



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Degradação de um corante azo por oxidação
tipo Fenton, usando carvões como suportes***

Tese de Mestrado Integrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Filipa Mesquita Alves Castro Duarte

Orientador : Prof. Luís Miguel Palma Madeira

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

Faço questão de incluir nesta secção algumas pessoas que merecem todo o meu respeito e reconhecimento.

É o caso do Prof. Miguel Madeira, pela disponibilidade e apoio contínuos, do Prof. Maldonado-Hódar (da Universidade de Granada), pela hospitalidade no breve período que passei no seu laboratório e pelas explicações incansáveis, do Dr. Agustin Pérez, pela ajuda preciosa e paciência inesgotável, do Mestre Herney Ramirez, pelo esclarecimento pormenorizado e ajuda contínua na operação da instalação para os ensaios de oxidação catalítica, do Mestre Luís Carlos Matos, que tem o dom de solucionar todos os problemas técnicos, assim como o Eng.^o César Águia, a quem quero agradecer também pela boa disposição durante as longas horas de trabalho laboratorial.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a degradação do corante azo não biodegradável *Orange II*, usando um processo heterogéneo do tipo Fenton. Para isso, utilizaram-se catalisadores distintos para suportar metais de transição, tendo sido usados dois procedimentos diferentes na preparação dos materiais de forma a obterem-se catalisadores activos e minimizar-se a lixiviação do metal. Assim, prepararam-se aerogéis dopados com diversos metais (Fe, Co, Ni, Cu, W e Mn) e aerogéis impregnados com alguns desses metais (Fe e Ni), esperando-se que a elevada porosidade das amostras favoreça o acesso dos reagentes aos centros activos. Os catalisadores foram caracterizados recorrendo-se a diversas técnicas, nomeadamente: adsorção de N₂, porosimetria de mercúrio, termogravimetria (TG), difracção de raios-X (XRD), microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e microscopia electrónica de varrimento (SEM). Os primeiros ensaios catalíticos foram levados a cabo com aerogéis dopados com aproximadamente 3,5% (p/p) de metal, preparados a partir de polimerização de resorcinol e formaldeído. Com a técnica de dopagem pretende-se minimizar a lixiviação, já que o processo de síntese destas amostras impõe que o metal faça parte da matriz do polímero. Daí foram escolhidos os metais com melhores desempenhos, Fe e Ni, os quais foram usados na impregnação de dois carvões diferentes: carvão M, mesoporoso, e carvão AS3, microporoso, ambos aerogéis de carvão puro. Conclui-se que a capacidade de adsorção do carvão AS3 é preponderante, excepto quando o metal tem uma grande reactividade (como é o caso do Fe capaz de remover totalmente a cor em 8h), o qual importa dispersar num suporte mesoporoso, como o carvão M (remoção total do corante em menos de 4h. Assim, este último proporcionou o catalisador mais activo, M-Fe. Por outro lado, os valores de lixiviação para o Fe são geralmente baixos com valores de cerca de 2,5% no M-Fe e 0,5% no AS3-Fe.

Palavras Chave: oxidação, Fenton, corantes, peróxido de hidrogénio, carvões, metais de transição.

Abstract

This work deals with the degradation of the non-biodegradable azo-dye Orange II using the heterogeneous Fenton-like reaction. For that, different catalysts have been used to support transition metals, using two different procedures in catalyst's preparation so that active materials with low leaching could be obtained. Thus, doped aerogels with several metals (Fe, Co, Ni, Cu, W and Mn) were prepared, as well as impregnated aerogels with some of them (Fe and Ni), aiming that the high porosity of the samples promotes the reagent's access to the active sites. The catalysts were characterized by different techniques: N₂ adsorption, mercury porosimetry, thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The first catalytic experiments were carried out with doped aerogels which were synthesised from resorcinol-formaldehyde polymerization and doped with around 3.5 wt.% of metal. The doping technique is expected to minimize the metal's leaching since it leads to the incorporation of the metal particles inside the polymer matrix. Then the metals with the best performance and the lowest leaching were chosen (Fe and Ni) for the impregnation of two different sorts of carbons: one mesoporous, carbon M, and another microporous, carbon AS3, both of them being also aerogels. It was concluded that the adsorption capacity of carbon AS3 prevails, except when it is impregnated with a high reactive metal (Fe) with a total dye removal in 8 hours. This metal should preferably be dispersed in a mesoporous support such as carbon M, which leads to the solution decolouration in 4 hours. This one leads to the most reactive catalyst, M-Fe. On the other hand, leaching values for Fe are usually low, ca. 2.5% in case of M-Fe catalyst and 0.5% in the case of AS3-Fe.

Key-words: oxidation, Fenton, dyes, hydrogen peroxide, carbons, transition metals.

Índice

Notação e Glossário	2
1 Introdução	3
2 Parte Experimental	6
2.1 Preparação e caracterização dos catalisadores	6
2.2 Actividade Catalítica	8
3 Resultados e Discussão	10
3.1 Caracterização dos catalisadores	10
3.1.1 Catalisadores dopados	10
3.1.2 Catalisadores impregnados	11
3.2 Actividade Catalítica	19
3.2.1 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis dopados	19
3.2.2 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis impregnados	21
3.2.3 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis dopados vs. aerogéis impregnados	25
4 Conclusões	28
5 Referências Bibliográficas	30
Anexo I - Testes de Reprodutibilidade	33
Anexo II - Isotérmicas de adsorção de N ₂	36
Anexo III - Fotografias por HRTEM	37
Anexo IV - Fotografias por SEM dos Catalisadores Dopados	39
Anexo V - Aerogéis Dopados: Catálise vs. Adsorção	41
Anexo VI - Oxidação do corante OII ao pH da solução	43

Notação e Glossário

C	concentração de corante num dado instante	mol.L ⁻¹
C ₀	concentração de corante no instante inicial	mol.L ⁻¹
S _{ext}	área da superfície externa dos poros com diâmetro maior que 3,7 nm	m ² .g ⁻¹
S _{N2}	área por BET	m ² .g ⁻¹
S _{mic}	área de microporos	m ² .g ⁻¹
t	tempo	h
T	temperatura	°C
V ₂	volume dos poros com diâmetro entre 3,7 e 50 nm	cm ³ .g ⁻¹
V ₃	volume dos poros com diâmetro maior que 50 nm	cm ³ .g ⁻¹
W _{mic}	volume de microporos	cm ³ .g ⁻¹
Letras gregas		
ρ	massa específica	g.cm ⁻³

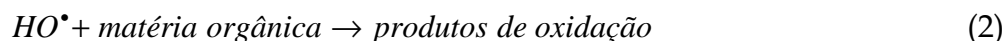
Lista de Siglas

HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscope</i> Microscópio de Transmissão Electrónica de Alta Resolução
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> Microscópio Electrónico de Varrimento
XRD	<i>x-ray diffraction</i> Difracção de Raios-X

1 Introdução

A indústria têxtil assume um papel particularmente importante em diversos países, nomeadamente em Portugal, onde possui elevada relevância no âmbito da indústria transformadora, representando 18,7% do número de empresas, 24,2% dos postos de trabalho, 12,9% das exportações totais e 2,9% do PIB nacional, segundo dados do INE de 2004 [1]. Tal é positivo a nível económico, mas contribui significativamente para a poluição das águas, através dos resíduos indesejáveis presentes nos seus efluentes, tratando-se, em particular no caso das indústrias têxteis, de moléculas orgânicas complexas, difíceis de degradar. Para combater esta problemática existem vários processos possíveis, que podem ser físicos, biológicos ou químicos. Os primeiros, que incluem por exemplo extracção líquido-líquido, adsorção ou permuta iónica, não se mostram suficientemente eficazes, na medida em que se transferem as substâncias poluentes de uma fase para outra, em vez de destruí-las. Os tratamentos biológicos, por sua vez, ocorrem normalmente a velocidades reduzidas. Para além disso, muitos dos compostos presentes nesses efluentes (como é o caso de diversos corantes) são frequentemente não biodegradáveis ou inclusivamente tóxicos para os microrganismos usados nos sistemas biológicos, tornando-se inibidores destes tipos de processos. Para superar estas limitações surgem os processos químicos, nomeadamente os chamados Processos de Oxidação Avançada (POA's) que permitem a degradação e nalguns casos mineralização praticamente total dos poluentes orgânicos, de uma forma eficaz, rápida e barata. Estes processos baseiam-se na geração de espécies altamente reactivas, sendo um dos mais conhecidos o baseado no reagente de Fenton, onde a reacção entre o ião de ferro (II) e o peróxido de hidrogénio é usada para a produção dos radicais HO^{\bullet} , capazes de atacarem as ligações da maioria dos compostos orgânicos presentes em tais efluentes. De forma simplificada, este processo pode ser traduzido pelas seguintes reacções :





sendo posteriormente o estado de oxidação do Fe^{2+} repostado por uma série de reacções bem conhecidas e divulgadas na literatura [2, 3].

No caso em estudo o composto a degradar é o corante *Orange II*, cuja estrutura se apresenta na Fig.1, o qual foi seleccionado como composto modelo por ser representativo da sua classe (corantes azo), ser barato e ser muito usado na indústria têxtil e do papel [4].

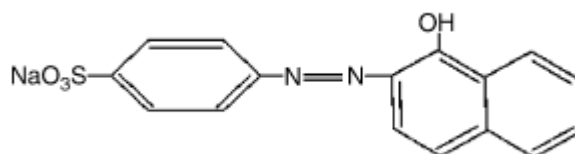


Figura 1 - Estrutura química do corante Orange II.

As vantagens do processo baseado no reagente de Fenton centram-se na simplicidade da destruição do contaminante, no facto de poder ser realizado a condições de operação amenas (pressão atmosférica e temperaturas próximas da temperatura ambiente) e no baixo custo, uma vez que não exige equipamento específico [5]. Na verdade, o custo associado prende-se fundamentalmente com a quantidade de peróxido de hidrogénio usada, o que, por isso, deve ser alvo de uma optimização cuidada [4].

Os processos Fenton e tipo Fenton (este último partindo-se de Fe (III)) podem ser levados a cabo num sistema homogéneo, usando-se para o efeito o catalisador de ferro dissolvido no meio aquoso, ou de forma heterogénea. O sistema homogéneo mostra-se no entanto menos adequado, uma vez que origina valores elevados de concentração do metal (ferro ou outro metal de transição) no efluente final. No caso do ferro, isto leva a uma concentração de iões que ronda os 50-80 ppm, ultrapassando bastante o limite

legal imposto pelas directivas da União Europeia, de apenas 2 ppm [6]. Embora seja possível a recuperação do metal/tratamento das lamas, tal leva a custos adicionais e a um aumento na complexidade do processo. Assim, vários estudos têm sido feitos no sentido de se procurarem sistemas heterogéneos eficientes, com baixos níveis de lixiviação do metal, de forma a permitirem também a reutilização dos catalisadores, recorrendo-se a diferentes suportes para o catalisador metálico (argilas, zeólitos, carvões, etc.). Os carvões em particular são uma boa opção, uma vez que são de baixo custo, possuem elevadas áreas superficiais e a sua porosidade pode ser controlada [7]. Existem vários tipos de carvões, por exemplo, os carvões activados, provenientes de produtos agrícolas, e os aerogéis, sintetizados a partir de polímeros. Os primeiros são de baixo custo, mas a sua composição é muito variável, enquanto que os segundos oferecem pureza, homogeneidade e porosidade controlada, embora exijam equipamentos específicos na sua produção [4].

Com base nos promissores resultados obtidos num estudo recente [4], optou-se por usar aerogéis como suportes para o catalisador, procurando-se variar a composição, textura e porosidade dos mesmos, características que dependem da sua preparação. Os catalisadores finais serão obtidos por dopagem do metal, ou por impregnação do mesmo. No primeiro caso, os metais são incluídos na matriz dos carvões durante a sua síntese, passando a fazer parte da própria estrutura do carvão, o que poderá ser vantajoso para se diminuir a lixiviação. No segundo, usou-se um suporte mesoporoso, aqui designado por carvão M, e um microporoso, carvãoAS3, que foram postos em contacto com a solução do metal já depois da sua síntese, i.e., impregnação por via húmida na sua superfície, o que aumenta a acessibilidade dos metais. Como já se referiu, o desempenho dos catalisadores suportados em carvões depende das suas características, pelo que se procedeu a um estudo suficientemente completo para a análise da morfologia e propriedades texturais de todas as amostras.

Vários estudos apontam para a possibilidade de se usarem outros metais de transição em processos de oxidação deste tipo, pelo que, para além do ferro, se usaram outros metais (Cu, Co, Ni, Mn e W), com o objectivo de se compararem os seus desempenhos a nível reactivo e de lixiviação.

2 Parte Experimental

2.1 Preparação e caracterização dos catalisadores

Prepararam-se duas séries de catalisadores em que se variou o método de deposição do metal (dopagem e impregnação por via húmida). Ambas as séries estão baseadas na síntese de aerogéis de carvão a partir da policondensação do resorcinol (R) e formaldeído (F) em solução aquosa. Esta técnica permite obter materiais altamente porosos e foi já descrita em publicações anteriores [4, 8].

Primeiro prepararam-se os aerogéis de carvão dopados com metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu, W e Mn), adicionando-se à solução de partida a quantidade necessária dos sais precursores para se obter um teor de metal no aerogel de carvão de cerca de 3,5% (p/p). De seguida, foram preparados aerogéis de carvão puros que foram posteriormente usados como suporte para impregnação. Para o suporte M (mesoporoso) usou-se Na_2CO_3 como catalisador de polimerização (C) numa relação molar de $R/C = 300$, enquanto que no caso do suporte AS3 (microporoso) não se adicionou nenhum catalisador de polimerização. Em todos os casos (suportes dopados e impregnados) usou-se uma razão molar de $R/F = 0,5$ e a reacção de polimerização desenrolou-se durante o primeiro dia à temperatura ambiente, no segundo, à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, e nos cinco dias seguintes, a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Depois deste processo os géis obtidos foram tratados com acetona, secos em CO_2 supercrítico e carbonizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, excepto no caso do suporte AS3, o qual, para se obter um carvão altamente microporoso, foi carbonizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e depois activado por vapor de água a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos suportes M e AS3 prepararam-se os catalisadores por impregnação dos acetatos de Fe e Ni com uma carga final de 7% (p/p) de metal, sendo as amostras finalmente tratadas em atmosfera inerte a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para a decomposição dos acetatos. No caso dos aerogéis dopados não se realizaram tratamentos térmicos posteriores, visto que os sais precursores já foram decompostos durante a carbonização.

A denominação dos carvões dopados é AX, onde X é o metal que o suporte A contém, e no caso dos carvões impregnados, será M-X ou AS3-X, conforme se trata do suporte M ou AS3, respectivamente.

Uma vez preparados, a textura porosa dos catalisadores é caracterizada por adsorção de gases (N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$) e porosimetria de mercúrio, a sua morfologia analisada por SEM, e a dispersão das partículas metálicas por XRD e HRTEM. No caso dos catalisadores impregnados, a decomposição do precursor sobre o suporte foi avaliada por TG.

A adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ permitiu obter as áreas superficiais BET (S_{BET}) e as áreas de microporos (S_{mic}), obtidas pelas equações de BET e Dubinin-Raduskevich, respectivamente [9]. O volume de microporos (W_0) foi também obtido pela equação de Dubinin-Raduskevich, usando-se os dados obtidos por adsorção de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

A porosimetria de mercúrio foi levada a cabo no equipamento Quantachrome Autoscan 60 a pressões até $4200\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta técnica permitiu obter os seguintes parâmetros: massa específica da partícula (ρ), volume de poros com diâmetro entre 3,7 e 50 nm (V_2), volume de macroporos - poros com diâmetro maior que 50 nm (V_3) - e área da superfície externa, i.e. área dos poros com diâmetro maior que 3,7 nm (S_{ext}).

A microscopia de varrimento (SEM) fez-se com um microscópio ZESS DSM 950 (30 Kv), não necessitando a amostra de nenhuma preparação específica. Na verdade, nesta técnica a espessura da amostra não é importante, pelo que o tamanho é unicamente delimitado pelo porta-amostras, devendo apenas ser cortada e polida para não contaminar o microscópio [9].

Pelo contrário, a técnica HRTEM exige que a amostra seja previamente preparada. A preparação depende do tipo de material em estudo e da informação que se pretende obter, mas a amostra tem que ser sempre fina o suficiente para que seja transparente ao feixe de electrões e, ao mesmo tempo, representativa do material [9]. O equipamento usado aqui foi um microscópio electrónico CM-20 da Philips.

A difracção de raios-X foi levada a cabo num difractómetro Bruker D8 Advance, onde a amostra está em pó.

2.2 Actividade Catalítica

A oxidação química do corante *Orange II* (OII, Fluka p.a.) foi levada a cabo num reactor fechado, à pressão atmosférica, usando-se um litro da solução de corante (0,1 mM), cuja temperatura é controlada por um banho termostático da Huber (unidade Polystat CC1). Usou-se esta concentração de OII porque se encontra dentro da gama de concentrações normalmente encontradas em efluentes industriais [10]. A solução é agitada por um agitador magnético e recorre-se a uma solução 0,1 M de ácido sulfúrico para acertar o pH. Após estabilização da temperatura e do pH, é adicionada à solução o catalisador em pó e finalmente o peróxido de hidrogénio (30% p/p, Merck), sendo este considerado o instante inicial da reacção, $t = 0$. A absorvância é continuamente lida por um espectrofotómetro (Philips PU8625 UV-vis) ao comprimento de onda característico do corante (486 nm), o que exige o uso de uma bomba peristáltica para se recircular a mistura através de uma célula de fluxo contínuo. A temperatura, o pH e a absorvância são registados usando o software LabVIEW 5.0 (Fig. 2). Em todos os ensaios usou-se uma concentração de oxidante (peróxido de hidrogénio) de 6 mM, $T=30^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=3$, valores já optimizados em trabalho anterior [4].

A reprodutibilidade dos resultados foi analisada para várias das experiências efectuadas, tendo-se concluído que, para o mesmo instante, as concentrações de OII diferem no máximo 6% (ver Anexo I).

Ao longo dos ensaios retiraram-se várias amostras, conforme descrito por Ramirez *et al.* [4, 11], e a quantidade de metal em solução em cada uma delas foi medida por um espectrofotómetro de absorção atómica (UNICAM 939/959).

Tinha-se em mente avaliar o grau de mineralização atingido ao longo da reacção, mas devido a problemas de diversa ordem nos resultados obtidos nas análises de COT (Carbono Orgânico Total), optou-se por não se incluírem quaisquer resultados.

Registo dos dados no
Programa Lab VIEW 5.0

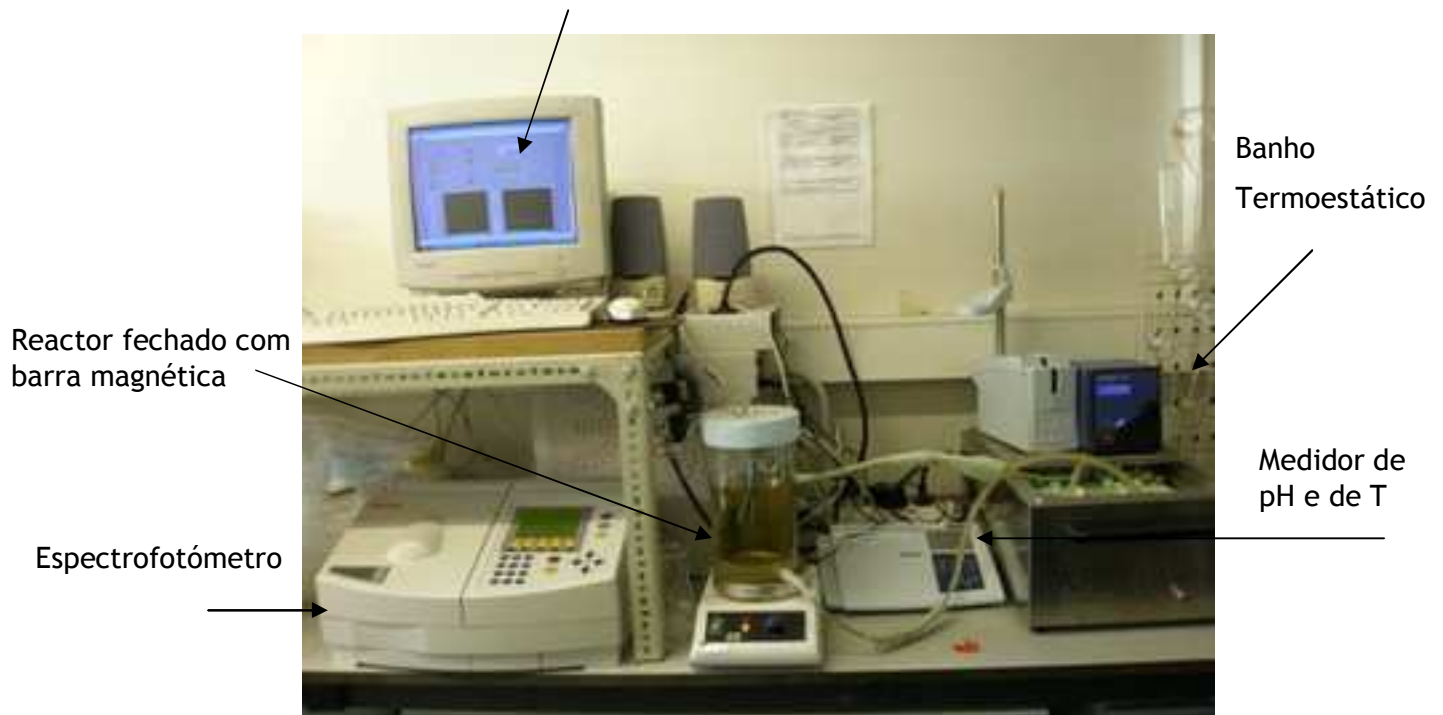


Figura 2 - Imagem da instalação para realização dos ensaios catalíticos de degradação da solução de OII.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

3.1.1 Catalisadores Dopados

Há que ter presente que a caracterização dos catalisadores dopados não foi feita no âmbito desta tese de Mestrado Integrado, tendo-se recorrido a resultados anteriormente obtidos pelo grupo de Granada (com quem colaborámos), parte deles já publicados na literatura abaixo citada. Porém, tais resultados são fundamentais para melhor se compreender o comportamento catalítico das amostras em questão.

A presença dos distintos metais na solução original de polimerização (carvões dopados) tem uma grande influência nas suas características texturais [12]. A título de resumo, a Fig. 3 mostra a distribuição do tamanho de poros para as amostras dopadas com Fe, Co, Ni e Cu carbonizadas a 500 °C. Observa-se que se obtiveram amostras predominantemente mesoporosas (ANi e ACo) ou macroporosas (AFe e ACu). Os correspondentes valores de volume de meso e macroporos obtidos por porosimetria de mercúrio e as áreas superficiais encontram-se na Tabela 1.

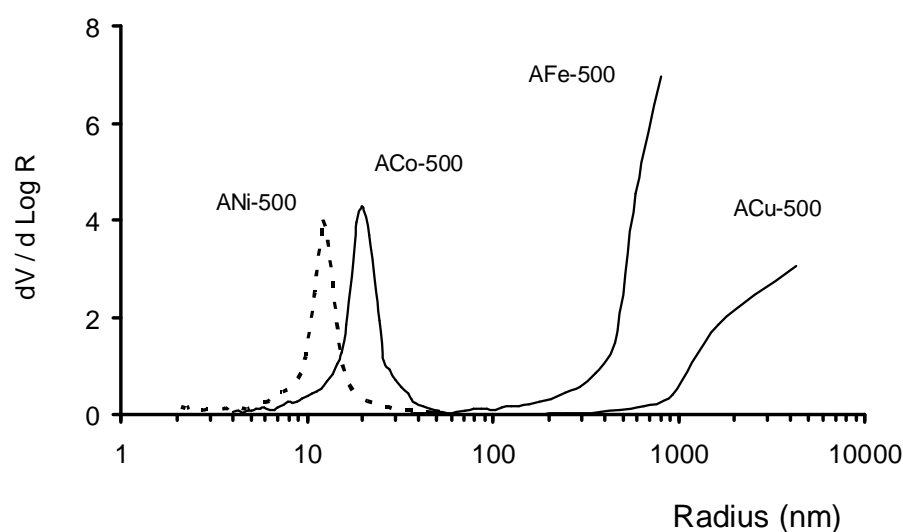


Figura 3 – Distribuição do tamanho de poros (macro e mesoporos) obtidos por porosimetria de mercúrio em aerogéis de carvão dopados [12].

Tabela 1 – Características da textura dos aerogéis de carvão dopados [12].

Amostra	Quantidade de metal	ρ	V_2	V_3	S_{ext}	S_{N_2}
	(%, p/p)	$g.cm^{-3}$	$cm^3.g^{-1}$		$m^2.g^{-1}$	
AFe-500	3,3	0,44	0,00	1,52	7	482
ACo-500	4,2	0,50	0,89	0,12	132	660
ANi-500	3,3	0,57	0,82	0,03	176	669
ACu-500	3,4	0,47	0,00	1,44	2	286

ρ = densidade da partícula, V_2 = volume de poros com diâmetro entre 3,7 e 50 nm, V_3 = volume de poros com diâmetro maior que 50 nm (macroporos), S_{ext} = área da superfície externa, área dos poros com diâmetro maior que 3,7 nm, S_{N_2} = área superficial por BET.

A Tabela 1 mostra que a amostra ACo tem um teor de metal um pouco mais elevado que as restantes. Por outro lado, observa-se que são as amostras com maior volume de mesoporos (V_2) e menor volume de macroporos (V_3) as que têm maiores áreas superficiais (ACo e ANi), confirmando-se assim que os macroporos são os poros que contribuem menos para este parâmetro.

Sabe-se que nestas amostras os metais estão homoganeamente distribuídos na estrutura do aerogel de carvão, como foi observado por HRTEM, e que estão altamente dispersos, uma vez que só se obtiveram picos de difracção de raios-X no caso da amostra AFe [12], correspondentes a Fe e Fe_2O_3 , o que indica que este está pior disperso e que a matriz orgânica tende a reduzir os metais durante os tratamentos térmicos.

3.1.2 Catalisadores Impregnados

No caso das amostras baseadas nos suportes M e AS3, mediram-se as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77K (- 196 °C) para todas elas, i.e. suporte M, M-Fe, M-Ni, suporte AS3, AS3-Fe e AS3-Ni e, a título de exemplo, apresentam-se na Fig. 4 as isotérmicas dos

suportes e na Fig. 5 as isotérmicas dos dois carvões impregnados com Fe. Estas não diferem significativamente das isotérmicas dos carvões que suportam o Ni, como prova a Tabela 2, mas que no entanto podem ser vistas no Anexo II.

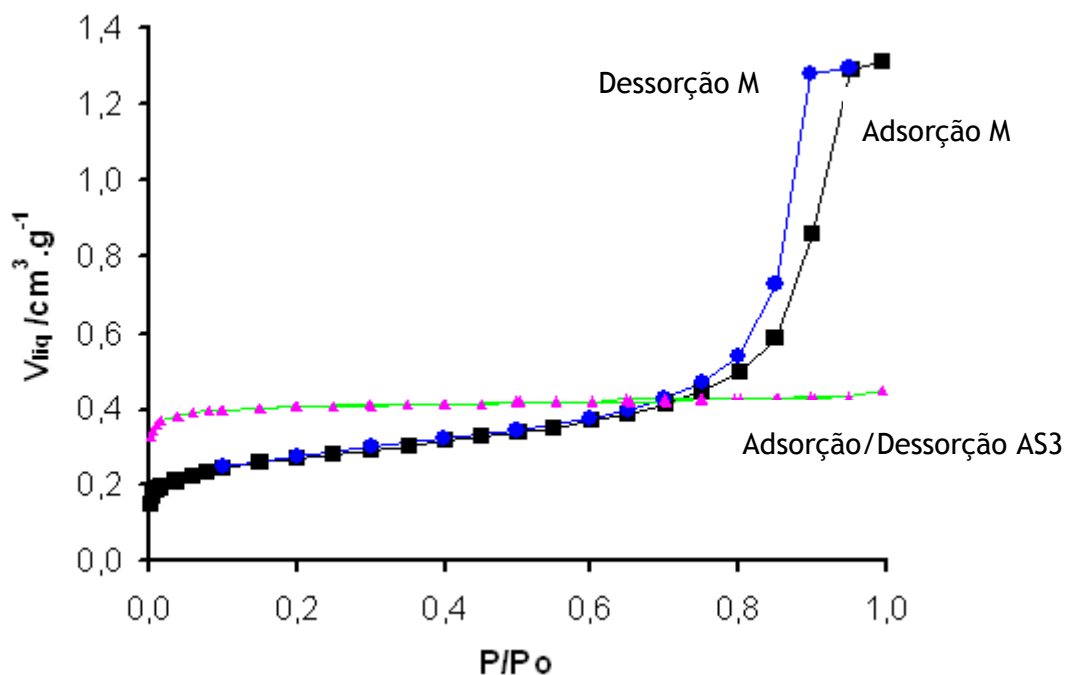


Figura 4 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ nos suportes M e AS3.

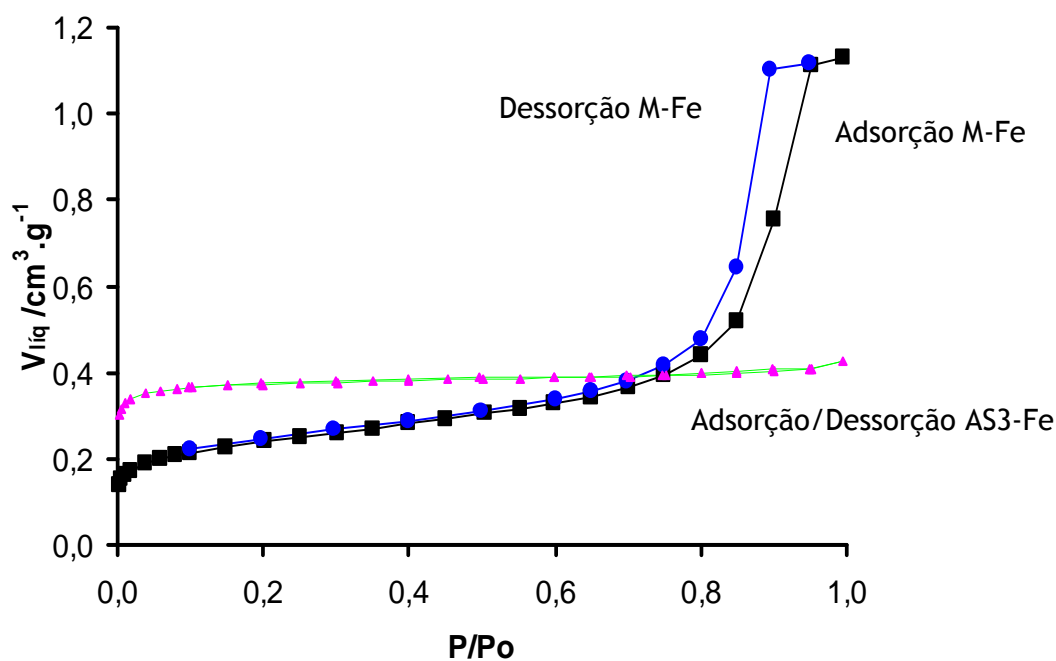


Figura 5 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ nos catalisadores M-Fe e AS3-Fe.

Para o suporte AS3, com e sem impregnação (Figs. 5 e 4, respectivamente), obtiveram-se isotérmicas do tipo I, típica dos sólidos microporosos; uma vez saturados os microporos, observa-se um patamar e não há histerese. O suporte M apresenta uma isotérmica do tipo IV, correspondente a sólidos mesoporosos, que apresenta um grande aumento da quantidade adsorvida a pressões relativas altas (adsorção nos mesoporos). Neste caso verifica-se um importante ciclo de histerese. No catalisador impregnado, a quantidade adsorvida a pressões relativas elevadas é menor do que no respectivo suporte, o que está relacionado com a diminuição de área evidenciada na Tabela 2.

Tabela 2 – Características da textura dos aerogéis de carvão impregnados.

Amostra	S_{BET} (m².g⁻¹)	S_{mic} (m².g⁻¹)
AS3	1032	1001
AS3-Fe	944	907
AS3-Ni	914	857
M	611	287
M-Fe	543	239
M-Ni	535	237

S_{mic} – área dos microporos

Apesar de S_{BET} ser apenas uma área aparente (não considera as interações entre as moléculas do gás adsorvidas e a 77 K as moléculas de gás podem não ter energia cinética suficiente para penetrarem nos microporos), a superioridade destes valores no caso do aerogel AS3 (Tabela 2) confirmam que os microporos são os que mais contribuem para a área superficial de um material. Neste caso, S_{mic} é também mais elevada e estes valores são muito parecidos com os valores de S_{BET}, uma vez que praticamente não há mesoporos. Quando o suporte é mesoporoso, tal diferença é muito mais acentuada, pois S_{BET} contabiliza micro e mesoporos. É o caso das amostras

baseadas no suporte M. Em ambos os casos há uma ligeira diminuição quando se comparam as áreas dos suportes não impregnados com as dos suportes impregnados, o que se deve provavelmente ao bloqueio de poros por parte das partículas metálicas.

Para uma análise mais rigorosa e pormenorizada da microporosidade das amostras, procedeu-se à adsorção com CO₂ a 273K (0 °C) em ambos os suportes (Fig.6). Aqui, a gama de pressões relativas estudada é bastante mais curta, uma vez que a pressão de saturação do dióxido de carbono a 273 K é muito mais alta que a do azoto líquido, a 77 K.

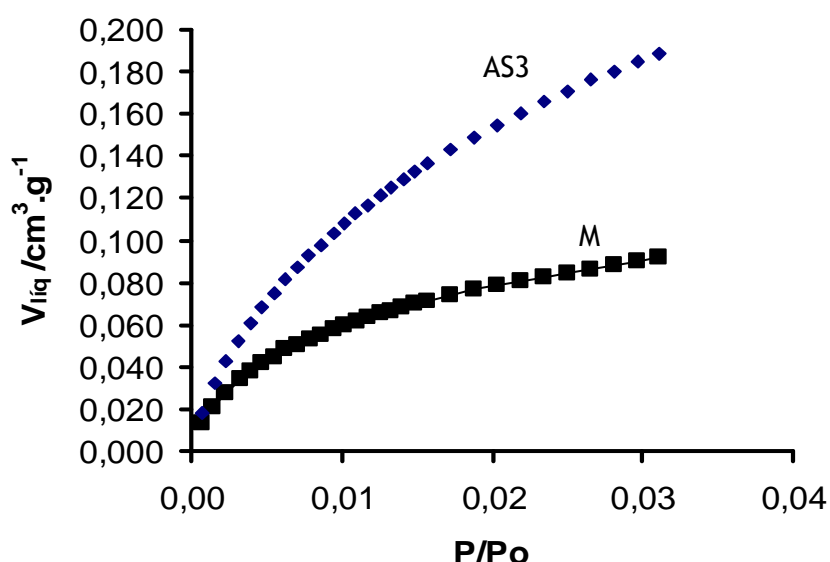


Figura 6 – Isotérmicas de adsorção de CO₂ nos suportes M e AS3.

Tabela 3 – Volume de microporos nos suportes AS3 e M por adsorção de CO₂ a 273 K.

Amostra	W ₀ (cm ³ .g ⁻¹)
AS3	0,362
M	0,163

W₀ – volume de microporos

Como se esperava, o volume de microporos no suporte AS3 é bastante significativo e muito mais elevado do que no caso do suporte M (Tabela 3), o qual se apresenta como um carvão mesoporoso com microporos.

A dispersão da fase metálica sobre os suportes é claramente determinada pela sua textura porosa. A maior superfície externa (mesoporosidade) do suporte M favorece a dispersão da fase metálica. Como é possível ver por HRTEM, Fig. 7, as partículas de Fe são muito maiores no catalisador AS3-Fe (cerca de 15-20 nm vs. 1-2 nm para o M-Fe), apesar de estarem também bem distribuídas. As fotografias referentes aos outros catalisadores (M-Ni e AS3-Ni) apresentam-se no Anexo III, das quais se tiram as mesmas conclusões.

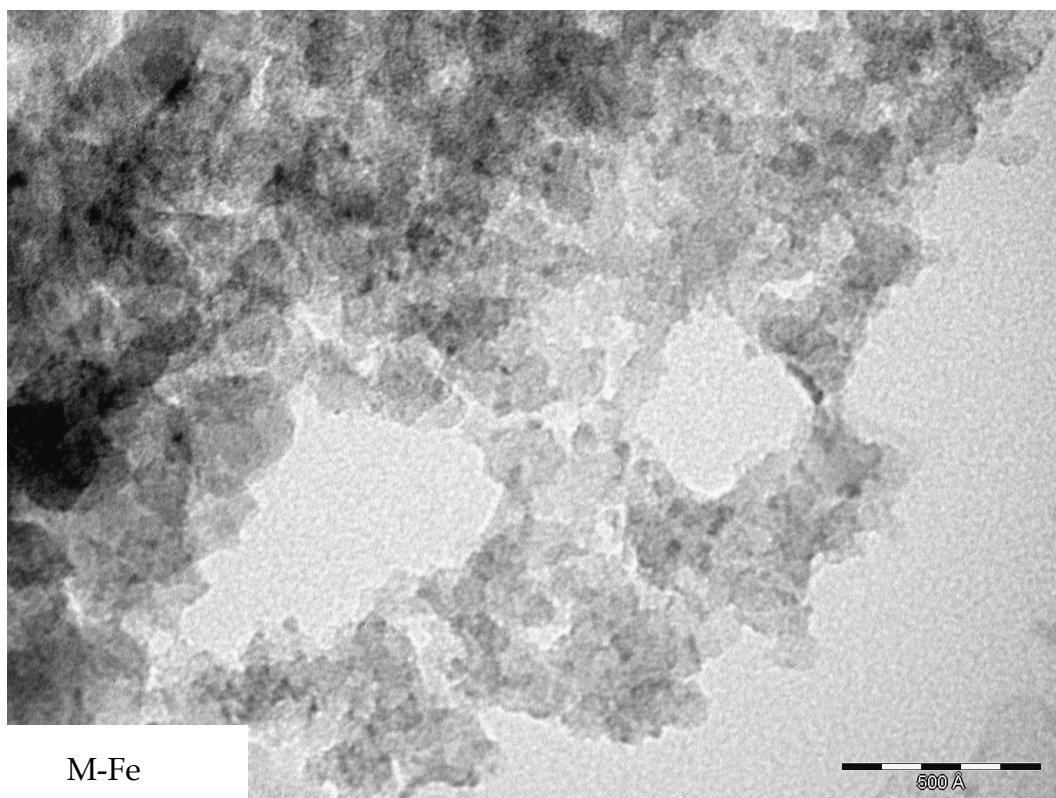
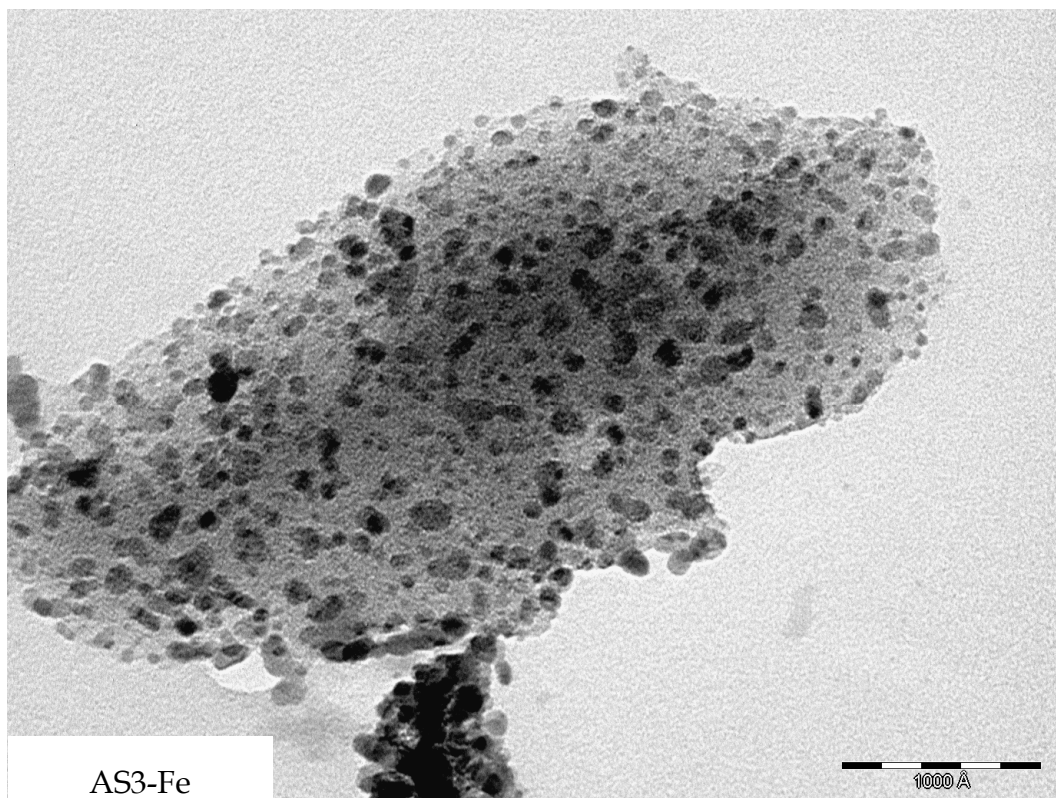


Figura 7 - Fotografias de HRTEM para os catalisadores de ferro impregnados.

O Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) permite a observação da morfologia das amostras. Para as amostras impregnadas a morfologia dos catalisadores é igual à do suporte, sendo mostrada na Fig.8, como exemplo, a fotografia obtida para o suporte M. Pelo contrário, no caso das amostras dopadas, a morfologia altera-se, já que o metal actua também como catalisador da polimerização, o que modifica o tamanho das partículas (Anexo IV).

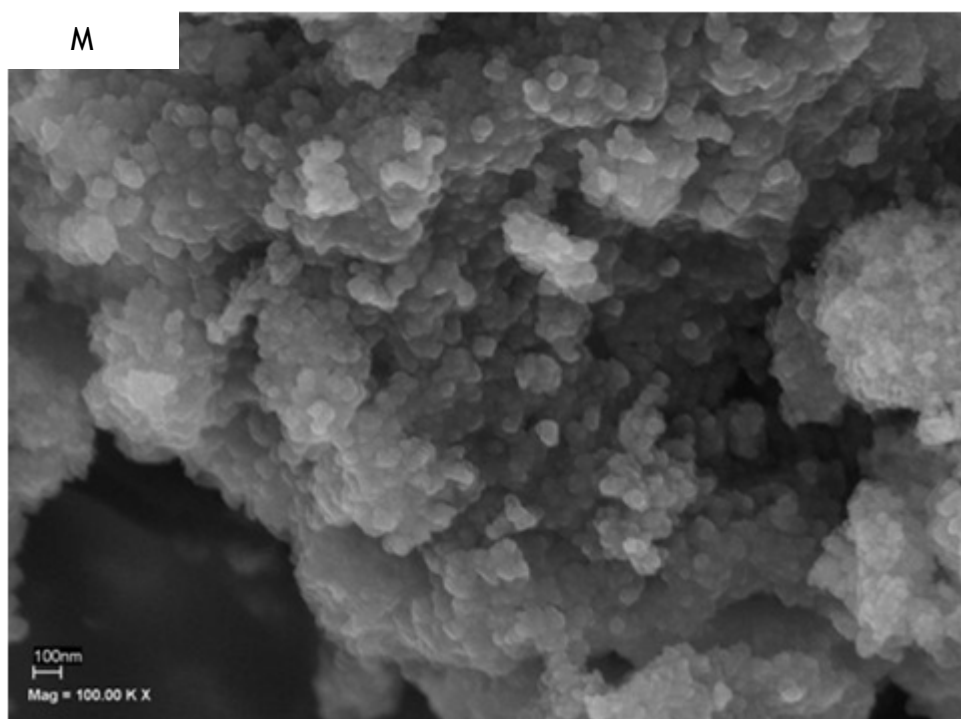


Figura 8 – Fotografia obtida por SEM do suporte M.

Importa ainda referir que foi comprovado por TG que os acetatos de cada metal foram correctamente decompostos e que as únicas fases cristalinas encontradas por difracção de raios-X correspondem a óxidos metálicos (Figs. 9 e 10).

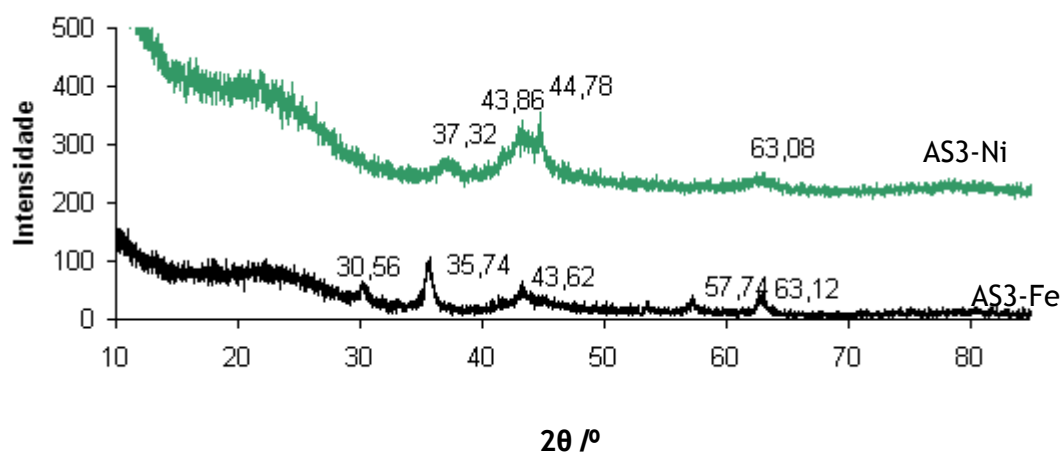


Figura 9 – Dados obtidos por difracção de raios-X para as amostras AS3-Ni e AS3-Fe.

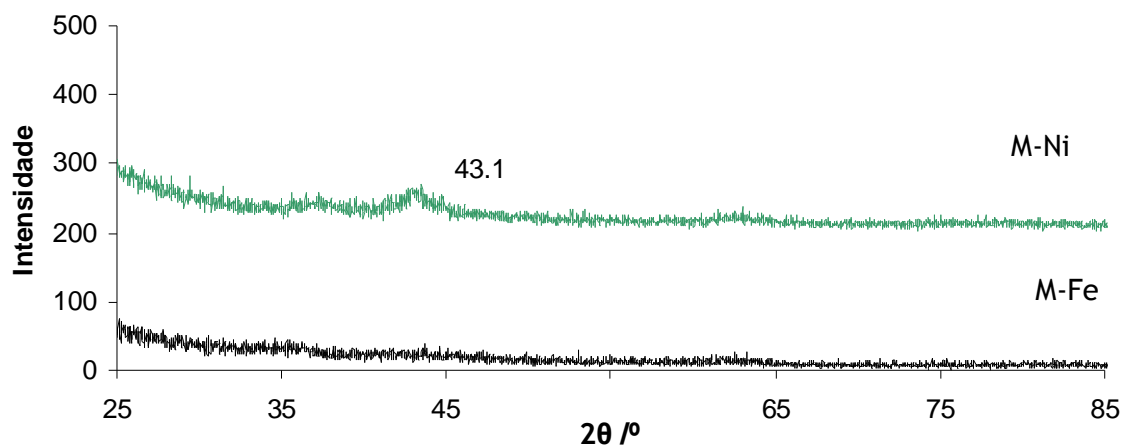


Figura 10 – Dados obtidos por difracção de raios-X para as amostras M-Ni e M-Fe.

Fica assim claro que a melhor dispersão dos metais acontece no suporte mesoporoso (M), onde as partículas estão tão bem dispersas que são quase indetectáveis pela técnica de raios-X (Fig. 10), só se distinguindo o pico a uma intensidade de 43,1, indicando a possível existência de óxidos de níquel. No caso dos catalisadores impregnados no suporte microporoso (Fig. 9), o metal mais bem disperso parece ser o ferro, que se apresenta na forma de diversos óxidos. O Ni neste suporte está também na forma de óxidos, mas também existe na forma de Ni metálico (pico a 44,6°).

3.2 Actividade Catalítica

3.2.1 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis dopados

Os carvões dopados com 3,5% em peso de vários metais de transição foram testados na degradação do corante *Orange II* (OII), num reactor fechado tipo *slurry*. Conforme se referiu, estas amostras foram obtidas incorporando os metais na estrutura dos próprios aerogéis. Os diferentes desempenhos mostram-se na Fig. 11.

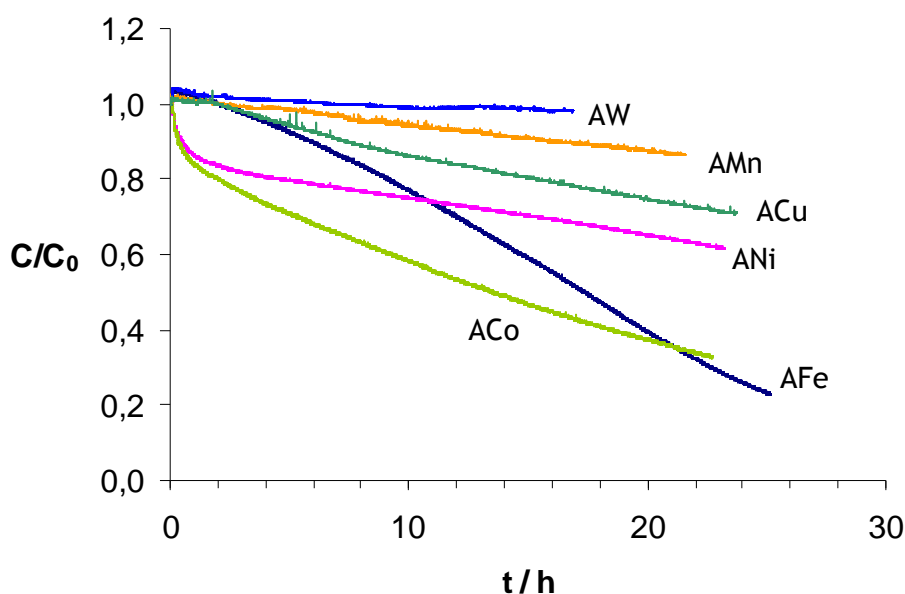


Figura 11 - Degradação do OII através da reacção de oxidação catalisada pelos carvões dopados com 3,5% (p/p) de metal ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=6\text{ mM}$, $C_{\text{cat}}=0,1\text{ g.L}^{-1}$).

Como se pode observar na Fig. 11, nem todos os catalisadores se revelaram eficientes, sendo os mais promissores os dopados com Co, Fe e Ni. De salientar que destes o de Ni e Co apresentam uma distribuição de tamanhos de poros mais apertada, na gama dos mesoporos (Fig. 3), o que em parte explica porque é que o catalisador ACo é inclusivamente melhor que o convencional, de Fe. Para além disto, há ainda a acrescentar que a amostra ACo tem um teor de metal um pouco superior à de AFe, e que sendo esta última macroporosa (Fig. 3 e Tabela 1), apresentou uma pior dispersão

do metal, como se referiu anteriormente. Por outro lado, os resultados da Fig. 11 indicam que o Ni não deverá ser um catalisador tão activo como o Co ou o Fe neste processo, pois a amostra ANi é igualmente mesoporosa.

Saliente-se que foram feitos estudos de adsorção para as amostras AFe, ACo e ANi (as mais promissoras), não se verificando capacidade de adsorção significativa do corante por parte dos catalisadores, com uma remoção de cor sempre inferior a 15% (Anexo V). No caso da amostra com Fe, a única das três com carácter predominantemente macroporoso, a remoção de OII por adsorção é inclusivamente desprezável, inferior a 5% (Fig. V.1).

Para estas amostras que se mostraram como mais promissoras, mediu-se ao longo do tempo a concentração de metal em solução por absorção atómica, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Fig. 12, que expressam a percentagem de metal lixiviada face à inicialmente presente no catalisador. Como se pode observar, o metal que apresenta uma menor lixiviação é o Fe, com um valor de, aproximadamente, 0,6% (0,02 ppm), ao fim de 22 horas, ao contrário do Co, cuja lixiviação ronda os 25-30% para o mesmo período de tempo. Sendo assim, o Co não é o metal mais indicado para este fim, uma vez que põe em causa a reutilização do catalisador, originando também concentrações em solução bastante elevadas (~1 ppm).

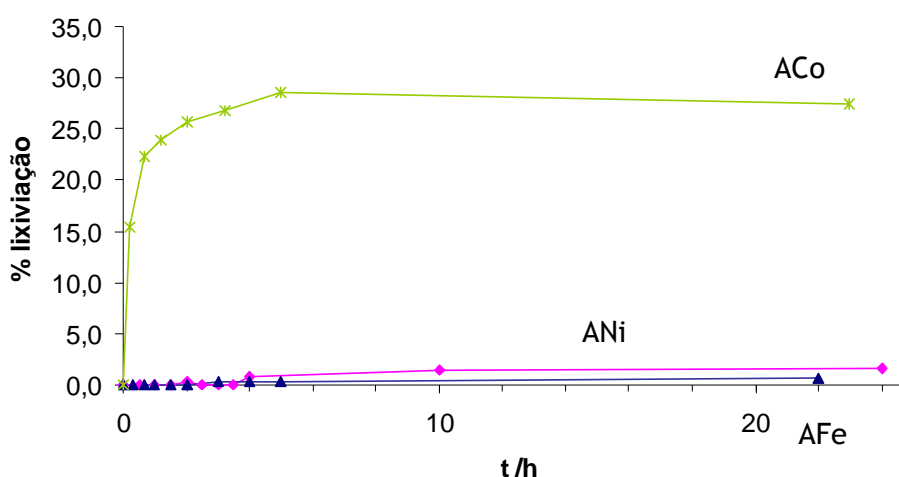


Figura 12 - Lixiviação dos metais com melhor desempenho durante a degradação do OII usando-se carvões dopados com 3,5% (p/p) de metal. Condições operatórias idênticas às da Fig. 11.

Como se viu anteriormente, alguns dos metais testados parecem não apresentar actividade relevante (Mn, W e Cu), embora alguns estudos apontem para actividade significativa de alguns destes metais, em particular do Cu, por exemplo quando se varia o pH do meio [13]. Nesse sentido, fizeram-se mais alguns ensaios em que se variou o pH inicial para 5,2 (valor de pH da solução de OII), o que seria uma vantagem se os catalisadores apresentassem bom desempenho, pois os efluentes têxteis são geralmente alcalinos [13, 14], procurando-se por isso diminuir ou evitar o consumo de ácido na etapa de acidificação prévia do efluente. Porém, não se verificaram quaisquer melhorias trabalhando-se a um pH mais elevado, e no caso do Cu os resultados obtidos foram inclusivamente piores do que a pH 3 (Anexo VI). O mau desempenho da amostra ACu pode contudo estar relacionado com o facto de ser essencialmente constituída por macroporos (Fig. 3 e Tabela 1).

3.2.2 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis impregnados

Utilizou-se, conforme se referiu, dois aerogéis com propriedades claramente distintas para impregnação com os metais que se apresentaram como mais promissores (Fe e Ni). Esses carvões têm uma estrutura mesoporosa (carvão M) ou microporosa (AS3), e os resultados abaixo apresentados mostram a capacidade de adsorção de cada um dos suportes (curvas M e AS3), a capacidade catalítica dos próprios suportes (curvas M+H₂O₂ e AS3+H₂O₂) e a capacidade catalítica, também na presença de peróxido de hidrogénio, de cada catalisador, i.e., suporte impregnado com os diferentes metais (7%, p/p) - Figs. 13 e 14.

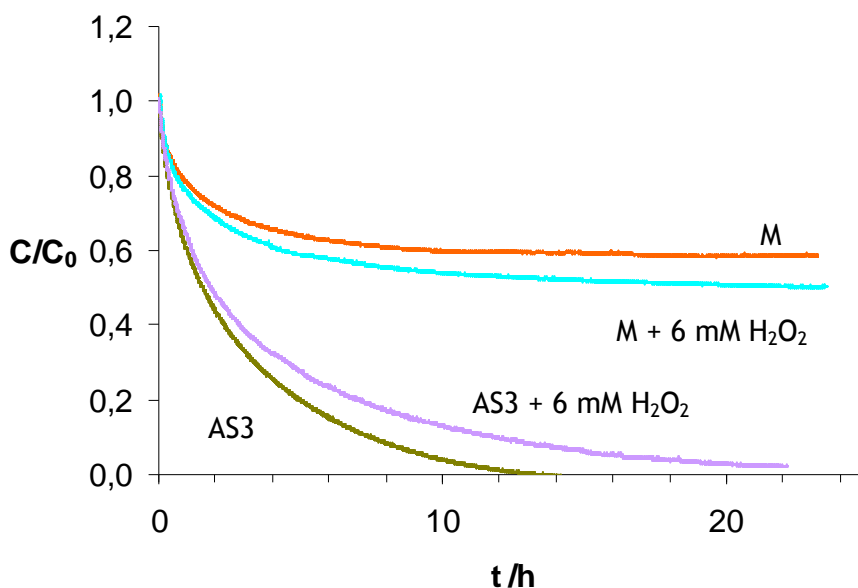


Figura 13. Eliminação do OII por adsorção usando os carvões M e AS3, e catalisada pelos mesmos suportes, na presença de H₂O₂ (T=30 °C, pH=3, C_{cat}=0,2 g.L⁻¹).

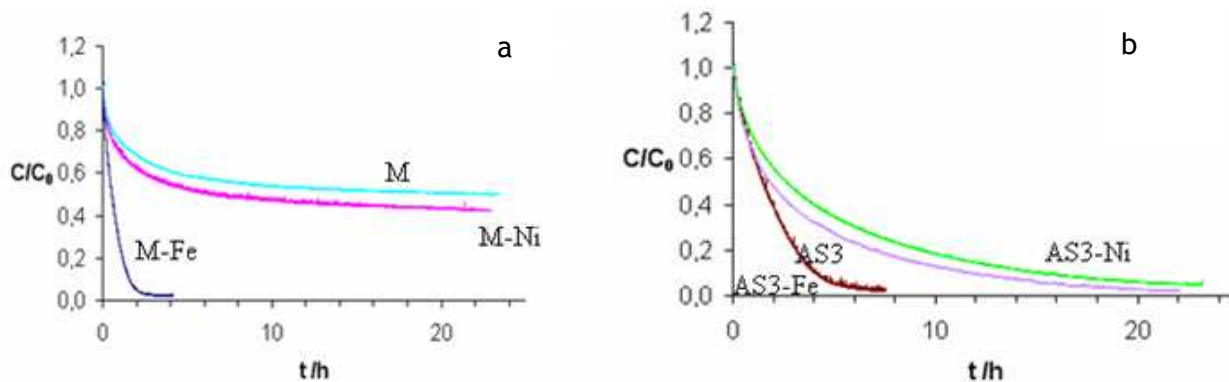


Figura 14 - Eliminação do OII catalisada pelo suportes M (a) e AS3 (b) e quando impregnados com 7% (p/p) de Fe e Ni (T=30 °C, pH=3, C_{H2O2}=6 mM, C_{cat}=0,2 g.L⁻¹).

O suporte M, mesoporoso, tem uma actividade catalítica ligeiramente superior à sua capacidade de adsorção (a qual não é significativa devido à baixa área superficial), mas ambas são bastante inferiores à capacidade catalítica e de adsorção do suporte AS3 (Fig. 13). Saliente-se a grande capacidade de adsorção deste último, que consegue remover o corante na totalidade ao fim de 12 horas, a qual provém da sua microporosidade, responsável por uma elevada área superficial. Nota-se

inclusivamente que na presença de H_2O_2 o processo de remoção do corante da fase aquosa se torna menos eficiente para este suporte, o que poderá indicar uma competição entre ambas as moléculas no acesso aos seus microporos.

Quando impregnado com metais de transição, o suporte M torna-se um catalisador promissor para este processo, em particular quando impregnado com o Fe, e não tanto com o Ni (Fig. 14 a), como aliás já se tinha observado nos aerogéis dopados (Fig. 11). No caso do suporte AS3, que apresenta uma elevada capacidade de remoção do corante da solução por adsorção, o processo não é afectado se este for impregnado com metais que não sejam muito activos (pode inclusivamente ser piorado, possivelmente devido à diminuição da área superficial – Tabela 2). De facto, a eficiência só é melhorada quando se usa Fe na sua impregnação (Fig. 14 b).

Comparando os resultados quando ambos os suportes são impregnados com os dois metais estudados, de elevada e relativamente baixa actividade (Fe e Ni, respectivamente), observa-se que o melhor desempenho corresponde, em ambos os casos, ao Fe (Fig. 14). O suporte M quando impregnado com Fe mostra-se melhor na degradação do corante OII, removendo na totalidade o corante nas primeiras 2-3 horas, enquanto que com o AS3-Fe são precisas cerca de 6-7 horas para a maior parte do corante ser removida, neste caso, por adsorção. O mesmo não acontece quando o metal é o Ni. Tal deve-se ao facto de o Fe ser consideravelmente mais reactivo que o Ni e, por isso, importa dispersá-lo num sólido mesoporoso (suporte M), como demonstram as imagens de HRTEM (Fig. 7), sendo neste suporte favorecida a dispersão do metal. Como o Ni é bastante pior, a elevada capacidade de adsorção do suporte AS3 domina, fazendo com que a amostra AS3-Ni seja melhor que a M-Ni.

A perda de metal do suporte para a solução também foi estudada para estes ensaios e os resultados estão apresentados abaixo, na Fig. 15.

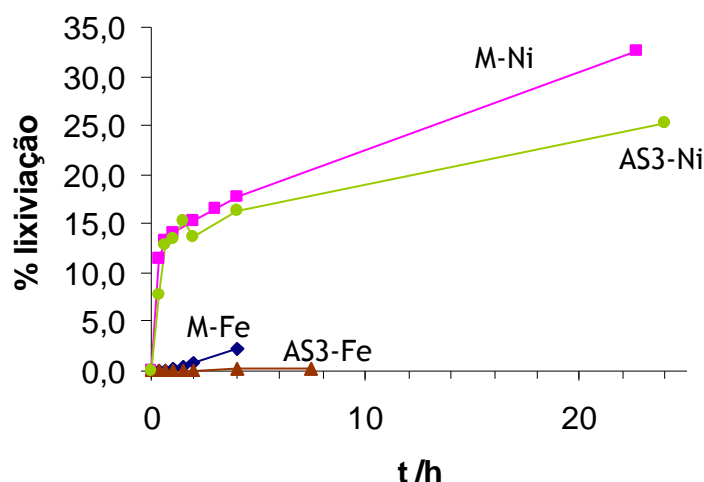


Figura 15 – Lixiviação do Fe e do Ni suportado por ambos os suportes. Condições operatórias idênticas às da Fig. 14.

Verifica-se que o suporte M origina sempre uma maior lixiviação do que o AS3 (para o mesmo metal), apresentando a amostra AS3-Fe perdas de apenas 0,2-0,3% após períodos de oxidação que rondam as 7-8h. Para iguais períodos de tempo, a perda de Fe é no entanto substancialmente inferior do que a de Ni em ambos os suportes, o que é duplamente vantajoso: os catalisadores são mais activos e mais estáveis. Isto evidencia também que o processo é essencialmente heterogéneo, pois a actividade não depende apenas da quantidade de metal em solução, como aliás já se tinha visto em trabalhos anteriores [1, 4]. É pois evidente que um aumento do volume de mesoporos aumenta a eficiência do Fe ao aumentar a sua dispersão. No entanto estas pequenas nanopartículas de Fe produzem também maiores valores de lixiviação do que as que se encontram no interior dos microporos (suporte M *versus* AS3), o que supõe uma nova meta e desafio para encontrar o tamanho de poros adequado (*tuning*) para se obter um equilíbrio entre elevada actividade e boa estabilidade.

3.2.3 Oxidação do corante OII usando-se aerogéis dopados vs. aerogéis impregnados

Por último será interessante comparar o desempenho dos catalisadores dopados e impregnados. Para isso procedeu-se a um conjunto de experiências onde a quantidade de catalisador adicionada à solução foi tal que permitiu igualar as concentrações de metal, pois os suportes têm diferentes teores em metal. Os resultados obtidos estão nas Figs. 16 e 17, para os catalisadores à base de Fe e Ni, respectivamente.

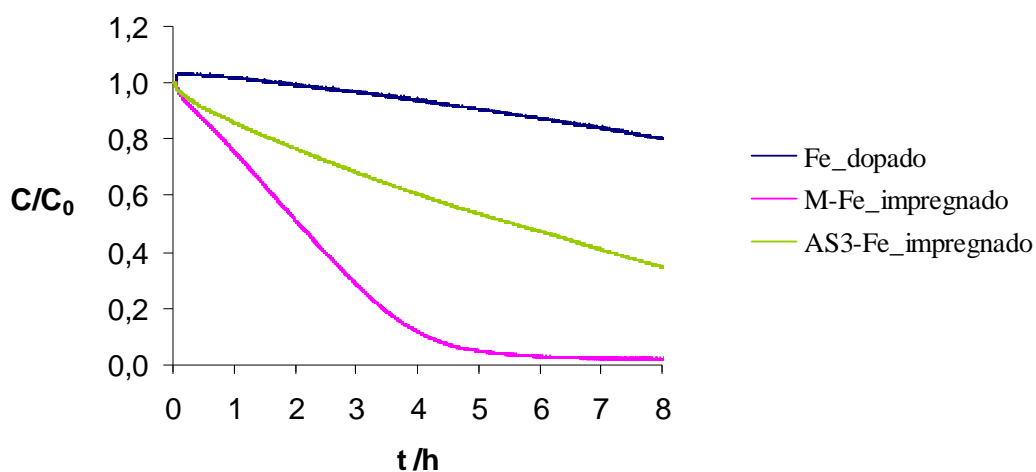


Figura 16 - Degradação do corante OII catalisada pelo Fe incluído por dopagem e impregnação nos suportes M e AS3 ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=6\text{ mM}$, $C_{\text{metal}}=4\text{ mg/L}$).

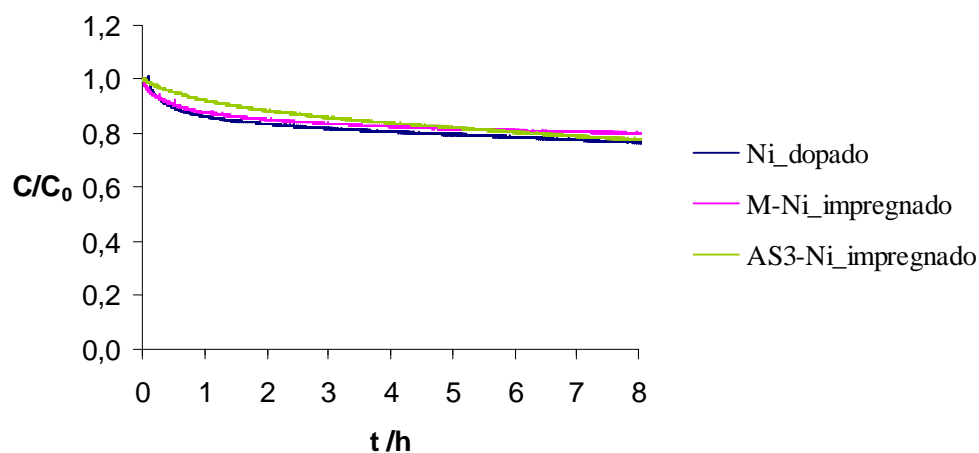


Figura 17. Degradação do corante OII catalisada pelo Ni incluído por dopagem e impregnação nos suportes M e AS3. Condições operatórias idênticas às da Fig. 16.

Quando o metal é o Fe, a impregnação é mais eficaz que a dopagem (Fig. 16). No segundo caso o metal é incorporado na estrutura do aerogel, podendo algumas partículas de metal estarem rodeadas pela matriz carbonosa e por isso estarem menos acessíveis ao H_2O_2 para formação dos radicais (Eq. (1)). Importa por isso colocar o Fe na superfície, e dispersá-lo bem, preferencialmente num suporte mesoporoso como o M, onde se obtêm os melhores desempenhos catalíticos. No caso do Ni, muito menos activo, as diferenças de desempenho entre os vários suportes são menores, quase não ocorrendo catálise (Fig. 17). O processo é muito mais lento, e a pequena remoção do corante ocorre essencialmente por adsorção. Aqui o desempenho dos catalisadores impregnados AS3-Ni e M-Ni é muito semelhante, ao contrário do que sugere a Fig. 14. Tal não entra em contradição, uma vez que as quantidades de catalisador usadas nos presentes ensaios é bastante inferior (57 mg vs. 200 mg), o que faz com que a diferença demore mais a notar-se (cerca de 10h).

No que diz respeito à lixiviação (Figs. 18 e 19), o Fe produz valores mais baixos do que o Ni em ambos os casos (catalisadores dopados ou impregnados). Por outro lado, apesar de apresentar os melhores resultados na catálise, é o suporte M que origina maiores concentrações de metal em solução. Com o suporte AS3 obtêm-se valores inferiores de lixiviação nos catalisadores impregnados para ambos os metais, inclusivamente inferiores, no caso do AS3-Fe, aos obtidos com os catalisadores dopados, onde valores baixos eram já esperados, uma vez que as partículas estão na própria matriz do suporte. Mais uma vez se mostra a importância do compromisso entre reactividade e estabilidade.

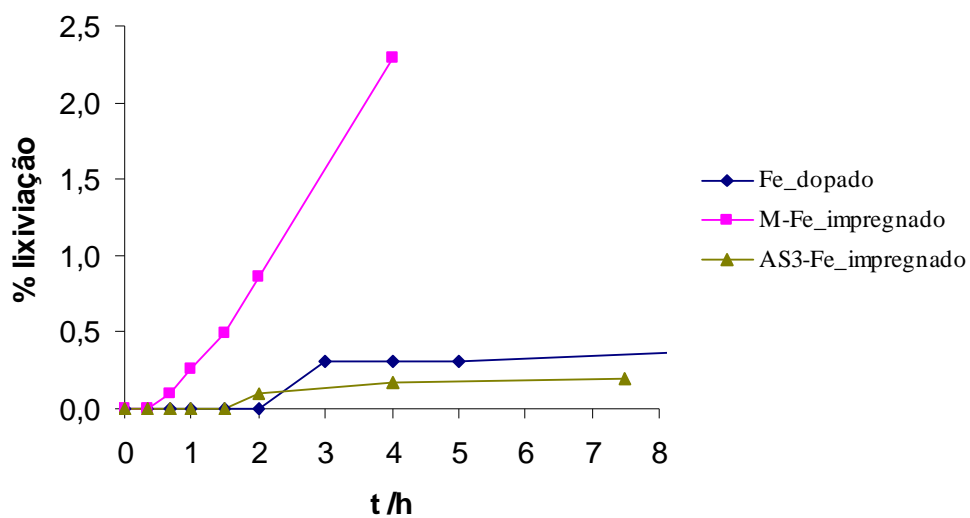


Figura 18 – Lixiviação do Fe quando impregnado nos suportes M e AS3 e dopado. Condições operatórias idênticas às da Fig. 16.

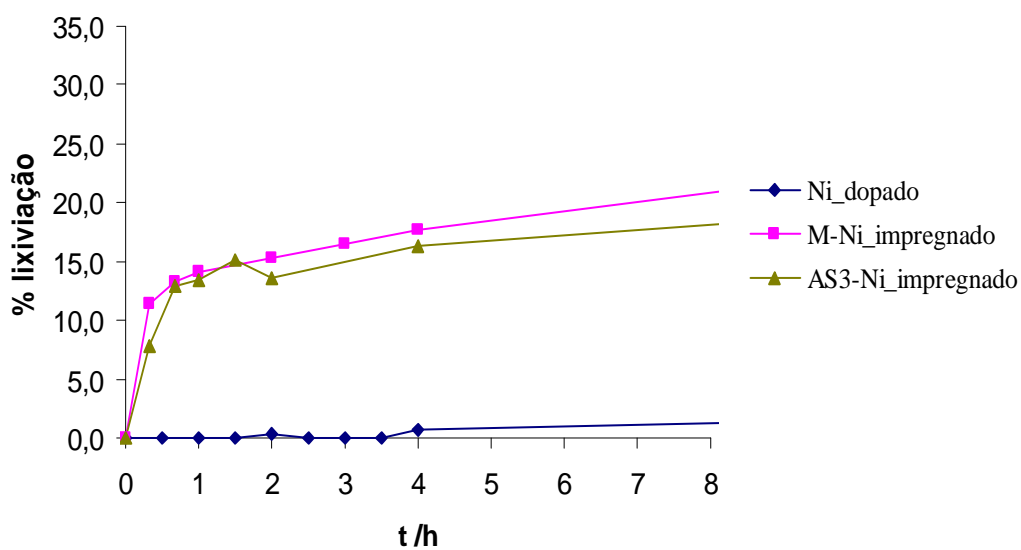


Figura 19 – Lixiviação do Ni quando impregnado nos suportes M e AS3 e dopado. Condições operatórias idênticas às da Fig. 16.

4 Conclusões

Este trabalho incidiu sobre o estudo da degradação do corante azo *Orange II* em solução usando-se um processo tipo Fenton, cujos catalisadores consistem em aerogéis dopados ou impregnados com diferentes metais de transição.

No caso dos carvões dopados, os que apresentaram um melhor desempenho foram os contendo Fe, Co ou Ni, estes dois últimos graças à mesoporosidade das amostras correspondentes. Porém, dos três o Fe é o que apresenta uma menor lixiviação, cerca de 0,6% (0,02 ppm) após 22h de utilização, o que faz dele o metal mais indicado para este fim. De facto, isto origina concentrações em solução compatíveis com as directivas europeias e a possibilidade de reutilização do catalisador. O catalisador à base de Co apresenta, em contrapartida, perdas de metal extremamente significativas.

Estudaram-se ainda dois tipos de carvão, um mesoporoso (M) e um microporoso (AS3), ambos impregnados com os metais previamente seleccionados (Fe e Ni). Verificou-se que o metal com elevada reactividade (Fe) deve ser preferencialmente disperso no suporte mesoporoso, onde a dispersão do metal é favorecida e a resistência à transferência de massa, para acesso dos reagentes aos centros activos, menor. O suporte AS3 tem uma elevada capacidade de adsorção, só melhorada se impregnado com Fe. Em termos de lixiviação, o suporte M origina uma maior concentração de metal em solução, mas ainda assim com valores baixos no caso da amostra M-Fe.

Comparando as técnicas de dopagem e impregnação, conclui-se que a impregnação é mais eficaz quando a actividade catalítica proporcionada pelos metais é elevada (caso do Fe). No caso do metal Ni não houve praticamente diferença, uma vez que, como se trata de um metal pouco reactivo, é indiferente ser dopado ou impregnado, devendo-se a baixa remoção do corante essencialmente à adsorção, não ocorrendo praticamente catálise.

Em particular, quando se usou o suporte mesoporoso M obteve-se um catalisador que aparenta ser promissor para este processo (M-Fe), com remoção de cor

total em apenas 2-3h de reacção e níveis de lixiviação que rondam os 1-2%, em condições amenas de oxidação ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=6\text{ mM}$, $C_{\text{cat}}=0,2\text{ g/L}$).

Apesar de tudo, é de realçar os excelentes resultados de lixiviação alcançados com a amostra AS3-Fe, cuja menor actividade catalítica poderá ser compensada num sistema tipo foto-Fenton (aceleração da geração de radicais por acção de radiação). Tal estudo será, porventura, objecto de trabalho futuro.

Em todos os casos, o Fe mostrou ser o metal preferível, devido à elevada actividade em combinação com a menor lixiviação, para qualquer dos suportes usados.

5 Referências Bibliográficas

- [1] AEP / Gabinete de Estudos, *Têxteis, Vestuário e Calçado – Relatório de Conjuntura*, Setembro 2006.
- [2] C. Walling, *Fenton's Reagent Revisited*, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125.
- [3] J. De Laat, T. G. Le, *Effects of Chloride Ions on the Iron (III) – Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide and on the Efficiency of the Fenton-like Oxidation Process*, *Appl. Catal., B* 66 (2006) 137.
- [4] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts*, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 312.
- [5] R. J. Bigda, *Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment*, *Chem. Eng. Prog.* 91 (1995) 62.
- [6] S. Sabhi, J. Kiwi, *Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts*, *Wat. Res.*, 35 (2001) 1994.
- [7] R. C. Causal, J. Donnet and F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988.
- [8] S. A. Al-Muhtased, J. A. Ritter, *Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels*, *Ad. Mater.* 15 (2003) 101.
- [9] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [10] J. H. Ramirez, M. Lampinem, M. A. Vicente, C. A. Costa, L. M. Madeira, *Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution using a Clay-based Fenton-like Catalyst*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284.
- [11] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, *Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*, *Appl. Catal. B*: 71 (2007) 44.

- [12] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, *Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals*, *Langmuir* 16 (2000) 4367.
- [13] A. C.-K. Yip, F. L.-Y. Lama, X. Hu, *Novel bimetallic catalyst for the photo-assisted degradation of Acid Black 1 over a broad range of pH*, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5150.
- [14] C. B. Chandran, D. Singh and P. Nigam, *Remediation of Textile Effluent Using Agricultural Residues*, *Appl. Biochemistry and Biotechnology* 102 (2002) 207.

Anexo I - Testes de Reprodutibilidade

Neste anexo analisa-se a reprodutibilidade de alguns dos ensaios de oxidação catalítica efectuados, em particular para as amostras ACo, M-Fe, suporte AS3 e suporte M, nas seguintes condições operatórias:

$$C_{O_{II}} = 0,1 \text{ mM} \quad C_{H_2O_2} = 6 \text{ mM}$$

$$T = 30 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{pH} = 3$$

Como se pode observar (Figs. I.1 a I.4), não se obtiveram erros absolutos maiores que 6% (diferença da concentração de corante normalizada entre os dois ensaios, no mesmo instante).

- ACo, $C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$

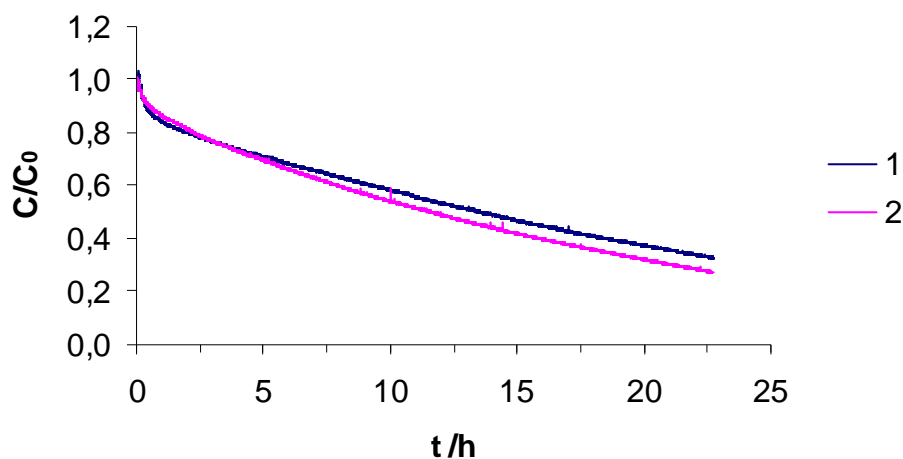


Figura I.1 - Teste de reprodutibilidade para a oxidação catalítica, usando como catalisador o dopado ACo.

- M-Fe, $C_{\text{cat}} = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$

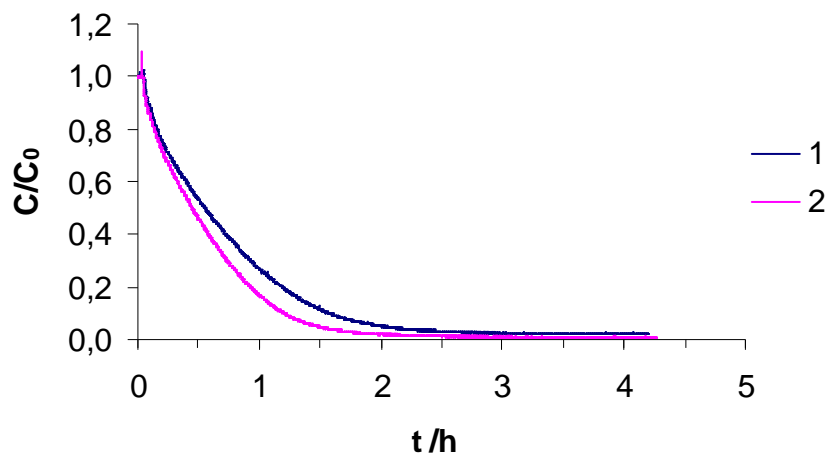


Figura I.2 - Teste de reprodutibilidade para a oxidação catalítica, usando como catalisador o impregnado M-Fe.

- Actividade catalítica do suporte AS3 (AS3 + 6 mM H_2O_2)

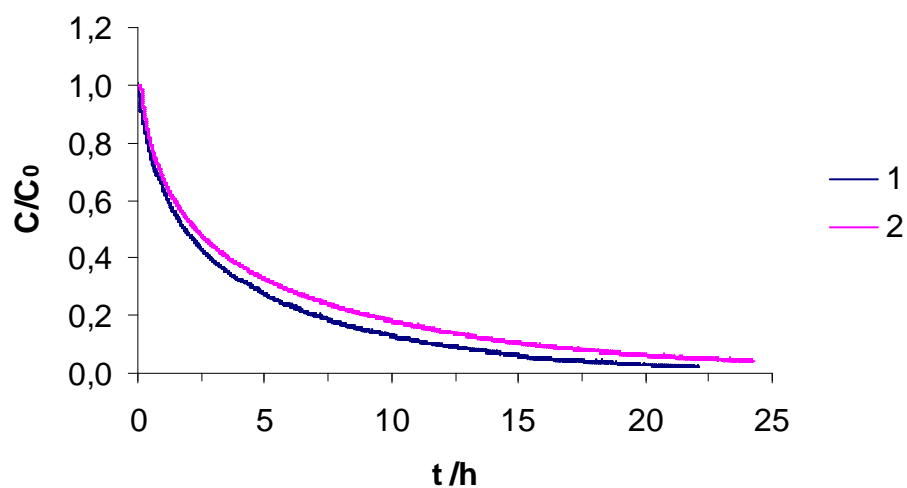


Figura I.3 - Teste de reprodutibilidade para a oxidação catalítica com o suporte AS3.

- Actividade catalítica do suporte M ($M + 6 \text{ mM H}_2\text{O}_2$)

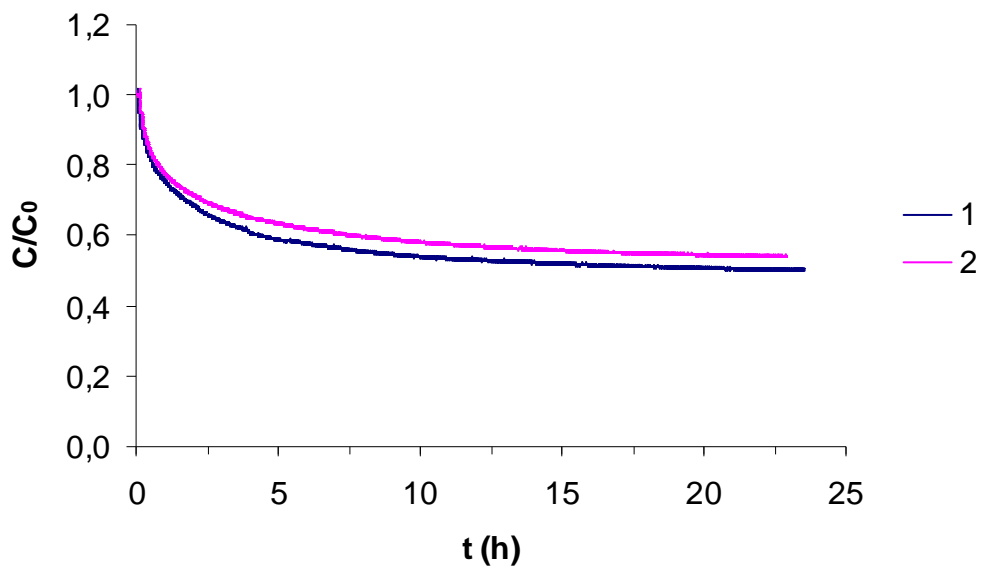


Figura I.4 - Teste de reprodutibilidade para a oxidação catalítica com o suporte M.

Anexo II - Isotérmicas de adsorção de N₂

Seguidamente apresentam-se as isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C das amostras M-Ni e AS3-Ni (Fig. II.1).

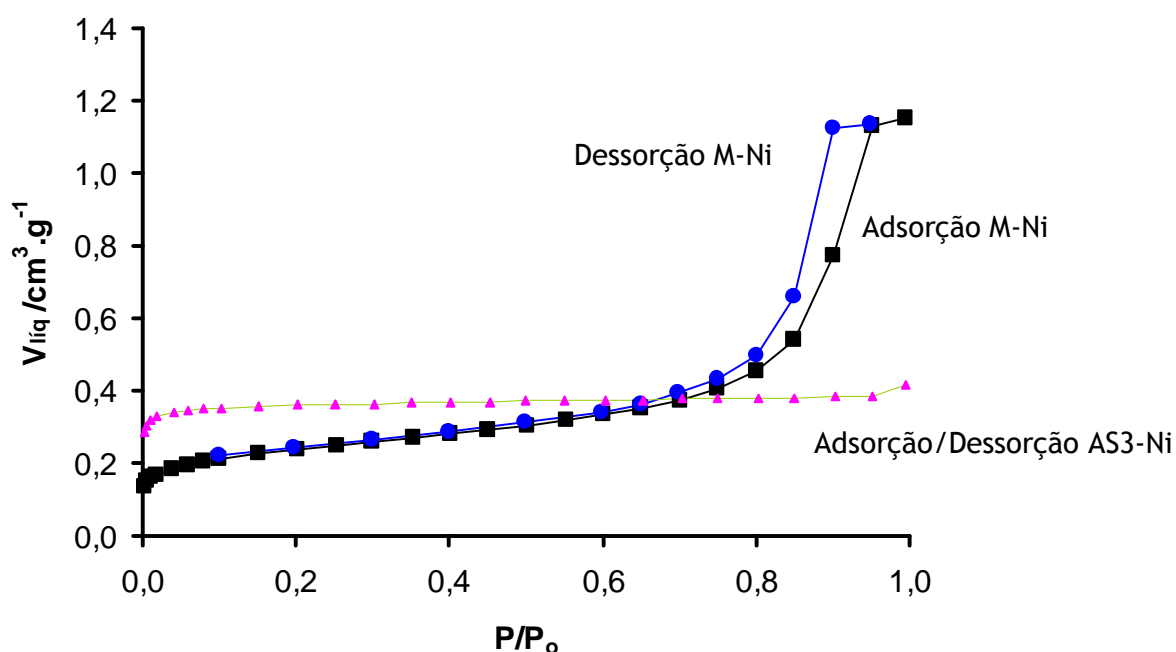


Figura II.1 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras M-Ni e AS3-Ni.

Obtiveram-se isotérmicas com as mesmas formas das apresentadas nas Figs. 4 e 5, referentes às amostras suporte M, suporte AS3, M-Fe e AS3-Fe.

Anexo III - Fotografias por HRTEM

Este Anexo pretende mostrar as fotografias obtidas por HRTEM das amostras AS3-Ni e M-Ni (Fig. III.1), assim como se fez na Fig. 7 para os catalisadores AS3-Fe e M-Fe.

Tiram-se basicamente as mesmas conclusões. Ou seja, no suporte mesoporoso as partículas metálicas são muito mais pequenas do que no suporte AS3, estando assim no primeiro caso favorecida a dispersão.

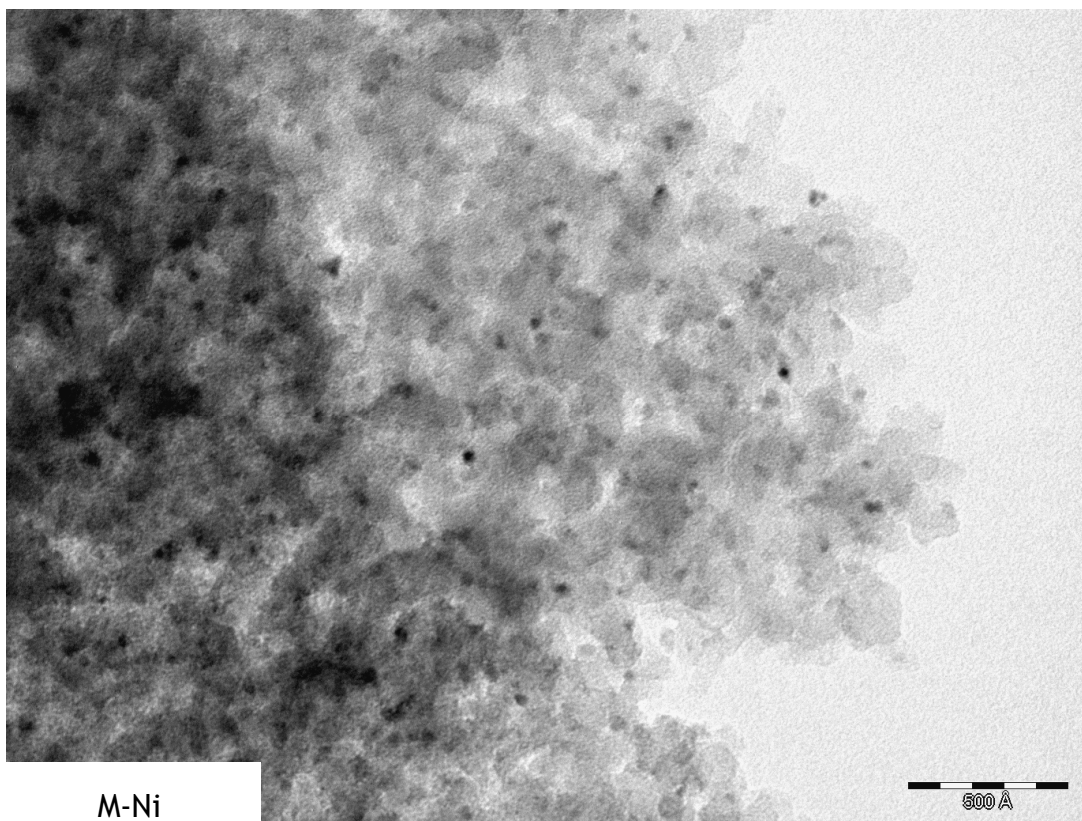
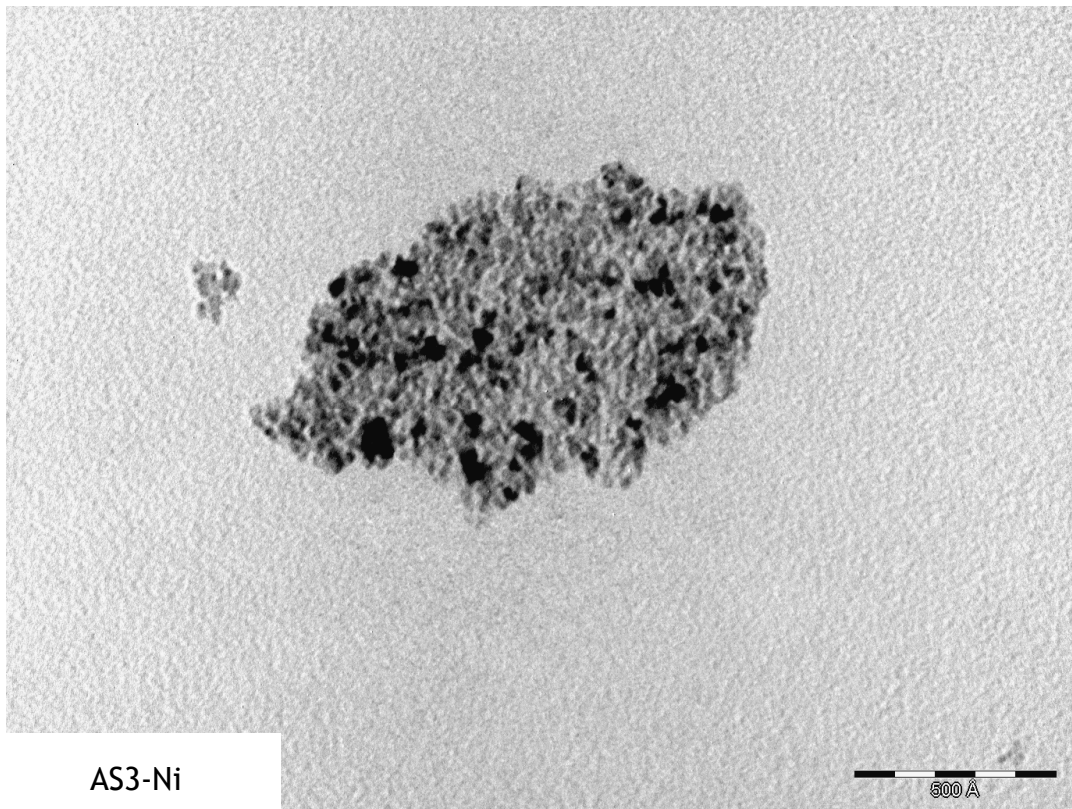


Figura III.1 - Fotografias obtidas por HRTEM das amostras AS3-Ni e M-Ni.

Anexo IV - Fotografias por SEM dos Catalisadores Dopados

Neste anexo pretende-se mostrar que a morfologia das amostras dopadas se altera de umas para as outras, pois o metal actua também como catalisador da polimerização, modificando o tamanho das partículas (ver Fig. IV. 1). É notório que a morfologia destas duas amostras é diferente, mostrando-se o Fe com partículas mais pequenas.

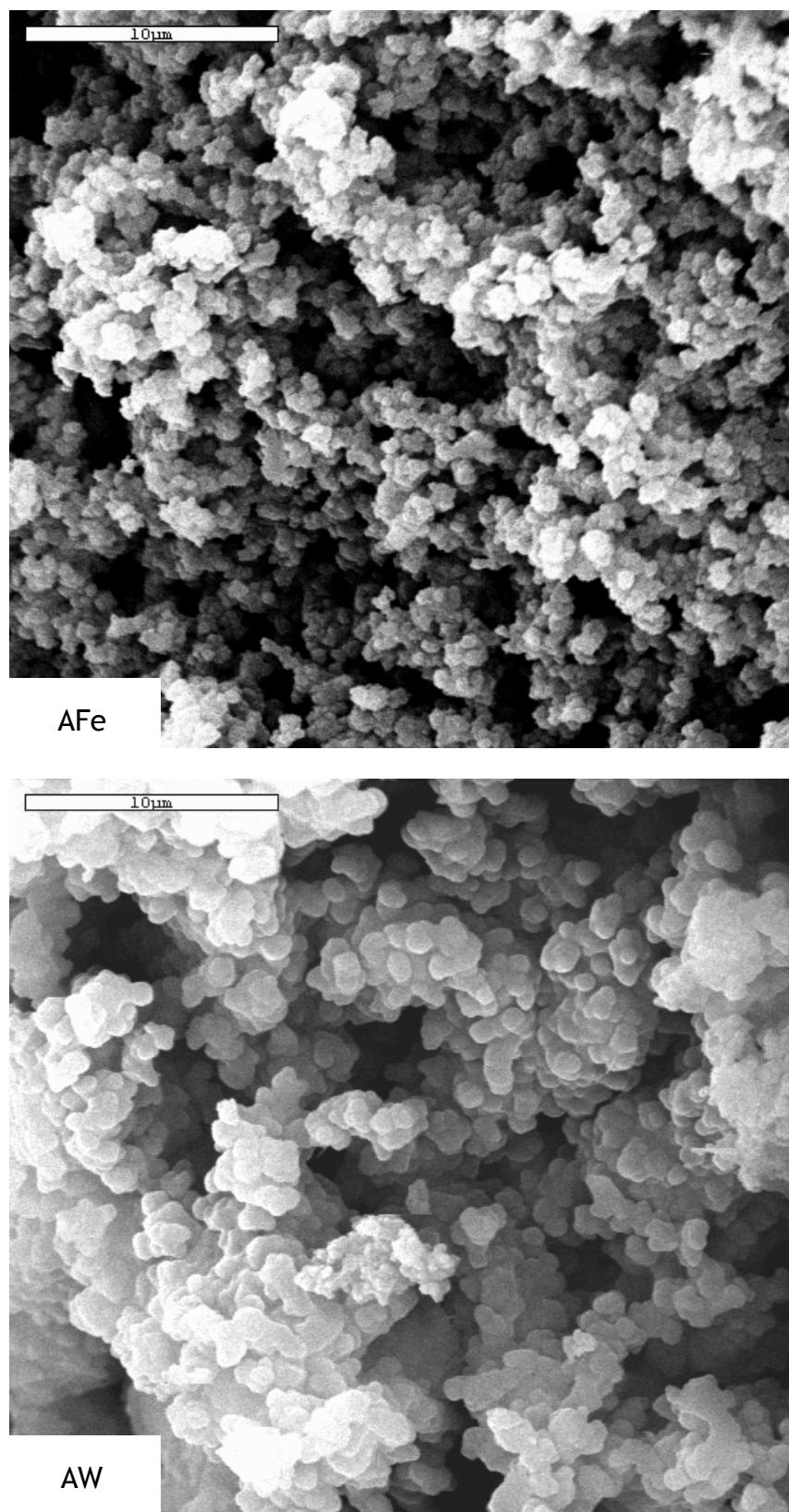


Figura IV.1 - Fotografias obtidas por SEM das amostras dopadas AFe e AW.

Anexo V - Aerogéis Dopados: Catálise vs. Adsorção

Para se estudar a capacidade de adsorção dos catalisadores dopados, procedeu-se a testes com e sem peróxido de hidrogénio nas seguintes condições:

$$C_{\text{OII}} = 0,1 \text{ mM} \quad C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$$

$$T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \text{pH} = 3$$

Verifica-se que estes três catalisadores dopados têm uma capacidade muito baixa de adsorção (Figs. V.1 a V.3).

- AFe

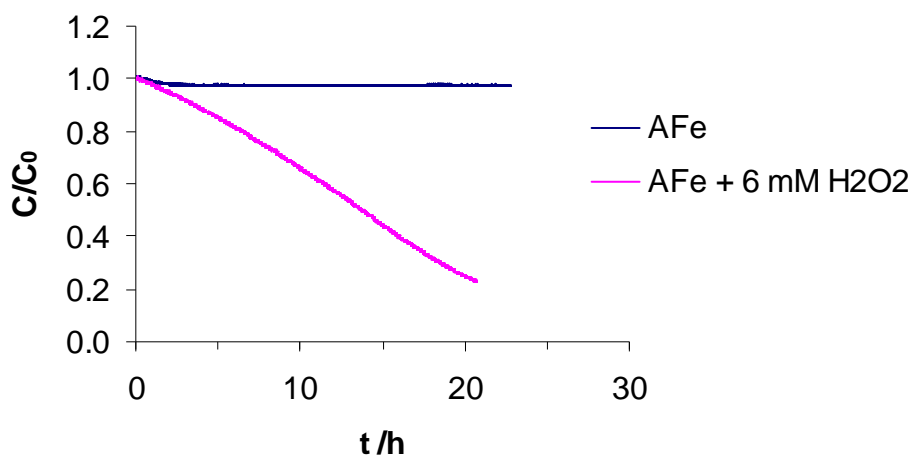


Figura V.1 - Capacidade catalítica vs. poder de adsorção do catalisador AFe.

- ANi

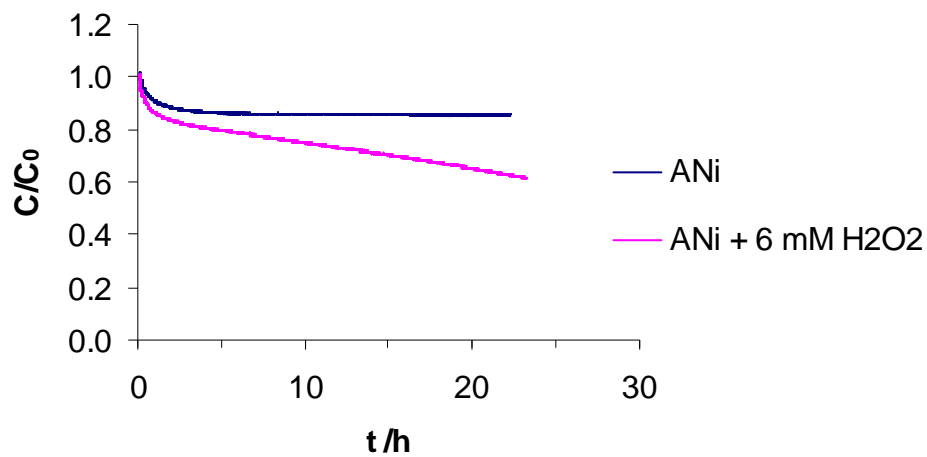


Figura V.2 - Capacidade catalítica vs. poder de adsorção do catalisador ANi.

- ACo

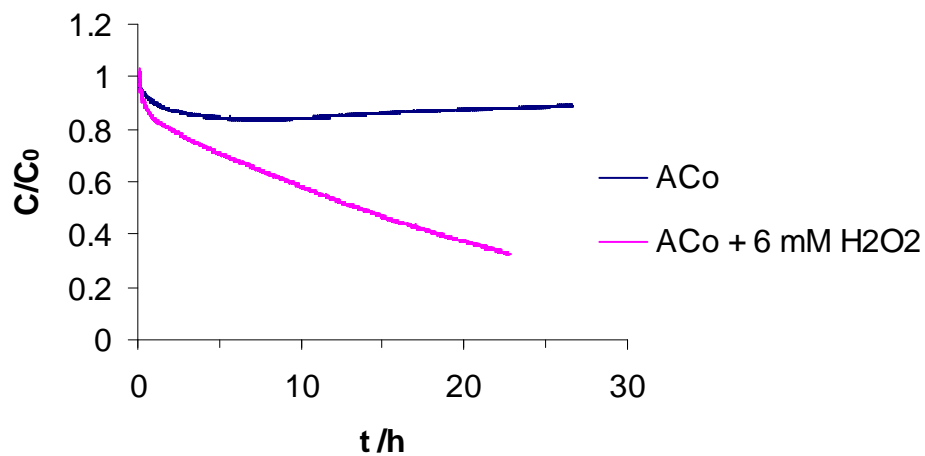


Figura V.3 - Capacidade catalítica vs. poder de adsorção do catalisador ACo.

Anexo VI - Oxidação do corante OII ao pH da solução

Neste anexo mostra-se o desempenho das amostras ACu, AMn e AW nas seguintes condições:

$$\begin{array}{lll} C_{\text{OII}} = 0,1 \text{ mM} & C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1} & \\ C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ mM} & T = 30 \text{ }^\circ\text{C} & \text{pH} = 5,2 \text{ (pH da solução de OII)} \end{array}$$

- ACu

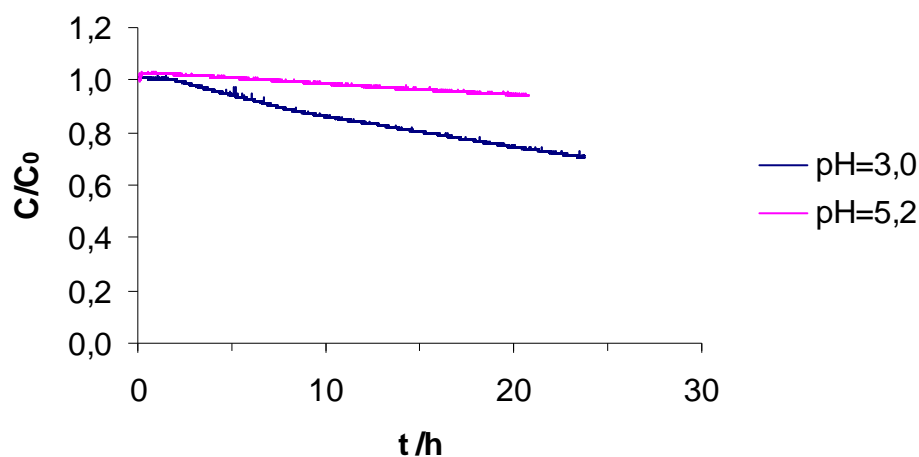


Figura VI.1 - Efeito do aumento de pH de 3,0 para 5,2 no desempenho catalítico da amostra ACu.

- AMn

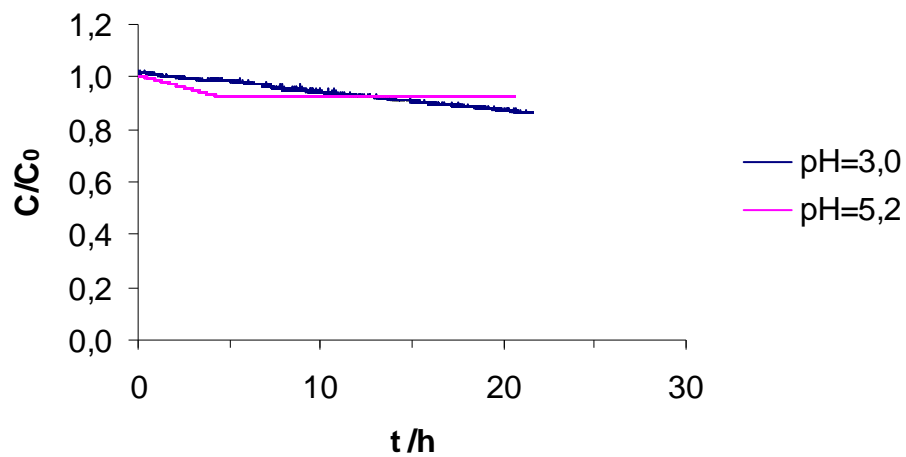


Figura VI.2 - Efeito do aumento de pH de 3,0 para 5,2 no desempenho catalítico da amostra AMn.

- AW

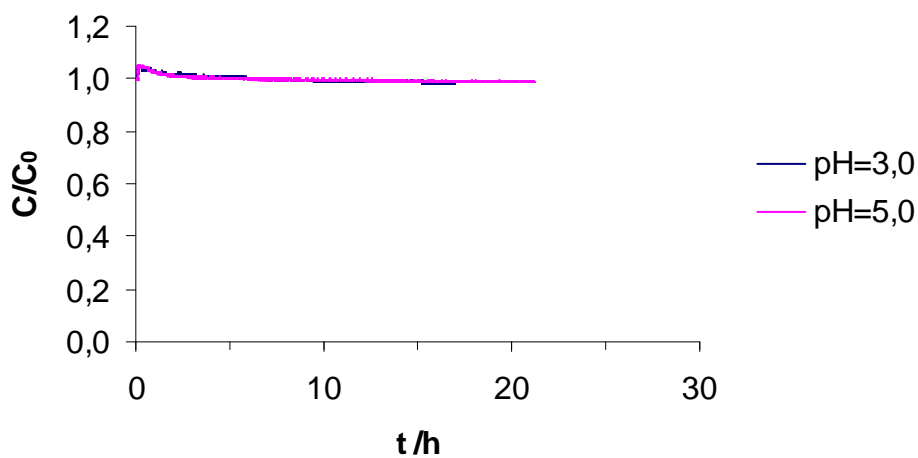


Figura VI.3 - Efeito do aumento de pH de 3,0 para 5,2 no desempenho catalítico da amostra AW.