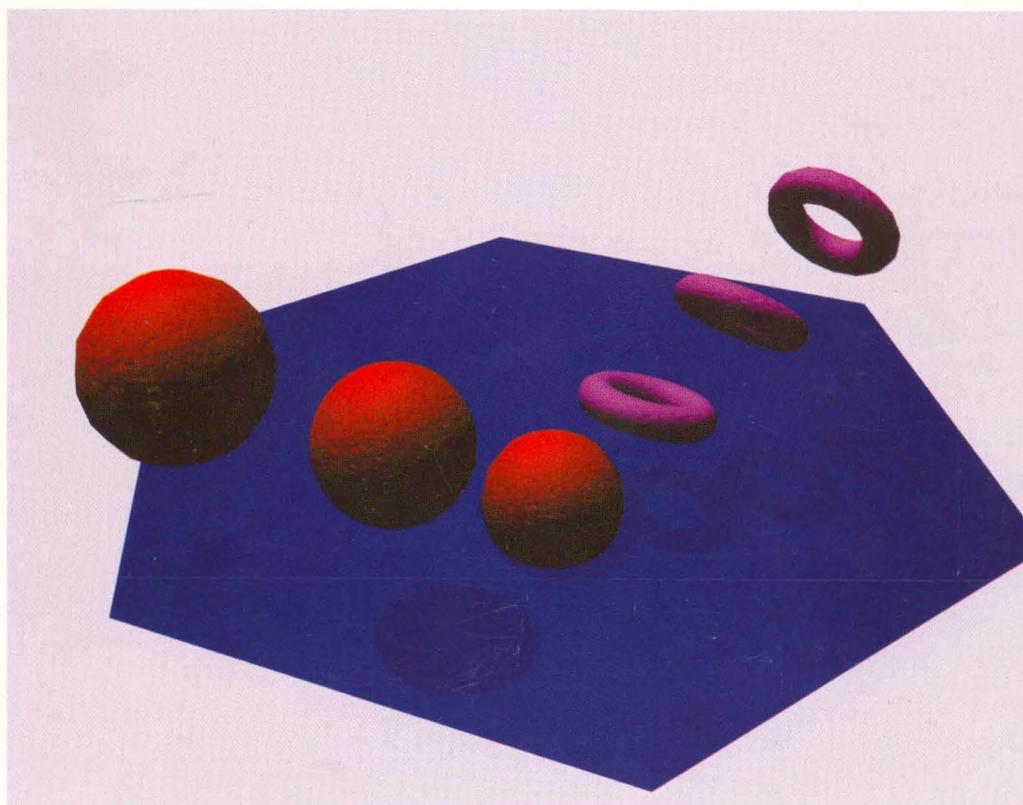




SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

7^o **ENCONTRO** **DA DIVISÃO DE CATÁLISE** **E MATERIAIS POROSOS**

LISBOA, 13-14 DE MAIO DE 2005



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

— DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA —

— INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO —

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA POR VIA HÚMIDA AO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LAGARES DE AZEITE

H.T. GOMES^{1,2}, J.L. FIGUEIREDO¹, J.L. FARIA¹

¹Laboratório de Catálise e Materiais, Dep. Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto

²Dep. Tecnologia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a aplicabilidade da oxidação catalítica por via húmida ao tratamento de efluentes de lagares de azeite, preparando-se para o efeito catalisadores de platina (1% Pt) e de irídio (5% Ir) suportados em carvão activado, pelo método de impregnação incipiente. As reacções foram conduzidas a 100 e a 200°C e a uma pressão parcial de oxigénio de 6.9 bar. Nestas condições e na presença de catalisador observou-se um aumento da remoção do teor em carbono orgânico total do efluente, quando comparado com a remoção observada em ensaios não catalisados. De salientar que a remoção completa da cor e do carbono orgânico total foi conseguida a 200°C, com o catalisador de platina, após 8 h de reacção. Foi desenvolvido um modelo cinético para descrever os resultados obtidos na presença de catalisador, considerando contribuição catalítica e não catalítica, formação de compostos refractários à oxidação e desactivação dos catalisadores, obtendo-se um excelente ajuste entre o modelo e os resultados experimentais a 200°C.

1. INTRODUÇÃO

A produção de azeite é uma actividade importante no tecido económico do país, existindo inúmeros lagares de azeite de pequena e média dimensão que utilizam como tecnologias de processamento da azeitona, o tradicional método de prensagem e o método de centrifugação em contínuo de três fases. Estes métodos tem como resíduo final um efluente fortemente corado com uma elevada carência química de oxigénio (tipicamente acima de 40 g/L), também conhecido como águas ruças. Até recentemente, as águas ruças eram eliminadas por descarga em cursos de água doce, originando graves problemas ambientais nas províncias de concentração dos lagares de azeite (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo), agravados pelo carácter sazonal da actividade olivícola.

Em 2000, o Despacho Conjunto nº 118/2000 [1], legislou o tratamento obrigatório dos efluentes dos lagares de azeite, sob pena de o lagar infractor não poder laborar. Desde então, intensificou-se a procura de soluções eficientes para o tratamento das águas ruças, motivado pelo facto do tradicional tratamento biológico não ser viável sem o recurso a um pré-tratamento dado o efluente possuir na sua composição uma grande variedade de compostos orgânicos nocivos aos microorganismos, como fenóis, polifenóis e polialcoóis.

As soluções de tratamento de efluentes de lagares de azeite mais investigadas, consideram a utilização de processos avançados de oxidação. No entanto, o estudo da aplicação da oxidação catalítica por via húmida (CWAO), até à data, é praticamente inexistente, apesar de as águas ruças possuírem as características adequadas ao processo, isto é, uma concentração de compostos orgânicos demasiado elevada para a utilização de tratamentos biológicos e

simultaneamente, demasiado baixa para se considerar a utilização da incineração de um ponto de vista económico.

O processo de CWAO consiste na oxidação total das espécies orgânicas presentes no efluente a tratar, a temperaturas e pressões moderadas (125-220°C, 5-50 bar), sendo condição essencial para tal, o uso de um catalisador adequado. Neste trabalho, prepararam-se catalisadores de Pt/C e de Ir/C por impregnação incipiente, porque em trabalhos anteriores mostraram possuir excelentes características de actividade e estabilidade na degradação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular [2-4], compostos muito difíceis de oxidar, normalmente produtos finais da degradação de vários tipos de águas residuais.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Efluente de Lagar de Azeite

O efluente de lagar de azeite usado neste trabalho foi recolhido numa fábrica de processamento de azeitona a operar com o tradicional método de prensagem, próximo de Vila Real. O efluente apresenta uma forte coloração laranja, e um teor em carbono orgânico total (TOC) de 15 g/L.

2.2 Procedimento de Reacção

As reacções de oxidação foram realizadas num reactor de alta pressão (Modelo 4564, Parr Instrument Co.) de 160 mL de capacidade, usando ar como fonte oxidante. Tipicamente, em cada ensaio, introduziu-se no reactor 70 mL do efluente a tratar (previamente filtrado e diluído 10 vezes) e 1 g de catalisador. Periodicamente, retiraram-se amostras do reactor, para posterior determinação do TOC (Shimadzu 5500A).

2.3 Preparação de Catalisadores

Os catalisadores de platina (1% Pt) e de irídio (5% Ir) foram preparados pelo método de impregnação incipiente, usando respectivamente os precursores H_2PtCl_6 e $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ e como suporte o carvão activado Norit ROX 0.8. Antes da reacção, os catalisadores foram tratados em atmosfera inerte (He) a 400°C durante 2 h, reduzidos com H_2 a 350°C durante 3 h e purgados com He durante 30 min a 350°C para remover o hidrogénio adsorvido. A caracterização textural dos materiais preparados e do suporte apresenta-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização textural dos materiais preparados

	S_{BET} (m^2/g)	S_{Meso} (m^2/g)	V_{L} (cm^3/g)
Suporte	1053	113	0.405
Pt/C	1064	125	0.409
Ir/C	1007	104	0.385

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência do tratamento do efluente do lagar de azeite por CWAO foi avaliada através da realização de ensaios com os catalisadores preparados, às temperaturas de 100 e 200°C, mantendo uma pressão parcial de oxigénio de 6.9 bar e comparada com ensaios conduzidos na ausência de catalisador. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 1.

Por observação da Figura 1, conclui-se que a oxidação não catalítica do efluente às temperaturas estudadas, não pode ser desprezada. A remoção de TOC aumenta com a temperatura (como esperado), obtendo-se remoções de 14 e 73% após 8 h de reacção nos ensaios conduzidos a 100 e 200°C, respectivamente.

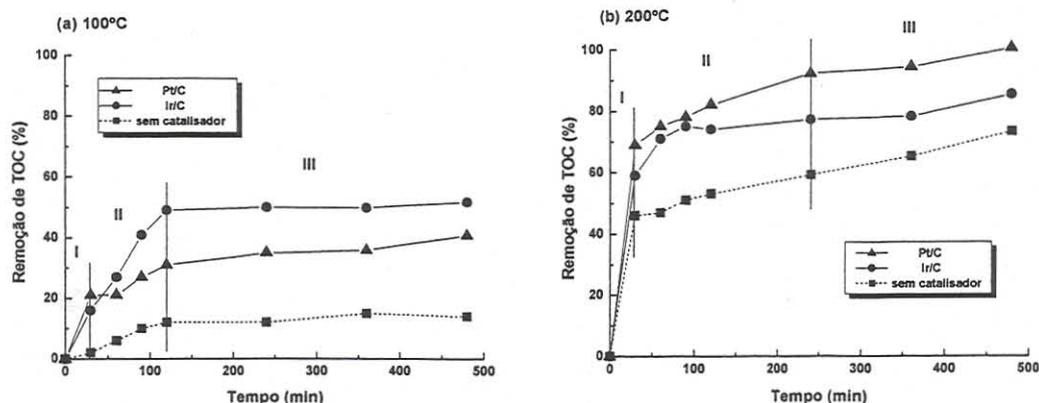


Figura 1 – Curva de remoção de TOC do efluente de lagar de azeite tratado por CWAO a (a) 100°C (b) 200°C. Incluem-se também os resultados obtidos sem catalisador.

Com a introdução dos catalisadores de Pt/C e de Ir/C no sistema, a remoção de TOC observada aumenta a qualquer temperatura, revelando a aplicabilidade dos materiais preparados ao tratamento dos efluentes de lagares de azeite. Após 8 h de reacção, observa-se uma remoção de TOC de 41 e 52% a 100°C e de 100 e 85% a 200°C, usando os catalisadores de Pt/C e de Ir/C, respectivamente. De salientar a remoção completa do TOC obtida a 200°C após 8 h de reacção com o catalisador de Pt/C. De referir ainda que a forte cor laranja inicialmente observada no efluente, desapareceu completamente nas experiências catalíticas a 200°C, obtendo-se no final das reacções soluções incolores.

A análise mais detalhada das curvas de remoção de TOC apresentadas na Figura 1, permite a sua divisão em três regiões distintas. Na região I (os primeiros 30 min de reacção), observa-se um aumento brusco na remoção do TOC (entre 45 e 70% a 200°C), correspondendo à decomposição de grandes moléculas orgânicas em intermediários mais pequenos, facilmente oxidáveis a CO_2 e H_2O . Na região II (entre 30 e 120-240 min de reacção), a remoção de TOC é bastante reduzida, devido à degradação de alguns intermediários em compostos refractários à oxidação, como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, observando-se um efeito inibitório na reacção. Dependendo das condições reaccionais utilizadas, a remoção de TOC nesta etapa ronda os 10-20% do valor original. Na região III (após 120-240 min de reacção), a remoção de TOC não é significativamente alterada, devido à presença dos compostos orgânicos refractários à oxidação. Este efeito inibitório é particularmente evidenciado a 100°C, uma vez que a esta temperatura, os catalisadores usados são completamente inactivos na degradação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular [2-4].

Baseado nas observações anteriores, desenvolveu-se um modelo cinético para descrever os resultados catalíticos obtidos na degradação do efluente de lagar de azeite a 200°C (equações (1) - (3)). O modelo proposto toma em consideração desactivação dos catalisadores, à custa de uma função de desactivação, α (3) e a redução da velocidade de remoção de TOC, originada pelo aumento do carácter inibitório do efluente, por meio de uma função de inibição, τ (2). A remoção do TOC por via não catalítica não pode ser desprezada (sobretudo a 200°C), sendo necessário ter em conta que os compostos orgânicos presentes no efluente são degradados por oxidação catalítica e não catalítica, correspondendo a cada processo uma constante de velocidade específica, que se designou por k_{het} e k_{hom} , respectivamente. Os produtos finais obtidos são CO_2 , H_2O e compostos orgânicos refractários. Para a contribuição catalítica, adoptou-se uma abordagem segundo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando que a reacção ocorre na fase adsorvida (para uma concentração de fase activa, W em $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{L}$) entre as moléculas orgânicas e oxigénio adsorvido dissociativamente (constantes de equilíbrio de adsorção, K_{TOC} e K_{O_2} , respectivamente).

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k_{\text{hom}} [\text{TOC}] \tau + \frac{W \cdot k_{\text{het}} K_{\text{TOC}} [\text{TOC}] \sqrt{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}}{(1 + K_{\text{TOC}} [\text{TOC}] + \sqrt{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]})^2} \alpha \quad (14)$$

$$\tau = 1 - [\text{TOC}]_{\infty} / [\text{TOC}] \quad (15)$$

$$\alpha = e^{-kt} \quad (16)$$

A aplicação do modelo desenvolvido aos dados experimentais, produziu um excelente ajuste (Figura 2), permitindo dos parâmetros obtidos tirar importantes ilações sobre a influência do metal e da adsorção do substrato e do oxigénio no mecanismo de reacção e de desactivação dos catalisadores.

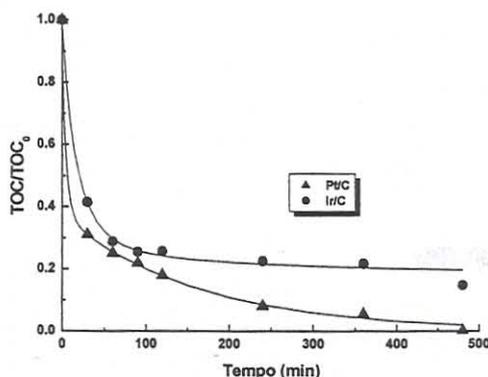


Figura 2 – Resultados obtidos no ajuste do modelo cinético desenvolvido aos dados experimentais da CWAO do efluente de lagar de azeite a 200°C e 6.9 bar de p_{O_2} .

4. CONCLUSÕES

Da realização deste trabalho concluiu-se que a oxidação catalítica por via húmida é um processo adequado ao tratamento de efluentes de lagares de azeite, usando catalisadores de Pt/C e de Ir/C preparados por impregnação incipiente. De salientar a remoção completa do TOC e da cor obtida a 200°C com o catalisador de Pt/C após 8 h de reacção. O desenvolvimento de um modelo cinético considerando a contribuição de reacção homogénea e heterogénea, inibição da reacção devido à formação de compostos orgânicos refractários à oxidação e desactivação catalítica, conduziu a um excelente ajuste dos resultados catalíticos obtidos experimentalmente a 200°C.

5. AGRADECIMENTO

À FCT, ao POCTI e ao FEDER pelo apoio financeiro ao projecto POCTI/1181.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Despacho Conjunto nº 118/2000, Diário da República, 2ª Série, nº 28, 3 de Fevereiro (2000).
- [2] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Applied Catalysis B: Environmental, 27 (2000) L217.
- [3] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, P. Kalck, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 182-183 (2002) 48.
- [4] H.T. Gomes, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Industrial and Engineering Chemistry Research, 43 (2004) 1216.