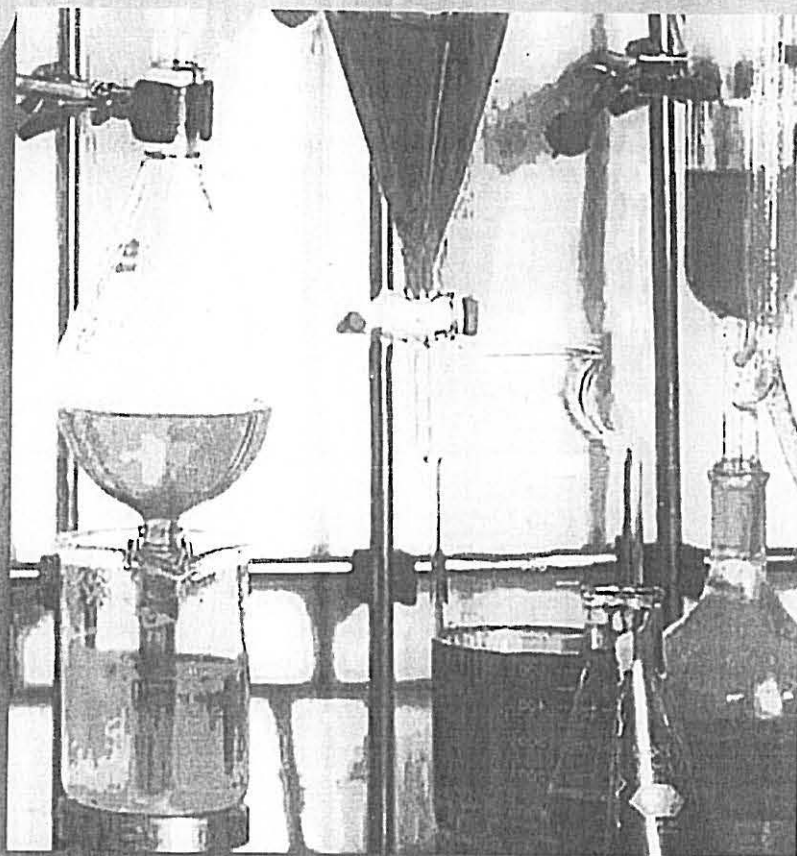


XIII ENCONTRO

GALEGO PORTUGUES DE QUIMICA



Colegio Oficial de Químicos de Galicia.



Asociación Nacional de Químicos ANQUE de Galicia.



Sociedade Portuguesa de Química.
Delegación de Porto.

**VIGO: 17, 18 Y 19 DE
NOVIEMBRE DE 1999
CENTRO CULTURAL CAIXAVIGO**

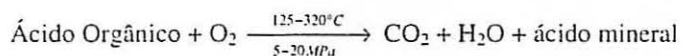
DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO ÁCIDO BUTÍRICO EM SOLUÇÃO

H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria

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

Introdução

A oxidação em fase líquida (WAO) é um processo útil para reduzir a carência química em oxigénio (CQO) de efluentes líquidos contendo uma carga orgânica tal que inviabiliza a aplicação de outros métodos bioquímicos, e não justifica a utilização de métodos mais severos como a incineração. O processo global consiste na mineralização dos poluentes orgânicos a CO_2 e H_2O , utilizando ar ou O_2 como fonte oxidante, em condições de temperatura e pressão elevadas



Por forma a amenizar as condições de operação do processo WAO, tem sido feito um enorme esforço na investigação e desenvolvimento de catalisadores heterogéneos e estáveis capazes de promover a oxidação catalítica em fase líquida (CWAO).

Neste trabalho, adoptou-se o ácido butírico como sistema teste para os catalisadores de Irídio e Platina suportados em carvão. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são compostos muito refractários à oxidação e estão presentes como produtos finais da degradação da maioria dos compostos orgânicos.

Parte Experimental

Os estudos de oxidação catalítica em fase líquida foram conduzidos num reator agitado de alta pressão, em aço inoxidável e com controlo de temperatura. As condições padrão utilizadas neste trabalho foram 200 °C de temperatura e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Foram retiradas amostras periódicas do reator, seguindo-se o progresso da mistura reaccional por cromatografia em fase gasosa.

Resultados e Discussão

O comportamento catalítico de vários metais suportados em carvão activado (5 % em peso de metal) foi investigado. Foram feitos diversos pré-tratamentos a catalisadores de Ir/C e observado o seu comportamento em reacção. Observou-se que a actividade inicial é maior em catalisadores com as partículas de Iridio bem reduzidas. Estudos anteriores, sugerem que a adsorção da molécula orgânica na superfície do Iridio é o primeiro passo no seu mecanismo de oxidação. Por isso, os catalisadores com uma superfície metálica menos coberta com moléculas de oxigénio possuem uma maior actividade, devido a uma mais fácil adsorção das moléculas, ou devido a uma mais fácil transferência electrónica da molécula adsorvida para o metal.

Com base no estudo cinético efectuado, e nos resultados disponíveis, propõe-se um esquema reaccional que procede via abstracção do hidrogénio do carbono α ou do hidrogénio do carbono β , depois da adsorção do substrato na superfície do Iridio. A abstracção do hidrogénio é catalisada heterogeneamente à superfície do metal, prosseguindo a reacção em fase homogénea por uma via radicalar. A oxidação do ácido acético formado durante o processo de degradação é a reacção limitante deste mecanismo, devido ao seu carácter altamente refractário.

Conclusões

A actividade dos catalisadores Ir/C depende dos diferentes tratamentos redox aplicados na sua preparação, observando-se que superfícies de Iridio cobertas com oxigénio conduzem a actividades mais baixas dos catalisadores. O primeiro passo da reacção envolve a adsorção da molécula na superfície metálica, explicando a perda de actividade devida ao abaixamento do coeficiente de adsorção das moléculas orgânicas pela superfície metálica coberta com oxigénio.

Foi proposto um mecanismo radicalar em fase homogénea, catalisado heterogeneamente sendo a reacção iniciada por abstracção de hidrogénio assistida pelo oxigénio à superfície do catalisador.

Agradecimento

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