

# OXIDAÇÃO CATALÍTICA DEGRADATIVA DE POLUENTES ORGÂNICOS EM EFLUENTES LÍQUIDOS

[JOAQUIM L. FARIA](#), HELDER T. GOMES, [J. LUÍS FIGUEIREDO](#)

Laboratório de Catálise e Materiais - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4050 Porto, Portugal.

E-mail: [jlfaria@fe.up.pt](mailto:jlfaria@fe.up.pt)

## RESUMO

A presença de compostos orgânicos em efluentes líquidos além de potencialmente tóxica, tende a aumentar drasticamente a carência química de oxigénio (CQO) das águas residuais. A oxidação aeróbia em solução (OAS)\* tem por objectivo reduzir a CQO de efluentes líquidos por meio de um processo severo de oxidação degradativa total dos poluentes orgânicos presentes. A concepção de catalisadores específicos com vista a reduzir as condições extremas de operação tem conduzido ao desenvolvimento de uma tecnologia absolutamente nova de processos de oxidação aeróbia catalisada em solução (OACS).

## 1. INTRODUÇÃO

Fruto da forte pressão ambiental sobre as empresas químicas a estratégia actual do tratamento de águas residuais passa sobretudo pela redução dos efluentes na origem. De entre as várias alternativas possíveis a aplicação de tecnologias limpas dotadas de processos ambientalmente benignos e desenvolvimento sustentado, são as mais desejadas, mas as menos viáveis, pois na maioria dos casos implicam uma mudança conceptualmente radical de todo o processo. O reaproveitamento dos resíduos é também uma alternativa, sobretudo quando a quantidade de desperdício por unidade de produto é extremamente elevada (caso dos segmentos da química fina e dos produtos farmacêuticos). Outra alternativa é a gestão equilibrada dos efluentes dentro da própria unidade de produção, o que permite conjugar os princípios subjacentes às alternativas referidas, sem introduzir grandes alterações de concepção. Nesta gestão algumas das correntes podem ser reutilizadas com uma óbvia rentabilização do consumo, enquanto outras podem ser reagrupadas e encaminhadas para tratamento selectivo e diferenciado. Consoante a sua natureza, a carga orgânica do efluente pode variar bastante podendo-se chegar a valores da ordem dos 5 kg CQO/m<sup>3</sup>. A sua descarga sem tratamento prévio para poços, lagoas, rios, mares ou oceanos tende a ser gradualmente proibida, pois além de potencialmente tóxica, pode reduzir os níveis de oxigénio dissolvido a níveis incomportáveis com o desenvolvimento da fauna e flora aquáticas.

Correntes desta natureza são normalmente demasiado concentradas em matéria orgânica para serem submetidas a tratamentos biológicos (lamas activadas), mas ao mesmo tempo demasiado diluídas para serem incineradas. O tratamento adequado nestes casos é por oxidação aeróbia em solução (OAS). Este tratamento consiste na oxidação total da matéria orgânica e inorgânica em solução ou em suspensão por meio de oxigénio nos estado puro ou sob a forma de ar a temperaturas e pressões elevadas (150 a 300°C e 2 a 100 MPa).

---

\* Do termo anglo-saxónico "*wet air oxidation, (WAO)*".

O desenvolvimento do processo de OAS teve lugar nos Estados Unidos na década de 50, especialmente dirigido ao tratamento de efluentes industriais. No entanto nos 20 anos que seguiram o método revelou um baixo índice de adesão por parte da indústria de modo que na década de 70 existiam apenas cerca de 20 unidades em funcionamento no mundo inteiro, com apenas seis dessas aplicadas ao tratamento de efluentes exclusivamente industriais. No entanto fruto do aperto iniciado pela legislação ambientalista dessa altura, limitativa no que respeitava ao volume e local das descargas, as companhias foram levadas a repensar a sua estratégia e a OAS readquiriu o interesse no meio industrial. Actualmente existem cerca de 100 unidades em operação a maioria dedicada ao tratamento de efluentes das indústrias petroquímicas, químicas e farmacêuticas.

A grande desvantagem do processo de OAS residia nas condições severas de operação[1] e um dos avanços científico-tecnológicos mais significativo dos últimos anos consistiu no desenvolvimento de processos catalíticos de oxidação aeróbia em solução (OACS) capazes de amenizar as condições de trabalho. De entre os vários sistemas catalíticos propostos nos últimos anos salientam-se alguns dos catalisadores heterogéneos de óxidos metálicos e metais nobres suportados (Tabela 1).

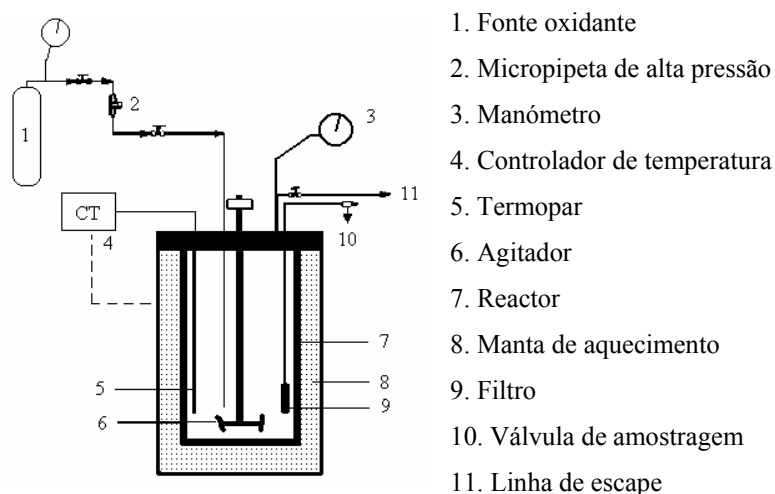
**Tabela 1** - Aplicações de OACS com catalisadores heterogéneos.

Catalisador		Aplicações	Ref.
Fase activa	Suporte		
Cu	alumina, sílica	fenóis, clorofenóis	<i>ver</i> [2]
Cu-Zn	-	fenóis	<i>ver</i> [2]
Cu-Mg-La	aluminato de zinco	ácido acético	<i>ver</i> [2]
Cu-Co-Ti-Al	cimento	fenol	<i>ver</i> [2]
Mn	alumina, SR 115	fenóis, clorofenóis	<i>ver</i> [2]
Mn-Ce	-	polietilenoglicol	<i>ver</i> [2]
Mn-Zn-Cr	-	efluentes industriais	<i>ver</i> [2]
Mn-Zr-Cu	óxido de cério	ácido acético	[3]
Co	-	álcoois, aminas, etc.	<i>ver</i> [2]
Co-Bi	-	ácido acético	<i>ver</i> [2]
	-	ácido <i>p</i> -coumárico	[4]
Co-Ce	-	amónia	<i>ver</i> [2]
Fe	sílica	clorofenóis	<i>ver</i> [2]
Ru	óxido de cério	álcoois, fenol, etc.	<i>ver</i> [2]
	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais, lamas	<i>ver</i> [2]
	carvão	ácido acético	[5]
Ru-Rh	alumina	lamas parcialmente oxidadas	<i>ver</i> [2]
Pt	carvão	ácido fórmico	[6]
	carvão	ácidos oxálico e maleíco	[7]
	carvão	ciclohexanol	[8]
Pt-Pd	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais	<i>ver</i> [2]
Pt-Ru	carvão	tricloroetileno	[9]
Pt-Bi	carvão	ácido tartrónico	[10]
Pt, Rh, Ru	óxido de titânio, carvão	ácido acético, fenol	[11]

Muita da literatura contida na tabela anterior refere-se a estudos com sistemas modelo de efluentes, onde se procura a oxidação de um único componente. No entanto, os mecanismos da OACS revelam-se algo complexos, mesmo no caso do ácido acético ainda não se encontram completamente caracterizados. Por outro lado, o estudo de sistemas reais tem recebido pouca atenção dada a complexidade destes sistemas [12]. Será pois nestas vias que o nosso estudo espera vir a contribuir.

## 2. INSTRUMENTAÇÃO

Um esquema geral do reactor usado nestes estudos está representado na Fig. 1. No Laboratório de Catálise e Materiais utiliza-se um reactor de alta pressão tipo Parr (modelo 4564, Parr Instrument Company, USA), a funcionar num modo semi-contínuo. Os reactores, com capacidades variáveis entre 100 ml e 2 l, são fabricados em aço inoxidável, sendo por vezes aconselhada a utilização de um revestimento de vidro, que é um material quimicamente mais inerte.



**Figura 1** – Representação esquemática de um reactor de alta pressão para oxidação catalítica em solução.

A linha de entrada introduz a corrente oxidante (ar ou  $O_2$ ) a alta pressão directamente na fase líquida próximo do agitador (velocidades típicas de rotação entre as 650 e as 1500 r.p.m.). Deste modo obtém-se uma dispersão contínua do gás no seio da fase líquida, resultando numa elevada capacidade de transferência de massa na interface gás-líquido. À linha de alimentação pode ser acoplada uma secção de tubo mais longo entre duas válvulas para permitir a adição do composto em estudo depois de o sistema ter sido equilibrado nas condições de reacção, ou alternativamente pode-se recorrer a uma micropipeta de alta pressão, para injectar directamente o composto no reactor.

Uma válvula de amostragem permite retirar alíquotas de líquido de modo a seguir a evolução da composição da mistura reaccional durante a reacção. Para evitar perdas de amostra por vaporização é necessário acoplar um condensador a esta válvula.

A carga ao reactor é feita com metade da sua capacidade em solução contendo o catalisador. Depois de atingidas as condições de temperatura e pressão de operação, introduz-se o composto a estudar, começando neste momento a reacção. Alternativamente o reactor

pode ser carregado a metade da sua capacidade com uma solução de concentração desejada do composto a estudar juntamente com a quantidade pretendida de catalisador. Aquece-se de seguida a mistura reaccional até à temperatura de operação. A pressurização do sistema é posteriormente iniciada, considerando-se o tempo zero da reacção, aquele em que a pressão de reacção pretendida é atingida.

A progressão da reacção é controlada pelo consumo de reagente avaliado por cromatografia, ou pela determinação da CQO da solução pelo método padrão.

### 3. OXIDAÇÃO AERÓBIA CATALISADA DO ÁCIDO ACÉTICO

A oxidação aeróbia (catalisada ou não) de ácidos carboxílicos é uma das áreas com maior interesse neste domínio. A compreensão das reacções que têm lugar durante a OACS destes compostos é importante para a concepção, implementação e optimização de unidades de tratamento especificamente adaptadas a cada indústria.

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

Por ser muito refractário relativamente à OCAS, o ácido acético tem sido um dos compostos mais estudados. A sua oxidação em condições experimentais idênticas às descritas, mostra que catalisadores de metais nobres (Pt, Rh ou Ru) suportados em diferentes materiais (óxido de Ti ou Carvão), são relativamente eficientes. Os resultados em carvão são mesmo bastante promissores, especialmente no caso dos catalisadores de Ru/C, mesmo tendo em conta alguma oxidação parcial do carvão.

### 4. MECANISMO DA OXIDAÇÃO

De acordo com vários estudos, o esquema geral de oxidação degradativa dos ácidos carboxílicos segue um mecanismo radicalar. 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, 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:



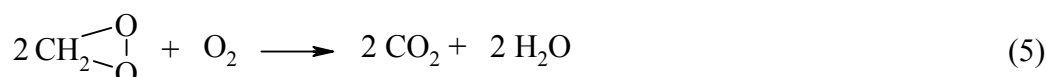
O radical metilo assim formado vai ser oxidado por via do oxigénio molecular, originando o radical peróxilo:



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



Nas condições reaccionais (meio oxidante) é favorável a decomposição deste composto em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ :



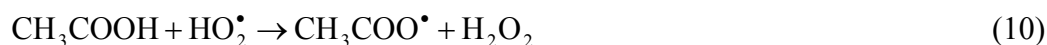
Este tipo de mecanismos pressupõe dois passos distintos de oxidação: a reacção de formação do radical acetato (1) e a reacção de formação do radical peróxilo (3). É necessário ter em conta que a transferência de oxigénio da corrente gasosa até ao reagente é um processo sequencial dependente das condições experimentais. Em primeira aproximação pode-se considerar o seguinte esquema:

1. Transferência de  $\text{O}_2$  da corrente gasosa para a interface gás/líquido.
2. Dissolução do  $\text{O}_2$  na interface gás/líquido.
3. Difusão do  $\text{O}_2$  e do reagente orgânico através do seio da fase líquida.
4. Transferência de  $\text{O}_2$  e do reagente para a interface sólido/líquido.
5. Difusão de  $\text{O}_2$  e de reagente no seio do sólido para os centros activos.
6. Reacção entre o  $\text{O}_2$  e o reagente à superfície do catalisador.

Este esquema pressupõe que o único oxidante requerido no processo de oxidação é o oxigénio molecular, o que no primeiro passo de oxidação (1) pode não ser necessariamente o caso. A formação do radical acetato pode ocorrer por várias vias, envolvendo diferentes espécies oxigenadas, como os radicais  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ :



Os produtos de (7) e (8), juntamente com o  $\text{H}^\bullet$  (resultante da própria oxidação do substrato) e com o  $\text{O}_2$  podem participar na oxidação do ácido acético ao radical acetato:





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  $\text{O}_2$  presente no sistema, é de supor que a reacção (12), e consequentemente a (10), sejam as dominantes.

## 5. CONCLUSÃO

O presente contexto do desenvolvimento de processos industrialmente benignos e auto-sustentados, de certo modo induzido pela forte consciencialização ambiental, confere aos métodos de tratamento alternativos um relevo importante. De certo modo a actual conjectura funciona como motor de desenvolvimento das novas tecnologias, segundo uma política marcadamente econo-ambiental. A OACS potencialmente mais interessante que a tradicional OAS apresenta contudo algumas questões por resolver. Os ácidos de baixo peso molecular, especialmente o ácido acético, são particularmente refractários relativamente à oxidação, limitando deste modo a eficiência de todo o processo. É por isso urgente sistematizar o estudo da oxidação degradativa destes compostos e desenvolver sistemas catalíticos eficientes, capazes de permitir condições de operação mais amenas, menos custosas de implementar. Neste contexto, é ainda necessário refinar as descrições mecanísticas dos processos de OACS, especialmente para as reacções com catálise heterogénea.

## 6. AGRADECIMENTOS

HTG é financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia através duma bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/13489/97.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2 (1995).
2. F. Luck, *Catal. Today* **27**, 195 (1996).
3. C. Leitenburg, D. Goi. A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B: Environ.* **11**, L29 (1996).
4. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. C. Livingston, I. S. Metcalfe, *Appl. Catal. B: Environ.* **7**, 379 (1996).
5. P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *J. Catal.* **168**, 104, (1997).
6. J. M. A. Harmsen, L. Jelemensky, P. J. M. van Andel-Scheffer, B. F. M. Kuster, G. B. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* **165**, 499 (1997).
7. P. Gallezot, N. Laurain, P. Isnard, *Appl. Catal. B: Environ.* **9**, L11 (1996).
8. J. C. Beziat, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.* **135**, L7 (1997).
9. J. E. Atwater, J. R. Akse, J. A. McKinnis, J. O. Thompson, *Appl. Catal. B: Environ.* **11**, L11 (1996).
10. P. Fordham, M. Beson, P. Gallezot, *Catal. Lett.* **46**, 195 (1997).
11. D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, *Catal. Today* **29**, 317 (1996).
12. S. H. Lin, S. J. Ho, *Appl. Catal. B: Environ.* **9**, 133 (1996).