



Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise

Editores

J. M. Órfão

J. L. Faria

J. L. Figueiredo

16-21 de Julho 2000 Porto, Portugal



FEUP edições

Oxidação catalítica em fase líquida de compostos orgânicos

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

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

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

Introdução

A oxidação em fase líquida (WAO) é um processo útil para reduzir a carência química em oxigénio (CQO) de efluentes líquidos contendo uma elevada carga orgânica. Este processo consiste na mineralização dos poluentes orgânicos a CO_2 e H_2O , utilizando ar ou O_2 como fonte oxidante, em condições de temperatura e pressão elevadas (125-320°C, 5-20 MPa) [1]. Tais condições tornam muito elevados os custos de investimento do processo.

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

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

Parte Experimental

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

Resultados e Discussão

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

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

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

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

Conclusões

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

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

Agradecimentos

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

Referências

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