura 90 – Ordem de reacção relativamente a P_{O_2} nos ensaios de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P

Admitindo a lei de velocidade inicial empírica descrita em (61), calculou-se a ordem de reacção relativamente à pressão parcial de oxigénio por ajuste dos dados experimentais à equação linearizada (67).

O ajuste obtido encontra-se representado na Figura 91. Obteve-se desta forma uma ordem de 0.68, similar ao valor obtido na CWAO do ácido acético [39, 161] e de vários outros compostos orgânicos [18, 162]. A ordem de reacção obtida pode ser explicada pela presença de um mecanismo radicalar activado heterogeneamente [59].

A desactivação e a inibição da reacção de oxidação do ácido butírico em catalisadores RHlr2P com uma superfície metálica parcialmente coberta com oxigénio foi avançada na secção 3.2.3.2. Os resultados então obtidos não entram em contradição com a dependência positiva da velocidade de reacção observada com o aumento da pressão parcial de oxigénio no sistema, uma vez que o oxigénio participa de formas diferentes no mecanismo reaccional, como será discutido mais adiante. Primeiro, o oxigénio actua na fase adsorvida para iniciar o mecanismo, depois em fase homogénea para a propagação da reacção. Uma maior pressão parcial implica uma maior velocidade de propagação do mecanismo, e conseqüentemente uma maior velocidade global de reacção.

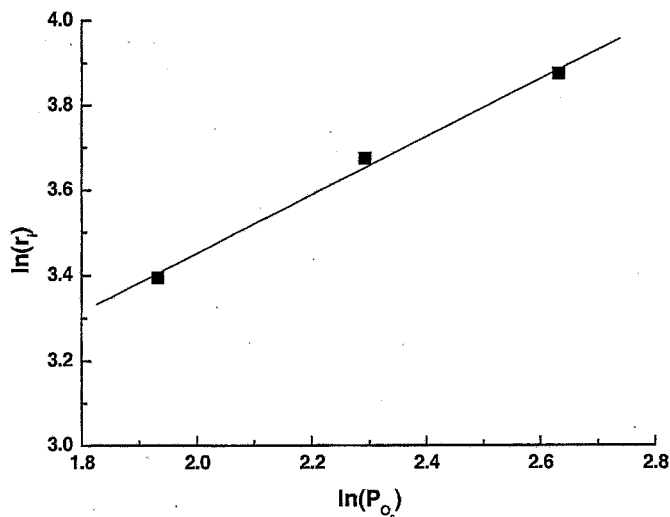


Figura 91 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a P_{O_2} (em bar) usando o catalisador RHIr2P (r_i em $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$)

Ao contrário do observado para o catalisador RHPt1P, a selectividade do catalisador RHIR2P aos produtos finais CO_2 e H_2O não é significativamente alterada com o aumento da pressão parcial de oxigénio na reacção (Tabela 39). A diferença observada entre os dois sistemas catalíticos poderá ser explicada pelo maior potencial de redução da platina, apresentando por isso uma menor afinidade ao oxigénio. No caso dos catalisadores de platina, a pressões parciais superiores, a abundância do oxigénio à superfície do metal é maior, aumentando a oxidação do ácido butírico e a adsorção competitiva do oxigénio com os ácidos propiónico e acético formados, diminuindo assim a selectividade observada dos catalisadores. No caso dos catalisadores de irídio, dada a sua maior propensão para o oxigénio, um aumento na pressão parcial não irá influir significativamente no aumento da disponibilidade do oxigénio à superfície do metal para a reacção, não sendo por isso a selectividade observada significativamente alterada.

A ordem da reacção de oxidação do ácido butírico relativamente à pressão parcial de oxigénio usando o catalisador ALFAIr foi também determinada por ambos os métodos utilizados para os catalisadores RHPt1P e RHIR2P. Pelo método das constantes de velocidade aparente, obteve-se os valores apresentados na última coluna da Tabela 40, donde uma ordem de reacção relativamente à pressão parcial de oxigénio de 0.64 foi calculada.

Pelo método das velocidades iniciais, obteve-se uma ordem de reacção relativamente a P_{O_2} de 0.61, concordante com o valor obtido anteriormente, sendo os dados utilizados no seu cálculo também disponibilizados na Tabela 40.

Tabela 40 – Influência da pressão parcial de O_2 na reacção de oxidação do ácido butírico (Catalisador ALFAIr; $T = 473$ K)

P_{O_2} (bar)	Conversão (%) após 2 h	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Ir} ⁻¹)	k_{ap} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
6.9	52.9	35.4	1.14
9.9	53.5	40.2	1.38
13.9	63.8	54.2	1.59

3.4.4. Efeito da Concentração de Catalisador

Na Figura 92 e na Tabela 41 pode-se observar o comportamento da reacção de oxidação do ácido butírico em função da massa do catalisador RHir2P.

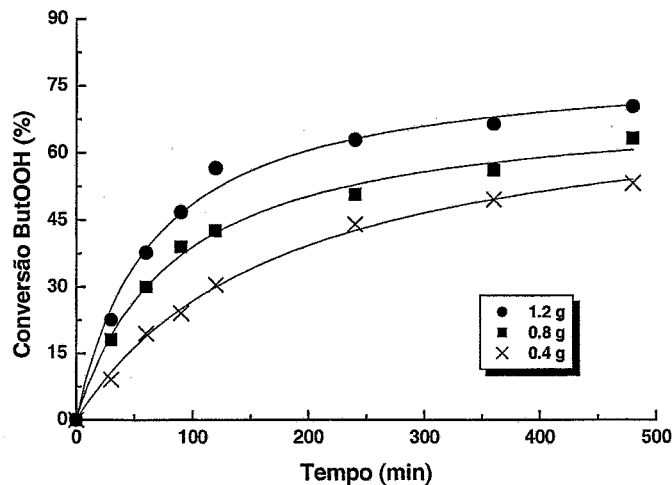


Figura 92 – Influência da concentração de catalisador na reacção de oxidação do ácido butírico utilizando o catalisador RHir2P

Admitindo a lei de velocidade inicial empírica descrita em (61), calculou-se a ordem de reacção relativamente à concentração da espécie metálica activa por ajuste dos

dados experimentais à equação linearizada (68). Do declive obteve-se uma ordem de reacção de -0.35 (Figura 93).

Tabela 41 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador RHIr2P, $C_i = 5$ g/L)

W_{cat} (g)	C_{Ir} (g _{Ir} /L)	Conversão após 2 h (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Ir} ⁻¹)
0.4	0.29	30.5	38.3
0.8	0.57	42.6	29.8
1.2	0.86	56.6	26.0

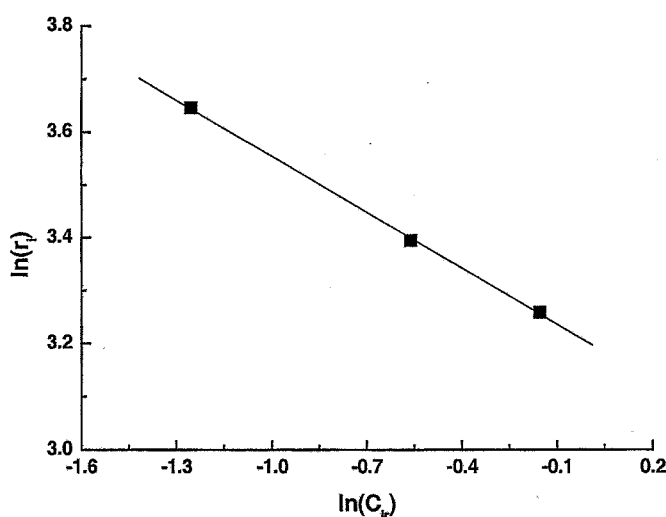


Figura 93 – Determinação da ordem de reacção de oxidação do ácido butírico relativamente a C_{Ir} , usando o catalisador RHIr2P

Do mesmo modo determinou-se a ordem de reacção relativamente à concentração do catalisador ALFAIr através dos dados apresentados na Tabela 42, obtendo-se um valor de -0.62 .

Tabela 42 – Reacções de oxidação do ácido butírico (catalisador ALFAIr, $C_i = 5$ g/L)

W_{cat} (g)	C_{Ir} (g _{Ir} /L)	Conversão após 2 h (%)	r_i (mmol.h ⁻¹ .g _{Ir} ⁻¹)
0.2	0.14	27.3	84.3
0.4	0.29	42.1	58.1
0.8	0.57	52.9	35.4

As reacções de oxidação do ácido butírico sobre os catalisadores RHr2P e ALFAIr mostraram possuir uma dependência marcada da quantidade de catalisador utilizada. Este comportamento pode ser explicado pela existência de limitações externas à transferência de massa [36, 37, 41] ou por um mecanismo de reacção envolvendo radicais livres [20, 28, 31, 153, 158, 163]. A primeira explicação é eliminada porque foi verificado que a actividade catalítica dos catalisadores não depende da velocidade de agitação nas condições padrão, significando que não existe resistência externa à transferência de massa (esta verificação foi efectuada até à velocidade máxima de agitação que o reactor permitia – 750 rpm). A existência do mecanismo radicalar é suportada pelos resultados referidos anteriormente com a N-Metilanilina [159]. O valor negativo para a ordem de reacção relativamente à concentração de catalisador pode ser explicado, considerando no mecanismo reaccional como controlante a etapa de propagação. Assim, uma maior concentração de catalisador na solução aumenta a velocidade de formação de radicais no passo de iniciação do mecanismo, conduzindo a uma maior concentração de radicais em solução. Como a etapa de propagação é controlante, a velocidade da etapa de terminação aumenta, conduzindo à formação de moléculas de ácido butírico e reduzindo assim a velocidade específica da reacção. A N-Metilanilina é um composto que funciona como armadilha de radicais devido à sua facilidade em doar átomos de hidrogénio a um aceitador adequado. A etapa de terminação do mecanismo radicalar da reacção de oxidação do ácido butírico envolve a captura de átomos de hidrogénio pelos radicais de ácidos carboxílicos formados na etapa de iniciação, aumentando a velocidade da etapa de terminação aquando da presença de N-Metilanilina em solução. Na presença deste inibidor de radicais, foi observada uma conversão desprezável do ácido butírico.

A diferença observada nas ordens de reacção relativamente à concentração de catalisador entre os catalisadores RHr2P e ALFAIr, indicia que o efeito referido é mais pronunciado no catalisador comercial. Como pode ser observado nas Tabela 41 e Tabela 42, o catalisador comercial apresenta uma actividade superior relativamente ao catalisador RHr2P, quando comparados ensaios utilizando uma mesma concentração de metal. Tal maior actividade significa que a velocidade de iniciação do mecanismo radicalar é maior relativamente à observada no caso do catalisador RHr2P e que a sua velocidade de propagação também é maior, apesar de controlante. Desta forma, um aumento na concentração do catalisador irá conduzir a uma maior geração de radicais para a solução na etapa de iniciação, tornando o sistema mais entrópico e aumentando

fortemente a velocidade da etapa de terminação, conduzindo a uma dependência mais pronunciada da velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com a concentração de catalisador. Em mecanismos radicalares de reacções de oxidação catalisadas heterogeneamente, existe uma concentração de catalisador crítica para a qual o efeito da concentração na velocidade da reacção se torna mais evidente. Este valor de concentração crítica é mais baixo em catalisadores com uma maior actividade [164]. Por isso, na gama de concentração de catalisador utilizada, o efeito torna-se mais evidente com o catalisador comercial.

3.4.5. Lei de Velocidade Empírica

Por análise dos dados cinéticos obtidos nas secções anteriores, obteve-se uma lei de velocidade empírica que relaciona a velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico com as várias variáveis.

No caso do catalisador RHlr2P, a lei deduzida para a velocidade inicial da reacção de oxidação do ácido butírico tem o seguinte aspecto:

$$r_i (\text{mmol.h}^{-1} \text{g}_{\text{lr}}^{-1}) = 3.8 \times 10^5 e^{-59000/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.68} C_{\text{lr}}^{-0.35} \quad (70)$$

No caso do catalisador ALFAlr, a lei deduzida para a velocidade inicial da reacção de oxidação do ácido butírico toma o seguinte aspecto:

$$r_i (\text{mmol.h}^{-1} \text{g}_{\text{lr}}^{-1}) = 3.2 \times 10^5 e^{-57900/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.61} C_{\text{lr}}^{-0.62} \quad (71)$$

As expressões para os catalisadores de irídio são válidas na gama de condições utilizada na determinação dos parâmetros, ou seja, $6.9 \text{ bar} \leq P_{\text{O}_2} \leq 13.9 \text{ bar}$, $453 \text{ K} \leq T \leq 493 \text{ K}$, e $0.14 \text{ g}_{\text{lr}}/\text{L} \leq C_{\text{lr}} \leq 0.86 \text{ g}_{\text{lr}}/\text{L}$.

Na Figura 94 apresenta-se o gráfico de paridade entre os valores experimentais obtidos nas secções anteriores para os dois catalisadores estudados e os valores calculados pelas leis de velocidade empírica deduzidas. Da observação da Figura conclui-se que a lei de velocidade empírica deduzida para o catalisador RHlr2P permite calcular de uma forma excelente a velocidade de desaparecimento do ácido butírico em toda a gama de condições experimentais utilizada. Os valores calculados pela lei de

3.5. Mecanismo da Oxidação

Durante a oxidação do ácido butírico os dois intermediários principais são os ácidos acético e propiónico, e além destes não foram isolados outros intermediários em quantidades significativas. Deste modo, a hipótese de a oxidação proceder por via de álcoois, ésteres ou aldeídos pode ser posta de parte. A participação do ácido fórmico no mecanismo da oxidação do ácido acético foi avançada em trabalhos anteriores [22], mas nas condições empregues neste trabalho, seria rapidamente degradado [36, 51, 147].

Embora as energias de activação obtidas nas reacções de oxidação catalítica de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular sejam compatíveis com as de um processo homogéneo, os resultados das experiências em branco - na presença do suporte sem metal ou sem qualquer material - mostraram que nessas condições a oxidação dos ácidos orgânicos é negligenciável, eliminando assim a possibilidade de um processo homogéneo termicamente activado. Estes resultados estão de acordo com a literatura recente sobre oxidação não catalítica dos ácidos propiónico [165] e acético [166]. A conclusão desses trabalhos é que nas condições de pressão e temperatura agora utilizadas, a oxidação não catalítica de ambos os ácidos é desprezável.

A partir do estudo cinético efectuado e com base nos resultados publicados na literatura [31, 39, 51, 58, 159, 166-170], é possível avançar uma proposta de mecanismo genérico que consiste na adsorção do substrato na superfície do metal seguida de abstracção de hidrogénio do carbono α - ou β - do grupo ácido carboxílico, com consequente dessorção do radical formado e propagação da reacção em fase homogénea por via radicalar. Para o ácido butírico o esquema proposto seria o da Figura 95.

A abstracção de hidrogénio do substrato deverá ser assistida por oxigénio, quando ambas as moléculas estão adsorvidas em centros activos metálicos vizinhos, se tivermos em conta os resultados em branco (só com carvão) e a dependência observada na pressão de O_2 . Desta etapa resulta a formação de um radical ácido carboxílico que dessorve para que a reacção prossiga em fase homogénea por via radicalar, numa sequência de cisões homolíticas e em que intervêm espécies orgânicas reactivas.

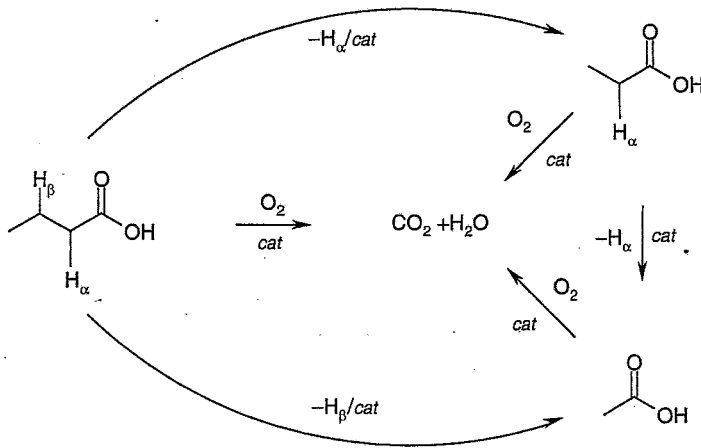


Figura 95 – Mecanismo proposto para a reação de oxidação do ácido butírico

O radical hidroxilo, HO[•], e em menor extensão, o radical hidroperoxilo, HO₂[•], são espécies orgânicas muito reactivas normalmente intervenientes em reacções de oxidação por via húmida [167, 170]. A produção de radicais hidroxilo não é muito usual directamente a partir de oxigénio molecular, mas a via catalítica para o radical hidroperoxilo por via do superóxido é possível de acordo com a equação:



Como o radical hidroperoxilo é a forma ácida do radical superóxido (pK_a = 4.8) [167], aquele predomina ao pH (pH = 3.0 para as soluções de ácido butírico) usado neste trabalho:

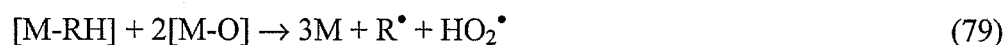


Para um composto orgânico genérico RH, três reacções de iniciação do mecanismo radicalar podem ocorrer, com o metal, com O₂ ou com HO₂[•]:



A reacção (74) ocorrerá na fase adsorvida à superfície das partículas metálicas, havendo formação de protões e foi proposta para reacção de oxidação do propionaldeído

sobre catalisadores heterogêneos de cobalto e manganês [66]. As reacções (75) e (76) podem ocorrer quer na fase adsorvida, quer em fase homogénea, mas os dados obtidos neste trabalho mostram que estas reacções a ocorrer dão-se na fase adsorvida, porque na reacção não catalítica não se obteve conversões significativas. No caso da reacção (75) se dar na fase adsorvida, dois átomos de oxigénio adsorvido assistem a abstracção de hidrogénio da molécula orgânica para formar o radical que se desorve para a solução prosseguindo o mecanismo por uma via radicalar, como relatado anteriormente. A reacção global apresentada consiste nas seguintes etapas:



Alternativamente, a abstracção de hidrogénio da molécula orgânica pode ser assistida por oxigénio molecular fracamente adsorvido na superfície metálica:



Esta última forma de adsorção do oxigénio foi postulada em estudos da reacção de oxidação da glucose sobre catalisadores de Pt/C [70].

Uma vez que tanto o substrato orgânico, como o oxigénio se adsorvem na superfície metálica, é necessário um balanço adequado de ambos os reagentes para evitar a sobre-oxidação da superfície, isto é, a formação de uma camada de oxigénio fortemente adsorvida, que dificulta a adsorção do substrato, conduzindo conseqüentemente a uma diminuição da actividade catalítica dos catalisadores.

No caso das reacções de oxidação por via húmida de substratos orgânicos na presença de catalisadores de platina, a presença de hidrogénio adsorvido na superfície metálica foi demonstrada noutros trabalhos por meio da medição do potencial electroquímico dos catalisadores em solução [171]. Sendo o potencial medido similar ao potencial do eléctrodo de hidrogénio isto significa que a superfície de platina está coberta com hidrogénio adsorvido, eventualmente resultante da abstracção ao substrato orgânico. No entanto, atendendo à geometria das moléculas envolvidas na reacção e ao

referido sobre a necessidade de ambas (o ácido carboxílico e o oxigénio) estarem adsorvidas em centros activos metálicos contíguos para a reacção (75) se poder dar, é de supor que a molécula do substrato adsorva pelo grupo ácido carboxílico e que a abstracção do seu hidrogénio na posição α - ou β - se dê através da interacção com o oxigénio adsorvido num centro activo contíguo, não sendo de esperar adsorção de hidrogénio previamente à formação das espécies HO_2^\bullet ou mesmo HO^\bullet .

O ácido butírico leva à formação de radicais $\text{CH}_3\text{CH}^\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^\bullet\text{COOH}$ seguida da cisão dos mesmos, formando os ácidos propiónico e acético de acordo com o mecanismo detalhado na Figura 96. Estes intermediários competem com o ácido butírico para os centros activos do catalisador para serem posteriormente oxidados.

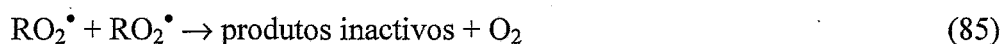
A oxidação do ácido acético é a reacção limitante deste processo. Tal deve-se ao facto de o átomo de H em α encontrar-se fortemente ligado ao correspondente carbono. Nos outros ácidos de cadeia superior, a presença de um grupo alquilo tem um efeito indutor que labiliza essa ligação. Assim, a degradação do ácido acético deve iniciar-se por cisão homolítica da ligação O-H [39, 169] durante a adsorção da molécula, conduzindo à formação de aniões acetato, que em fase adsorvida são rapidamente descarboxilados, sendo o grupo metilo resultante oxidado a CO_2 e H_2O [28, 35]. A formação do radical livre $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$ foi avançada em trabalhos anteriores [35, 39] como uma via alternativa de oxidação. De facto, é razoável considerar que este tipo de cisão da ligação O-H possa contribuir também para a oxidação catalisada dos ácidos propiónico e butírico [79].

A etapa de propagação do mecanismo radicalar envolve a reacção do radical formado com O_2 e a abstracção de H de outras moléculas do substrato inicial pelo radical peróxido :



O hidroperóxido formado sofre depois decomposição como ilustrado na Figura 96. A reacção radicalar pode terminar de várias formas possíveis [164]:





O radical formado por abstracção de hidrogénio na fase adsorvida, pode capturar um radical H[•] em solução, obtendo-se o substrato inicial (84). A colisão entre radicais ou com o catalisador sólido, conduz também à formação de produtos inactivos (85 e 86).

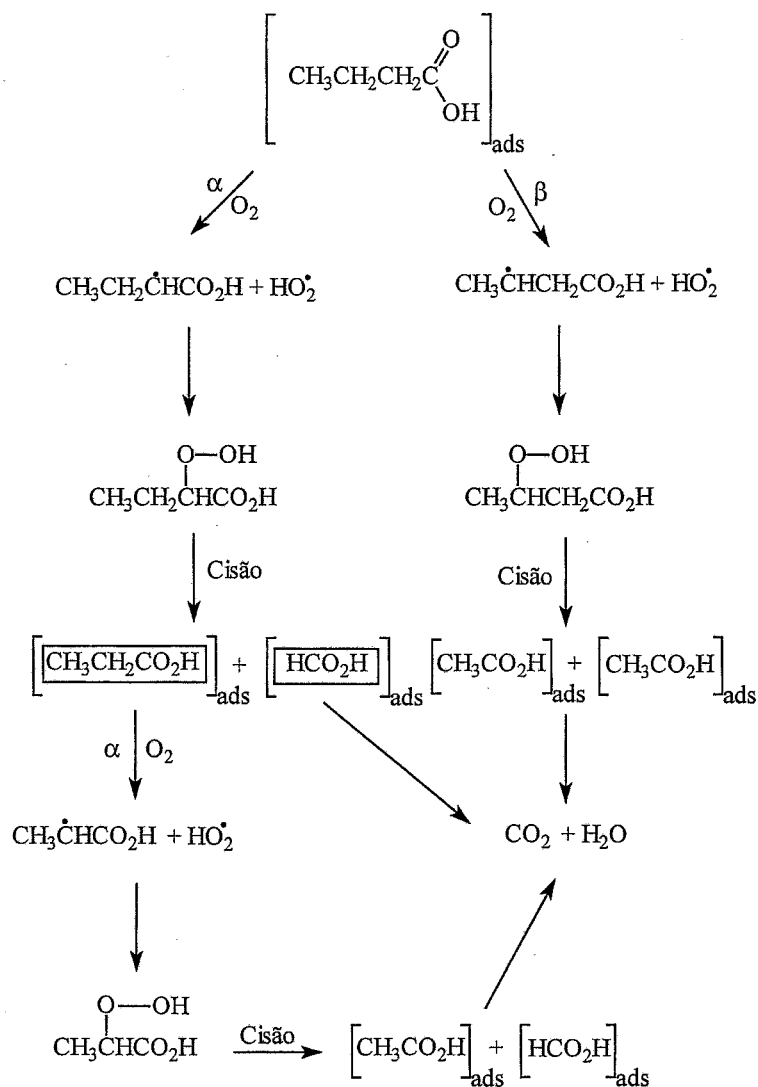


Figura 96 – Mecanismo de oxidação do ácido butírico

O mecanismo proposto pressupõe a formação de ácido fórmico. Contudo, nas condições experimentais, o ácido fórmico degrada-se a uma velocidade muito rápida [36], não tendo sido por isso possível detectar a sua presença experimentalmente. O acetaldeído é um intermediário conhecido na oxidação não catalítica do ácido

propiónico [4, 57], mas também não foi detectado experimentalmente nas condições do trabalho.

É conhecida a propensão da superfície metálica dos catalisadores em se cobrirem parcialmente com oxigénio quimissorvido [171]. Mas, os metais com um potencial de redução superior (como a platina), na presença de moléculas orgânicas com alguma afinidade ao metal são menos susceptíveis de se oxidarem. Tomando em conta a baixa solubilidade do oxigénio nas condições de trabalho empregues, a cobertura de oxigénio sobre o metal deverá apenas ser significativa à medida que a concentração de substrato orgânico diminui. Este tipo de interacção metal-oxigénio-substrato orgânico pode explicar as diferenças de actividade observadas entre os catalisadores de Ir/C e de Pt/C, devido ao menor potencial de redução dos primeiros e consequente maior propensão para a adsorção de oxigénio à sua superfície, diminuindo a acessibilidade das moléculas de ácido butírico aos centros activos.

A natureza radicalar do mecanismo é suportada experimentalmente pelas baixas conversões do ácido butírico obtidas após 8 h de reacção com os catalisadores RHIr2P e RHPt1P nas condições padrão, quando se adicionou à solução uma armadilha de radicais (N-Metilanilina [159]) quando comparadas com as conversões obtidas nas mesmas condições na ausência deste composto.

Da análise da distribuição de produtos obtida na reacção de oxidação por via húmida do ácido butírico sobre os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, é de supor no mecanismo esquematizado na Figura 95, que a reacção sobre o catalisador de Pt/C se dê preferencialmente pela via directa de oxidação. Por sua vez, dada a presença dos produtos intermediários ácidos propiónico e acético não poder ser desprezada, o mecanismo de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador de Ir/C deverá ocorrer em cadeia através dos passos referidos. Na parte seguinte da Tese, procurar-se-á desenvolver um modelo cinético representativo para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre os catalisadores RHPt1P e RHIr2P.

3.6. Desenvolvimento de Modelos Cinéticos

A existência de um modelo capaz de simular a cinética das reacções de oxidação catalítica por via húmida, permite interpretar e prever de uma forma mais precisa o comportamento no tratamento de efluentes industriais, facilitando o projecto de unidades industriais com a maior eficiência e menor custo. Nas próximas secções, tendo como suporte os resultados experimentais procura-se desenvolver um modelo matemático capaz de traduzir a realidade física do sistema estudado.

3.6.1. Oxidação Directa

Os dados experimentais obtidos na reacção de oxidação do ácido butírico com o catalisador RHPt1P foram modelados considerando o esquema reaccional simples (87), que só envolve o reagente ácido butírico e os produtos finais CO_2 e H_2O a partir dele formados. Este esquema foi considerado, uma vez que a concentração dos ácidos propiónico e acético é muito baixa, desprezando-se a sua formação.



Adoptou-se um modelo baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para modelar a cinética reaccional. Foi assumido que a reacção ocorre entre a molécula orgânica adsorvida e o oxigénio adsorvido dissociativamente, caracterizada pelas constantes de adsorção K_{But} e K_{O_2} e pela constante de reacção k . Considerou-se ainda que existe adsorção competitiva entre o ácido butírico e o oxigénio. A equação que modela o comportamento experimental é a seguinte:

$$r = -\frac{d[\text{But}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{k K_{\text{But}} [\text{But}] (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (88)$$

onde

K_{But} e K_{O_2} – constantes de equilíbrio de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

k – constante de velocidade ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)

$[\text{But}]$ e $[\text{O}_2]$ – concentrações na fase líquida ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

W – concentração de metal ($\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{L}^{-1}$)

A concentração do oxigénio na fase líquida nas condições experimentais foi determinada com base em dados da literatura [151] e apresentados na Tabela 43.

Tabela 43 - Concentração do oxigénio na fase líquida ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio

Pressão parcial de oxigénio (bar)	Temperatura (K)				
	453	473	483	493	513
5	5.72	6.69	7.27	7.92	9.46
15	17.19	21.17	23.05	25.18	30.25
25	28.14	32.97	35.87	39.14	46.87

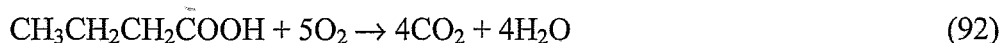
Com os dados disponíveis pode-se obter para cada temperatura uma relação entre a pressão parcial de oxigénio na fase gasosa e a sua concentração na fase líquida:

$$[\text{O}_2] = 1.13137P_{\text{O}_2} \quad \text{a } 453 \text{ K} \quad (89)$$

$$[\text{O}_2] = 1.34314P_{\text{O}_2} \quad \text{a } 473 \text{ K} \quad (90)$$

$$[\text{O}_2] = 1.59520P_{\text{O}_2} \quad \text{a } 493 \text{ K} \quad (91)$$

Por sua vez, a pressão parcial de oxigénio na fase gasosa baixa durante a reacção, devido ao seu consumo. Considerando a estequiometria de oxidação total do ácido butírico (92), a concentração de oxigénio na fase gasosa varia de acordo com a relação (93):



$$[\text{O}_2]_{\text{g}} V_{\text{g}} = [\text{O}_2]_{\text{g}_0} V_{\text{g}} - 5([\text{But}]_0 - [\text{But}])V_1 \quad (93)$$

onde V_g , V_l e $[O_2]_{g0}$ representam o volume da fase gasosa, o volume da fase líquida e a concentração inicial de oxigénio na fase gasosa, respectivamente.

Assumindo um comportamento de gás ideal na fase gasosa:

$$P_{O_2} = [O_2]_g RT \quad (94)$$

combinando as equações (89-91) e (94), obtém-se para cada temperatura as relações entre a concentração do oxigénio na fase líquida e a concentração do oxigénio na fase vapor :

$$[O_2] = 0.0421 [O_2]_g \quad \text{a } 453 \text{ K} \quad (95)$$

$$[O_2] = 0.0521 [O_2]_g \quad \text{a } 473 \text{ K} \quad (96)$$

$$[O_2] = 0.0645 [O_2]_g \quad \text{a } 493 \text{ K} \quad (97)$$

e consequentemente pela relação (93) a relação entre a concentração do oxigénio na fase líquida e a concentração do ácido butírico.

O modelo desenvolvido foi resolvido com o programa computacional MATLAB. Na Figura 97 é apresentado o diagrama de fluxo do algoritmo utilizado.

No programa principal (início) são lidos os dados experimentais (concentração do ácido butírico em função do tempo, \bar{C}_{Butj}), as estimativas iniciais para a constante cinética (k) e para as constantes de equilíbrio de adsorção (K_{But} e K_{O_2}) e é chamada uma rotina de optimização (rotina *fmins* do MATLAB que se baseia no método Simplex de Nelder-Mead), tendo-se definido como função objectivo ($fobj$) o somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores das concentrações calculadas pelo modelo e as obtidas experimentalmente.

$$fobj = \sum_j (C_{Butj} - \bar{C}_{Butj})^2 \quad (98)$$

onde C_{Butj} representa a concentração calculada do ácido butírico no instante j e \bar{C}_{Butj} representa a concentração experimental do ácido butírico no instante j .

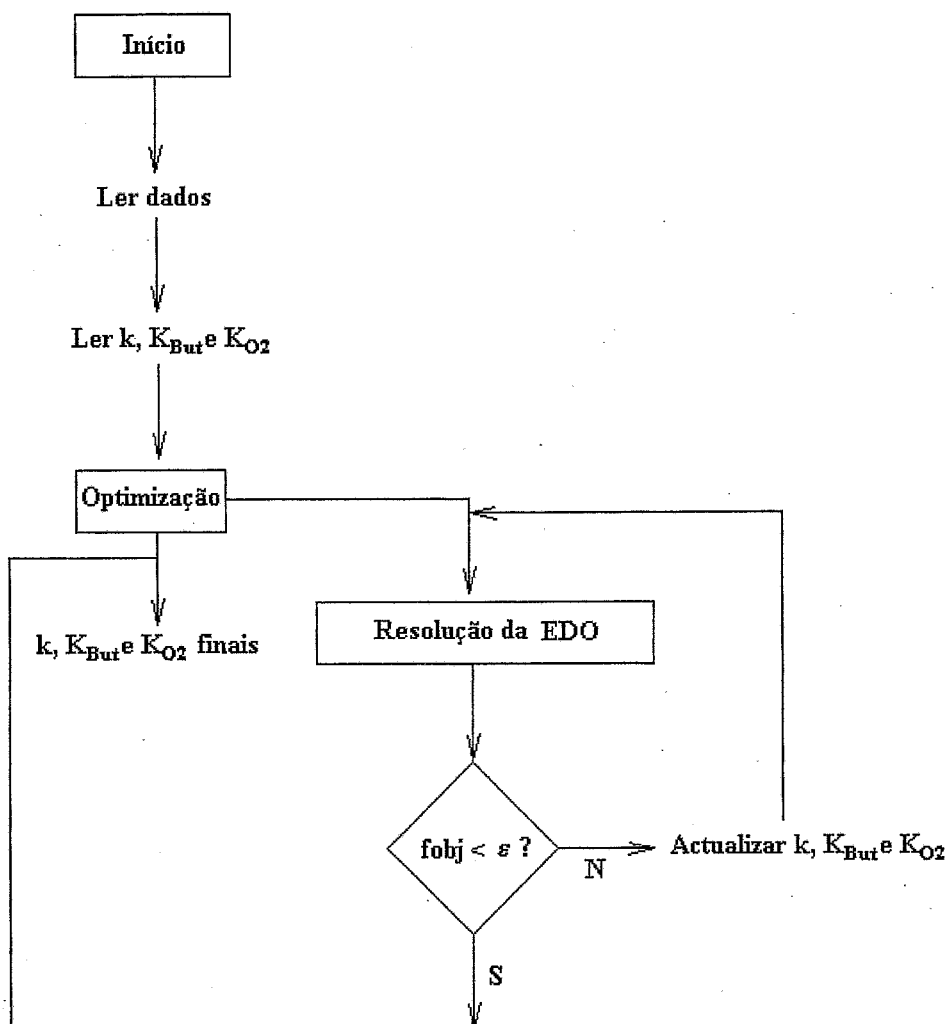


Figura 97 – Diagrama de fluxo utilizado na resolução numérica do modelo matemático desenvolvido

O ciclo de optimização envolve a resolução da equação diferencial (88), por forma a obter em cada iteração o valor calculado da concentração do ácido butírico em função do tempo (C_{Butj}). A rotina de resolução da equação diferencial foi a ODE23 do MATLAB, que é uma rotina de resolução de equações diferenciais ordinárias pelo método de Runge-Kutta de 2^a e 3^a ordem. A rotina de optimização termina quando o mínimo da função objectivo é encontrado, obtendo-se os parâmetros óptimos para as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção do modelo proposto.

Na Tabela 44 são apresentados os parâmetros que ajustam melhor os resultados experimentais a várias temperaturas, usando o programa MATLAB e na Figura 98 a curva de ajuste obtida a 473 K.

Tabela 44 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais da reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHPt1P a várias temperaturas

T (K)	k (mmol.h ⁻¹ .gPt ⁻¹)	K _{But} (L.mmol ⁻¹)	K _{O₂} (L.mmol ⁻¹)
453	5.8x10 ⁵	7.3x10 ⁻⁴	1.7x10 ⁻⁶
463	1.8x10 ⁷	5.4x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁷
473	2.8x10 ⁸	2.1x10 ⁻⁵	7.2x10 ⁻⁸
493	1.7x10 ⁹	8.5x10 ⁻⁶	1.3x10 ⁻⁸

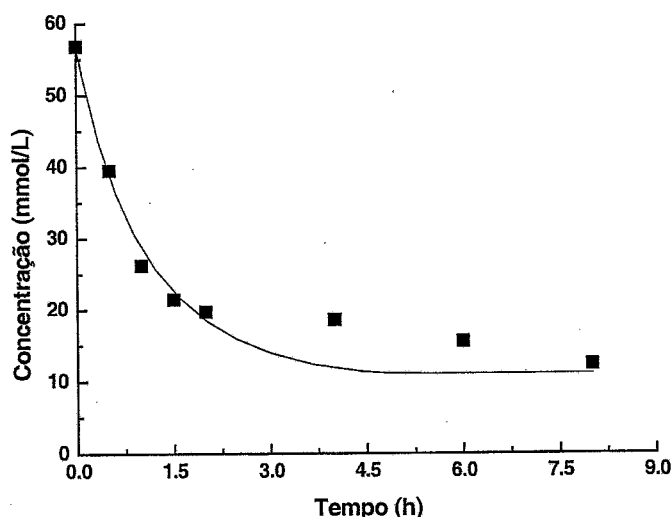


Figura 98 - Oxidação do ácido butírico a 473 K. Comparação dos resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais.

Com os dados da Tabela 44 é possível calcular a energia de activação da reacção e as entalpias de adsorção do ácido butírico e do oxigénio, construindo gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff (Figura 99).

A ordem de grandeza da energia de activação e das entalpias de adsorção envolvidas está de acordo com valores publicados na literatura para a reacção de oxidação de vários compostos orgânicos [172]. A energia de activação aparente obtida na constante global $kK_{\text{But}}(K_{\text{O}_2})^{0.5}$ é de 61 kJ/mol, muito similar ao valor calculado a partir dos dados experimentais no estudo cinético da reacção (56.9 kJ/mol).

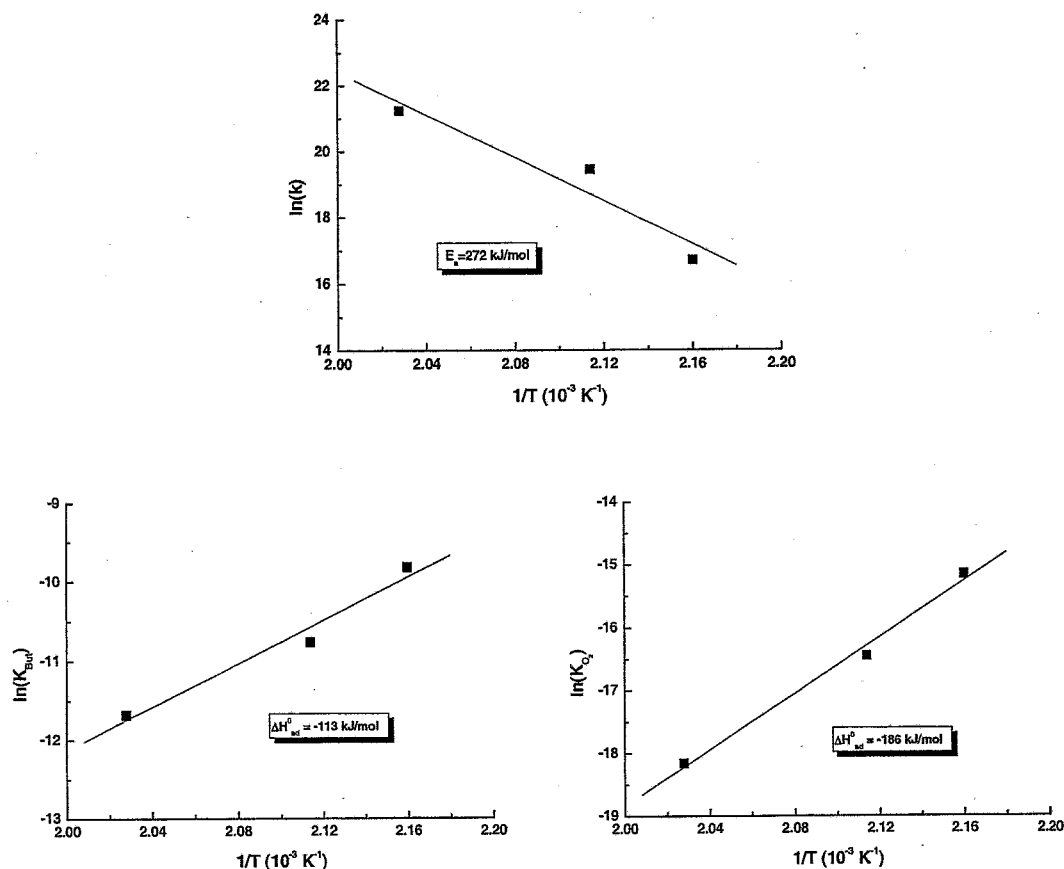


Figura 99 – Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff

3.6.2. Oxidação em Cadeia

Os dados experimentais obtidos nas reações de oxidação do ácido butírico utilizando os catalisadores de Ir/C foram modelados considerando o esquema reaccional apresentado na Figura 100, onde os produtos de reacção ácido propiónico, ácido acético e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ são formados inicialmente a partir do ácido butírico por distintos caminhos. O ácido propiónico converte-se em ácido acético e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e o ácido acético é convertido directamente aos produtos finais. A existência dos diferentes caminhos foi confirmada por estudos independentes de oxidação do ácido propiónico e do ácido acético nas mesmas condições de reacção.

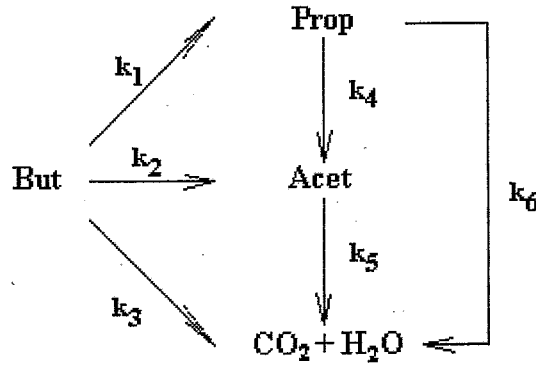


Figura 100 – Esquema reaccional proposto para a oxidação do ácido butírico

Partiu-se tal como no caso anterior de um modelo baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para modelar a cinética reaccional. Foi assumido que a reacção ocorre no estado adsorvido entre uma molécula orgânica e oxigénio adsorvido dissociativamente, caracterizado por constantes de adsorção K_{But} , K_{Prop} , K_{Ace} e K_{O_2} e constantes de reacção k_i independentes. Considerou-se ainda que existe adsorção competitiva entre os compostos orgânicos e o oxigénio. Com as simplificações adoptadas, a reacção de oxidação do ácido butírico pode ser descrita pelo seguinte conjunto de equações diferenciais :

$$-\frac{d[\text{But}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_1 + k_2 + k_3) K_{\text{But}} [\text{But}] (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (99)$$

$$\frac{d[\text{Prop}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_1 K_{\text{But}} [\text{But}] - (k_4 + k_6) K_{\text{Prop}} [\text{Prop}]) (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (100)$$

$$\frac{d[\text{Ace}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_2 K_{\text{But}} [\text{But}] + k_4 K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] - k_5 K_{\text{Ace}} [\text{Ace}]) (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (101)$$

onde

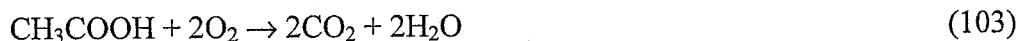
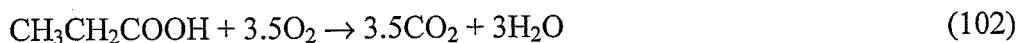
K_{But} , K_{Prop} , K_{Ace} e K_{O_2} – constantes de equilíbrio de adsorção (L.mmol^{-1})

k_i – constantes de velocidade ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{fr}}^{-1}$)

$[\text{But}]$, $[\text{Prop}]$, $[\text{Ace}]$ e $[\text{O}_2]$ – concentrações na fase líquida (mmol.L^{-1})

W – concentração de metal ($\text{g}_{\text{fr}}.\text{L}^{-1}$)

A concentração do oxigénio na fase líquida é dada pelas relações (89-91) e (95-97), sendo que neste caso a concentração na fase gasosa é obtida da relação (104), considerando as estequiometrias de oxidação total de cada ácido orgânico (equações 92, 102 e 103):



$$[\text{O}_2]_{\text{g}} V_{\text{g}} = [\text{O}_2]_{\text{g}_0} V_{\text{g}} - 5([\text{But}]_0 - [\text{But}])V_1 + 3.5[\text{Prop}]V_1 + 2[\text{Ace}]V_1 \quad (104)$$

A partir destas equações foi possível formular um modelo numérico, resolvido com o programa computacional MATLAB. Na Figura 101 é apresentado o diagrama de fluxo do algoritmo desenvolvido.

No programa principal (início) são lidos os dados experimentais (concentração das várias espécies em função do tempo, \bar{C}_{ij}), as estimativas iniciais para as constantes cinéticas (k_i) e de adsorção (K_i) e é chamada uma rotina de optimização (rotina fmins do MATLAB), tendo-se definido como função objectivo (fobj) a seguinte:

$$\text{fobj} = \sum_i \sum_j (C_{ij} - \bar{C}_{ij})^2 \quad (105)$$

onde C_{ij} representa a concentração calculada da espécie i no instante j e \bar{C}_{ij} representa a concentração experimental da espécie i no instante j .

O ciclo de optimização envolve a resolução do sistema de equações diferenciais (99-101), por forma a obter em cada iteração o valor da concentração calculada em função do tempo para os vários componentes (C_{ij}). A rotina de resolução do sistema EDO foi a ODE23 do MATLAB, que é uma rotina de resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias pelo método de Runge-Kutta de 2ª e 3ª ordem. A rotina de optimização termina quando o mínimo da função objectivo é encontrado, obtendo-se

os parâmetros óptimos para as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção do modelo proposto.

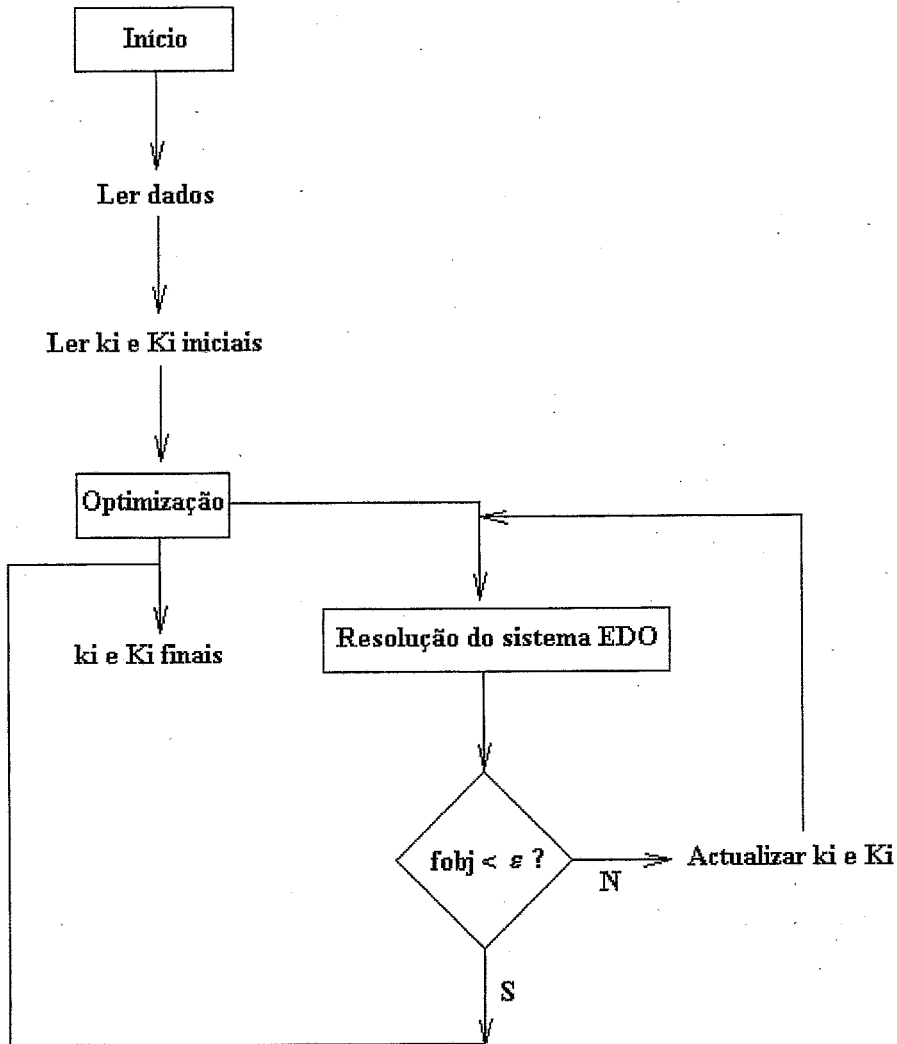


Figura 101 – Diagrama de fluxo utilizado na resolução numérica do modelo matemático formulado

Nas Tabelas 45 e 46 são apresentadas as estimativas optimizadas das constantes de velocidade e de equilíbrio de adsorção, respectivamente, para a reacção de oxidação do ácido butírico a várias temperaturas sobre o catalisador RHIr2P.

Os resultados evidenciam a propensão dos catalisadores de irídio em adsorver oxigénio, sendo esta forte adsorção uma causa provável para a desactivação de catalisadores. O ácido acético também apresenta uma constante de adsorção indicativa de uma forte afinidade pelo metal, explicando o efeito inibidor na oxidação do ácido butírico observado na Figura 70.

Tabela 45 – Constantes de velocidade obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P a várias temperaturas

T (K)	Constante de velocidade ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{gIr}^{-1}$)					
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
453	2.8×10^5	1.3×10^6	2.7×10^5	1.2×10^4	1.3×10^3	1.0×10^4
473	1.6×10^6	7.2×10^6	6.1×10^6	8.5×10^4	1.2×10^4	1.3×10^4
493	1.7×10^7	4.1×10^7	1.1×10^8	2.4×10^6	2.6×10^5	1.5×10^5

Tabela 46 – Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHir2P a várias temperaturas

T (K)	Constante de adsorção (L.mmol^{-1})			
	K_{But}	K_{Prop}	K_{Ace}	K_{O_2}
453	4.7×10^{-7}	5.3×10^{-5}	7.0×10^{-4}	1.6×10^{-2}
473	2.7×10^{-7}	3.1×10^{-5}	3.4×10^{-4}	6.2×10^{-3}
493	1.9×10^{-7}	1.1×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}

Na Figura 102 pode-se observar que o ajuste das concentrações dos ácidos butírico, propiónico e acético com os dados experimentais é razoável. Os resultados estão de acordo com a hipótese de que o oxigénio é mais fortemente adsorvido na superfície metálica que o substrato orgânico. Mostram também que os intermediários refractários são mais fortemente adsorvidos que o substrato inicial, o ácido butírico. Do ponto de vista cinético, a velocidade de degradação do ácido butírico é superior à velocidade de degradação dos ácidos propiónico e acético.

Com os dados da Tabela 45 calcularam-se as energias de activação dos vários passos elementares da reacção e as entalpias de adsorção dos ácidos orgânicos e do oxigénio (Figura 103).

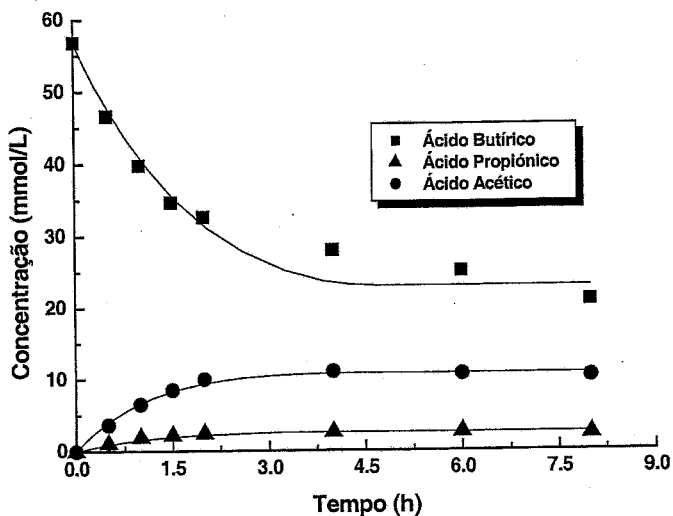
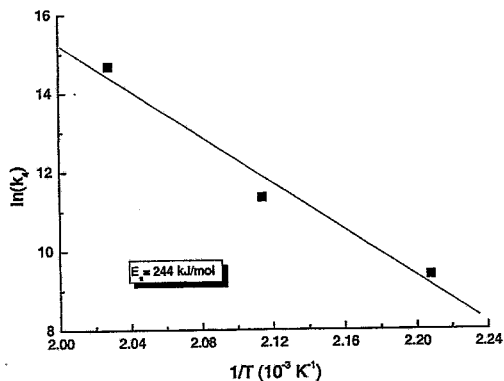
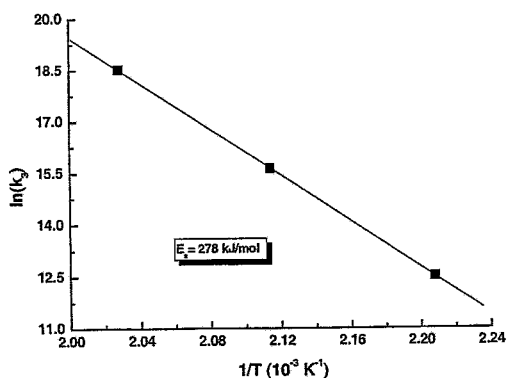
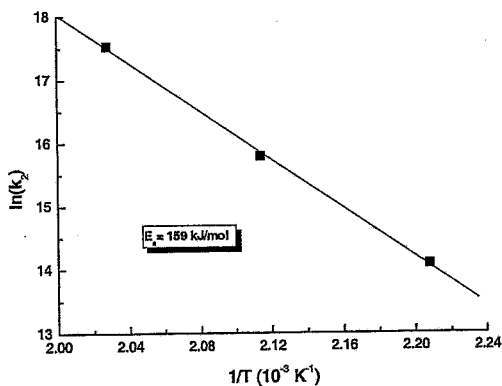
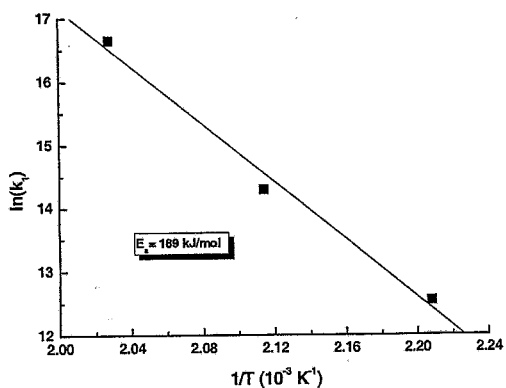


Figura 102 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K sobre o catalisador RHr2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais.



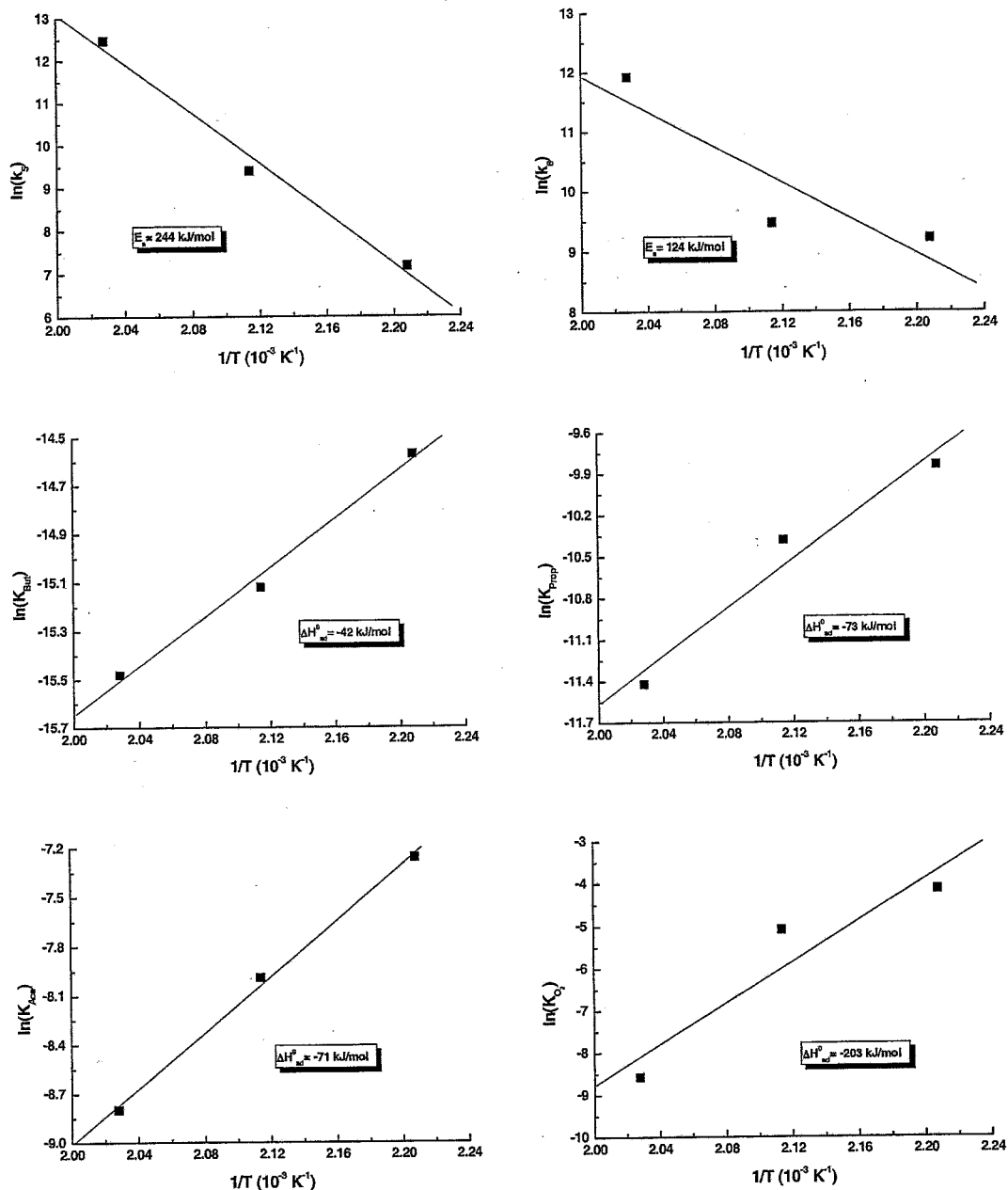


Figura 103 – Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHIr2P

Aplicou-se também o modelo desenvolvido aos resultados obtidos com o catalisador ALFAIr. Na Tabela 47 e na Tabela 48 encontram-se os valores obtidos para as constantes cinéticas e de adsorção do modelo nos ajustes a reacções a várias temperaturas e as respectivas energias de activação e entalpias de adsorção obtidas a partir de gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff são apresentadas na Tabela 49.

Tabela 47 - Constantes de velocidade obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr a várias temperaturas

T (K)	Constante de velocidade (mmol.h ⁻¹ .gr ⁻¹)					
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
453	4.4x10 ⁴	1.0x10 ⁵	8.1x10 ⁴	1.1x10 ⁵	2.8x10 ⁴	2.0x10 ⁵
473	6.8x10 ⁵	2.1x10 ⁶	1.8x10 ⁶	1.7x10 ⁶	7.4x10 ⁵	1.5x10 ⁶
493	8.7x10 ⁵	9.7x10 ⁶	4.1x10 ⁷	7.0x10 ⁶	1.0x10 ⁶	2.2x10 ⁷

Tabela 48 - Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P a várias temperaturas

T (K)	Constante de adsorção (L.mmol ⁻¹)			
	K _{But}	K _{Prop}	K _{Ace}	K _{O2}
453	1.2x10 ⁻⁵	4.5x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁴	2.1x10 ⁻⁴
473	3.9x10 ⁻⁶	5.8x10 ⁻⁶	1.6x10 ⁻⁵	9.4x10 ⁻⁵
493	3.0x10 ⁻⁶	2.5x10 ⁻⁶	1.5x10 ⁻⁶	9.7x10 ⁻⁶

Tabela 49 - Energias de activação e entalpias de adsorção envolvidas na reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador ALFAIr

Energia de activação (kJ/mol)						Entalpia de adsorção (kJ/mol)			
k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	K _{But}	K _{Prop}	K _{Ace}	K _{O2}
140	212	288	192	167	216	-65	-134	-218	-141

A ordem de grandeza das energias de activação dos vários passos elementares e das entalpias de adsorção obtidas está de acordo com resultados publicados na literatura de reacções de oxidação de compostos orgânicos [172].

O modelo desenvolvido anteriormente não tomou em consideração fenómenos de desactivação dos catalisadores, como envenenamento da superfície metálica, ou deposição de coque, podendo alguma disparidade observada entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo desenvolvido ser explicados por estes fenómenos [173].

Nas próximas secções procura-se estudar vários tipos de fenómenos de desactivação possíveis de ocorrer em reacções de oxidação catalítica por via húmida.

3.7. Desactivação dos Catalisadores

Nas condições reaccionais utilizadas no processo de oxidação por via húmida, os catalisadores metálicos estão sujeitos a uma desactivação irreversível devido a modificações da fase metálica durante a reacção, tais como sinterização [174], envenenamento [171, 174] ou lixiviação do metal para a solução [27, 112, 175-177]. O suporte ao qual o metal está ligado está também sujeito a sofrer transformações mecânicas e químicas, que podem influenciar o desempenho dos catalisadores com o tempo [35].

Neste sub-capítulo procura-se estudar várias causas possíveis à desactivação dos catalisadores e tentar compreender os mecanismos envolvidos.

3.7.1. Estabilidade do Suporte

A gasificação do carvão constitui uma das maiores limitações ao uso deste suporte em reacções de oxidação. Assim, com o objectivo de avaliar a estabilidade do suporte utilizado na preparação dos catalisadores deste trabalho nas condições de reacção, fizeram-se alguns estudos de gasificação em atmosfera oxidante (Ar) com o suporte e com os catalisadores preparados (Figura 104).

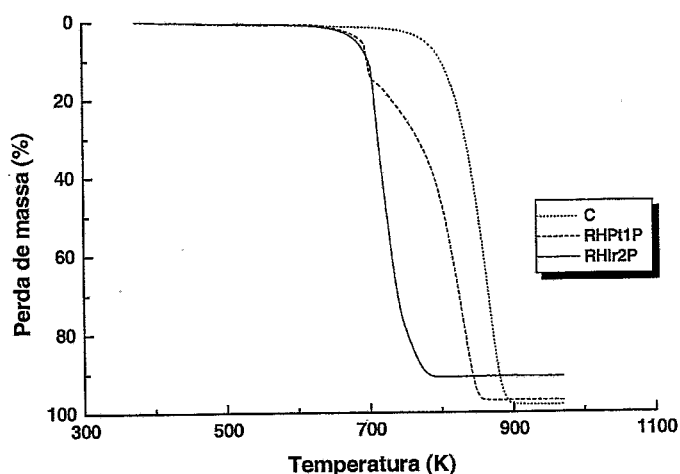


Figura 104 – Estudos de gasificação do suporte Norit ROX 0.8 e dos catalisadores preparados

No ensaio realizado com o suporte sem qualquer metal, observou-se que a gasificação do carvão ocorre com velocidade apreciável a temperaturas muito elevadas (~ 773 K), estando por isso longe das temperaturas utilizadas no nosso trabalho (473 K).

Nos ensaios realizados com os catalisadores RHPt1P e RHir2P, observou-se que a reacção de gasificação do suporte é catalisada pelos metais suportados. Com o catalisador RHPt1P a velocidade de gasificação é apreciável a partir dos 683 K. As condições necessárias para a ocorrência da oxidação do suporte são muito mais severas que as utilizadas neste trabalho (473 K), o que garante a estabilidade do suporte durante a reacção. Da Figura 104 ressalta um facto interessante: embora a gasificação do carvão seja catalisada pela platina a uma grande velocidade a 683 K, a actividade do catalisador diminui consideravelmente momentos após a gasificação se ter iniciado. Tendo em conta a temperatura em causa, uma possível explicação reside na ocorrência de sinterização do metal com a consequente desactivação. Outra explicação poderá estar na oxidação da fase metálica.

A actividade catalítica do irídio na reacção de gasificação do suporte foi também avaliada fazendo um estudo da gasificação do carvão utilizando o catalisador RHir2P, tendo-se concluído que existe gasificação do suporte catalisada por este metal à mesma temperatura que no caso do catalisador RHPt1P (cerca de 683 K), não se observando contudo a rápida desactivação registada com este.

A cinética de oxidação do carvão na presença de metal e na sua ausência, indica que a oxidação catalisada pode envolver adsorção dissociativa de oxigénio no metal e *spillover* para a superfície do carvão.

3.7.2. Desempenho dos Catalisadores após Re-utilização

A estabilidade do catalisador RHPt1P foi estudada num ciclo de várias reacções sucessivas sempre nas mesmas condições reaccionais, sendo o catalisador recuperado, lavado com água destilada e seco a 383 K durante 18 h entre cada ensaio. Como se pode ver na Figura 105, onde se representam as curvas de conversão em função do tempo para o catalisador RHPt1P utilizado em ensaios sucessivos de oxidação do ácido butírico, não se observa a sua desactivação, podendo o mesmo catalisador ser utilizado pelo menos três vezes consecutivas sem sofrer perda de actividade significativa.

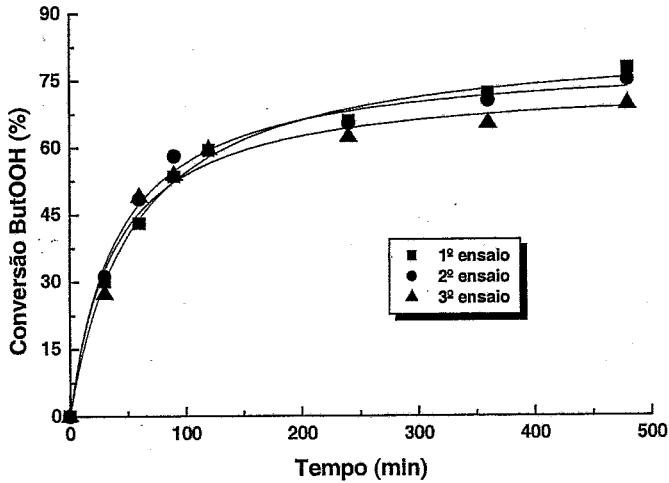


Figura 105 – Estudo da estabilidade do catalisador RHPt1P (1% Pt) em várias reacções consecutivas

No que toca à selectividade aos produtos finais $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ela baixa ligeiramente com o número de ensaios, mas também de uma forma pouco significativa (Figura 106).

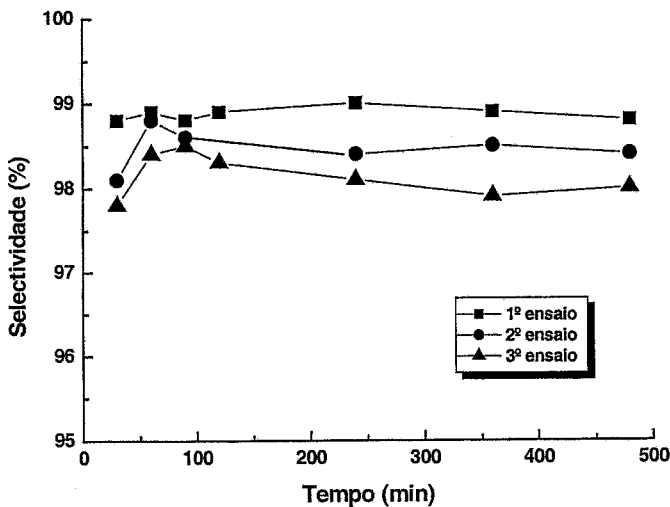


Figura 106 – Selectividade do catalisador RHPt1P aos produtos finais CO_2 e H_2O nos vários ensaios consecutivos

Por comparação com o catalisador RHPt1P, a estabilidade do catalisador de irídio é relativamente mais baixa (Figura 107 e Tabela 50).

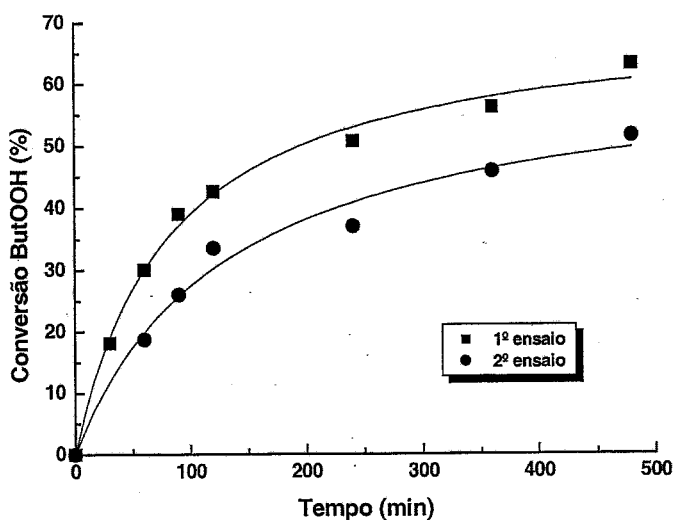


Figura 107 – Curvas de conversão obtidas com o catalisador RHIr2P em reacções sucessivas

Tabela 50 – Estudo da estabilidade dos catalisadores de Ir/C

Catalisador	Conversão após 2 h (%)	
	1º ensaio	2º ensaio
RHIr2P	42.6	33.5
ALFAIr	52.9	44.3

Calculando a selectividade aos produtos finais CO₂ + H₂O obtida com o catalisador RHIr2P, observa-se que esta também diminui do primeiro para o segundo ensaio (Figura 108).

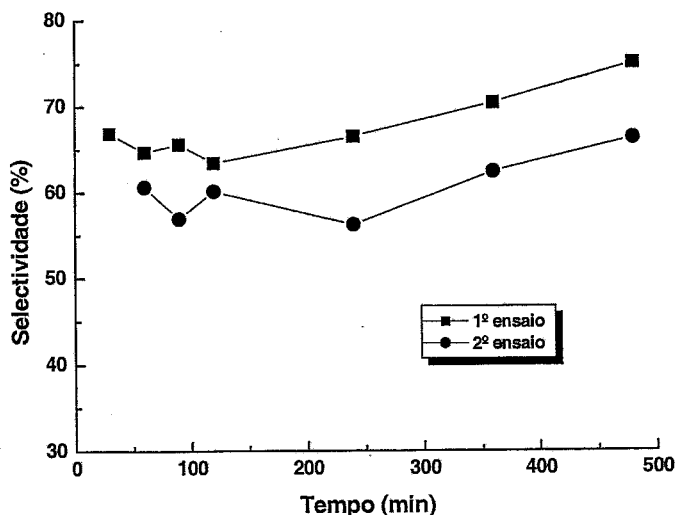


Figura 108 – Selectividade do catalisador RHIr2P aos produtos finais CO₂ e H₂O em reacções sucessivas

A perda de actividade observada nos catalisadores de Ir/C poderá ser devida a um dos fenómenos de desactivação de catalisadores anteriormente referidos. Com o objectivo de interpretar esta observação, nas próximas secções procura-se estudar cada um dos referidos fenómenos de desactivação mais em detalhe.

3.7.3. Desactivação por Envenenamento

Em oxidações sobre metais, a causa específica de desactivação é o envenenamento da superfície metálica por oxigénio, acompanhado por vezes por adsorção irreversível de produtos de reacção [41].

O oxigénio tende a cobrir parcialmente o metal por quimissorção, formando ligações fortes M-O (ou M-OH) [70]. Para os catalisadores Pt/C, alguns autores admitem a formação de PtO₂ [70], comprovada através de experiências de titulação com hidrogénio. Ambos os tipos de desactivação são reversíveis, podendo o catalisador ser parcialmente reactivado por exposição a uma corrente de azoto [174]. A cobertura da superfície pelo oxigénio irá depender da afinidade relativa do metal pelo oxigénio e pelo substrato orgânico. Como o potencial de redução da platina é maior que o potencial de redução do irídio, o oxigénio vai ter uma maior afinidade pelas partículas de irídio, evidenciando-se uma maior desactivação nestes catalisadores devido a envenenamento por oxigénio relativamente à desactivação observada em catalisadores de platina [75, 178].

Do estudo mecanístico apresentado anteriormente, viu-se que, após a adsorção inicial do substrato, ocorre uma abstracção de hidrogénio assistida pelo oxigénio quimissorvido. O balanço dinâmico da adsorção competitiva entre o oxigénio e o substrato controla a velocidade de reacção inicial e à medida que esta progride. O equilíbrio tende para uma cobertura maior de oxigénio à medida que a concentração do substrato em solução decresce, diminuindo assim a velocidade de reacção. O envenenamento total ou parcial dos catalisadores é interpretado por uma sobreoxidação da superfície metálica [32, 73, 174, 179], obtendo-se uma elevada actividade de oxidação enquanto a adsorção competitiva à superfície metálica entre o oxigénio e o substrato orgânico se encontra equilibrada.

Alguns resultados da literatura revelam a existência de produtos de reacção fortemente adsorvidos que bloqueiam parte da superfície, produzindo-se assim uma desactivação genuína, que aliada à sobre-oxidação resulta numa desactivação bastante mais rápida [171, 179].

A actividade catalítica inicial diminui com o aumento da cobertura da superfície metálica por oxigénio. O estudo cinético realizado neste trabalho sugere que a adsorção da molécula orgânica é um passo necessário e controlante na sua oxidação. Por isso, as diferenças observadas na actividade catalítica do catalisador RHIr2P reduzido, após ter sido submetido a uma corrente oxidante e após reacção (Secção 3.2.3.2.), podem ser facilmente explicadas por uma diminuição do coeficiente de adsorção da molécula orgânica devido ao aumento da cobertura da superfície metálica por oxigénio.

A desactivação observada após a reacção de oxidação do ácido butírico pode ser atribuída a uma oxidação parcial da superfície metálica. Esta hipótese foi confirmada por ensaios de XPS ao catalisador antes e depois da reacção, tendo-se observado um aumento significativo da concentração de oxigénio à superfície do catalisador. A mesma conclusão foi obtida através de ensaios de redução a temperatura programada (TPR) em atmosfera de H_2 dos catalisadores RHIr2P e ALFAIr após reacção, monitorizando-se por espectrometria de massa as massas 2 e 18 (Figura 109).

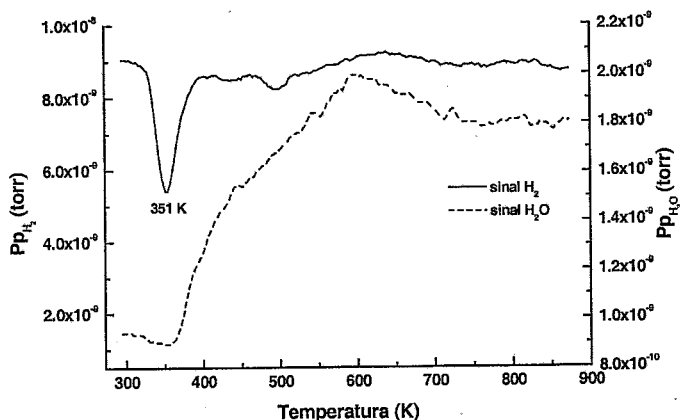


Figura 109 – TPR do catalisador RHIr2P após reacção

Na Figura 109 observa-se um pico de consumo de hidrogénio a 351 K acompanhado de desorção de moléculas de água. O pico pode ser atribuído a um consumo de hidrogénio por titulação de oxigénio fortemente adsorvido na superfície metálica das partículas de irídio, pois a partir de 351 K observa-se um aumento no sinal da água, correspondente à titulação do oxigénio pelo hidrogénio. Observou-se também

que à temperatura ambiente, os catalisadores não adsorvem H_2 após reacção o que acontece apenas à temperatura de 351 K, sugerindo que toda a superfície metálica esteja coberta por oxigénio. Daí a actividade inicial mais baixa dos catalisadores. Não se observou no TPR, nenhum pico de consumo de hidrogénio à volta dos 583 K, temperatura típica do pico de redução de irídio nestes catalisadores, concluindo-se que o metal irídio durante a reacção se mantém no estado metálico.

A determinação da dispersão da fase metálica do catalisador RHIr2P após reacção revelou a ausência de fenómenos de sinterização do metal ($D_M = 25.2\%$ antes e $D_M = 24.2\%$ depois de reacção).

3.7.4. Lixiviação do Metal

Em aplicações industriais o catalisador deve ser reciclado várias vezes, ou usado num modo contínuo durante muito tempo. Isso implica a ausência de desactivação irreversível devido a lixiviação do metal e do suporte. Os suportes de carvão são particularmente recomendados, devido à sua estabilidade em meio ácido [81].

Através da determinação da percentagem de metal antes e após as reacções, observou-se que não existe lixiviação apreciável de metal, quer de platina, quer de irídio, para a solução (Tabela 51).

Tabela 51 – Determinação dos teores metálicos antes e após reacção de vários catalisadores de Ir/C e de Pt/C

Sistema	%M/C antes da reacção	%M/C depois da reacção
RHPt1P	1.7	1.5
RHIr2P	5.5	5.1
ALFAIR	4.4*	3.7*

* - Considerando %Cinzas = 3.43%

Os metais nobres são termodinamicamente estáveis no estado de valência zero, numa grande gama de condições e particularmente nas condições empregues neste trabalho, por isso a sua lixiviação não ocorre.

3.7.5. Desactivação por Deposição de Coque

Uma explicação plausível para a perda de actividade dos catalisadores em reacções de CWAO consiste na deposição irreversível de coque (depósitos de carbono) nos centros activos do catalisador, bloqueando os seus poros. Este fenómeno foi detectado em vários estudos de CWAO [151, 163, 172, 180].

O catalisador RHPt1P antes e após reacção foi caracterizado texturalmente por análise das suas isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. Verificou-se uma ligeira perda de área específica e do volume de microporos (Tabela 52) no catalisador após reacção, indicativo de uma possível ligeira deposição de coque. Analisando texturalmente os catalisadores RHir2P e ALFAIr antes e após reacção, conclui-se que a possível ligeira deposição de coque também poderá ocorrer neste sistema catalítico.

Tabela 52 – Caracterização textural dos catalisadores antes e após reacção

Sistema	S_{BET} (m^2/g)		S_{Meso} (m^2/g)		V_{micro} (cm^3/g)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
RHPt1P	1064	992	125	113	0.409	0.391
RHir2P	1007	980	104	98	0.385	0.383
ALFAIr	1019	948	337	323	0.296	0.288

Na Figura 110 podemos observar as isotérmicas de adsorção dos catalisadores RHPt1P e RHir2P antes e após uma reacção de oxidação do ácido butírico, onde se pode constatar uma ligeira deposição de coque nos catalisadores usados.

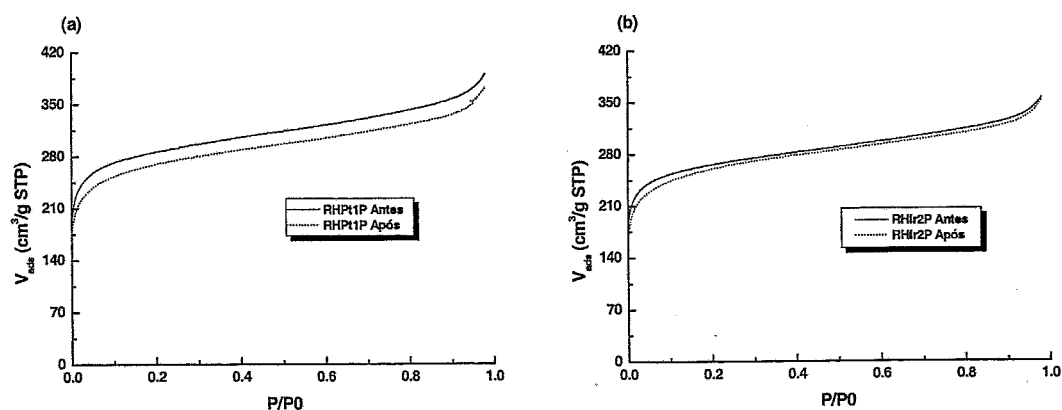


Figura 110 – Isotérmicas de adsorção do catalisador (a) RHPt1P e (b) RHir2P antes e após reacção de oxidação do ácido butírico

3.7.6. Contribuição da Desactivação nos Modelos Cinéticos

Depois de estudadas possíveis causas de desactivação dos catalisadores, conclui-se que estas possam contribuir para os sistemas em estudo, principalmente nos catalisadores de Ir/C, sendo a causa mais provável envenenamento por oxigénio. Neste sentido, foi desenvolvido um modelo cinético idêntico ao utilizado na secção 3.6.2., mas, onde agora se considerou a ocorrência de desactivação dos catalisadores.

Foi adoptado o modelo baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para desenvolver o esquema de reacção-desactivação pretendido. Considerou-se que a reacção ocorre no estado adsorvido entre uma molécula orgânica e oxigénio adsorvido dissociativamente, caracterizada por constantes de adsorção K_{But} , K_{Prop} , K_{Ace} e K_{O_2} e constantes de reacção k_1 - k_6 independentes. Considerou-se ainda que existe adsorção competitiva entre os compostos orgânicos e o oxigénio. A desactivação do catalisador ao longo da reacção é caracterizada por uma função de desactivação α , definida por uma função empírica e representando a fracção de centros activos não desactivados [156, 172]. Com as simplificações adoptadas, a reacção de oxidação do ácido butírico pode ser descrita pelo seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$-\frac{d[\text{But}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_1 + k_2 + k_3) K_{\text{But}} [\text{But}] (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}} \alpha}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (106)$$

$$\frac{d[\text{Prop}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_1 K_{\text{But}} [\text{But}] - (k_4 + k_6) K_{\text{Prop}} [\text{Prop}]) (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}} \alpha}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (107)$$

$$\frac{d[\text{Ace}]}{dt} \frac{1}{W} = \frac{(k_2 K_{\text{But}} [\text{But}] + k_4 K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] - k_5 K_{\text{Ace}} [\text{Ace}]) (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}} \alpha}{\left(1 + K_{\text{But}} [\text{But}] + K_{\text{Prop}} [\text{Prop}] + K_{\text{Ace}} [\text{Ace}] + (K_{\text{O}_2} [\text{O}_2])^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (108)$$

$$\alpha = e^{-kt} \quad (109)$$

onde

K_{But} , K_{Prop} , K_{Ace} e K_{O_2} – constantes de equilíbrio de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

k_1 - k_6 – constantes de velocidade ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_r^{-1}$)

k – constante de desactivação do catalisador (h^{-1})

$[\text{But}]$, $[\text{Prop}]$, $[\text{Ace}]$ e $[\text{O}_2]$ – concentrações na fase líquida ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

W – concentração de metal ($\text{g}_r\cdot\text{L}^{-1}$)

Na equação (109), o parâmetro k traduz o grau de desactivação do catalisador. Quanto maior for k , maior será a desactivação observada. Na resolução numérica do modelo, para $t = 0$ s, $\alpha = 1$, ou seja, o catalisador encontra-se totalmente activo.

O algoritmo utilizado na resolução do modelo reacção-desactivação é idêntico ao utilizado na secção 3.6.2. (Figura 101).

Nas Tabelas 53 e 54 são apresentados os parâmetros do modelo que melhor ajustam os dados experimentais a várias temperaturas usando o catalisador RHlr2P.

Tabela 53 – Constantes de velocidade obtidas no modelo reacção-desactivação para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P a várias temperaturas

T (K)	Constante de velocidade ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_r^{-1}$)					
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
453	3.0×10^5	1.3×10^6	2.8×10^5	1.2×10^4	1.4×10^3	9.9×10^3
473	1.8×10^6	7.3×10^6	6.4×10^6	1.2×10^5	7.2×10^3	1.2×10^4
493	1.4×10^7	4.0×10^7	8.8×10^7	2.7×10^6	2.9×10^5	5.8×10^4

Tabela 54 – Constantes de equilíbrio de adsorção obtidas no modelo reacção-desactivação para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHlr2P a várias temperaturas

T(K)	Constante de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)			
	K_{But}	K_{Prop}	K_{Ace}	K_{O_2}
453	5.0×10^{-7}	5.1×10^{-5}	6.8×10^{-4}	1.7×10^{-2}
473	3.8×10^{-7}	3.6×10^{-5}	7.6×10^{-4}	3.6×10^{-3}
493	2.4×10^{-7}	1.2×10^{-5}	1.8×10^{-4}	3.2×10^{-4}

Os resultados mostram que, considerando o efeito da desactivação dos catalisadores no modelo proposto, se obtém um ajuste excelente entre as concentrações dos ácidos butírico, propiónico e acético previstas pelo modelo e os valores experimentais (Figura 111).

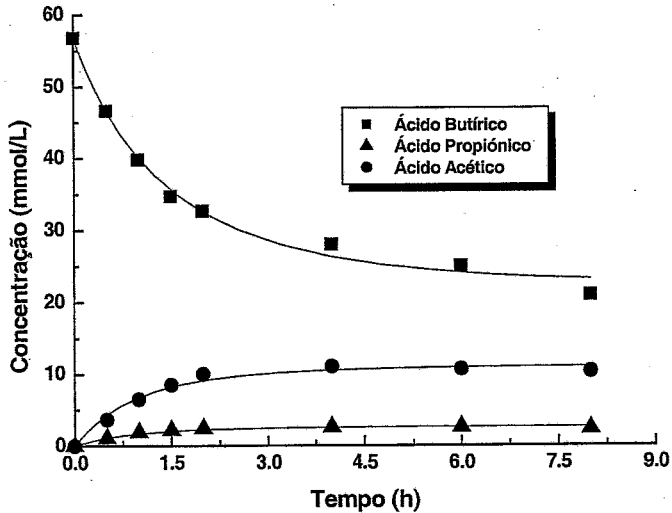
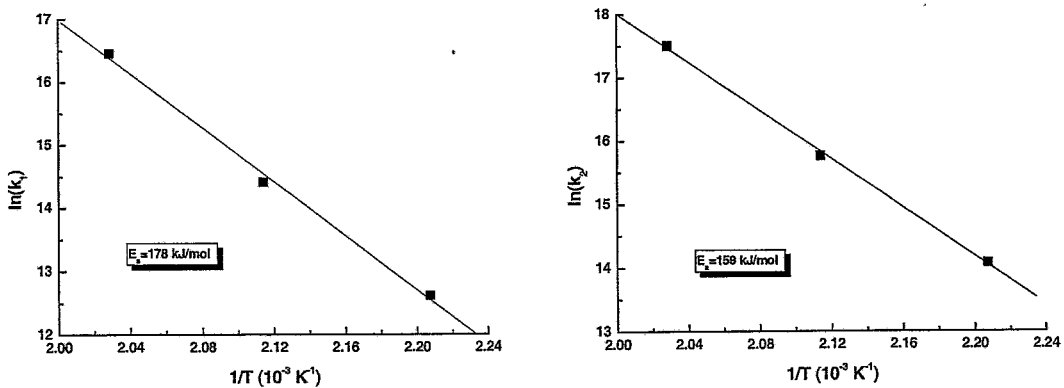


Figura 111 – Reacção de oxidação do ácido butírico a 473 K sobre o catalisador RHIr2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo reacção-desactivação proposto e os resultados experimentais

Com os dados da Tabela 53 e da Tabela 54, calcularam-se as energias de activação dos vários passos elementares da reacção e as entalpias de adsorção dos ácidos orgânicos e do oxigénio (Figura 112).

O modelo desenvolvido permite de uma forma consistente prever o comportamento dos catalisadores de irídio em reacções de oxidação do ácido butírico.



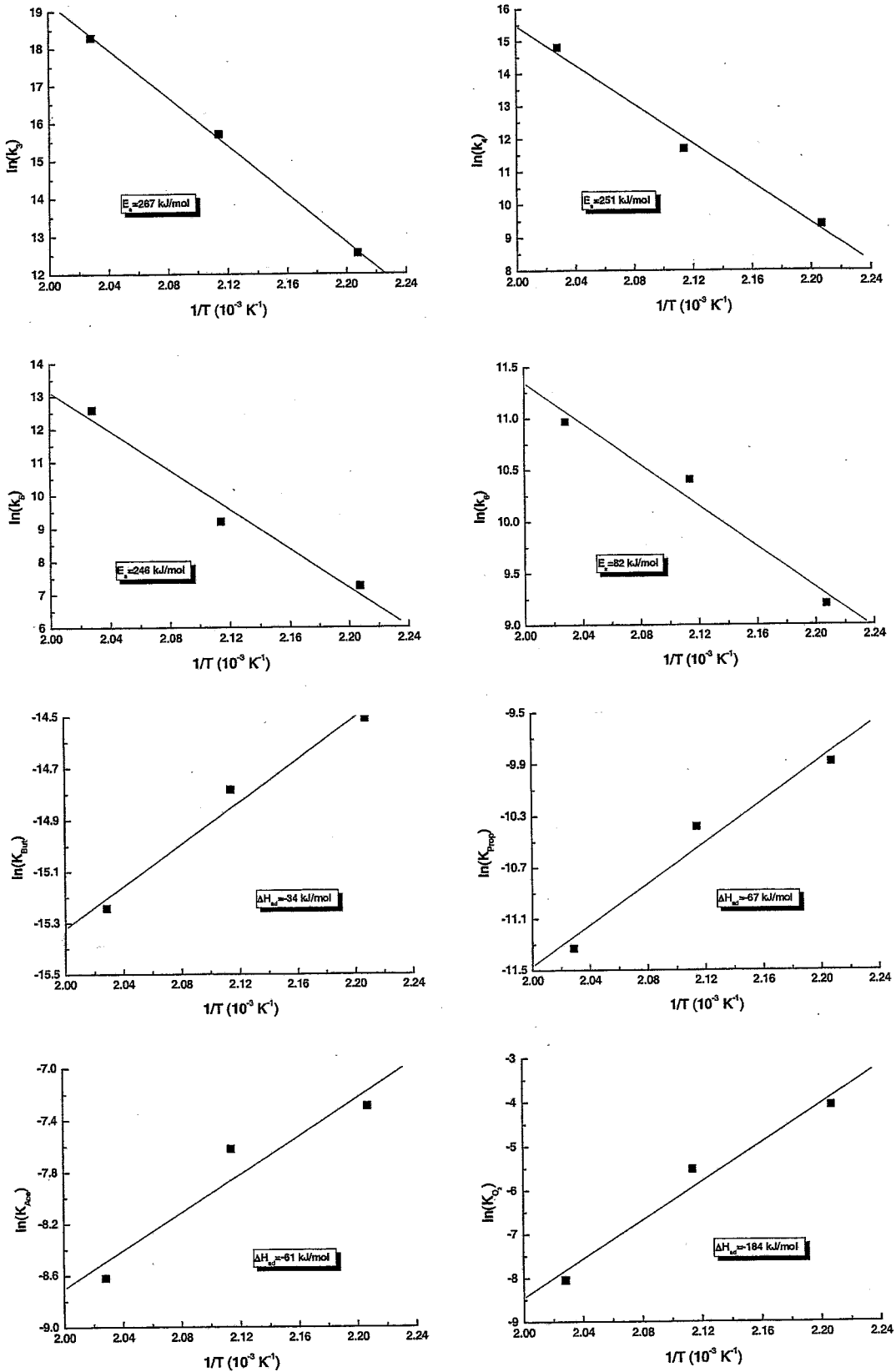


Figura 112 – Gráficos de Arrhenius e de Van't Hoff para a reacção de oxidação do ácido butírico sobre o catalisador RHr2P, obtidos a partir dos parâmetros do modelo reacção-desactivação proposto

3.8. Um Caso Real: Oxidação de Águas-Ruças

Após se terem desenvolvido os sistemas catalíticos mais eficientes para a remoção dos compostos orgânicos mais refractários à CWAQ (ácidos carboxílicos de baixo peso molecular), procurou-se avaliar a sua eficiência na redução da carga orgânica de um efluente real contendo uma elevada CQO. Foi escolhido um efluente de um lagar de azeite (vulgarmente conhecido por águas-ruças) para os ensaios propostos. Este efluente contém uma variedade de compostos orgânicos como fenóis, polifenóis e polialcoóis, apresentando uma biodegradabilidade muito baixa, principalmente devido à presença dos polifenóis [181]. Actualmente estes efluentes, muito comuns no Norte de Portugal, são em alguns casos descarregados arbitrariamente nos cursos de água doce, provocando um impacto ambiental e social bastante negativo. Como consequência, e devido às restrições impostas pela legislação ambiental no que toca ao teor em matéria orgânica permitida aos efluentes descarregados nos rios, torna-se necessário o seu tratamento. A oxidação catalítica por via húmida surge assim como uma possibilidade, procurando-se neste sub-capítulo da tese estudar a viabilidade da tecnologia e dos catalisadores desenvolvidos na degradação da sua matéria orgânica.

3.8.1. Ensaio de Oxidação

O efeito da temperatura e do catalisador na degradação do efluente diluído 10 vezes ($\text{TOC}_0 = 1500 \text{ mg/L}$) entre 373 e 473 K e uma pressão parcial de oxigénio de 6.9 bar encontra-se registado na Figura 113. As reacções foram realizadas com 70 mL de efluente na ausência e na presença de 1 e 0.8 g de catalisador RHPt1P e RHIr2P, respectivamente.

Da observação da Figura 113, podemos de imediato concluir que a adição de catalisadores ao sistema aumentam a redução do teor orgânico do efluente, relativamente à remoção observada nos ensaios não catalíticos. No entanto, é de salientar que nas reacções não catalíticas existe uma remoção de matéria orgânica não desprezável, havendo por isso uma contribuição homogénea a considerar na redução do

teor orgânico na presença de catalisadores. É de notar que a ordem de reactividade dos catalisadores é alterada com a temperatura. A 373 K, o catalisador RHIr2P é mais activo que o catalisador RHPT1P, enquanto que a 473 K se observa a situação inversa. Calculando a solubilidade do oxigénio em solução a 373 K, observou-se que existe uma diminuição de cerca de 40% relativamente à solubilidade a 473 K [173, 182]. É de supor que, devido ao menor potencial de redução do irídio, uma diminuição de 40% na solubilidade do oxigénio em solução, vá influenciar de uma forma mais considerável a diminuição da desactivação do catalisador de irídio por envenenamento com oxigénio que a mesma diminuição no catalisador de platina. Por isso, e apesar da actividade catalítica a 373 K ser mais baixa que a 473 K, por haver menos oxigénio disponível em solução, o catalisador de irídio consegue obter uma maior actividade relativamente ao catalisador de platina, devido ao efeito menos pronunciado a esta temperatura na desactivação por sobre-oxidação da superfície metálica com oxigénio.

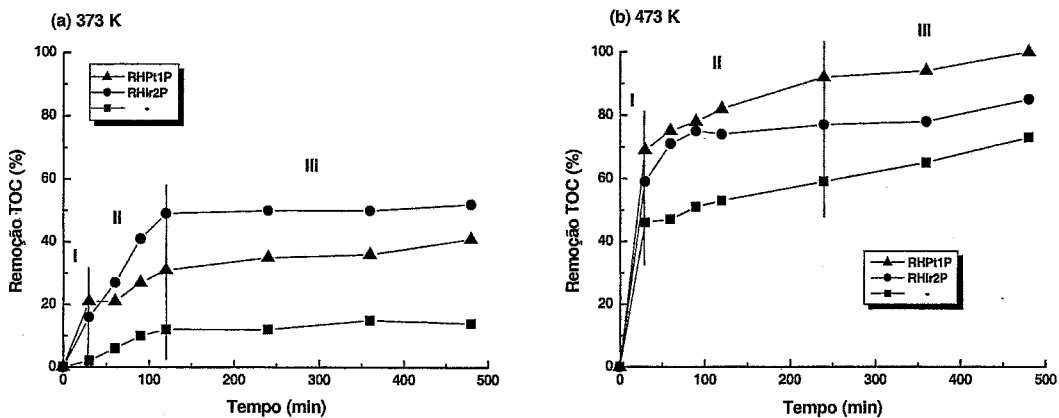


Figura 113 – Efeito da temperatura e do catalisador na CWAO de um efluente de lagar de azeite diluído 10 vezes (a) 373 K (b) 473 K

Durante o tratamento a 473 K, a cor do efluente passou de um alaranjado forte inicial para incolor com qualquer dos sistemas catalíticos utilizados. Na Tabela 55 encontram-se condensados os resultados obtidos em todos os ensaios ao fim de 2 h e 8 h de reacção.

Como esperado, a temperatura influencia consideravelmente a eficiência de remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente. A remoção TOC obtida com o catalisador RHir2P após 2 h de reacção aumentou consideravelmente de 49 para 74% (e de 52 para 85% após 8 h) com um aumento de temperatura de 373 para 473 K.

Tabela 55 – Resultados catalíticos da oxidação por via húmida de um efluente de lagar de azeite

Temperatura (K)	Catalisador	Conversão após 2h (%)	Conversão após 8h (%)
373	RHPt1P	31	41
	RHIr2P	49	52
	-	12	14
473	RHPt1P	82	100
	RHIr2P	74	85
	-	53	73

O catalisador RHPt1P mostrou possuir uma elevada actividade a 473 K. A remoção de TOC do efluente após 2 h utilizando o catalisador RHPt1P é de 82% (mais 29% que o valor obtido no ensaio não catalítico). É de salientar que é conseguida uma remoção completa da carga orgânica do efluente utilizando o catalisador RHPt1P após 8 h de reacção. Uma vez que a velocidade de degradação é elevada nestas condições com o catalisador RHPt1P, a utilização do processo CWAO no tratamento de efluentes de lagares de azeite parece ambientalmente atractiva. O baixo teor orgânico final do efluente tratado permite a sua reutilização no processo, permitindo uma melhor gestão das águas do processo e um melhor impacto ambiental.

Como se pode observar das curvas de conversão, existe uma grande redução inicial de carbono orgânico (I) da fase líquida a 473 K, registando-se uma remoção de TOC entre 45 e 70% durante o intervalo correspondente à primeira amostragem, dependendo do catalisador usado. Após esta etapa de rápida remoção, a reacção de oxidação catalítica continuou a uma velocidade muito menor (etapa II) durante cerca de 3.5 h. Dependendo das condições reaccionais, o carbono orgânico total removido da fase líquida nesta fase é cerca de 10-20% do seu valor original, havendo um valor TOC residual que não se altera significativamente (etapa III). Esta etapa é mais evidente nos ensaios a 373 K. Este comportamento observado pode ser explicado por uma forte desactivação dos catalisadores, devido a deposição de coque e pela presença de produtos orgânicos refractários à oxidação, como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular que dificultam posterior oxidação [181].

3.8.2. Modelação Cinética

O comportamento observado nas reacções de oxidação a 473 K do efluente do lagar de azeite usando os catalisadores RHlr2P e RHPt1P foi ajustado segundo um modelo cinético que tem em conta os efeitos da oxidação catalítica e não catalítica, a desactivação dos catalisadores e a inibição da reacção devida à geração de compostos refractários.

Devido à grande diversidade e complexidade dos compostos presentes num efluente industrial, foi utilizado o parâmetro global TOC para seguir a cinética da reacção. O mecanismo detalhado do processo é extremamente difícil de obter e de pouca utilidade prática. Como foi observado da Figura 113, a redução TOC do efluente, elevada no início, diminui fortemente devido ao aparecimento de compostos orgânicos muito refractários à oxidação, tendendo as curvas de redução TOC para um patamar na etapa III da reacção. O modelo proposto toma em consideração, para além da ocorrência de desactivação dos catalisadores, a diminuição da velocidade de redução TOC do efluente devido à inibição crescente resultante da produção de compostos refractários. Para efeitos de modelo, o carácter inibitório destes compostos foi descrito por uma função de inibição τ [173].

No ensaio não catalítico, a redução do teor orgânico do efluente do lagar de azeite não pode ser desprezada, por isso, foi considerado que os compostos orgânicos presentes no efluente foram degradados através de oxidação não-catalítica (constante de velocidade k_{hom}) e por oxidação catalítica (constante de velocidade k_{het}), obtendo-se produtos finais CO_2 e H_2O e compostos orgânicos refractários.

Na contribuição heterogénea do modelo foi adoptado um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para descrever o esquema de reacção-desactivação proposto. Considerou-se que a reacção ocorre no estado adsorvido entre os compostos orgânicos presentes no efluente e oxigénio adsorvido dissociativamente, caracterizada pelas constantes de adsorção K_{TOC} e K_{O_2} . A desactivação do catalisador ao longo da reacção é caracterizada por uma função de desactivação α . Com as simplificações adoptadas, a reacção de oxidação de efluente pode ser descrita pelo seguinte conjunto de equações:

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k_{\text{hom}} [\text{TOC}] \tau + \frac{W \cdot k_{\text{het}} K_{\text{TOC}} [\text{TOC}] \sqrt{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}}{(1 + K_{\text{TOC}} [\text{TOC}] + \sqrt{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]})^2} \alpha \quad (110)$$

$$\tau = 1 - [\text{TOC}]_{\infty}/[\text{TOC}] \quad (111)$$

$$\alpha = e^{-kt} \quad (112)$$

onde

K_{TOC} – constante de equilíbrio de adsorção global dos compostos orgânicos presentes no efluente (L.mg^{-1})

K_{O_2} – constante de equilíbrio de adsorção do O_2 (L.mmol^{-1})

k_{hom} – constante de velocidade da parte homogénea da reacção (h^{-1})

k_{het} – constante de velocidade da parte heterogénea da reacção ($\text{mg.h}^{-1}.\text{g}_M^{-1}$)

$[\text{TOC}]$ – carbono orgânico total (mg.L^{-1})

$[\text{TOC}]_{\infty}$ - carbono orgânico total residual (mg.L^{-1})

$[\text{O}_2]$ – concentração de oxigénio na fase líquida (mmol.L^{-1})

k – constante de desactivação do catalisador (h^{-1})

W – concentração de metal ($\text{g}_M.\text{L}^{-1}$)

A concentração do oxigénio na fase líquida é dada pelas relações (90) e (96), sendo a concentração na fase gasosa obtida do balanço de massa ao oxigénio, equação (114), considerando uma estequiometria de oxidação total de uma mole de O_2 por cada mole de carbono orgânico presente no efluente (equação (113)):



$$[\text{O}_2]_g V_g = [\text{O}_2]_{g0} V_g - ([\text{TOC}]_0 - [\text{TOC}])V_l/12 \quad (114)$$

A partir destas equações formulou-se um modelo numérico, resolvido com o programa MATLAB. Os resultados dos parâmetros obtidos no ajuste das curvas TOC das reacções de oxidação do efluente de lagar de azeite a 473 K utilizando os catalisadores RHPt1P e RHlr2P são apresentados na Tabela 56.

Tabela 56 – Parâmetros obtidos na modelação cinética da reacção de oxidação de um efluente de lagar de azeite sobre os catalisadores RHPt1P e RHir2P a 473 K

Catalisador	$k_{\text{hom}} (\text{h}^{-1})$	$k_{\text{het}} (\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_M^{-1})$	$K_{\text{TOC}} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$K_{\text{O}_2} (\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$
RHPt1P	0.37	2.2×10^9	1.1×10^{-5}	6.7×10^{-8}
RHir2P	0.25	6.9×10^6	2.0×10^{-5}	1.6×10^{-4}

Na Figura 114 pode-se observar que o ajuste das concentrações TOC obtidas com o modelo aos dados experimentais é excelente.

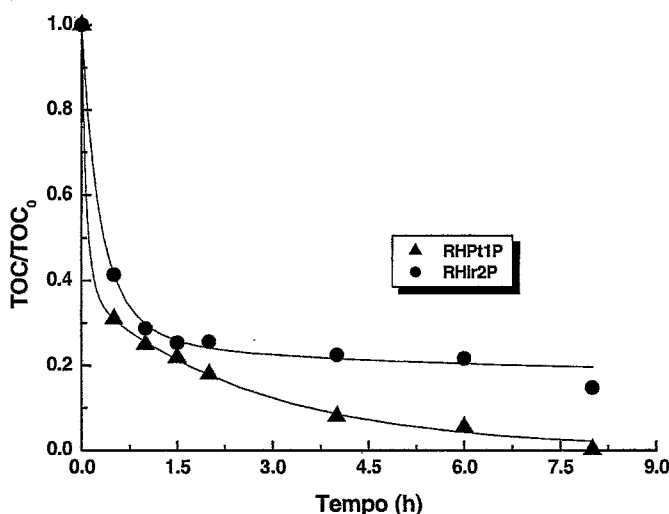


Figura 114 – Reacções de oxidação de um efluente de lagar de azeite a 473 K sobre os catalisadores RHPt1P e RHir2P. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo cinético proposto e os resultados experimentais.

Os resultados obtidos neste sub-capítulo da tese são encorajadores no que toca ao desenvolvimento futuro da técnica de oxidação catalítica por via húmida de efluentes reais. Com o catalisador de Pt/C conseguiu-se a remoção total da matéria orgânica de umas águas-ruças, um efluente contendo compostos orgânicos de elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade.

4. Conclusões

No desenvolvimento do trabalho proposto nesta tese, obtiveram-se os resultados que se apresentam de seguida:

1. O carvão activado Norit ROX 0.8 lavado com HCl de acordo com o protocolo descrito é um material microporoso e com uma quantidade mínima de grupos funcionais. O seu ponto de carga zero é 9.0, como determinado por titulação mássica.
2. A oxidação do suporte em fase gasosa com O_2 , aumenta principalmente a concentração superficial de grupos fenol e carbonilo, enquanto que a oxidação em fase líquida com HNO_3 , aumenta principalmente a concentração de grupos ácido carboxílico. Os grupos funcionais assim introduzidos conferem aos suportes modificados quimicamente um maior carácter ácido relativamente ao suporte original, sendo os pontos de carga zero de 6.4 e 3.9 para o suporte oxidado com HNO_3 e oxidado com O_2 , respectivamente.
3. Foram preparados catalisadores de Pt/C e de Ir/C com os vários suportes (original ou modificados quimicamente) pelos métodos de impregnação incipiente e de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos. A determinação da sua dispersão metálica permitiu concluir que os sistemas catalíticos mais eficientes são aqueles preparados pelo método de impregnação incipiente sobre o

suporte Norit ROX 0.8 sem qualquer tratamento oxidativo prévio. Como os precursores utilizados na preparação dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C apresentam em solução um carácter aniónico, a obtenção de catalisadores com uma maior dispersão metálica é favorecida por impregnação do suporte com uma solução de pH inferior ao seu ponto de carga zero.

4. A dificuldade de controlo das variáveis envolvidas no método de deposição química em fase vapor de complexos organometálicos, originaram a obtenção de catalisadores com propriedades de dispersão inferiores às obtidas nos catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente.
5. Os catalisadores de irídio e de platina suportado em carvão activado são sistemas muito eficientes para a degradação oxidativa de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, mostrando o sistema Pt/C ser mais activo que o sistema Ir/C.
6. O catalisador de Pt/C preparado pelo método de impregnação incipiente permite uma conversão de ácido butírico (5 g/L) de 59.4% e uma selectividade à oxidação total perto dos 100% após 2 h de reacção a uma temperatura de 473 K e uma pressão parcial de oxigénio de 6.9 bar.
7. O catalisador de Ir/C preparado pelo método de impregnação incipiente em dois passos é mais activo que o preparado pelo método de impregnação incipiente num só passo. Em ensaios de oxidação de soluções aquosas de ácido butírico (5 g/L), obteve-se com este catalisador uma conversão de 42.6% e 63.4% de selectividade aos produtos finais CO_2 e H_2O após 2 h de reacção a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio.
8. Diferentes tratamentos de redução e de oxidação dos catalisadores de irídio 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 à redução da actividade. Este abaixamento na actividade catalítica é devido a uma diminuição do coeficiente de adsorção das moléculas orgânicas pela cobertura superficial de oxigénio. A velocidade inicial de desaparecimento do ácido butírico diminui com o aumento do estado de oxidação do irídio.
9. Catalisadores de irídio preparados com suportes não oxidados são mais activos que os catalisadores preparados com suportes oxidados com HNO_3 e O_2 . A menor actividade dos últimos pode ser explicada quer ao nível da preparação dos catalisadores, quer ao nível da reacção. Ao nível da preparação, uma vez que a interacção dos aniões com o suporte é favorecida com um pH da solução menor que

o PZC do suporte, esta interacção aumenta no sentido suporte oxidado para suporte não oxidado. Um suporte com um PZC mais baixo conduz a catalisadores com uma dispersão mais baixa. Ao nível da reacção, um suporte com um PZC mais baixo induz uma diminuição do coeficiente de adsorção das moléculas orgânicas no metal. No caso dos catalisadores de platina, a utilização dos diferentes suportes na impregnação do metal não provoca diferenças significativas na actividade catalítica observada, devido ao valor de pH muito baixo da solução do seu precursor metálico (pH = 2), comparado com o pH da solução do precursor de irídio (pH = 6).

10. A averiguação de limitações difusionais na reacção de oxidação do ácido butírico sobre os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, revelou a ausência de limitações externas à transferência de massa. A ausência de limitações intraparticulares foi também verificada, sendo os resultados experimentais confirmados teoricamente pelo critério de Hudgins.
11. O estudo cinético realizado com os catalisadores de Pt/C e de Ir/C desenvolvidos e com um catalisador de Ir/C comercial conduziram às seguintes leis empíricas de velocidade inicial de oxidação do ácido butírico ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_M^{-1}$):

Catalisador	r_i ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_M^{-1}$)
Pt/C	$2.3 \times 10^6 e^{-56900/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.19} C_{\text{Pt}}^{-0.29}$
Ir/C	$3.8 \times 10^5 e^{-59000/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.68} C_{\text{Ir}}^{-0.35}$
Ir/C comercial	$3.2 \times 10^5 e^{-57900/8.314T} C_{\text{ButOOH}} P_{\text{O}_2}^{0.61} C_{\text{Ir}}^{-0.62}$

sendo C_{ButOOH} a concentração de ácido butírico (em mmol/L), C_{Pt} e C_{Ir} as concentrações de metal ($\text{g}_{\text{Pt}}/\text{L}$ e $\text{g}_{\text{Ir}}/\text{L}$) e P_{O_2} a pressão parcial de oxigénio (bar). Os parâmetros obtidos indiciam a presença de um mecanismo radicalar em fase homogénea, activado à superfície do metal.

12. A adsorção da molécula orgânica na superfície metálica é o primeiro passo no mecanismo de oxidação, que prossegue através de uma abstracção de hidrogénio assistida por oxigénio na superfície metálica. Após dessorção do radical formado, a reacção continua por uma via radicalar em fase homogénea. Experiências com supressores radicalares e a ordem de reacção negativa relativamente à concentração de catalisador apoiam fortemente este mecanismo.

13. Os resultados experimentais foram ajustados segundo a abordagem de Langmuir-Hinshelwood. Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio de adsorção mostram uma clara contribuição da adsorção de oxigénio nas partículas de irídio no mecanismo de oxidação.
14. Os catalisadores são estáveis nas condições de reacção, não havendo lixiviação do metal para a solução. A não dissolução de metal indica que a reacção procede heterogeneamente, uma vez que em ensaios sem catalisador não se observa conversão significativa. A estabilidade dos catalisadores em processos de oxidação catalítica por via húmida é um dos requisitos fundamentais a considerar na aplicabilidade dos catalisadores em processos industriais contínuos.
15. Reacções consecutivas com o mesmo catalisador mostram que os catalisadores de Pt/C são resistentes à desactivação. O catalisador não regista perda de actividade significativa em três ensaios consecutivos.
16. Os catalisadores de Ir/C sofreram alguma desactivação, atribuída à sobre-oxidação do metal. Do estudo de desactivação efectuado, conclui-se que o factor mais importante que afecta a desactivação dos catalisadores de irídio é a concentração de oxigénio no líquido, sendo proposto um mecanismo que envolve a formação de um óxido metálico de superfície. Este fenómeno foi modelado cineticamente com êxito.
17. O estudo conduzido com umas águas-ruças confirmou a elevada eficiência dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C no processo de oxidação catalítica por via húmida. Nos ensaios catalíticos efectuados observou-se uma remoção inicial rápida da matéria orgânica (cerca de 60%) a 473 K e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. A acumulação de depósitos de carbono na superfície dos catalisadores, impedindo o acesso dos compostos orgânicos aos centros activos, poderá explicar o drástico abaixamento da velocidade de remoção TOC.
18. Na CWAO de águas-ruças a 473 K, o catalisador de Pt/C é mais activo que o catalisador de Ir/C, sendo conseguida a remoção total do TOC após 8 h de reacção.
19. Na CWAO de águas-ruças a 373 K, o catalisador de Ir/C apresentou-se com maior actividade relativamente ao catalisador de Pt/C.
20. A oxidação catalítica por via húmida é um processo de tratamento de eficiência comprovada. O processo é especialmente eficaz no tratamento de efluentes com uma carência química de oxigénio demasiado alta para ser tratado por processos biológicos e demasiado diluídos para ser economicamente viável serem tratados por incineração. Permite tratar grandes volumes de efluentes e para cargas orgânicas

significativas pode tornar-se auto-sustentável. Deve ser encarado em conjunto com outro tratamento para maximizar a eficiência face ao custo.

Neste trabalho foram desenvolvidos vários sistemas catalíticos muito activos, tornando a oxidação catalítica por via húmida uma tecnologia viável a nível industrial.



5. Bibliografia

- [1] Belhateche, D. H., "Wastewater Treatment. Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies", *Chemical Engineering Progress*, 1995, **August**, 32-51.
- [2] Metcalf e Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd ed. New York: Mc Graw Hill, 1991.
- [3] Lin, S. H. e Ho, S. J., "Catalytic Wet-Air Oxidation of High Strength Industrial Wastewater", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **9**, 133-147.
- [4] Mishra, V. S., Mahajani, V. V. e Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation (Review)", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1995, **34**, 2-48.
- [5] Copa, W. M., Randall, T. L. e Wilhelmi, A. R., em "*Wet Air Oxidation of Hazardous Wastes*", P. N. Cheremisinoff, Ed. Houston, TX: Gulf Publ. Co., 1989, 314-332.
- [6] Imamura, S., "Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, 1743-1753.
- [7] Tukac, V. e Hanika, J., "Catalytic Oxidation of Substituted Phenols in a Trickle Bed Reactor", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1997, **62**, 866-874.
- [8] Hancock, F. E., "Catalytic Strategies for Industrial Water Re-use", *Catalysis Today*, 1999, **53**, 3-9.

- [9] Baillod, C. R., Lamparter, R. A. e Barna, B. A., "Wet Oxidation for Industrial Waste Treatment", *Chemical Engineering Progress*, 1985, **March**, 52-56.
- [10] Donlagic, J. e Levec, J., "Does the Catalytic Wet Oxidation Yield Products more Amenable to Biodegradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **17**, L1-L5.
- [11] Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A. G., Metcalf, I. S. e Hellgardt, K., "Wastewater Treatment: Wet Air Oxidation as a Precursor to Biological Treatment", *Catalysis Today*, 1999, **53**, 93-106.
- [12] Li, L., Chen, P. e Gloyna, E. F., "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds", *AIChE Journal*, 1991, **37**, 1687-1697.
- [13] Devlin, H. R. e Harris, I. J., "Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1984, **23**, 387-392.
- [14] Luck, F., "Wet Air Oxidation: Past, Present and Future", *Catalysis Today*, 1999, **53**, 81-91.
- [15] Pradt, L. A., "Developments in Wet Air Oxidation", *Chemical Engineering Progress*, 1972, **68**, 72-77.
- [16] Wilhelmi, A. R. e Knopp, P. V., "Pollution Control Practices-Wet Air Oxidation-An Alternative to Incineration", *Chemical Engineering Progress*, 1979, **75**, 46-52.
- [17] Imamura, S., Hirano, A. e Kawabata, N., "Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Co-Bi Complex Oxides", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1982, **21**, 570-575.
- [18] Katzer, J. R., Ficke, H. H. e Sadana, A., "An Evaluation of Aqueous Phase Catalytic Oxidation", *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1976, **48**, 920-933.
- [19] Prousek, J., "Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Chemical Processes", *Chem. Listy*, 1996, **90**, 229-237.
- [20] Sadana, A. e Katzer, J. R., "Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution over Copper Oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974, **13**, 127-134.
- [21] Levec, J., Herskowitz, M. e Smith, J. M., "An Active Catalyst for the Oxidation of Acetic Acid Solutions", *AIChE Journal*, 1976, **22**, 919-920.

- [22] Levec, J. e Smith, J. M., "Oxidation of Acetic Acid Solutions in a Trickle-Bed Reactor", *AIChE Journal*, 1976, **22**, 159-168.
- [23] Njiribeako, A. I., Hudgins, R. R. e Silveston, P. L., "Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution over Copper Oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1978, **17**, 234.
- [24] Njiribeako, A. I., Silveston, P. L. e Hudgins, R. R., "A Laboratory Spinning Catalyst Basket Reactor for Multiphase Contacting", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1978, **56**, 643-645.
- [25] Imamura, S., Kinunaka, H. e Kawabata, N., "The Wet Oxidation of Organic Compounds Catalyzed by Co-Bi Complex Oxide", *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1982, **55**, 3679-3680.
- [26] Imamura, S., Sakai, T. e Ikuyama, T., "Wet-Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Copper Salts", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 1982, **25**, 74-80.
- [27] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A. G. e Metcalfe, I. S., "Catalytic Wet Oxidation of p-Coumaric Acid: Partial Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Catalyst Leaching", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **7**, 379-396.
- [28] Imamura, S., Nakamura, M., Kawabata, N., Yoshida, J.-i. e Ishida, S., "Wet Oxidation of Poly(ethylene glycol) Catalyzed by Manganese-Cerium Composite Oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1986, **25**, 34-37.
- [29] Imamura, S., Fukuda, I. e Ishida, S., "Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium(IV) Oxides", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1988, **27**, 718-721.
- [30] Pintar, A. e Levec, J., "Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Refractory Organics in Waste Water", *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, 2395-2400.
- [31] Levec, J. e Pintar, A., "Catalytic Oxidation of Aqueous Solution of Organics. An Effective Method for Removal of Toxic Pollutants from Waste Waters", *Catalysis Today*, 1995, **24**, 51-58.
- [32] Imamura, S., Nishimura, H. e Ishida, S., "Preparation of Mn/Ce Composite Oxide Catalysts for the Wet Oxidation of Acetic Acid and their Catalytic Activities", *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 1987, **30**, 199-202.

- [33] Pintar, A., Bercic, G. e Levec, J., "Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Aqueous Phenol Solutions in a Trickle-Bed Reactor", *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, 4143-4153.
- [34] Atwater, J. E., Akse, J. R., McKinnis, J. A. e Thompson, J. O., "Aqueous Phase Heterogeneous Catalytic Oxidation of Trichloroethylene", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **11**, L11-L18.
- [35] Duprez, D., Delanoë, F., Barbier Jr, J., Isnard, P. e Blanchard, G., "Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Aqueous Media", *Catalysis Today*, 1996, **29**, 317-322.
- [36] Gallezot, P., Laurain, N. e Isnard, P., "Catalytic Wet-Air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Platinum Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **9**, L11-L17.
- [37] Gallezot, P., Chaumet, S., Perrard, A. e Isnard, P., "Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1997, **168**, 104-109.
- [38] Klinghoffer, A. A., Cerro, R. L. e Abraham, M. A., "Catalytic Wet Oxidation of Acetic Acid using Platinum on Alumina Monolith Catalyst", *Catalysis Today*, 1998, **40**, 59-71.
- [39] Barbier Jr., J., Delanoë, F., Jabouille, F., Duprez, D., Blanchard, G. e Isnard, P., "Total Oxidation of Acetic Acid in Aqueous Solutions over Noble Metal Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1998, **177**, 378-385.
- [40] Dobrynkin, N. M., Batygina, M. V. e Noskov, A. S., "Solid Catalysts for Wet Oxidation of Nitrogen-Containing Organic Compounds", *Catalysis Today*, 1998, **45**, 257-260.
- [41] Béziat, J.-C., Besson, M., Gallezot, P. e Durécu, S., "Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids on TiO₂-Supported Ruthenium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1999, **182**, 129-135.
- [42] Béziat, J.-C., Besson, M., Gallezot, P. e Durécu, S., "Catalytic Wet Air Oxidation on a Ru/TiO₂ Catalyst in a Trickle-Bed Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, 1310-1315.
- [43] Oliviero, L., Barbier Jr., J., Labruquère, S. e Duprez, D., "Role of the Metal-Support Interface in the Total Oxidation of Carboxylic Acids over Ru/CeO₂ Catalysts", *Catalysis Letters*, 1999, **60**, 15-19.

- [44] Qin, J., Zhang, Q. e Chuang, K. T., "Catalytic Wet Oxidation of p-Chlorophenol over Supported Noble Metal Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29**, 115-123.
- [45] Luck, F., "A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes", *Catalysis Today*, 1996, **27**, 195-201.
- [46] de Leitenburg, C., Goi, D., Primavera, A., Trovarelli, A. e Dolcetti, G., "Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Doped Ceria", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **11**, L29-L35.
- [47] Ito, M. M., Akita, K. e Inoue, H., "Wet Oxidation of Oxygen- and Nitrogen-Containing Organic Compounds Catalyzed by Cobalt(III) Oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989, **28**, 894-899.
- [48] Imamura, S., Doi, A. e Ishida, S., "Wet Oxidation of Ammonia Catalyzed by Cerium-Based Composite Oxides", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1985, **24**, 75-80.
- [49] Imamura, S., Uematsu, Y., Utani, K. e Ito, T., "Combustion of Formaldehyde on Ruthenium/Cerium (IV) Oxide Catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**, 18-21.
- [50] Pintar, A., Besson, M. e Gallezot, P., "Catalytic Wet Air Oxidation of Kraft Bleaching Plant Effluents in the Presence of Titania and Zirconia Supported Ruthenium", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **30**, 123-139.
- [51] Harmsen, J. M. A., Jelemensky, L., Andel-Scheffer, P. J. M. V., Kuster, B. F. M. e Marin, G. B., "Kinetic Modeling for Wet Air Oxidation of Formic Acid on a Carbon Supported Platinum Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 1997, **165**, 499-509.
- [52] Béziat, J. C., Besson, M. e Gallezot, P., "Liquid Phase Oxidation of Cyclohexanol to Adipic Acid with Molecular Oxygen on Metal Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 1996, **135**, L7-L11.
- [53] Fordham, P., Besson, M. e Gallezot, P., "Catalytic Oxidation with Air of Tartronic Acid to Mesoxalic Acid on Bismuth-Promoted Platinum", *Catalysis Letters*, 1997, **46**, 195-199.
- [54] Ellis, C. E., "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic", *Environmental Progress*, 1998, **17**, 28-30.

- [55] Kulkarni, U. S. e Dixit, S. G., "Destruction of Phenol from Wastewater by Oxidation with $\text{SO}_3^{2-}-\text{O}_2$ ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**, 1916-1920.
- [56] Pintar, A. e Levec, J., "Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering. Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. A Kinetic Investigation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**, 3070-3077.
- [57] Day, D. C., Hudgins, R. R. e Silveston, P. L., "Oxidation of Propionic Acid Solutions", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1973, **51**, 733-740.
- [58] Williams, P. E. L., Silveston, P. L. e Hudgins, R. R., "Oxidation of Butyric Acid Solutions", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1975, **53**, 354-355.
- [59] Shende, R. V. e Mahajani, V. V., "Kinetics of Wet Air Oxidation of Glyoxalic Acid and Oxalic Acid", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**, 3125-3130.
- [60] Nikolaou, N., Abatzoglou, N., Gasso, S. e Chornet, E., "The Oxidation of Valeric Acid in Aqueous Solution", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994, **72**, 522-533.
- [61] Shende, R. V. e Mahajani, V. V., "Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acid", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, 4809-4814.
- [62] Friedman, A. A., Smith, J. E., de Santis, J., Ptak, T. e Ganley, R. C., "Characteristics of Residues from Wet Air Oxidation of Anaerobic Sludges", *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1988, **60**, 1971-1978.
- [63] Baldi, G., Goto, S., Chow, C.-K. e Smith, J. M., "Catalytic Oxidation of Formic Acid in Water. Intraparticle Diffusion in Liquid-Filled Pores", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1974, **13**, 447-452.
- [64] Ingale, M. N., Joshi, J. B., Mahajani, V. V. e Gada, M. K., "Waste Treatment of an Aqueous Waste Stream from a Cyclohexane Oxidation Unit: A Case Study", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1996, **74**, 265-272.
- [65] Boock, L. T. e Klein, M. T., "Experimental Kinetics and Mechanistic Modeling of the Oxidation of Simple Mixtures in Near-Critical Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**, 2554-2562.
- [66] Chen, L.-C. e Chou, T.-C., "Heterogenized Homogeneous Catalyst. 7. Comparisons of Thermal Oxidation and Heterogenized Homogeneous Co- and

- Mn-Type Resin Catalysed Oxidation of Propionaldehyde", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**, 2523-2529.
- [67] Kolaczkowski, S. T., Plucinski, P., Beltran, F. J., Rivas, F. J. e McLurgh, D. B., "Wet Air Oxidation: a Review of Process Technologies and Aspects in Reactor Design", *Chemical Engineering Journal*, 1999, **73**, 143-160.
- [68] Battino, R. e Clever, H. L., "The Solubility of Gases in Liquids", *Chemical Reviews*, 1966, **66**, 395-463.
- [69] Zhang, X. e Savage, P. E., "Fast Catalytic Oxidation of Phenol in Supercritical Water", *Catalysis Today*, 1998, **40**, 333-342.
- [70] Dirkx, J. M. H. e van der Baan, H. S., "The Oxidation of Glucose with Platinum on Carbon as Catalyst", *Journal of Catalysis*, 1981, **67**, 1-13.
- [71] Dirkx, J. M. H. e van der Baan, H. S., "The Oxidation of Gluconic Acid with Platinum on Carbon as Catalyst", *Journal of Catalysis*, 1981, **67**, 14-20.
- [72] Besson, M., Flèche, G., Fuertes, P., Gallezot, P. e Lahmer, F., "Oxidation of Glucose and Gluconate on Pt, Pt Bi, and Pt Au Catalysts", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1996, **115**, 217-221.
- [73] Besson, M., Lahmer, F., Gallezot, P., Fuertes, P. e Flèche, G., "Catalytic Oxidation of Glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1995, **152**, 116-121.
- [74] Smits, P. C. C., Kuster, B. F. M., van der Wiele, K. e van der Baan, H. S., "Lead Modified Platinum on Carbon Catalysts for the Selective Oxidation of (2-) Hydroxycarbonic Acids, and Especially Polyhydroxycarbonic Acids to their 2-Keto Derivatives", *Applied Catalysis*, 1987, **33**, 83-96.
- [75] Gallezot, P., de Méanstowne, R., Christidis, Y., Mattioda, G. e Schouteeten, A., "Catalytic Oxidation of Glyoxal to Glyoxilic Acid on Platinum Metals", *Journal of Catalysis*, 1992, **133**, 479-485.
- [76] Fordham, P., Garcia, R., Besson, M. e Gallezot, P., "Selective Catalytic Oxidation with Air of Glycerol and Oxygenated Derivatives on Platinum Metals", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1996, **101**, 161-170.
- [77] Charest, F. e Chornet, E., "Wet Oxidation of Active Carbon", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1976, **54**, 190-196.
- [78] Fordham, P., Besson, M. e Gallezot, P., "Selective Catalytic Oxidation of Glyceric Acid to Tartronic and Hydroxypyruvic Acids", *Applied Catalysis A: General*, 1995, **133**, L179-L184.

- [79] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A. G. e Metcalfe, I. S., "Catalytic Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycol", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **11**, 99-119.
- [80] Mantzavinos, D., Livingston, A. G., Hellenbrand, R. e Metcalfe, I. S., "Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycols; Mechanisms, Intermediates and Implications for Integrated Chemical-Biological Wastewater Treatment", *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**, 4219-4235.
- [81] Auer, E., Freund, A., Pietsch, J. e Tacke, T., "Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 1998, **173**, 259-271.
- [82] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. e Venturelli, B., "Surface Area and Pore Texture of Catalysts", *Catalysis Today*, 1998, **41**, 207-219.
- [83] Rodríguez-Reinoso, F. e Linares-Solanò, A., em "*Microporous Structure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods*", P. A. Thrower, Ed. New York: Marcel Dekker, 1988, 1-146.
- [84] Leon y Leon, C. A. e Radovic, L. R., em "*Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*", P. A. Thrower, Ed. New York and Basel: Marcel Dekker, INC., 213-310.
- [85] Fanning, P. E. e Vannice, M. A., "A DRIFTS Study of the Formation of Surface Groups on Carbon by Oxidation", *Carbon*, 1993, **31**, 721-730.
- [86] Rodríguez-Reinoso, F., "The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis", *Carbon*, 1998, **36**, 159-175.
- [87] Radovic, L. R. e Rodríguez-Reinoso, F., em "*Carbon Materials in Catalysis*", P. A. Thrower, Ed. New York: Marcel Dekker, 1997, 243-363.
- [88] Leon y Leon, C. A., Solar, J. M., Calemma, V. e Radovic, L. R., "Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon", *Carbon*, 1992, **30**, 797-811.
- [89] Marcilly, C. e Franck, J. P., "La Préparation des Catalyseurs", *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 1984, **39**, 337-364.
- [90] Geus, J. W. e Veen, J. A. R. V., em "*Preparation of Supported Catalysts*", J. A. Moulijn, P. W. N. M. V. Leeuwen, and R. A. V. Senten, Eds. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1993, 335-361.
- [91] Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R., *Catálise Heterogénea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

- [92] Yeung, K. L. e Wolf, E. E., "Scanning Tunneling Microscopy Studies of Size and Morphology of Pt/Graphite Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1992, **135**, 13-26.
- [93] Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. e de Lecea, C. S.-M., "Metal-Support Interaction in Pt/C Catalysts. Influence of the Support Surface Chemistry and the Metal Precursor", *Carbon*, 1995, **33**, 3-13.
- [94] Serp, P., Feurer, R., Morancho, R. e Kalck, P., "One-Step Preparation of Highly Dispersed Supported Rhodium Catalysts by Low-Temperature Organometallic Chemical Vapor Deposition", *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 294-300.
- [95] Psaro, R. e Recchia, S., "Supported Metals Derived from Organometallics", *Catalysis Today*, 1998, **41**, 139-147.
- [96] Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B. e Radovic, L. R., "On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties", *Langmuir*, 1996, **12**, 4404-4410.
- [97] Kyotani, T., "Control of Pore Structure in Carbon", *Carbon*, 2000, **38**, 269-286.
- [98] Mustard, D. G. e Bartholomew, C. H., "Determination of Metal Crystallite Size and Morphology in Supported Nickel Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1981, **67**, 186-206.
- [99] van Dam, H. E. e van Bekkum, H., "Preparation of Platinum on Activated Carbon", *Journal of Catalysis*, 1991, **131**, 335-349.
- [100] Hierso, J.-C., Serp, P., Feurer, R. e Kalck, P., "MOCVD of Rhodium, Palladium and Platinum Complexes on Fluidized Divided Substrates: Novel Process for One-Step Preparation of Noble-Metal Catalysts", *Applied Organometallic Chemistry*, 1998, **12**, 161-172.
- [101] Serp, P., Hernandez, M. e Kalck, P., "Dimethylformamide as a Convenient CO Source for the Facile Preparation of Rhodium-, Iridium- or Ruthenium-Chlorocarbonyl Complexes Directly from $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *C. R. Acad. Sci. Paris: Chimie de Surfaces et Catalyse*, 1999, **2**, 267-272.
- [102] Serp, P., Hierso, J.-C., Feurer, R., Kihn, Y., Kalck, P., Faria, J. L., Aksoylu, A. E., Pacheco, A. M. T. e Figueiredo, J. L., "Single-Step Preparation of Activated

- Carbon supported Platinum Catalysts by Fluidized Bed Organometallic Chemical Vapor Deposition", *Carbon*, 1999, **37**, 527-530.
- [103] Gunter, P. L. J. e Niemantsverdriet, J. W. H., "Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts", *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 1997, **39**, 77-168.
- [104] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A. e Órfão, J. J. M., "Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, 1999, **37**, 1379-1389.
- [105] Gunter, P. L. J. e Niemantsverdriet, J. W. H., *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 1997, **39**, 77.
- [106] Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. e McEnaney, B., "A Standard Adsorption Isotherm for the Characterization of Activated Carbons", *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**, 515-516.
- [107] Parra, J. B., de Sousa, J. C., Bansal, R. C., Pis, J. J. e Pajares, J. A., "Characterization of Activated Carbons by the BET Equation - An Alternative Approach", *Adsorption Science & Technology*, 1995, **12**, 51-66.
- [108] Niemantsverdriet, J. W., em "*Catalyst Characterization with Spectroscopic Techniques*", J. A. Moulijn, P. W. N. M. V. Leeuwen, and R. A. V. Senten, Eds. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1993, 363-417.
- [109] Rodríguez-Reinoso, F., Rodríguez-Ramos, I., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A. e López-González, J. D., "Platinum Catalysts Supported on Activated Carbons. I. Preparation and Characterization", *Journal of Catalysis*, 1986, **99**, 171-183.
- [110] Reuel, R. C. e Bartholomew, C. H., "The Stoichiometries of H₂ and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation", *Journal of Catalysis*, 1984, **85**, 63-77.
- [111] Reuel, R. C. e Bartholomew, C. H., "Effects of Support and Dispersion on the CO Hydrogenation Activity/Selectivity Properties of Cobalt", *Journal of Catalysis*, 1984, **85**, 78-88.
- [112] Lemaitre, J. L., Menon, P. G. e Delannay, F., em "*The Measurement of Catalyst Dispersion*", F. Delannay, Ed. New York: Marcel Dekker, INC, 1984, 299-365.
- [113] Duprez, D., "Les Methodes Chromatographiques en Catalyse Heterogene", *Journal de Chimie Physique*, 1983, **80**, 487-505.

- [114] Pajonk, G. M., "Contribution of Spillover Effects to Heterogeneous Catalysis", *Applied Catalysis A: General*, 2000, **202**, 157-169.
- [115] Prelazzi, G., Cerboni, M. e Leofanti, G., "Comparison of H₂ Adsorption, O₂ Adsorption, H₂ Titration, and O₂ Titration on Supported Palladium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1999, **181**, 73-79.
- [116] Prelazzi, G., Cerboni, M. e Leofanti, G., "Comparison Among Different Methods for Pd Dispersion Measurements", *The microReport*, 1999, **11**, 3-5.
- [117] Boudart, M., "Catalysis by Supported Metals", *Advances in Catalysis*, 1969, **20**, 153-166.
- [118] Sermon, P. A. e Bond, G. C., "Hydrogen Spillover", *Catalysis Reviews*, 1973, **8**, 211-239.
- [119] Kramer, R. e Andre, M., "Adsorption of Atomic Hydrogen on Alumina by Hydrogen Spillover", *Journal of Catalysis*, 1979, **58**, 287-295.
- [120] Miller, J. T., Meyers, B. L., Modica, F. S., Lane, G. S., Vaarkamp, M. e Koningsberger, D. C., "Hydrogen Temperature-Programmed Desorption (H₂ TPD) of Supported Platinum Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1993, **143**, 395-408.
- [121] Sepúlveda-Escribano, A., Coloma, F. e Rodríguez-Reinoso, F., "Platinum Catalysts Supported on Carbon Blacks with Different Surface Chemical Properties", *Applied Catalysis A: General*, 1998, **173**, 247-257.
- [122] Dou, L.-Q., Tan, Y.-S. e Lu, D.-S., "Hydrogen Chemisorption and Activity for Combustion", *Applied Catalysis*, 1990, **66**, 235-246.
- [123] Amelse, J. A., Schwartz, L. H. e Butt, J. B., "Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts", *Journal of Catalysis*, 1981, **72**, 95-110.
- [124] Falconer, J. L. e Schwarz, J. A., "Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts", *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 1983, **25**, 141-227.
- [125] Ambs, W. J. e Mitchell Jr., M. M., "Hydrogen Spillover on Platinum-Alumina, Effect of Water", *Journal of Catalysis*, 1983, **82**, 226-229.
- [126] Ottaway, M., "Use of Thermogravimetry for Proximate Analysis of Coals and Cokes", *FUEL*, 1982, **61**, 713-716.

- [127] da Silva, L. M. S., "Técnicas Termoanalíticas na Caracterização de Catalisadores," Tese de Doutorado em *Engenharia Química*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1999.
- [128] Freitas, M. M. A., "Preparação de Peneiros Moleculares de Carbono," Tese de Doutorado em *Engenharia Química*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998.
- [129] Aksoylu, A. E., Freitas, M. M. A. e Figueiredo, J. L., "Bimetallic Pt-Sn Catalysts Supported on Activated Carbon I. The Effects of Support Modification and Impregnation Strategy", *Applied Catalysis A: General*, 2000, **192**, 29-42.
- [130] Noh, J. S. e Schwarz, J. A., "Effect of HNO₃ Treatment on the Surface Acidity of Activated Carbons", *Carbon*, 1990, **28**, 675-682.
- [131] Meijers, A. C. Q. M., de Jong, A. M., van Gruijthuijsen, L. M. P. e Niemantsverdriet, J. W., "Preparation of Zirconium Oxide on Silica and Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, Temperature Programmed Oxidation and Infra-Red Spectroscopy", *Applied Catalysis*, 1991, **70**, 53-71.
- [132] Pereira, M. F. R., "Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno," Tese de Doutorado em *Engenharia Química*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998.
- [133] Ehrburger, P. e Walker, P. L., Jr., "Carbon as a Support for Catalysts; II. Size Distribution of Platinum Particles on Carbons of Different Heterogeneity before and after Sintering", *Journal of Catalysis*, 1978, **55**, 63-70.
- [134] Reyes, P., Pecchi, G., Morales, M. e Fierro, J. L. G., "The Nature of the Support and the Metal Precursor on the Resistance to Sulphur Poisoning of Pt Supported Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 1997, **163**, 145-152.
- [135] Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. e de Lecea, C. S.-M., "TPD and TPR Characterization of Carbonaceous Supports and Pt/C Catalysts", *Carbon*, 1993, **31**, 895-902.
- [136] Hurst, N. W., Gentry, S. J. e Jones, A., "Temperature Programmed Reduction", *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 1982, **2**, 233-309.
- [137] Baumgarten, E. e Maschke, L., "Hydrogen Spillover Through the Gas Phase. Reaction with Graphite and Activated Carbon", *Applied Catalysis A: General*, 2000, **202**, 171-177.

- [138] Nikov, I. e Paev, K., "Palladium on Alumina Catalyst for Glucose Oxidation: Reaction Kinetics and Catalyst Deactivation", *Catalysis Today*, 1995, **24**, 41-47.
- [139] Zowtiak, J. M. e Bartholomew, C. H., "The Kinetics of H₂ Adsorption on and Desorption from Cobalt and the Effects of Support Thereon", *Journal of Catalysis*, 1983, **83**, 107-120.
- [140] Rodríguez-Ramos, I. e Guerrero-Ruiz, A., "Sulfur-Resistant Carbon-Supported Iridium Catalysts: Cyclohexane Dehydrogenation and Benzene Hydrogenation", *Journal of Catalysis*, 1992, **135**, 458-466.
- [141] Kim, K. T., Chung, J. S., Lee, K. H., Kim, Y. G. e Sung, J. Y., "Preparation of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Adsorption Mechanism of Anionic Platinum Precursor onto Carbon Support", *Carbon*, 1992, **30**, 467-475.
- [142] Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed. Brussels: Cebelcor, 1974.
- [143] Oliviero, L., Barbier Jr., J., Duprez, D., Guerrero-Ruiz, A., Bachiller-Baeza, B. e Rodríguez-Ramos, I., "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **25**, 267-275.
- [144] Hu, X., Lei, L., Chu, H. P. e Yue, P. L., "Copper/Activated Carbon as Catalyst for Organic Wastewater Treatment", *Carbon*, 1999, **37**, 631-637.
- [145] Hilliard, H. E., "Metal Prices in the United States Trough 1998," US Geological Survey 1999.
- [146] Hilliard, H. E., "Mineral Yearbook," *Platinum-Group Metals*: US Geological Survey Publications, 2000.
- [147] Lee, D.-K. e Kim, D.-S., "Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids at Atmospheric Pressure", *Catalysis Today*, 2000, **63**, 249-255.
- [148] Cramer, S. D., "The Solubility of Oxygen in Brines from 0 to 300 °C", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1980, **19**, 300-305.
- [149] Flynn, P. C. e Wanke, S. E., "A Model of Supported Metal Catalyst Sintering I. Development of Model", *Journal of Catalysis*, 1974, **34**, 390-399.
- [150] Flynn, P. C. e Wanke, S. E., "A Model of Supported Metal Catalyst Sintering II. Application of Model", *Journal of Catalysis*, 1974, **34**, 400-410.

- [151] Belkacemi, K., Larachi, F., Hamoudi, S. e Sayari, A., "Catalytic Wet Oxidation of High-Strength Alcohol-Distillery Liquors", *Applied Catalysis A: General*, 2000, **199**, 199-209.
- [152] Hudgins, R. R., "A General Criterion for Absence of Diffusion Control in an Isothermal Catalyst Pellet", *Chemical Engineering Science*, 1968, **23**, 93-94.
- [153] Rivas, J., Kolaczowski, S. T., Beltran, F. J. e McLurgh, D. B., "Degradation of Maleic Acid in a Wet Air Oxidation Environment in the Presence and Absence of a Platinum Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **22**, 279-291.
- [154] Wilke, C. R. e Chang, P., "Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions", *AIChE Journal*, 1955, **1**, 264-270.
- [155] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [156] Froment, G. F. e Bishoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, Second Edition ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [157] Santos, A., Barroso, E. e García-Ochoa, F., "Overall Rate of Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of Phenol: pH and Catalyst Loading Influences", *Catalysis Today*, 1999, **48**, 109-117.
- [158] Ohta, H., Goto, S. e Teshima, H., "Liquid-Phase Oxidation of Phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1980, **19**, 180-185.
- [159] Sadana, A., "An Analysis of the Heterogeneously Catalyzed Free-Radical Oxidation of Phenol in Aqueous Solution", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1979, **18**, 50-56.
- [160] Portela, J. R., Nebot, E. e de la Ossa, E. M., "Kinetic Comparison between Subcritical and Supercritical Water Oxidation of Phenol", *Chemical Engineering Journal*, 2001, **81**, 287-299.
- [161] Ali, N., Lu, C. e Masel, R., "Catalytic Oxidation of Odorous Organic Acids", *Catalysis Today*, 2000, **62**, 347-353.
- [162] Levec, J., "Catalytic Oxidation of Toxic Organics in Aqueous Solution", *Applied Catalysis*, 1990, **63**, L1-L5.
- [163] Pintar, A. e Levec, J., "Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions; I. Kinetics of Phenol Oxidation", *Journal of Catalysis*, 1992, **135**, 345-357.

- [164] Neuburg, H. J., Phillips, M. J. e Graydon, W. F., "Kinetic Study of the Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Manganese Dioxide", *Journal of Catalysis*, 1975, **38**, 33-46.
- [165] Shende, R. V. e Levec, J., "Kinetics of Wet Oxidation of Propionic and 3-Hydroxypropionic Acids", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, 2557-2563.
- [166] Shende, R. V. e Levec, J., "Wet Oxidation Kinetics of Refractory Low Molecular Mass Carboxylic Acids", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, 3830-3837.
- [167] Baird, N. C., "Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater and from the Chemistry in Airborne Water Droplets", *Journal of Chemical Education*, 1997, **74**, 817-819.
- [168] Krajnc, M. e Levec, J., "The Role of Catalyst in Supercritical Water Oxidation of Acetic Acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**, 93-103.
- [169] Li, Y. e Bowker, M., "Acetic Acid on Rh(110): The Stabilisation and Autocatalytic Decomposition of Acetate", *Journal of Catalysis*, 1993, **142**, 630-640.
- [170] Leitner, N. K. V. e Doré, M., "Mechanism of the Reaction Between Hydroxyl Radicals and Glycolic, Glyoxylic, Acetic and Oxalic Acids in Aqueous Solution: Consequence on Hydrogen Peroxide Consumption in the H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂ Systems", *Water Research*, 1997, **31**, 1383-1397.
- [171] Gallezot, P., "Selective Oxidation with Air on Metal Catalysts", *Catalysis Today*, 1997, **37**, 405-418.
- [172] Hamoudi, S., Belkacemi, K. e Larachi, F., "Catalytic Oxidation of Aqueous Phenolic Solutions Catalyst Deactivation and Kinetics", *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, 3569-3576.
- [173] Belkacemi, K., Larachi, F., Hamoudi, S., Turcotte, G. e Sayari, A., "Inhibition and Deactivation Effects in Catalytic Wet Oxidation of High-Strength Alcohol-Distillery Liquors", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, 2268-2274.
- [174] Vleeming, J. H., Bruijn, F. A., Kuster, B. F. M. e Marin, G. B., "Deactivation of Carbon-Supported Platinum Catalysts during Oxidations in Aqueous Media", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, **88**, 467-474.

- [175] Fortuny, A., Font, J. e Fabregat, A., "Wet Air Oxidation of Phenol using Active Carbon as Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **19**, 165-173.
- [176] Miró, C., Alejandre, A., Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J. e Fabregat, A., "Aqueous Phase Catalytic Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Effect of the pH", *Water Research*, 1999, **33**, 1005-1013.
- [177] Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J. e Fabregat, A., "Bimetallic Catalysts for Continuous Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol", *Journal of Hazardous Materials B*, 1999, **64**, 181-193.
- [178] van Dam, H. E., Wisse, L. J. e van Bekkum, H., "Platinum/Carbon Oxidation Catalysts; VIII. Selecting a Metal for Liquid-Phase Alcohol Oxidations", *Applied Catalysis*, 1990, **61**, 187-197.
- [179] Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., Greis, O., Strubig, H. e Reller, A., "Preparation of Promoted Platinum Catalysts of Designed Geometry and the Role of Promoters in the Liquid-Phase of 1-Methoxy-2-Propanol", *Journal of Catalysis*, 1993, **142**, 237-253.
- [180] Larachi, F., Iliuta, I. e Belkacemi, K., "Catalytic Wet Air Oxidation with a Deactivating Catalyst Analysis of Fixed and Sparged Three-Phase Reactors", *Catalysis Today*, 2001, **64**, 309-320.
- [181] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Metcalfe, I. S. e Livingston, A. G., "Partial Wet Oxidation of p-Coumaric Acid: Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Implications for Wastewater Treatment", *Water Research*, 1996, **30**, 2969-2976.
- [182] Mathias, A. L., "Produção de Vanilina a partir da Lenhina: Estudo Cinético e do Processo," Tese de Doutoramento em *Engenharia Química*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1993.

Apêndice 1 – Esquema do Sistema de Reacção

Os estudos catalíticos de oxidação por via húmida foram conduzidos num reactor de alta pressão da Parr Instrument Company, USA Mod. 4564, com 160 mL de capacidade, construído em aço inoxidável SS316. Na Figura 115 apresenta-se um esquema da instalação utilizada.

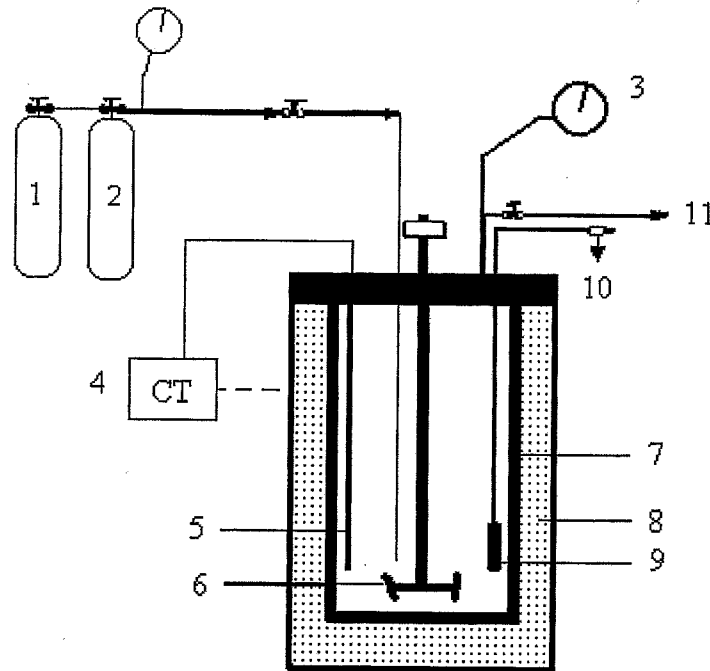


Figura 115 - Esquema do sistema de reacção. 1-Fonte oxidante (Ar); 2-Gás inerte (Azoto); 3-Manómetro; 4-Controlador de temperatura; 5-Termopar; 6-Agitador; 7-Reactor; 8-Manta de aquecimento; 9-Tubo de recolha de amostras; 10-Válvula de amostragem; 11-Linha de escape

Apêndice A2 – Características dos Reagentes Sólidos e Líquidos

As características dos reagentes sólidos e líquidos utilizados durante o trabalho encontram-se discriminadas na Tabela 57.

Tabela 57 – Características dos reagentes sólidos e líquidos usados

Reagente	Pureza (%)	Densidade (kg/L)	Origem
Ácido Clorídrico	37	1.19	Pronalab
Ácido Acético	100	1.05	Pronalab
Ácido Propiónico	99	0.993	Riedel-de-Haën
Ácido Butírico	99	0.96	Riedel-de-Haën
Ácido Isobutírico	99	0.95	Riedel-de-Haën
Ácido Nítrico	65	1.40	Riedel-de-Haën
N-Metilanilina	98	0.989	Sigma-Aldrich
Ácido Hexacloroplatínico	37.5% Pt	-	Aldrich
Hexaclorotriamónioiridato	40% Ir	-	Alfa
Nitrato de Cobre	99	-	Merck
Nitrato de Níquel	99	-	Merck
Nitrato de Cobalto	99	-	Merck
Nitrato de Potássio	99	-	Merck
Hidróxido de Sódio	97	-	Aldrich

Apêndice A3 – Características dos Gases

As características dos gases utilizados neste trabalho encontram-se descritas na Tabela 58.

Tabela 58 – Características dos gases usados

Gás	Pureza (%)	Principais Impurezas (ppm)
Ar k	N ₂ = 80 O ₂ = 20 ± 0.6	H ₂ O < 10
N ₂	> 99.9995	O ₂ < 3; H ₂ O < 3; CH ₄ < 1
He	He + Xe > 99.9995	O ₂ < 1; H ₂ O < 2; N ₂ < 2 H ₂ < 2; CH ₄ < 0.2; CO < 0.2 CO ₂ < 0.2
H ₂	H ₂ + D ₂ > 99.9995	O ₂ < 1.5; H ₂ O < 2; N ₂ < 2.5 CH ₄ < 0.1; D ₂ ~ 150
CO ₂	> 99.998	O ₂ < 2; H ₂ O < 5; N ₂ < 12 CO + C _n H _m < 1; H ₂ < 0.1
O ₂	> 99.995	H ₂ O < 5; Ar < 30; Kr + Xe < 5 N ₂ < 10; H ₂ < 0.2; CH ₄ < 0.5 CO < 0.2; CO ₂ < 0.2





FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000060248