

Pt/C e Ir/C: DOIS SISTEMAS MUITO EFICIENTES NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA POR VIA HÚMIDA DE POLUENTES ORGÂNICOS

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

Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, FEUP
Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal. e-mail: jlfaria@fe.up.pt

Resumo

Neste trabalho foram preparados catalisadores metálicos suportados em carvão activado e testados na reacção de oxidação do ácido butírico a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Os catalisadores de Pt/C e de Ir/C revelaram uma elevada eficiência na redução da concentração do poluente. Ao contrário do observado para o catalisador de Pt/C, o catalisador de Ir/C sofre desactivação quando testado em ensaios consecutivos, sendo esta desactivação atribuída a uma sobre-oxidação da superfície metálica por oxigénio. Os catalisadores desenvolvidos foram utilizados na oxidação de um efluente proveniente de um lagar de azeite, tendo-se obtido para alguns casos a remoção completa da carga orgânica.

Abstract

Several carbon supported metal catalysts were prepared and tested in the butyric acid oxidation reaction at 200°C and 6.9 bar of oxygen partial pressure. The Pt/C and the Ir/C catalysts have shown a great efficiency in the organic pollutant concentration removal. Some deactivation in the Ir/C catalyst was observed when tested in consecutive butyric acid oxidation runs, while the Pt/C catalyst proved to have a strong deactivation resistance. The deactivation of the Ir/C catalyst was attributed to a metallic surface over-oxidation by oxygen. The catalysts developed were applied to the oxidation of an olive mill effluent, the complete removal of the organic load being attained with some systems.

Introdução

A oxidação catalítica por via húmida é um processo de tratamento eficiente para a remoção da carga orgânica em efluentes líquidos contendo uma carência química em oxigénio compreendida entre 5 e 100 g/L. Consiste na oxidação total das espécies a dióxido de carbono

e água, em condições amenas de temperatura e pressão (110-250°C, 5-80 bar) na presença de um catalisador adequado.

Nas últimas décadas, vários catalisadores tem sido estudados para o processo. Os catalisadores homogêneos de sais de cobre e de ferro [1, 2], apesar de eficientes, têm a desvantagem necessitarem no processo de um passo adicional de separação para a sua recuperação. A maioria dos catalisadores heterogêneos apresentam problemas de estabilidade nas condições reacionais utilizadas [3, 4], sendo as espécies metálicas activas lixiviadas para a solução durante a reacção. No sentido de obviar a esta desvantagem, têm sido desenvolvidos esforços no sentido de produzir um catalisador com as características desejadas: elevada actividade e estabilidade. Tais características podem ser encontradas em catalisadores metálicos suportados em carvão activado [5-7]. No presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores metálicos suportados em carvão activado, sendo os sistemas mais activos sujeitos a um estudo de desactivação. Os catalisadores desenvolvidos foram aplicados a um caso real, a saber, a oxidação de um efluente de um lagar de azeite.

Parte Experimental

Foram preparados diversos catalisadores metálicos suportados em carvão activado (Norit ROX 0.8) lavado com ácido clorídrico, com uma carga metálica de 5%, pelo método de impregnação incipiente. Na preparação dos catalisadores de Cu/C, de Ni/C e de Co/C, utilizaram-se os respectivos nitratos do metal como precursor. Na preparação dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C foram utilizados os precursores H_2PtCl_6 e $(NH_4)_3IrCl_6$, respectivamente.

Os ensaios de oxidação catalítica das soluções de ácido butírico e do efluente de um lagar de azeite foram conduzidos num reactor de alta pressão em aço inoxidável com 160 mL de capacidade. No início de cada reacção, o reactor é carregado com 70 mL da solução a oxidar e a quantidade desejada de catalisador, sendo de seguida aquecido em atmosfera inerte até à temperatura de operação em agitação contínua (500 rpm). Após pressurização do reactor com ar reconstituído inicia-se a reacção. A evolução da composição da mistura reaccional é seguida por análise quantitativa de alíquotas retiradas periodicamente. Por cromatografia em fase gasosa determinou-se a composição das soluções resultantes da oxidação do ácido butírico. No caso do efluente de um lagar de azeite, a variação da sua concentração foi seguida através da determinação do parâmetro global carbono orgânico total.

Resultados e Discussão

Os catalisadores metálicos desenvolvidos foram testados na reacção de oxidação de uma solução de ácido butírico 5 g/L, um ácido carboxílico de baixo peso molecular muito refractário à oxidação. Os resultados obtidos a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio são apresentados na Figura 1.

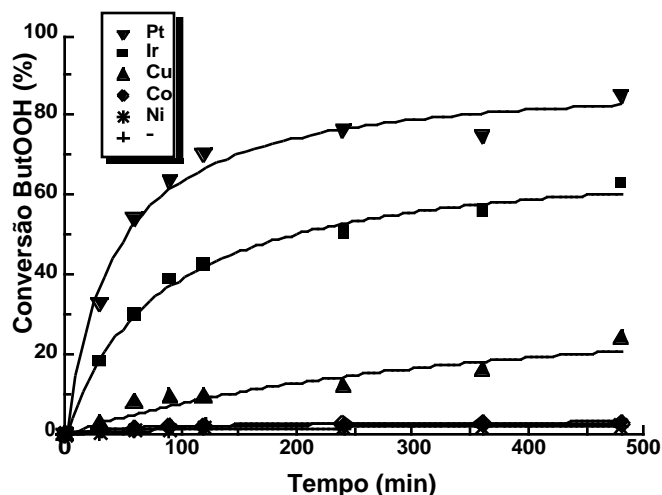


Figura 1 – Curvas de conversão do ácido butírico obtidas com os diferentes catalisadores (5% M/C) a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio

Comparando as conversões de ácido butírico obtidas nos ensaios com os catalisadores com as obtidas nos ensaios sem catalisador (3.1%) e só com o suporte (5.1%), verificou-se que a actividade dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C é muito elevada ($43 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ para o catalisador de Pt/C e cerca de $30 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ir}}^{-1}$ para o catalisador de Ir/C), que a actividade do catalisador de Cu/C é moderada ($8 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$) e que os catalisadores de Ni/C e de Co/C são praticamente inactivos, apresentando resultados semelhantes aos ensaios em branco (só com o carvão activado). O aumento da actividade obtida com os catalisadores da Figura 1 segue a mesma ordem que o aumento dos potenciais de redução dos respectivos metais. Quanto menor o potencial de redução de um metal, maior a sua propensão para a adsorção de oxigénio na sua superfície, o que conduz a uma maior desactivação dos catalisadores por sobre-oxidação da superfície metálica com oxigénio, reduzindo a disponibilidade de centros activos livres para a adsorção do substrato e consequentemente a actividade do catalisador.

Com o objectivo de avaliar mais profundamente o efeito do potencial de redução de um metal nas características da actividade a longo termo do respectivo catalisador, prepararam-se novos catalisadores de Pt/C (1% Pt) e de Ir/C (5% Ir), sendo de seguida sujeitos a estudos de desactivação. Realizados ensaios consecutivos na oxidação de soluções frescas de ácido butírico 5 g/L para o mesmo catalisador (recuperado após reacção por filtração, lavagem com água e secagem), verificou-se uma maior resistência à desactivação no caso do catalisador de Pt/C (Figura 2).

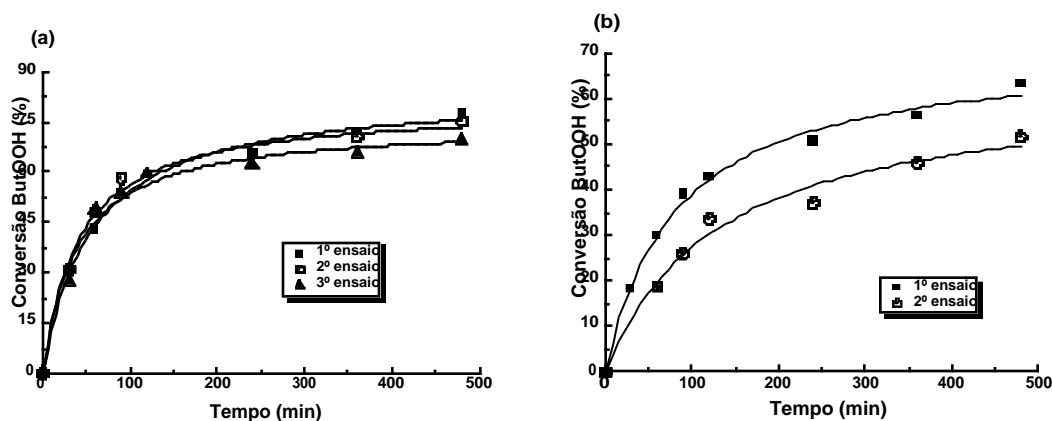


Figura 2 – Ensaio consecutivos da reacção de oxidação do ácido butírico a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio usando o catalisador (a) de Pt/C (b) de Ir/C

A desactivação observada nos catalisadores de Ir/C é atribuída a uma sobre-oxidação da sua superfície metálica com oxigénio devido ao seu menor potencial de redução relativamente ao do catalisador de Pt/C, reduzindo assim a área metálica livre para a adsorção do substrato orgânico, passo inicial essencial no mecanismo de oxidação do ácido butírico [6]. Após a 1ª reacção, a superfície metálica encontra-se coberta com oxigénio, influenciando assim o desempenho do catalisador na 2ª reacção. Esta hipótese foi confirmada através de estudos de Redução a Temperatura Programada (TPR) em atmosfera de hidrogénio ao catalisador após reacção, donde se pode observar um consumo de hidrogénio a cerca de 80°C acompanhado da libertação de moléculas de água, evidência de uma titulação do oxigénio adsorvido à superfície do metal. Ensaio de determinação do teor metálico nos catalisadores antes e após a reacção confirmam a inexistência de lixiviação de metal para a solução durante a reacção.

A aplicação dos sistemas Pt/C e Ir/C a um caso real incidiu na oxidação de “águas-ruças”, um efluente com uma elevada carência química em oxigénio (tipicamente acima de 40 g/L) resultante do processamento da azeitona para a obtenção de azeite, muito comum no Norte de Portugal. Os resultados obtidos em ensaios realizados a 100 e 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio com os dois catalisadores são apresentados na Figura 3 e comparados com os resultados obtidos na ausência de catalisador.

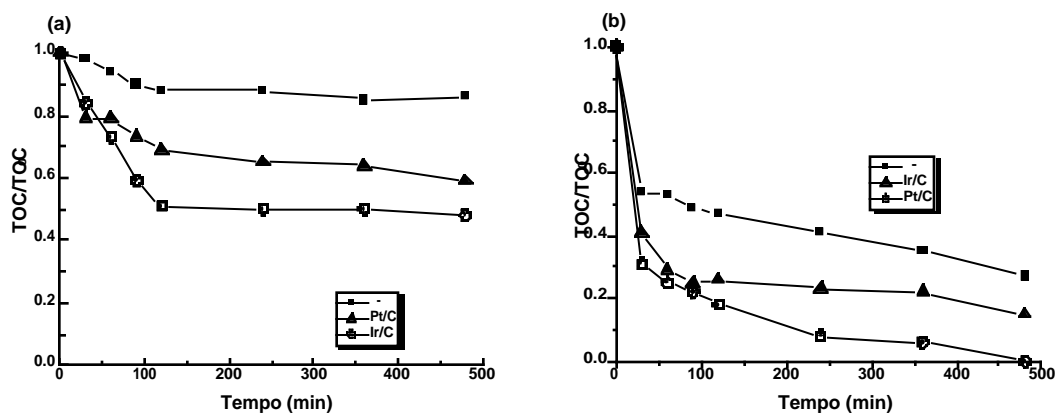


Figura 3 – Ensaio de oxidação de umas águas-ruças usando os catalisadores de Pt/C e de Ir/C a (a) 100°C (b) 200°C

Da observação dos resultados conclui-se de imediato que a ambas as temperaturas, a presença de catalisador no meio reaccional aumenta de forma significativa a remoção da matéria orgânica do efluente, relativamente aos ensaios não catalíticos. A 200°C, a actividade do catalisador de Pt/C é superior à do catalisador de Ir/C, como seria de esperar dos resultados anteriores com a solução de ácido butírico. A esta temperatura é de salientar, a remoção completa da matéria orgânica do efluente obtida com o catalisador de Pt/C após 8 h de reacção. A 100°C, a actividade dos catalisadores é invertida. A esta temperatura, a solubilidade do oxigénio é cerca de 40% inferior à solubilidade a 200°C. A menor solubilidade deverá provocar um menor efeito de recobrimento na superfície metálica de irídio, enquanto que no catalisador de Pt/C, devido à menor propensão para a adsorção forte de oxigénio na superfície das partículas de platina, a diminuição da solubilidade de oxigénio não influirá no efeito de desactivação deste catalisador, mas apenas na redução da sua actividade catalítica devido à menor concentração do oxigénio em solução, de tal forma que a actividade do catalisador de Ir/C relativamente à do catalisador de Pt/C é largamente melhorada.

Estes resultados confirmam as excelentes características destes sistemas catalíticos, potenciando no curto prazo a sua aplicação industrial.

Conclusões

Da realização deste trabalho concluiu-se que os catalisadores de platina e de irídio suportados em carvão activado são sistemas muito eficientes para a oxidação catalítica do ácido butírico. O catalisador de Pt/C é mais resistente à desactivação a longo termo. A maior desactivação do catalisador de Ir/C é atribuída a uma sobre-oxidação da superfície metálica com oxigénio, reduzindo a sua superfície livre para a adsorção do substrato orgânico, passo essencial no mecanismo de reacção.

A aplicação dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C desenvolvidos à oxidação por via húmida de umas águas-ruças confirmou as excelentes características destes catalisadores, sendo de salientar a remoção completa da matéria orgânica do efluente conseguida com o catalisador de Pt/C a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio, após 8 h de reacção.

Agradecimentos

Trabalho parcialmente financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e pelo POCTI, participado pelo FEDER (POCTI/1999/EQU/33401). HTG agradece à FCT a bolsa de doutoramento PRAXXIS XXI/BD/13489/97 concedida.

Referências

- [1] D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, *Appl. Catal. B* 7 (1996) 379.
- [2] S. H. Lin, S. J. Ho, *Appl. Catal. B* 9 (1996) 133.
- [3] S. Imamura, A. Hirano, N. Kawabata, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 570.
- [4] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J.-i. Yoshida, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 34.
- [5] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Appl. Catal. B* 27 (2000) L217.
- [6] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *J. Mol. Catal. A.* (aceite para publicação).
- [7] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catal. Today* (aceite para publicação).