

Desenvolvimento de novos materiais de carbono mesoporosos para a ozonização de poluentes orgânicos

Carla Alexandra Orge Fonseca

Dissertação apresentada no Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito da disciplina de
Projecto de Desenvolvimento do Mestrado Integrado em Engenharia Química

Orientador: **Prof. Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Co-orientador: **Prof. José Joaquim de Melo Órfão**

LCM – Laboratório de Catálise e Materiais

Laboratório Associado LSRE/LCM

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

Portugal



Julho 2008

Agradecimentos

Após longos meses de trabalho, são várias as pessoas a quem gostaria de agradecer. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professor Doutor Fernando Pereira e Professor Doutor José Melo Órfão, por todo o apoio dado durante a execução deste projecto, e sem o qual seria impossível realizá-lo.

Gostaria de agradecer à Doutora Filomena Gonçalves e à Mestre Patrícia Faria pela ajuda incondicional que me deram na execução experimental deste trabalho.

Agradeço também ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, Coordenador Científico do Laboratório de Catálise e Materiais, por todas as facilidades concedidas.

Este trabalho foi em parte financiado pela Universidade do Porto e pela Caixa Geral de Depósitos ao abrigo do Programa Investigação Científica na Pré-Graduação 2007 (Projecto IPG58).

Por último, não poderia de deixar de agradecer à minha colega de laboratório, Juliana Sousa, à minha família e ao Filipe por toda a paciência e carinho demonstrado nestes últimos meses.

Resumo

Este trabalho teve como principal objectivo preparar, funcionalizar e caracterizar materiais de carbono mesoporosos via SBA-15 (réplicas) e avaliar a actividade catalítica destes materiais e de xerogéis de carbono na ozonização de poluentes orgânicos. Para tal, estudou-se a degradação dos corantes C.I. Reactive Blue 5 e C.I. Acid Blue 113 e do ácido oxálico por oxidação com ozono na presença dos materiais mesoporosos referidos anteriormente. Realizaram-se também ensaios de adsorção e de ozonização simples para efeitos comparativos.

De forma a avaliar a influência da química superficial dos materiais de carbono, as amostras preparadas foram sujeitas a tratamentos de oxidação em fase líquida com HNO_3 e tratamentos térmicos em atmosfera inerte. Os materiais obtidos foram caracterizados quimicamente, texturalmente e estruturalmente por um conjunto de técnicas analíticas. A química superficial foi estudada por meio de ensaios de dessorção a temperatura programada e da determinação da acidez e basicidade e do pH_{pzc} . As propriedades texturais dos materiais preparados foram avaliadas a partir das correspondentes isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. A estrutura de alguns materiais foi analisada por SEM, TEM, EDS e XRD.

Através do estudo da cinética da descoloração das soluções dos corantes mencionados, verificou-se que a adsorção era insuficiente para remover a cor. Por outro lado, a ozonização simples permite descolorar as soluções em poucos minutos; no entanto, atingem-se baixos níveis de remoção de carbono orgânico total (TOC). A combinação dos materiais mesoporosos com ozono permitiu um aumento significativo na remoção de TOC, obtendo-se em alguns dos ensaios mineralizações totais dos compostos orgânicos em solução. Concluiu-se que a actividade catalítica das réplicas de carbono e dos xerogéis de carbono depende da respectiva química superficial, tendo-se obtido os melhores resultados com as amostras menos ácidas.

A conjugação do ozono com os materiais de carbono mesoporosos permitiu remoções de ácido oxálico igualmente superiores às obtidas pela ozonização e adsorção.

Os materiais de carbono mesoporosos estudados neste trabalho apresentaram um melhor desempenho relativamente ao carvão activado, quer na degradação de corantes, quer na remoção do ácido oxálico, o que revela a importância da mesoporosidade para estas reacções.

Palavras Chave: carvões mesoporosos, ozonização, corantes, descoloração, mineralização.

Abstract

The main objective of the present work was the preparation, functionalization and characterization of mesoporous carbon materials by templating SBA-15 silica, and the evaluation of the catalytic activity of these materials, along with that of carbon xerogels, in the ozonation of organic pollutants. The degradation of oxalic acid and two textile dyes (C.I. Reactive Blue 5 and C.I. Acid Blue 113) was studied by oxidation with ozone in the presence of the mesoporous carbon materials. Adsorption and single ozonation were also carried out for comparison purposes.

In order to analyze the influence of the carbon surface chemistry, the materials synthesized were modified by liquid phase oxidation with HNO_3 and thermal treatment under inert atmosphere. The chemical, textural and structural properties of the materials prepared were characterized by different techniques. The surface chemistry was studied by temperature programmed desorption experiments, determination of the pH_{pzc} and evaluation of the total acidity and basicity. The textural characterization was based on the N_2 adsorption isotherms determined at 77 K. The structure of selected materials was analyzed by SEM, TEM, EDS and XRD.

The study of the decolorization kinetics of the dye solutions has shown that under the experimental conditions used the adsorption on the carbon materials was not sufficient to completely remove the solutions color. On the other hand, the ozonation, although completely removing the solution color in a few minutes, did not lead to satisfactory results in terms of total organic carbon (TOC) removal. The combination of the mesoporous materials with ozone considerably improved the TOC removal efficiency, and hence the total mineralization of the organic matter in solution was achieved in some experiments. The results obtained show that the catalytic activity of the templated carbons and carbon xerogels strongly depends on the surface chemistry and in general the best results are obtained over the less acid samples.

The combination of ozone with the carbon mesoporous materials also allowed an oxalic acid removal higher than the obtained by ozonation and adsorption.

The mesoporous carbon materials studied in this work presented a better performance than activated carbon, both in degradation of dyes and oxalic acid, which reveals the importance of the mesoporosity for these reactions.

Keywords: mesoporous carbons, ozonation, dyes, decolorization, mineralization.

Índice

Índice de tabelas.....	vi
Índice de figuras	vii
Glossário	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Indústria Têxtil.....	1
1.2 Materiais de carbono	2
1.2.1 Carvões activados.....	3
1.2.2 Réplicas de carbono	3
1.3 Ozonização de poluentes em efluentes líquidos.....	6
1.3.1 Características do ozono e sua aplicação	6
1.3.2 Ozonização catalítica	7
1.4 Objectivos do trabalho	8
2 Parte Experimental.....	9
2.1 Preparação e funcionalização dos materiais de carbono mesoporosos.....	9
2.1.1 Síntese da sílica mesoestruturada SBA-15	9
2.1.2 Preparação da réplica de carbono via SBA-15	9
2.1.3 Síntese dos xerogéis de carbono	10
2.1.4 Carvão activado	10
2.1.5 Funcionalização dos materiais de carbono	10
2.2 Compostos orgânicos modelo.....	12
2.3 Caracterização dos materiais mesoporosos.....	13
2.3.1 Caracterização Química.....	13
2.3.1.1 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	13
2.3.1.2 Acidez e Basicidade	13
2.3.1.3 Determinação do pH_{pzc}	14
2.3.2 Caracterização Textural	14
2.3.3 Caracterização Estrutural	15
2.3.3.1 SEM e EDS.....	15
2.3.3.2 TEM e XRD	15

2.4	Ensaio Cinéticos	15
2.4.1	Oxidação com ozono	16
2.4.2	Adsorção.....	16
2.4.3	Ozonização catalítica.....	16
2.4.4	Ozonização do ácido oxálico	17
2.5	Métodos Analíticos.....	17
2.5.1	Espectrofotometria de UV/Visível.....	17
2.5.2	Determinação do Carbono Orgânico Total	17
2.5.3	HPLC	18
3	Resultados e Discussão	19
3.1	Caracterização dos materiais de carbono	19
3.1.1	Caracterização da química superficial.....	19
3.1.2	Caracterização textural	23
3.1.3	Caracterização estrutural.....	26
3.2	Ensaio cinéticos da degradação de corantes.....	27
3.2.1	Corante reactivo.....	28
3.2.2	Corante ácido	31
3.2.3	Papel dos materiais de carbono mesoporosos durante a ozonização.....	34
3.2.4	Avaliação do efeito da química superficial no processo de ozonização	35
3.3	Ensaio cinéticos da degradação do ácido oxálico.....	36
4	Conclusões.....	39
	Referências	40
	Anexo A: Instalações experimentais	43
	Anexo B: Espectros de absorção dos corantes.....	44
	Anexo C: Curvas de determinação do pH_{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15	45
	Anexo D: Espectros de EDS.....	46

Índice de tabelas

Tabela 1: Propriedades texturais do carvão activado [50].....	10
Tabela 2: Propriedades químicas do carvão activado [50].....	10
Tabela 3: Tratamentos físico-químicos efectuados nos materiais utilizados.....	11
Tabela 4: Características dos corantes.....	12
Tabela 5: Produtos da decomposição dos diferentes grupos e intervalos de temperatura correspondentes [8].....	20
Tabela 6: Quantidades de CO e de CO ₂ libertados por TPD das réplicas de carbono via SBA-15, respectiva razão e a percentagem de oxigénio.	22
Tabela 7: Quantidade de CO e de CO ₂ libertados por TPD dos xerogéis de carbono, respectiva razão e percentagem de oxigénio [56].	22
Tabela 8: Acidez e basicidade totais e pH _{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15.....	22
Tabela 9: Acidez e basicidade totais e pH _{pzc} dos xerogéis de carbono [56].	23
Tabela 10: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.....	25
Tabela 11: Propriedades texturais dos xerogéis de carbono [56].....	25

Índice de figuras

Figura 1: Representação esquemática do conceito de síntese através de <i>templates</i> [23].	3
Figura 2: Esquema de síntese do material mesoporoso CMK-1 a partir do MCM-48 [32].	4
Figura 3: Esquema de síntese do carvão mesoporoso CMK-3 a partir do SBA-15 [36]....	5
Figura 4: Espectro de TPD do CO ₂ das réplicas de carbono via SBA-15 consideradas neste estudo.....	20
Figura 5: Espectro de TPD do CO das réplicas de carbono via SBA-15 em estudo.....	21
Figura 6: Isotérmica de N ₂ a 77 K do SBA-15 e das réplicas de carbono via SBA-15.....	24
Figura 7: Distribuição de tamanho de mesoporos do SBA-15 pelo método BJH.	24
Figura 8: Espectro de XRD do SBA-15.....	26
Figura 9: Imagens de SEM da sílica SBA-15 (à esquerda) e da réplica de carbono via SBA-15 (à direita).....	27
Figura 10: Imagens de TEM da sílica SBA-15 (à esquerda) e da réplica de carbono via SBA-15 (à direita).....	27
Figura 11: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com as réplicas de carbono via SBA-15.	28
Figura 12: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com os xerogéis de carbono.....	29
Figura 13: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com o carvão activado, o xerogel de carbono e a réplica de carbono via SBA-15.....	31
Figura 14: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com as réplicas de carbono via SBA-15.....	32
Figura 15: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com os xerogéis de carbono.....	33
Figura 16: Curvas da remoção de TOC dos corantes reactivo (a) e ácido (b) na ozonização simples e na ozonização na presença das diferentes réplicas de carbono. 35	
Figura 17: Curvas da remoção de TOC dos corantes reactivo (a) e ácido (b) durante a ozonização simples e a ozonização na presença dos diferentes xerogéis de carbono..	36

Figura 18: Evolução da concentração do ácido oxálico na ozonização simples e na catalisada e na adsorção em presença da réplica de carbono (a) e do xerogel de carbono (b). 37

Figura 19: Evolução da concentração do ácido oxálico em solução na presença dos catalisadores. A curva relativa ao carvão activado AC0 foi retirada da referência [54]. 38

Figura A 1: Instalação experimental da oxidação com HNO_3 43

Figura A 2: Instalação experimental para a realização dos ensaios cinéticos. 43

Figura B 1: Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo ($C = 100 \text{ mg/L}$). 44

Figura B 2: Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido ($C = 100 \text{ mg/L}$)..... 44

Figura C 1: Curvas de determinação do pH_{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15. 45

Figura D 1: Espectro de EDS do SBA-15. 46

Figura D 2: Espectro de EDS da réplica de carbono via SBA-15. 46

Glossário

<i>BET</i>	Brunauer – Emmet – Teller
<i>BJH</i>	Barret – Joyner - Halenda
<i>C</i>	concentração em solução, mg/L
<i>C₀</i>	concentração inicial em solução, mg/L
<i>CQO</i>	Carência Química de Oxigênio, mg/L
$\bar{d}_{\mu\text{poros}}$	diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH, nm
<i>EDS</i>	Microanálise por Raios X – Espectroscopia de Dispersão de Energias
<i>HPLC</i>	Cromatografia Líquida de Elevada Performance
<i>S_{BET}</i>	área específica calculado pelo método BET, m ² /g
<i>S_{μporos}</i>	área específica de mesoporos determinada pelo método t, m ² /g
<i>V_{μporos}</i>	volume específico de microporos calculado pelo método t, cm ³ /g
<i>pH_{pzc}</i>	pH no ponto de carga nula
<i>SEM</i>	Microscopia Electrónica de Varrimento
<i>t</i>	tempo, min
<i>TEM</i>	Microscopia Electrónica de Transmissão
<i>TOC</i>	Carbono Orgânico Total, mg/L
<i>TOC₀</i>	Carbono Orgânico Total inicial, mg/L
<i>TPD</i>	Dessorção a Temperatura Programada
<i>UV/Vis</i>	Ultravioleta/Visível
<i>XRD</i>	Difração de Raios X

Símbolos gregos

λ	comprimento de onda, nm
λ_{max}	comprimento de onda máximo, nm

1 Introdução

1.1 Indústria Têxtil

O sector têxtil e de vestuário é uma das indústrias com maior tradição em Portugal. Esta indústria é caracterizada por uma enorme diversificação devido à grande variedade de matérias-primas que utiliza nos seus processos e ao elevado número de produtos finais que origina. Devido às características dos seus processos, provoca impactos ambientais muito relevantes e elevados consumos de água. O impacto ambiental resulta do elevado volume de efluentes líquidos gerado, bem como da produção de resíduos sólidos, emissões de gases e ruído. Uma das maiores preocupações associadas a este sector é a elevada carga poluente existente nas águas residuais.

A água residual têxtil é caracterizada por uma coloração intensa, elevada temperatura, pH alcalino, elevada carência química de oxigénio (CQO) e condutividade. Pode-se ainda encontrar nestas águas concentrações elevadas de metais pesados, compostos halogenados, bem como a presença de enxofre e fosfatos [1].

Os corantes e os pigmentos utilizados nos processos de tingimento e de estamparia são as principais fontes de coloração das águas. Os corantes contêm grupos químicos cromóforos, que lhes conferem cor, e possuem uma estrutura química de base na qual se introduzem características necessárias para que as correspondentes moléculas se possam ligar à fibra têxtil. A classificação dos corantes é feita de acordo com a classe química do cromóforo e do tipo de fibra em que são aplicados. A afinidade entre o corante e a fibra é um dos factores que determina a percentagem de fixação do corante. Existe uma grande diversidade de corantes, entre os quais corantes ácidos, básicos e reactivos. Em particular, destacam-se os corantes reactivos por pertencerem ao grupo de corantes mais utilizados, e simultaneamente mais problemáticos, por apresentarem normalmente baixas taxas de fixação. As águas provenientes dos banhos de tingimento e de operações de enxaguamento constituem um problema, uma vez que contêm uma elevada quantidade de corantes não fixados e podem ter cor intensa.

O tratamento convencional associado à água residual têxtil é caracterizado por três etapas. Inicialmente são removidos os sólidos suspensos de maiores dimensões, óleos e gorduras através de um tratamento primário. De seguida, o tratamento biológico (secundário) promove a remoção de parte da matéria orgânica dissolvida ou em forma coloidal. Por último,

o processo pode ser completado com um tratamento terciário ou de afinação, que no sector têxtil corresponde à remoção da cor e de outros aditivos como sais dissolvidos, e que se torna necessário sempre que se pretende reutilizar a água no processo.

Os processos de tratamento terciário utilizados para a remoção de cor são diversos, destacando-se entre eles os processos de coagulação/floculação, a adsorção em carvão activado, a separação por membranas e a ozonização [1]. Enquanto que nos três primeiros há apenas uma concentração da carga poluente, na ozonização pretende-se eliminá-la, o que é obviamente vantajoso do ponto de vista ambiental.

1.2 Materiais de carbono

Os materiais de carbono têm sido aplicados em diversas áreas, tais como separação de gases, purificação da água e do ar, eléctrodos para baterias, células de combustível, cromatografia e principalmente em adsorção e catálise [2-4]. Estes materiais são bastante utilizados devido a algumas das suas propriedades, como por exemplo, a elevada área superficial específica, o grande volume de poros, a boa estabilidade mecânica, o facto de serem quimicamente inertes na maioria dos meios líquidos e em atmosferas não oxidantes, e a possibilidade de ajustar as propriedades texturais e de química superficial para fins específicos [5-8]. A modificação da química superficial pode ser efectuada por tratamentos em fase líquida usando HNO_3 ou H_2O_2 com diferentes concentrações e/ou tempos de contacto, ou por tratamentos térmicos a temperatura elevada em atmosfera inerte ou em H_2 .

A maioria destes materiais, nomeadamente os carvões activados, são microporosos (tamanho do poro < 2 nm), sendo por isso muito utilizados como peneiros moleculares, em adsorção e reacções catalíticas envolvendo moléculas pequenas. No entanto, estes não podem ser usados eficientemente em aplicações que envolvam moléculas de dimensões maiores. Por exemplo, para adsorventes de poluentes de grandes dimensões em fase aquosa e em eléctrodos para capacitores electroquímicos de dupla camada são mais convenientes os materiais de carbono mesoporosos ($2 \text{ nm} < \text{tamanho do poro} < 50 \text{ nm}$) [9,10].

Na última década têm surgido avanços significativos na síntese de materiais de carbono mesoporosos [11]. Estes são muito importantes em processos que envolvem moléculas grandes, tais como quando são utilizados como adsorventes para corantes, suportes catalíticos para biomoléculas ou eléctrodos para biosensores.

Os principais métodos de síntese são a activação catalítica de precursores de carbono na presença de metais ou compostos organometálicos [12,13], a carbonização de misturas de

polímeros com componentes termicamente instáveis [14,15], e a carbonização de aerogéis e xerogéis poliméricos, tais como as resinas de resorcinol-formaldeído [16-18].

1.2.1 Carvões activados

A eficiência e selectividade da adsorção dependem fortemente da capacidade de adsorção e da distribuição de tamanho de poros do carvão activado, ou seja, a estrutura porosa do carvão activado é um parâmetro muito importante nos processos de adsorção. Moléculas pequenas podem ser adsorvidas nos microporos, mas no entanto moléculas grandes como as dos corantes são, em princípio, mais facilmente adsorvidas em carvões mesoporosos. A química superficial destes materiais tem também uma importância fundamental na adsorção de compostos orgânicos e iões inorgânicos. Assim, a aplicação de carvões activados para fins específicos pode ser melhorada através de tratamentos que permitem modificar a química superficial e a distribuição de tamanho de poros dos carvões activados [8].

1.2.2 Réplicas de carbono

De forma a obter carvões mesoporosos com poros uniformes e interligados, tem sido utilizada recentemente a síntese através de *templates* [19-22]. Esta consiste na infiltração de um precursor de carbono nos poros do *template*, na sua carbonização e, finalmente, na remoção do *template*. O *template* utilizado tem que apresentar uma estrutura de poros tridimensional de forma a ser apropriado para esta síntese; caso contrário serão formados materiais de carbono microporosos desordenados. Na Figura 1 apresenta-se um esquema ilustrativo do conceito da síntese através da técnica de *template*.



Figura 1: Representação esquemática do conceito de síntese através de *templates* [23].

A descoberta recente de materiais mesoporosos ordenados deu origem a uma nova geração de *templates* de sílica [24-28] apropriados para a síntese de materiais de carbono mesoporosos, com estruturas ordenadas.

O procedimento para a síntese de carbonos mesoporosos usando *templates* de sílica mesoestruturados é constituído por diversas etapas:

- ✓ Preparação da sílica mesoestruturada;
- ✓ Incorporação do precursor polimérico, tal como fenol, álcool furfurílico ou sacarose, nos poros do material mesoporoso;
- ✓ Polimerização no interior dos poros da sílica mesoestruturada;
- ✓ Carbonização;
- ✓ Remoção do *template* de sílica com uma solução de HF ou de NaOH.

Beck et al. [24] foram os primeiros a sintetizar carvões mesoporosos ordenados utilizando a sílica MCM-48, que exhibe estruturas porosas que consistem em dois sistemas de poros tridimensionais interligados [25,29]. O material de carbono assim sintetizado é designado por CMK-1 e apresenta uma área superficial específica BET elevada (1500-1800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e um grande volume total de poros (0.9-1.2 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) [30,31]. A sua capacidade de adsorção é comparável ou superior à do *template* MCM-48. Os carvões CMK-1 típicos apresentam mesoporos uniformes com cerca de 3 nm de diâmetro, acompanhados por alguns microporos. Na Figura 2 apresenta-se um esquema de síntese do carvão CMK-1.

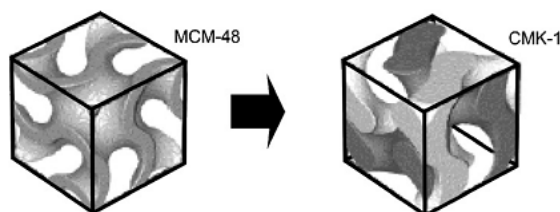


Figura 2: Esquema de síntese do material mesoporoso CMK-1 a partir do MCM-48 [32].

Um outro grupo utilizou um método diferente para a síntese de um carvão mesoporoso (SNU-1) a partir do mesmo *template* [33]. O material de carbono assim resultante não é uma réplica negativa do *template* MCM-48. Este carvão possui uma estrutura altamente ordenada com mesoporos de tamanhos uniformes.

Após a primeira síntese de carvões mesoporosos ordenados através do *template* MCM-48, foram sintetizados novos carvões mesoporosos usando diferentes *templates* de sílica.

O primeiro carvão mesoporoso ordenado que é uma réplica fiel do seu *template* foi sintetizado com sucesso por Jun et al. [34], usando o *template* de sílica SBA-15 [28]. A escolha deste *template* não parecia ser evidente, uma vez que se pensava que este possuía uma estrutura com poros desconectados, que não seria apropriada para sintetizar um carbono mesoporoso ordenado. No entanto, estudos detalhados desta réplica mostraram a existência de microporos e pequenos mesoporos nas paredes dos poros maiores, que os ligam [19]. Esta identificação da estrutura do SBA-15 facilitou a síntese do primeiro carvão mesoporoso cuja estrutura é uma réplica exacta do seu *template*, o carvão CMK-3. As amostras de sílica mesoporosas SBA-15 foram sintetizadas sob pH ácido, segundo Zhao et al. [28], usando um surfactante não iónico como agente de estruturação, o Pluronic P123. A modificação da temperatura de síntese entre 90 e 150 °C não afecta a estrutura ordenada da sílica SBA-15. Para a síntese do correspondente material de carbono mesoporoso têm sido utilizados diversos precursores de carbono, tais como álcool furfurílico, resina fenólica e sacarose. Após a polimerização no interior dos poros da sílica, a carbonização a temperatura elevada e a remoção do *template*, obtém-se um carvão mesoporoso altamente ordenado.

De modo semelhante ao CMK-1, o CMK-3 exhibe uma grande capacidade de adsorção, apresentando também uma elevada área superficial específica BET [35]. Na Figura 3 está representado um esquema de síntese do carvão CMK-3.

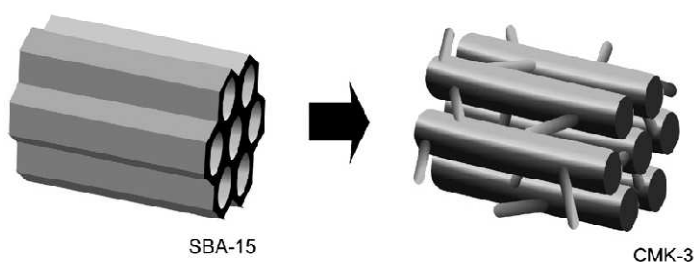


Figura 3: Esquema de síntese do carvão mesoporoso CMK-3 a partir do SBA-15 [36].

Para determinadas aplicações que envolvem moléculas de grandes dimensões, tais como biosensores que utilizam materiais de carbono com proteínas incorporadas, eléctrodos para supercapacitores e para adsorção de poluentes com moléculas de grandes dimensões, são muitas vezes convenientes materiais com mesoporos de diâmetro ainda maior. Embora muitos carvões mesoporosos possam ser sintetizados usando diferentes *templates*

mesoporosos de sílica, tal como foi descrito anteriormente, eles têm normalmente um diâmetro inferior a 10 nm, uma vez que o tamanho dos poros da réplica de carbono é geralmente determinado pela espessura das paredes do template de sílica.

De forma a sintetizar materiais de carbono mesoporosos com poros de tamanho uniforme e maior do que 10 nm, Lee et al. [37] utilizaram uma espuma de sílica mesocelular [38]. A distribuição do tamanho de poros da espuma de carbono mesocelular (MCF), revelou a existência de dois tipos de poros diferentes, uns com diâmetro maior que provêm da preservação de poros celulares sem infiltração da fonte de carbono, e outros com diâmetro menor que resultam da réplica das paredes da espuma de sílica.

1.3 Ozonização de poluentes em efluentes líquidos

1.3.1 Características do ozono e sua aplicação

O ozono é o agente oxidante mais forte disponível comercialmente e é caracterizado por ser solúvel em água e facilmente monotorizado, permitindo assim a destruição rápida de muitos contaminantes em meio aquoso. O ozono decompõe-se em oxigênio, devido ao seu elevado potencial de oxidação, que lhe é conferido pela sua instabilidade química. O processo de ozonização é utilizado na descontaminação de águas para consumo, bem como de águas residuais, uma vez que promove a diminuição da carga química de oxigênio (CQO), aumenta a biodegradabilidade dos efluentes e os produtos secundários formados não são tóxicos para o ambiente. Em particular, a utilização de reacções com ozono no tratamento terciário de efluentes têxteis corados é uma técnica promissora uma vez que promove uma elevada remoção de cor e de carga orgânica, como também não gera lamas nem efluentes secundários que necessitem de tratamento posterior. O ozono é eficaz na destruição de estruturas químicas que conferem cor aos corantes, uma vez que ataca as moléculas coradas ao nível das ligações duplas, quebrando as ligações conjugadas dos cromóforos. No entanto, a remoção da cor é condicionada pela classe do corante e depende da sua solubilidade. Inicialmente a velocidade de remoção é elevada, mas tende a diminuir à medida que se aproxima da descoloração total [1].

Os efluentes dos banhos de tingimento contêm grandes quantidades de corantes não fixados. Com as tecnologias disponíveis, a remoção de cor é tecnicamente possível após tratamento biológico, recorrendo-se adicionalmente a tratamentos terciários dos quais se destacam a separação por membranas, a ozonização, os processos de coagulação/floculação e

a adsorção em carvão activado. Contudo, nenhuma das técnicas disponíveis consegue, por si só, remover a cor a custos de investimento, instalação e operação suportáveis pelos industriais do sector [39]. Por outro lado, um tratamento final é indispensável, pois só a descoloração total e a eliminação da matéria orgânica permitem a reutilização da água [40].

1.3.2 Ozonização catalítica

O ozono ataca selectivamente as moléculas que contêm ligações insaturadas, levando à formação de compostos saturados como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Devido à sua baixa reactividade com o ozono, estes últimos compostos têm tendência a acumular-se na água. Deste modo, a ozonização simples, embora consiga remover a cor, não é suficiente para atingir graus elevados de mineralização. Para ultrapassar esta limitação, os processos de ozonização têm sido modificados.

A ozonização catalítica é um processo inovador para a remoção de contaminantes em águas. A sua aplicação está praticamente limitada a ensaios à escala laboratorial, mas os resultados que têm sido obtidos justificam a necessidade de aprofundar a investigação nesta área [41, 42]. Por isso, a combinação do ozono com catalisadores homogéneos ou heterogéneos tem vindo a ser objecto de estudo de muitos investigadores.

A ozonização catalítica heterogénea tem como objectivo aumentar a remoção dos compostos altamente refractários pela transformação do ozono em espécies mais reactivas e/ou através da adsorção e reacção dos poluentes na superfície do catalisador [41]. A eficiência da ozonização catalítica depende das propriedades de superfície do catalisador, do pH da solução e da natureza química dos reagentes. Alguns estudos mostram que alguns metais em solução ou na fase sólida sob várias formas (sais do metal reduzido, óxidos, metais suportados) podem catalisar as reacções de ozonização, permitindo assim destruir os poluentes mais refractários [42]. Também o carvão activado promove a ozonização no tratamento de efluentes contendo corantes e outros contaminantes orgânicos [43-48]. A acção do carvão activado passa por catalisar a decomposição do ozono [49-52], levando à formação de espécies oxigenadas muito reactivas na fase líquida (e.g. radicais hidroxilo) e/ou na sua superfície, as quais são responsáveis pelo incremento do nível de mineralização.

Estudos realizados anteriormente no LCM demonstram que o carvão activado tem um importante papel como catalisador na decomposição do ozono [50] e na mineralização de corantes [44], compostos aromáticos [43, 53] e ácidos carboxílicos [54]. Dos ácidos carboxílicos,

destacam-se o ácido oxâmico e oxálico, tendo-se verificado neste último caso efeitos sinérgicos significativos entre o ozono e o carvão activado.

1.4 Objectivos do trabalho

Neste trabalho descreve-se a preparação de réplicas de carbono via SBA-15. Este material foi posteriormente funcionalizado através de tratamentos apropriados. Todas as amostras foram caracterizadas em termos de estrutura, textura e química superficial.

São apresentados resultados cinéticos de descoloração e mineralização de soluções de corantes de diferentes classes, por ozonização na presença de materiais de carbono mesoporosos (réplicas de carbono via SBA-15 e xerogéis de carbono). Para avaliar as sinergias entre o ozono e os materiais utilizados, realizaram-se também no mesmo reactor laboratorial ensaios de adsorção e de ozonização não catalítica.

Por último, estudou-se também a ozonização do ácido oxálico na presença dos materiais de carbono mesoporosos referidos anteriormente.

De forma a comparar a eficiência dos materiais de carbono mesoporosos em estudo com o carvão activado, são também apresentados resultados cinéticos de ozonização catalítica na presença de um carvão activado comercial.

2 Parte Experimental

2.1 Preparação e funcionalização dos materiais de carbono mesoporosos

2.1.1 Síntese da sílica mesoestruturada SBA-15

A síntese do SBA-15 consistiu na adição da fonte de silício, tetraetilortosilicato (TEOS), a uma solução aquosa de ácido clorídrico, contendo um surfactante adequado (Pluronic P123), numa razão molar de TEOS/P123/HCl/H₂O = 1/0.017/5.7/193. De forma a dissolver o TEOS, a mistura foi colocada num agitador magnético. Seguidamente, a amostra esteve durante 20 h à temperatura de 35 °C, tendo-se aumentado posteriormente a temperatura de síntese para 125 °C durante um dia. O produto obtido foi filtrado, lavado e seco a 40 °C, sendo posteriormente calcinado em ar durante 4 h a 600 °C usando uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min [28, 55].

2.1.2 Preparação da réplica de carbono via SBA-15

De forma a sintetizar o carvão mesoporoso ordenado, amostra JC0, impregnou-se a sílica SBA-15 com uma solução de ácido para-toluenosulfónico em etanol (5 M) durante 1 h. De seguida, o sólido foi filtrado e lavado com etanol. Após a secagem, foi adicionado um volume de álcool furfurílico igual ao volume de poros da sílica. A amostra foi mantida ao ar durante 6 h a 80 °C, de forma a polimerizar o álcool no interior dos poros da sílica e convertê-lo em álcool polifurfurílico. O compósito SBA-15/polímero foi carbonizado em azoto a 800 °C durante 1 h, usando uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min para atingir aquela temperatura. Posteriormente, o compósito resultante de carbono-sílica foi mergulhado numa solução de ácido fluorídrico à temperatura ambiente durante 15 h de forma a remover a sílica. O material de carbono obtido foi lavado com água destilada e seco na estufa a 120 °C, formando-se assim a mesoestrutura de carbono [34, 35, 55].

2.1.3 Síntese dos xerogéis de carbono

Estes materiais de carbono foram preparados no âmbito de outra Tese de Mestrado a decorrer no LCM [56]. A sua síntese consistiu na policondesação do resorcinol com formaldeído, a um pH inicial controlado (pH=6), de modo a promover a mesoporosidade. Após polimerização e secagem, o material foi carbonizado em azoto a 800 °C [57]. Esta amostra foi designada por XCO.

2.1.4 Carvão activado

O carvão activado utilizado nos ensaios foi o *Norit GAC 1240 Plus* (amostra ACO). Na Tabela 1 e 2 apresentam-se algumas propriedades texturais e químicas do carvão utilizado.

Tabela 1: Propriedades texturais do carvão activado [50].

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\mu\text{poros}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\mu\text{poros}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ACO	909	100	0.332

Tabela 2: Propriedades químicas do carvão activado [50].

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Basicidade ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	pH_{pzc}	CO ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
ACO	211	352	8.5	579	63

2.1.5 Funcionalização dos materiais de carbono

Os materiais utilizados neste trabalho foram sujeitos a tratamentos químicos e térmicos, para se conseguirem amostras com a mesma origem, mas características químicas superficiais diferentes. Os tratamentos considerados foram a oxidação com ácido nítrico (5 M) e o tratamento térmico em atmosfera inerte a 900 °C [8].

A oxidação foi realizada num soxhlet de extracção de 250 cm³ em várias fases tendo-se usado de cada vez cerca de 18 g de cada material. O soxhlet foi ligado a um condensador e a

um balão contendo 400 cm³ de ácido nítrico 5 M. O banho de aquecimento foi mantido a 140 °C durante 6 h. Após o tratamento estar concluído, a amostra foi lavada com água destilada até se obter pH neutro e colocada na estufa a 100 °C. Esta amostra (JC1) serviu de base para o tratamento térmico. Na Figura A 1 do Anexo A pode observar-se a instalação experimental utilizada.

O tratamento térmico foi realizado no material mesoporoso JC1, uma vez que o carácter básico final do material depende fortemente dos grupos superficiais existentes no material de partida [8].

A amostra foi aquecida até 900 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob um caudal de 50 Ncm³/min de N₂ e mantida a esta temperatura durante 1 h. Depois, a amostra foi arrefecida até à temperatura ambiente, obtendo-se o material JC2.

O xerogel de carbono foi sujeito aos mesmos tratamentos, resultando as amostras XC1 e XC2, respectivamente.

Na Tabela 3 estão resumidos os tratamentos utilizados para obter as amostras consideradas neste trabalho.

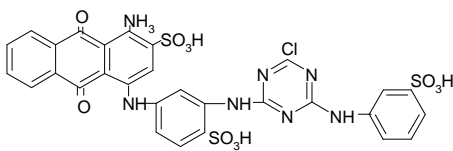
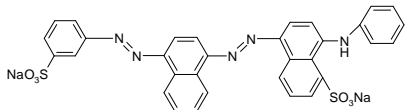
Tabela 3: Tratamentos físico-químicos efectuados nos materiais utilizados.

Amostra	Tratamento
XC0	-
XC1	Oxidação com HNO ₃ 5 M, 6 h, 140 °C
XC2	Tratamento térmico N ₂ , 1 h, 900 °C
JC0	-
JC1	Oxidação com HNO ₃ 5 M, 6 h, 140 °C
JC2	Tratamento térmico N ₂ , 1 h, 900 °C
AC0	-

2.2 Compostos orgânicos modelo

Neste trabalho foram escolhidos como compostos orgânicos modelo dois corantes com diferentes estruturas químicas e o ácido oxálico. Na Tabela 4, apresentam-se as características dos corantes utilizados [58].

Tabela 4: Características dos corantes.

Classe	Nome comercial	Nome genérico	λ_{\max} (nm)
	Cibacron Blue BR		
Reactivo		C.I. Reactive Blue 5	597
	Eryonil Navy R		
Ácido		C.I. Acid Blue 113	565

O corante *Cibacron Blue BR* apresenta uma cor azul escura em solução aquosa. No seu espectro UV/Vis (Anexo B, Figura B 1) são visíveis duas bandas de absorção máxima. A absorção máxima na região do visível ocorre aos 597 nm. Quimicamente este corante é classificado como antraquinona.

O corante *Eryonil Navy R* apresenta uma cor arroxeadada em solução aquosa. No seu espectro UV/Vis (Anexo B, Figura B 2) são visíveis duas bandas de absorção máxima. A absorção máxima na região do visível ocorre aos 565 nm. Quimicamente este corante é classificado como diazo.

As soluções de corantes foram preparadas dissolvendo uma determinada quantidade de corante em água. A concentração inicial de corante utilizada em todos os ensaios foi de 100 mg/L.

O ácido oxálico foi identificado como um dos principais produtos finais resultantes da degradação de corantes [59]. A baixa reactividade entre o ácido oxálico e o ozono, faz com que este ácido seja um produto final da ozonização simples de soluções de numerosos compostos

orgânicos. De facto, estudos recentes identificaram os ácidos oxâmico e oxálico como produtos de oxidação finais resultantes da ozonização de compostos aromáticos na presença de carvão activado [53]. Assim, a presença destes ácidos contribui em grande parte para a quantidade de carbono orgânico total existente em solução em processos de oxidação.

Desta forma, entendeu-se importante realizar também ensaios de ozonização do ácido oxálico na presença dos materiais de carbono mesoporosos em estudo.

2.3 Caracterização dos materiais mesoporosos

2.3.1 Caracterização Química

2.3.1.1 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

As análises de TPD foram efectuadas num reactor de quartzo em forma de U colocado num forno eléctrico. A temperatura foi controlada através de um termopar colocado no interior do reactor. O equipamento utilizado foi o *AMI-200* da *Altamira Instruments*.

Através de um controlador mássico foi introduzido o gás de arraste (hélio) a um caudal de 25 cm³/min (condições de pressão e temperatura ambiente). A amostra foi aquecida a uma velocidade de 5 °C/min até 1100 °C desde a temperatura ambiente. Um espectrómetro de massa, *Dymaxion 200 amu* da *AMETEK*, permitiu monitorizar as quantidades de CO e de CO₂ resultantes da decomposição dos grupos superficiais dos materiais de carbono. Além do CO e do CO₂, foram monitorizados o hidrogénio e a água.

Foram injectados no sistema volumes conhecidos de CO e de CO₂ de forma a calibrar o equipamento.

2.3.1.2 Acidez e Basicidade

A acidez dos materiais de carbono foi determinada juntando aproximadamente 0.2 g de cada amostra a 25 cm³ de NaOH 0.025 M em matrizes fechados, posteriormente colocados em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. No final, a suspensão foi decantada e o NaOH remanescente titulado com uma solução de HCl 0.025 M.

A basicidade foi determinada da mesma forma. Neste caso, as amostras foram colocadas em contacto com uma solução de HCl 0.025 M e o titulante foi uma solução de NaOH 0.025 M.

2.3.1.3 Determinação do pH_{pzc}

Para determinar o pH_{pzc} das amostras colocaram-se 50 cm³ de solução de NaCl 0.01 M em matrizes fechados e ajustou-se o pH de cada um para valores entre 2 e 10 por adição de soluções de NaOH ou HCl. Seguidamente, adicionou-se a cada matraz 0.15 g da amostra a caracterizar. As suspensões foram mantidas em agitação, à temperatura ambiente, durante 48 h, ao fim das quais foi registado o pH final. O pH_{pzc} é o ponto onde a curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ intersecta a recta $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$. Em todas as determinações foram efectuados ensaios em branco que serviram como controlo, sendo o pH_{final} do ensaio em branco tomado como o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para o traçado das curvas.

2.3.2 Caracterização Textural

A caracterização textural teve como base a determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K nos vários materiais.

As isotérmicas foram determinadas num equipamento *Quantachrome Instruments NOVA 4200e*.

Aproximadamente 100 mg de amostra foram colocadas num porta-amostra de vidro, previamente pesado. De seguida efectuou-se a desgasificação da amostra a 350 °C durante 3 h. Pesa-se o conjunto da amostra e porta-amostra e obtém-se a massa de amostra desgaseificada por diferença entre esta massa e a anterior. A célula contendo a amostra foi colocada num banho contendo azoto líquido.

As isotérmicas foram analisadas pelo método *t*, que permitiu determinar o volume específico de microporos e a área específica de mesoporos. No caso da sílica a espessura do filme adsorvido em multicamadas (*t*) foi calculada através da equação de Boer. Para os materiais de carbono foi usada outra expressão do *software* do equipamento, válida para carvões.

A área específica dos materiais de carbono foi determinada pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller).

O diâmetro médio de mesoporos foi obtido através da distribuição de tamanho de mesoporos, determinada pelo método BJH (Barret – Joyner – Halenda).

2.3.3 Caracterização Estrutural

2.3.3.1 SEM e EDS

As análises de SEM e EDS foram efectuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) no Microscópio Electrónico de Varrimento com Microanálise por Raios X *JEOL JSM 35C / Noran Voyager system*.

2.3.3.2 TEM e XRD

As visualizações de TEM foram efectuadas na Unidade de Microscopia Electrónica da Universidade de Trás os Montes e Alto Douro pelo microscópio da *LEO* modelo *906E* com uma tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram previamente dispersas em etanol com auxílio de um banho de ultra-sons. Uma gota desta suspensão foi depositada numa grelha de cobre com um filme de formvar.

No mesmo local foram também efectuadas análises de XRD através de um difractómetro *PANalytical X'Pert PRO* com uma fonte de radiação Cu Ka ($\lambda = 1.54$ nm). A intensidade de voltagem utilizada foi de 50 kV e intensidade de corrente de 40 mA. Os resultados foram recolhidos na gama de 2θ entre 10° e 90° com uma velocidade de $0.017^\circ/s$.

2.4 Ensaios Cinéticos

As experiências cinéticas de adsorção e ozonização foram realizadas num reactor laboratorial de acrílico, cilíndrico, perfeitamente vedado, com camisa de recirculação. A agitação é feita por um agitador *CAT R50D*. A alimentação da corrente gasosa é efectuada através de uma placa porosa colocada no fundo do reactor. Na Figura A 2 do Anexo A pode observar-se a instalação experimental utilizada para a realização dos ensaios cinéticos.

Em todos os ensaios, à saída do reactor, existiam dois frascos lavadores de gases com uma solução de KI que permitem destruir o ozono antes da sua saída para o exterior.

Neste trabalho o ozono foi gerado a partir de oxigénio puro, num gerador de ozono comercial *Ozone Generator BMT 802X*.

As experiências foram realizadas à temperatura ambiente e ao pH natural das soluções de corantes, com uma velocidade de agitação de 300 rpm. A solução de corante bem como o material de carbono são introduzidos através de uma abertura existente na parte superior do reactor. Através de uma seringa, foram efectuadas as amostragens para tempos seleccionados.

Nesta instalação experimental foram realizados três tipos de ensaios diferentes, mantendo-se no entanto as condições operatórias: adsorção, ozonização simples e ozonização catalítica.

2.4.1 Oxidação com ozono

Nos ensaios de ozonização simples, usaram-se 700 cm³ de solução de corante com uma concentração de 100 mg/L. Ligou-se a agitação e alimentou-se o reactor com uma corrente de oxigénio enriquecida com ozono. Em todos os ensaios foi mantida à entrada uma concentração aproximadamente constante de ozono de 50 g/Nm³.

Foram recolhidas, a tempos de reacção seleccionados, amostras para análises de cor e de TOC (carbono orgânico total).

2.4.2 Adsorção

Relativamente aos ensaios de adsorção nos materiais mesoporosos colocaram-se no reactor 700 cm³ de solução de corante com uma concentração de 100 mg/L e 350 mg de material de carbono com tamanhos de partículas entre 0.1 e 0.3 mm. A corrente de ozono foi substituída por uma corrente de oxigénio, mas as condições de agitação foram mantidas. As amostras foram recolhidas em intervalos de tempo pré-definidos para análises de cor e de TOC. As amostras foram centrifugadas antes das análises e, sempre que necessário, foram feitas diluições apropriadas.

2.4.3 Ozonização catalítica

Nos ensaios de ozonização na presença dos materiais de carbono mesoporosos foram utilizadas as mesmas condições dos ensaios anteriores. Ao reactor foi adicionada a solução de

corante (100 mg/L) e o material mesoporoso (350 mg). Após estar ligada a agitação iniciou-se a passagem da corrente de oxigénio enriquecida com ozono nas mesmas condições da ozonização não catalítica. Antes de proceder às análises de cor e de TOC, as amostras foram centrifugadas.

2.4.4 Ozonização do ácido oxálico

Os ensaios referentes ao ácido oxálico foram efectuados nas mesmas condições dos ensaios dos corantes (descritos anteriormente), mas a concentração inicial de ácido oxálico utilizada foi de 1 mM. A determinação da evolução da concentração do ácido foi feita por HPLC.

2.5 Métodos Analíticos

2.5.1 Espectrofotometria de UV/Visível

Através da espectrofotometria de absorção de UV/Visível foi possível seguir a concentração dos corantes em solução. Os espectros de absorção de UV/Vis e as leituras de absorvância a comprimentos de onda seleccionados foram obtidos através de um espectrofotómetro *UV/VIS Jasco V-560*.

2.5.2 Determinação do Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (TOC) quantifica a matéria orgânica presente numa solução e pela sua evolução pretende-se avaliar o grau de mineralização conseguido por determinado tratamento. As correspondentes análises foram efectuadas num analisador *Shimadzu TOC-5000A*, onde se determina o carbono orgânico total pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

2.5.3 HPLC

Através das análises de HPLC foi possível seguir a concentração de ácido oxálico em solução. Estas análises foram efectuadas num equipamento *Hitachi Elite LaChrom HPLC* equipado com detector UV. A coluna usada foi a *YMC Hydrosphere C18* (250 mm x 4.6 mm). O eluente utilizado é composto por uma mistura de água e acetonitrilo a pH 2. Estas determinações foram realizadas à temperatura ambiente.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos materiais de carbono

De forma a avaliar a influência da química superficial realizaram-se tratamentos químicos e térmicos nos materiais de carbono utilizados. Pretendia-se obter materiais com diferentes níveis de acidez e basicidade, mas com propriedades texturais semelhantes.

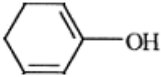
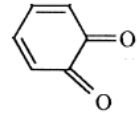
O tratamento de oxidação com HNO_3 permite aumentar a acidez dos materiais, uma vez que introduz grupos ácidos à superfície, como ácidos carboxílicos e em menor extensão lactonas, anidridos e fenóis. No entanto, o tratamento térmico realizado a elevada temperatura em atmosfera inerte aumenta a basicidade do material, uma vez que remove grande parte dos grupos oxigenados da sua superfície.

Os materiais foram caracterizados quimicamente, texturalmente e estruturalmente através de um conjunto de técnicas analíticas.

3.1.1 Caracterização da química superficial

Através da análise de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) é possível identificar e estimar a quantidade de grupos oxigenados introduzidos pelo tratamento químico ou removidos pelo tratamento térmico. Quando os materiais de carbono são aquecidos em atmosfera inerte a temperaturas elevadas os grupos oxigenados da superfície decompõe-se em CO e/ou CO_2 a diferentes temperaturas. Na Tabela 5 estão apresentados os produtos de decomposição dos diferentes grupos e os intervalos de temperatura a que se decompõem.

Tabela 5: Produtos da decomposição dos diferentes grupos e intervalos de temperatura correspondentes [8].

Grupos	Produto de decomposição	Temperatura (°C)
Carboxílicos $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	CO ₂	200-450
Lactonas $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O} \\ \\ \text{—C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	CO ₂	550-700
Anidridos carboxílicos $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	CO ₂ +CO	450-650
Fenólicos 	CO	600-750
Carbonilos/Quinonas 	CO	700-850

Nas Figuras 4 e 5 apresentam-se os espectros de TPD dos diferentes materiais relativos à evolução do CO e do CO₂.

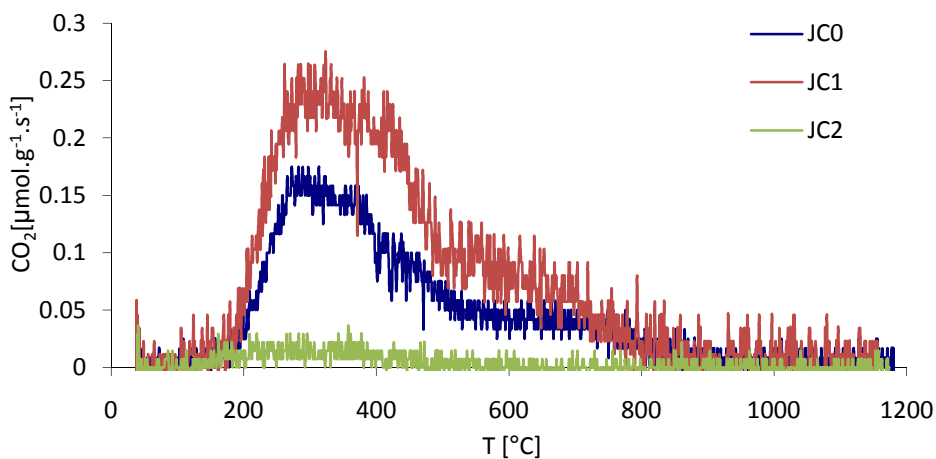


Figura 4: Espectro de TPD do CO₂ das réplicas de carbono via SBA-15 consideradas neste estudo.

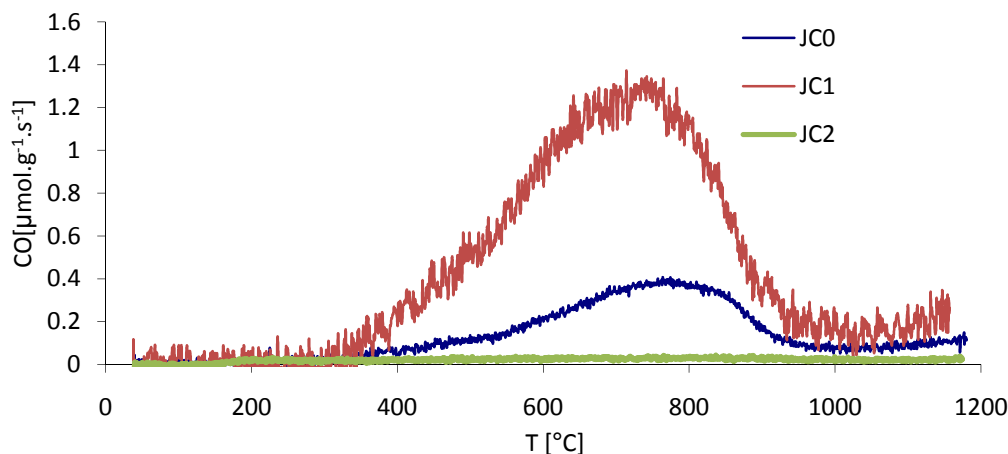


Figura 5: Espectro de TPD do CO das réplicas de carbono via SBA-15 em estudo.

O material original preparado (JC0) já contém uma quantidade apreciável de grupos oxigenados na superfície. Observa-se que o tratamento químico com HNO_3 (amostra JC1) origina um aumento dos picos tanto de CO como de CO_2 relativamente ao material original. Verifica-se um aumento no pico do CO_2 a baixas temperaturas no material tratado com ácido nítrico, que corresponde à decomposição dos ácidos carboxílicos, bem como se observa um ligeiro aumento a temperaturas mais altas que corresponde à decomposição dos anidridos e lactonas. Relativamente ao espectro do CO verifica-se um aumento acentuado dos grupos no material tratado com HNO_3 , que corresponde à decomposição dos grupos anidridos, fenólicos, carbonilos e quinonas. Analisando os espectros do material tratado termicamente (amostra JC2) observa-se uma remoção eficaz dos grupos à superfície tanto dos que originam CO_2 como dos que originam CO. Assim, é de prever que a amostra JC1 apresente maior acidez do que a amostra original JC0. Por outro lado, a amostra tratada termicamente, JC2, apresenta uma maior basicidade do que a amostra original.

Por integração dos espectros de TPD, determinaram-se as quantidades de CO e de CO_2 resultantes da decomposição dos grupos. Na Tabela 6, apresentam-se estas quantidades, bem como a razão CO/CO_2 e a percentagem de oxigénio na superfície dos três materiais.

Tabela 6: Quantidades de CO e de CO₂ libertados por TPD das réplicas de carbono via SBA-15, respectiva razão e a percentagem de oxigénio.

Amostra	CO ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO/CO ₂	%O _w
JC0	951	501	1.9	3.1
JC1	5361	928	5.8	11.5
JC2	46	50	0.9	0.2

Tal como se previa, a amostra que tem uma maior percentagem de oxigénio é a amostra tratada com ácido nítrico, uma vez que é a amostra com mais grupos superficiais.

Foram fornecidas as quantidades de CO e de CO₂ resultantes da decomposição dos grupos nos xerogéis de carbono [56]. Na Tabela 7 apresentam-se estes resultados.

Tabela 7: Quantidade de CO e de CO₂ libertados por TPD dos xerogéis de carbono, respectiva razão e percentagem de oxigénio [56].

Amostra	CO ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO/CO ₂	%O _w
XC0	330	149	2.2	1.0
XC1	3189	1340	2.4	9.4
XC2	289	166	1.7	1.0

O carácter ácido-básico das réplicas de carbono foi também avaliado através da determinação da acidez e basicidade totais e do pH no ponto de carga nula (pH_{pzc}). Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos. As curvas de determinação do pH_{pzc} encontram-se no Anexo C.

Tabela 8: Acidez e basicidade totais e pH_{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15.

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Basicidade ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	pH _{pzc}
JC0	459	1563	3.5
JC1	709	816	3.0
JC2	334	1699	6.5

Ao analisar os resultados anteriores, observa-se que há um aumento da acidez e uma diminuição da basicidade na amostra tratada com ácido nítrico. Este aumento da acidez é acompanhado por uma ligeira diminuição do pH_{pzc} . Por outro lado, na amostra tratada termicamente verifica-se uma diminuição da acidez e um aumento da basicidade. Assim, o pH_{pzc} desta amostra é superior ao da amostra original.

De forma a conhecer o carácter ácido e básico dos xerogéis de carbono, foram fornecidos os resultados referentes à acidez, basicidade e pH_{pzc} [56], que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Acidez e basicidade totais e pH_{pzc} dos xerógeis de carbono [56].

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Basicidade ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	pH_{pzc}
XC0	584	408	7.8
XC1	1584	136	3.1
XC2	396	476	8.7

Pode observar-se que na amostra de xerogel tratada com ácido nítrico há um aumento significativo da acidez do material, acompanhado por uma grande diminuição do pH_{pzc} . Na amostra tratada termicamente observa-se uma diminuição da acidez e aumento da basicidade, o que se traduz num aumento do pH_{pzc} .

3.1.2 Caracterização textural

De forma a caracterizar a sílica SBA-15 e os materiais de carbono formados a partir desta determinaram-se as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. Na Figura 6 estão representadas as isotérmicas obtidas.

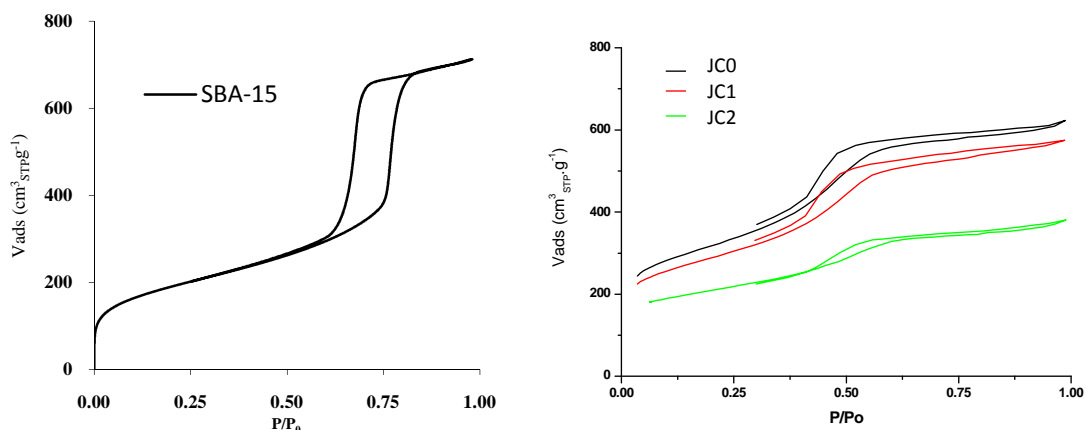


Figura 6: Isotérmica de N_2 a 77 K do SBA-15 e das réplicas de carbono via SBA-15.

Na Figura 7 apresenta-se a distribuição de tamanho de mesoporos da sílica SBA-15 obtida pelo método BJH.

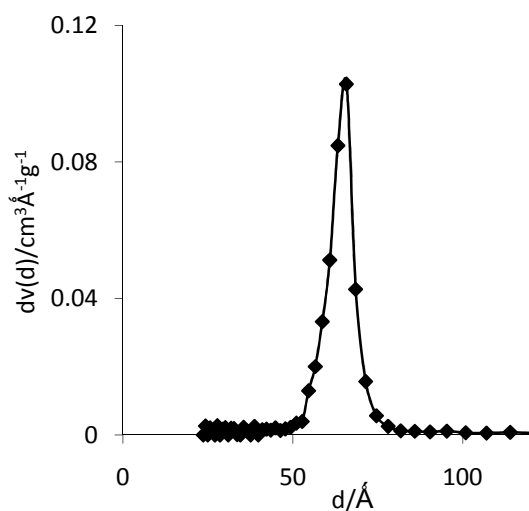


Figura 7: Distribuição de tamanho de mesoporos do SBA-15 pelo método BJH.

A partir das isotérmicas foi calculado o volume específico de microporos e a área específica de mesoporosos pelo método de t , e a área específica pelo método BET. Determinou-se também o diâmetro médio de mesoporosos através da distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH. Estes resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{\mu\text{poros}}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{\mu\text{poros}}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$\bar{d}_{\mu\text{poros}}$ (nm)
SBA-15	682	552	0.050	6.6
JC0	1120	819	0.134	3.5
JC1	1022	747	0.120	3.2
JC2	740	446	0.128	3.7

Observa-se que a sílica preparada apresenta uma isotérmica tipo IV com histerese tipo H1, que é característica de materiais com mesoporos cilíndricos abertos.

As réplicas de carbono via SBA-15 apresentam uma isotérmica tipo IV com um patamar bem definido a pressões relativas altas que indicam a ocorrência de condensação capilar. Estes materiais de carbono possuem mesoporosidade desenvolvida e altamente ordenada, não apresentando microporosidade muito significativa. Excepto no material tratado termicamente, as réplicas de carbono apresentam uma área específica BET superior a $1000 m^2 \cdot g^{-1}$.

Observa-se que as amostras funcionalizadas têm uma área específica BET menor que a original, verificando-se uma diminuição mais acentuada na amostra tratada termicamente. Observa-se também que a amostra tratada termicamente apresenta uma área de mesoporos bastante inferior à original.

Não se verificam diferenças significativas no volume de microporos, nem no diâmetro médio de mesoporos para os diferentes materiais de carbono.

Foram fornecidas as propriedades texturais dos xerogéis de carbono [56], estando estes resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades texturais dos xerogéis de carbono [56].

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{\mu\text{poros}}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{\mu\text{poros}}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$d_{\mu\text{poros}}$ (nm)
XC0	809	329	0.201	37
XC1	1007	440	0.236	37
XC2	790	252	0.221	36

Observam-se algumas diferenças na área específica BET e na área de mesoporos dos diferentes xerogéis de carbono, no entanto no que diz respeito ao volume de microporos e ao diâmetro médio de mesoporos os valores são semelhantes.

3.1.3 Caracterização estrutural

A sílica SBA-15 e os materiais de carbono sintetizados neste trabalho foram também caracterizados estruturalmente. Para tal, foram efectuadas imagens de SEM e de TEM, bem como espectros de XRD e EDS.

Na Figura 8 apresenta-se o espectro de difracção de Raios X (XRD) do SBA-15.

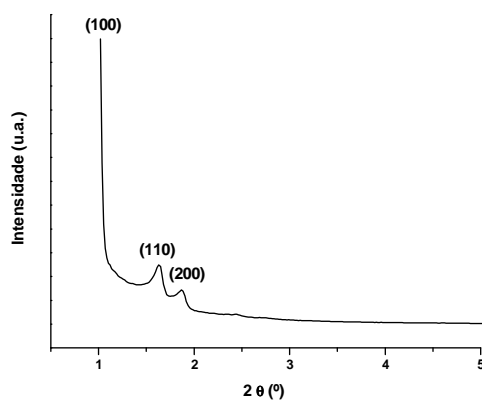


Figura 8: Espectro de XRD do SBA-15.

O espectro de XRD obtido é o característico da sílica mesoestruturada [34]. Apresenta três picos a ângulos pequenos, característicos de estruturas hexagonais ordenadas.

Os espectros de EDS encontram-se no Anexo D.

De seguida, são apresentadas imagens de SEM e de TEM da sílica SBA-15 e do material de carbono obtido a partir desta (Figuras 9 e 10).

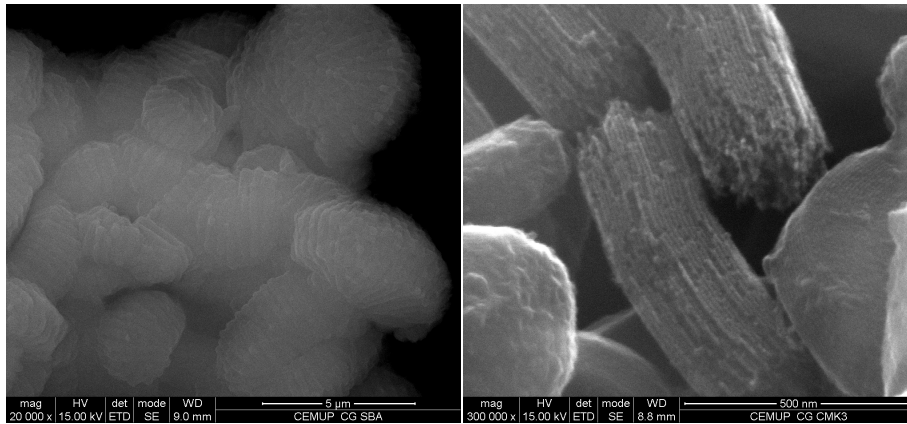


Figura 9: Imagens de SEM da sílica SBA-15 (à esquerda) e da réplica de carbono via SBA-15 (à direita).

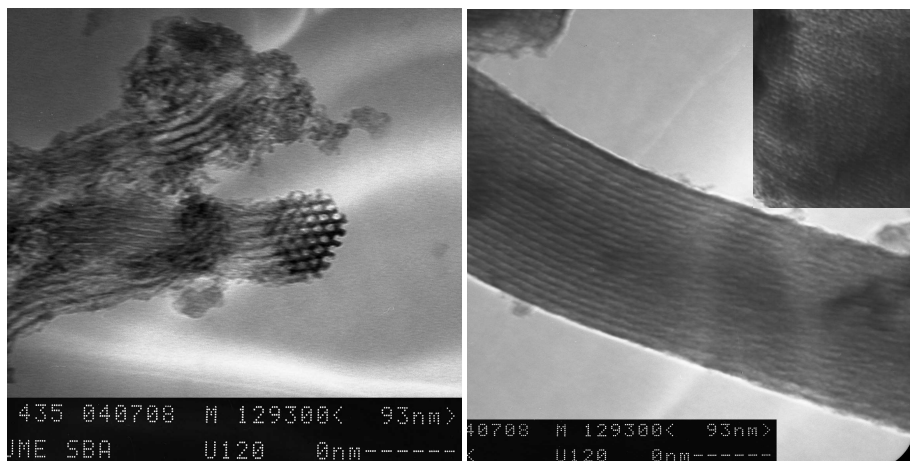


Figura 10: Imagens de TEM da sílica SBA-15 (à esquerda) e da réplica de carbono via SBA-15 (à direita).

Podem observar-se no SBA-15 estruturas hexagonais ordenadas. Relativamente à réplica de carbono, também observa-se uma mesoestrutura ordenada.

3.2 Ensaios cinéticos da degradação de corantes

Nesta secção são analisados os resultados cinéticos de descoloração e mineralização de soluções de corantes de diferentes classes por ozonização catalisada pelos materiais de carbono em estudo. Para avaliar as sinergias entre o ozono e os carvões mesoporosos, são também apresentados os ensaios de adsorção e de ozonização não catalítica.

3.2.1 Corante reactivo

Na Figura 11 estão representados os ensaios cinéticos de ozonização simples, adsorção e ozonização na presença das réplicas de carbono via SBA-15.

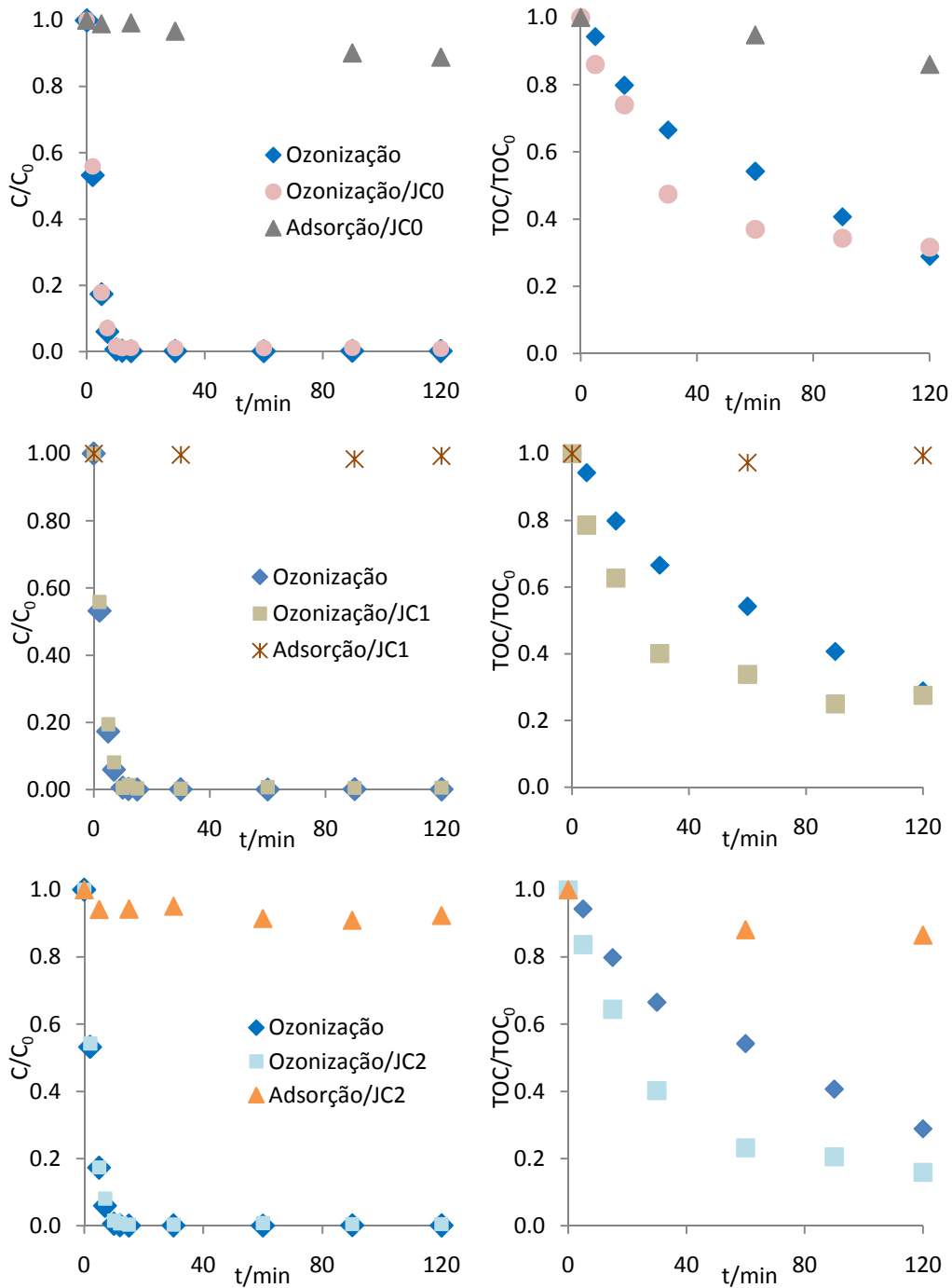


Figura 11: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com as réplicas de carbono via SBA-15.

Foram efectuados os mesmos ensaios com os xerogéis de carbono. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

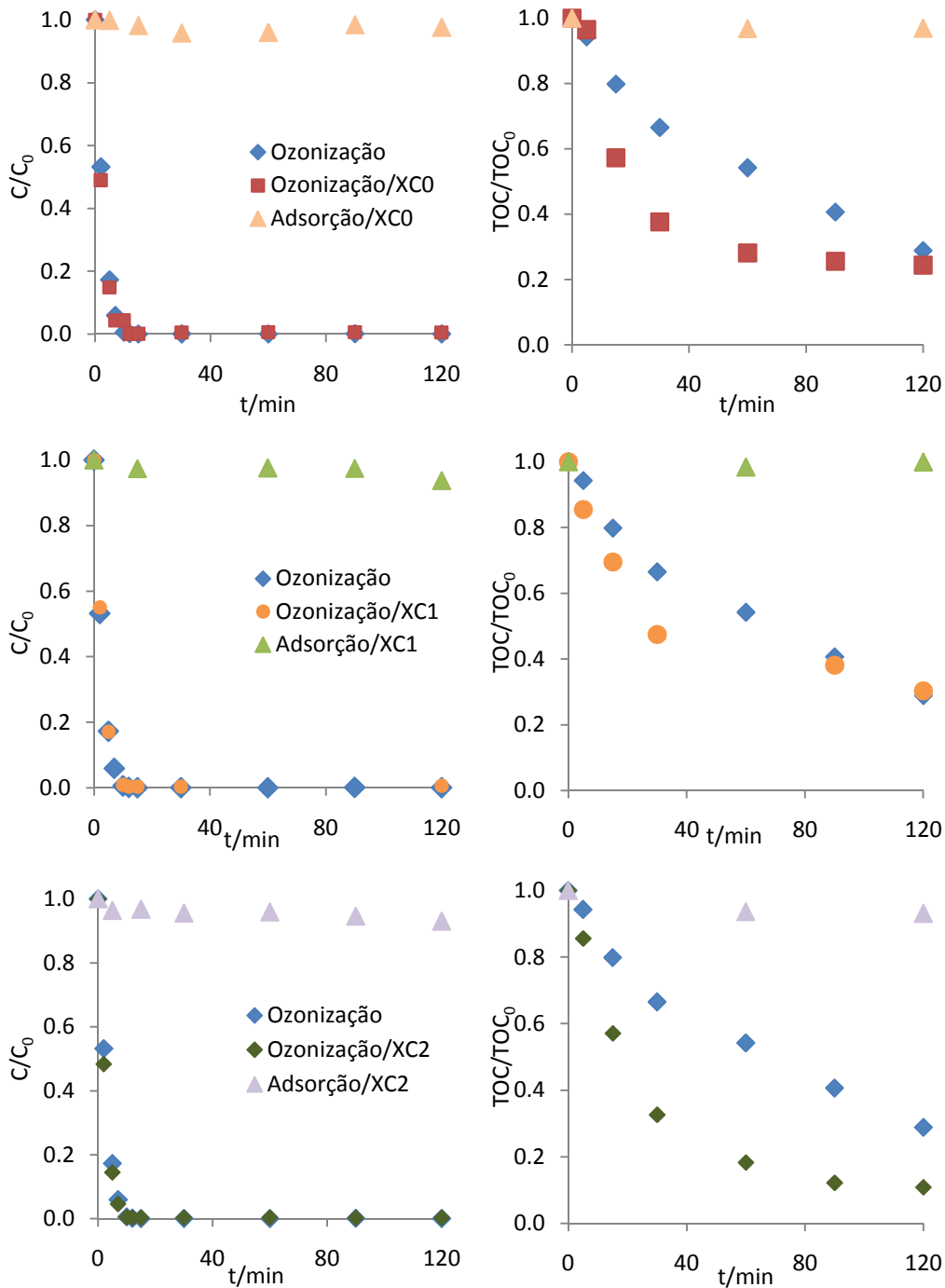


Figura 12: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com os xerogéis de carbono.

Independentemente do material de carbono utilizado, verifica-se que a adsorção é insuficiente para remover a cor das soluções. Nos ensaios em que só há adsorção de corante, a remoção de TOC está estritamente relacionada com a remoção de cor, ou seja, acompanha a diminuição da concentração de corante em solução. Assim, verificam-se remoções de cor e de TOC por adsorção semelhantes.

Observa-se que a reacção com ozono permite uma descoloração das soluções quase total em menos de 15 minutos. Isto acontece, porque o ozono ataca os grupos cromóforos da molécula de corante, resultando na rápida descoloração das soluções. A cisão das moléculas de corante por acção do ozono origina produtos secundários que eventualmente também consomem o ozono.

A ozonização simples permite também diminuir a quantidade de carbono orgânico total em solução. Esta diminuição é conseguida à custa da mineralização dos produtos de degradação do corante. Nos minutos iniciais a remoção de TOC é mais baixa. Isto acontece, uma vez que nesta fase o ozono está a ser consumido na quebra de ligações dos cromóforos que leva à formação de produtos secundários que ficam em solução e contribuem para a concentração de TOC.

A molécula de ozono é altamente selectiva e ataca preferencialmente as ligações insaturadas características dos cromóforos, verificando-se assim uma rápida remoção de cor. No entanto, o facto de haver remoção de cor não implica que haja remoção de TOC. Na realidade, a ozonização consegue uma remoção de cor muito superior à remoção de TOC.

A ozonização catalisada quer pelas réplicas de carbono via SBA-15, quer pelos xerogéis de carbono, permite obter soluções incolores ao fim de poucos minutos, mas não há melhorias em relação à ozonização simples. Pelo contrário, comparativamente com a ozonização simples, a ozonização catalisada permite remoções de TOC superiores. Tal como acontece na oxidação com ozono, apesar de se atingir descoloração total das soluções, não se consegue obter uma mineralização completa dos compostos em solução em nenhum dos casos.

As réplicas de carbono via SBA-15 (JC) e os xerogéis de carbono (XC) apresentam comportamentos semelhantes tanto na remoção de cor, como na remoção de TOC.

Quer nas réplicas de carbono via SBA-15 quer nos xerogéis de carbono, observam-se diferenças nas curvas de remoção de TOC dos diferentes materiais de carbono funcionalizados. Isto acontece porque a actividade catalítica dos materiais de carbono depende da respectiva química superficial. Este assunto irá ser discutido mais à frente na secção 3.2.4.

De forma a comparar a eficiência da ozonização catalisada por materiais de carbono mesoporosos com a ozonização catalisada pelo carvão activado, realizou-se um ensaio de

oxidação com ozono na presença de carvão activado (amostra AC0). Na Figura 13, podem observar-se as curvas de remoção de cor e de TOC dos materiais referidos.

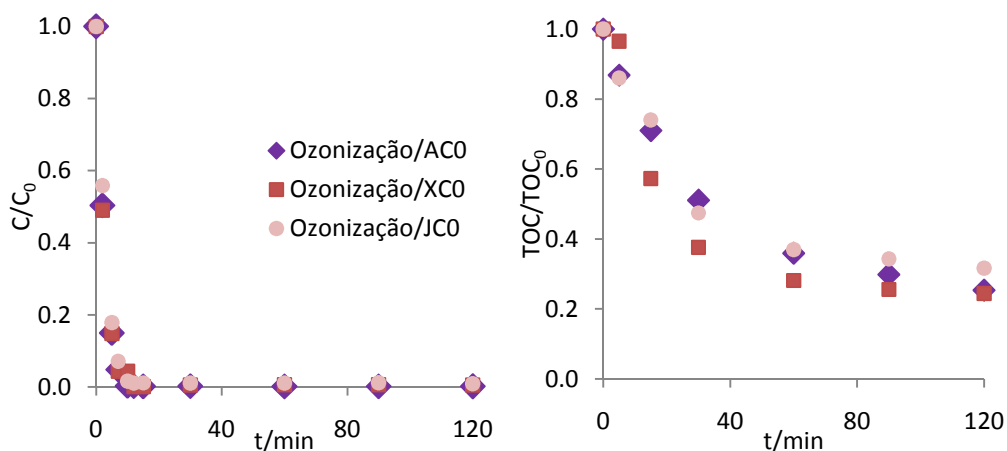


Figura 13: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante reactivo com o carvão activado, o xerogel de carbono e a réplica de carbono via SBA-15.

Tal como acontece com os xerogéis e as réplicas de carbono, a ozonização na presença do carvão activado remove a cor em escassos minutos. Em relação à remoção de TOC, o carvão activado também tem um comportamento semelhante aos materiais de carbono mesoporosos. No entanto, nos primeiros minutos de reacção parece haver um efeito catalítico mais acentuado para os materiais de carbono mesoporosos, sobretudo quando se utiliza o xerogel de carbono. Ao fim de 30 min as percentagens de remoção de TOC são de 62, 53 e 49 % respectivamente para as amostras XC0, JC0 e AC0. O maior efeito catalítico da amostra XC0 pode justificar-se pelo facto de possuir mesoporos mais largos, o que permite um melhor acesso das moléculas do corante reactivo ao interior dos poros. A aproximação dos resultados obtidos com a réplica de carbono original e o carvão activado, apesar das diferenças na área dos mesoporos, pode dever-se às químicas superficiais dos materiais, pois o primeiro tem um carácter mais ácido do que o segundo. Como se verá na secção 3.2.4 o carácter ácido das amostras desfavorece a eficiência catalítica para a ozonização.

3.2.2 Corante ácido

Na Figura 14 apresentam-se os resultados da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com as réplicas de carbono via SBA-15.

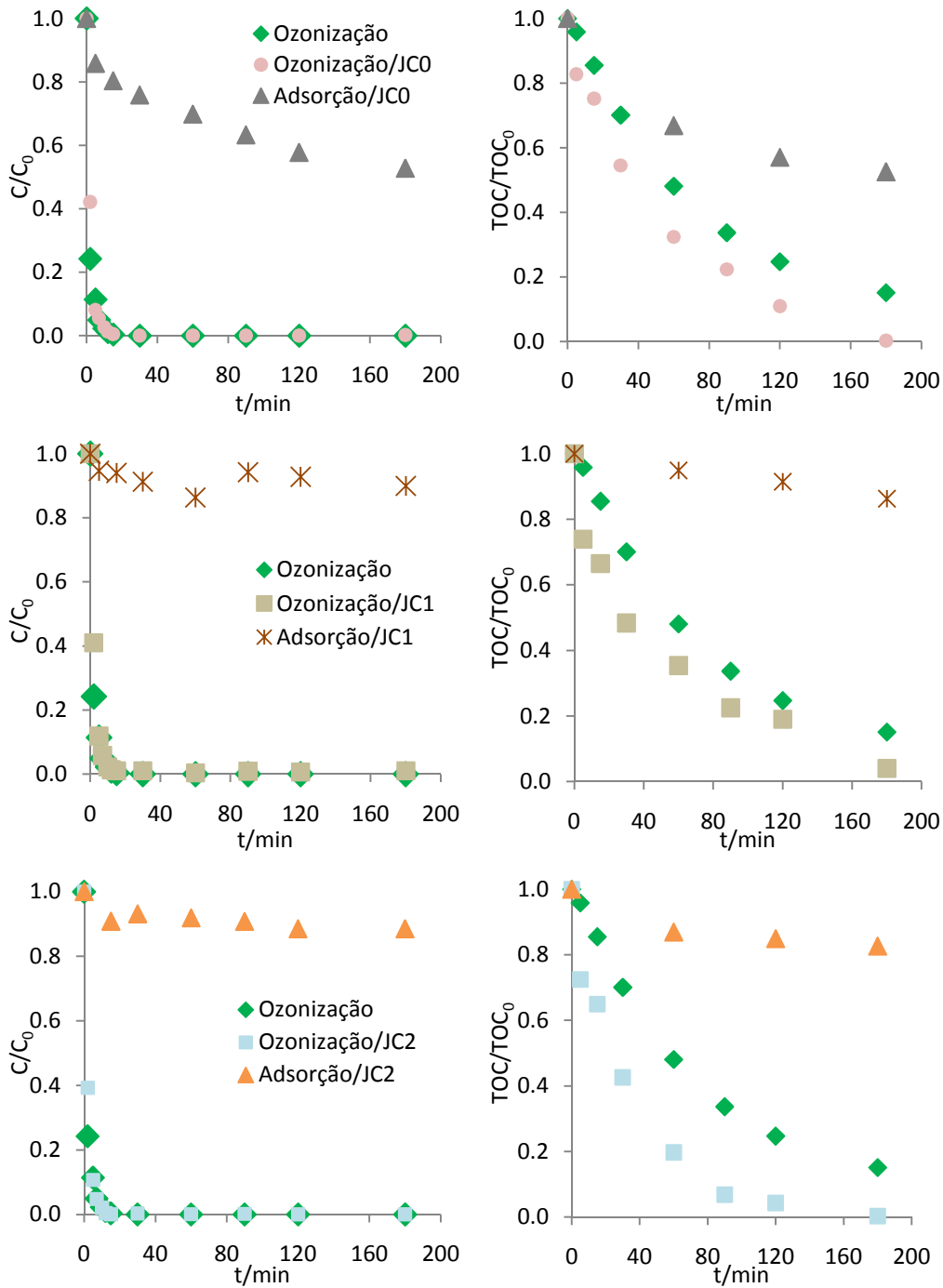


Figura 14: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com as réplicas de carbono via SBA-15.

Na Figura 15 apresentam-se os resultados da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com os xerogéis de carbono.

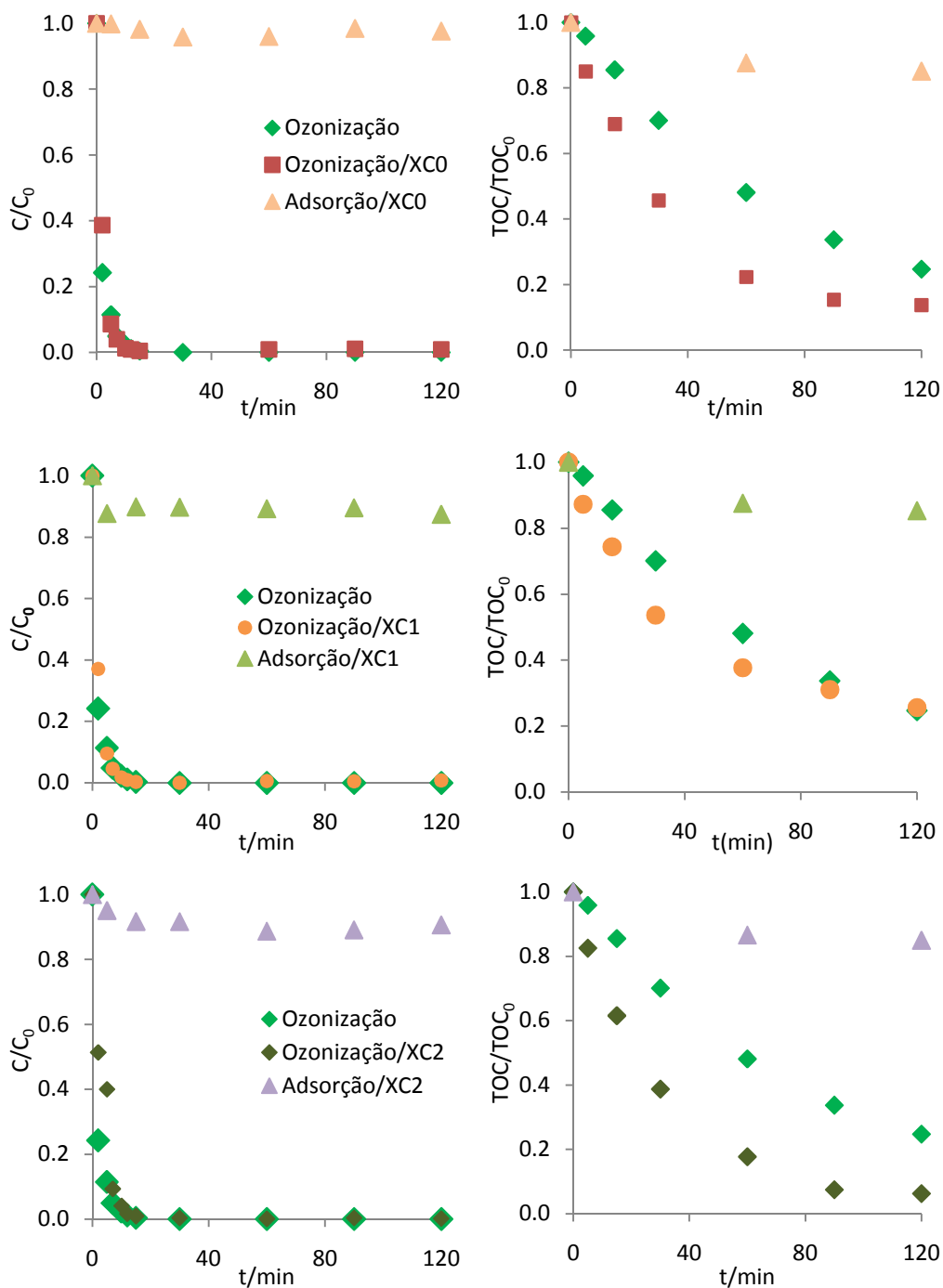


Figura 15: Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC para o corante ácido com os xerogéis de carbono.

Tal como acontece para o corante reactivo, a adsorção do corante ácido na presença dos diferentes materiais de carbono é insuficiente para remover a cor das soluções.

A reacção com o ozono permite uma rápida descoloração das soluções, mas não permite uma mineralização completa dos compostos em solução, tal como acontece também com o corante reactivo.

A ozonização catalisada, quer por réplicas de carbono via SBA-15, quer por xerogéis de carbono, permite obter soluções incolores rapidamente e elevadas remoções de TOC ao fim de 2 horas. Observa-se que a ozonização na presença de materiais tratados termicamente permite remoções totais ou quase totais de TOC. A influência da química superficial dos materiais de carbono será discutida mais à frente na secção 3.2.4.

3.2.3 Papel dos materiais de carbono mesoporosos durante a ozonização

Através dos resultados anteriores, verifica-se que a introdução de materiais de carbono mesoporosos no processo de ozonização permite na maior parte dos casos atingirem-se níveis de mineralização muito próximos dos 100%. Tal como nos carvões activados, este efeito promotor reside na capacidade de decompor o ozono em espécies oxigenadas altamente reactivas, como os radicais hidroxilo, capazes de atacar com elevada eficiência as moléculas dos compostos orgânicos, o que pode explicar a drástica diminuição de TOC, quando comparada com a ozonização simples. No entanto, os carvões podem actuar simultaneamente como adsorventes. A degradação dos corantes por acção do ozono ou dos radicais formados origina moléculas orgânicas mais pequenas que poderão ser mais facilmente adsorvidas nos materiais de carbono do que as moléculas de corante [44]. A adsorção destes intermediários no material de carbono pode também contribuir para a sua degradação por reacção com radicais existentes à superfície do sólido, formados por decomposição do ozono [53,54].

Conclui-se assim que os materiais de carbono em estudo actuam como catalisadores durante a ozonização, decompondo o ozono em espécies mais reactivas capazes de oxidar compostos resistentes ao ozono, quer na fase líquida quer à superfície do sólido, bem como adsorventes, removendo uma pequena percentagem dos corantes que não reagiram e parte dos produtos secundários provenientes da degradação daqueles.

Analisando as curvas de remoção de TOC, verifica-se que a maioria dos ensaios de ozonização catalisada com réplicas de carbono via SBA-15 exhibe uma maior mineralização do que a ozonização catalisada com xerogéis de carbono no caso do corante ácido, ao contrário do que se tinha observado para o corante reactivo. Esta diferença pode justificar-se pelo efeito da área e do tamanho dos mesoporos. A molécula de corante reactivo é maior do que a do corante ácido, sendo o efeito mais importante o do tamanho dos mesoporos para o corante reactivo (favorecido nos xerogéis de carbono) e o da área de mesoporos para o corante ácido (favorecido nas réplicas de carbono).

3.2.4 Avaliação do efeito da química superficial no processo de ozonização

Como já foi referido anteriormente, a combinação do ozono com os materiais de carbono mesoporosos apresenta vantagens relativamente à adsorção e à ozonização simples, no que diz respeito à mineralização das soluções dos corantes.

Relativamente à remoção de cor, a introdução de materiais de carbono mesoporosos não traz vantagens significativas, uma vez que a ozonização simples é capaz de descolorar as soluções em poucos minutos.

Na Figura 16 apresentam-se as curvas de remoção de TOC dos dois corantes em estudo relativas a ozonização simples e catalisada pelas réplicas de carbono via SBA-15.

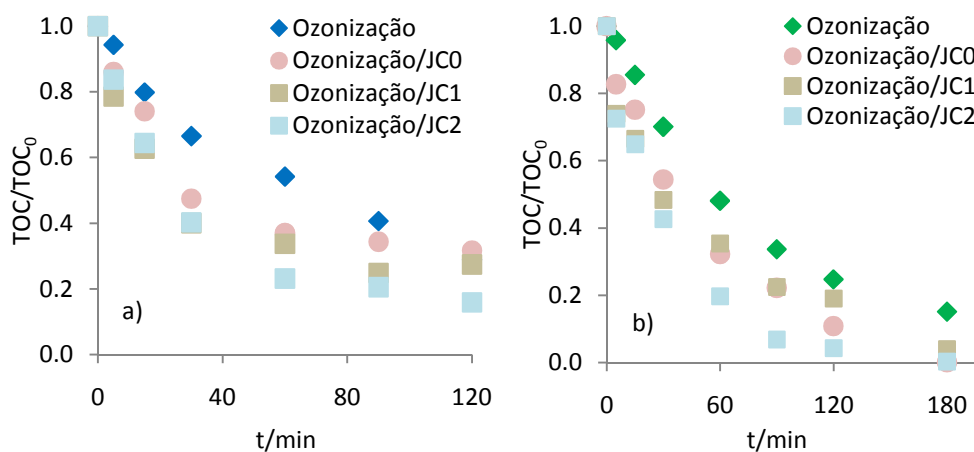


Figura 16: Curvas da remoção de TOC dos corantes reactivo (a) e ácido (b) na ozonização simples e na ozonização na presença das diferentes réplicas de carbono.

Pode verificar-se, que para ambos os corantes, a amostra menos ácida é aquela que apresenta uma remoção de TOC mais rápida. Observa-se assim que a actividade catalítica aumenta com a basicidade, obtendo-se remoções de TOC mais elevadas quando o ozono é conjugado com a amostra tratada termicamente. Tal como se verifica nos carvões activados, há uma relação entre a eficiência da ozonização e a basicidade do catalisador [44]. A decomposição do ozono em radicais OH^\bullet na presença do carvão é precedida por um passo em que o ozono é adsorvido na superfície do carvão. As moléculas de ozono têm uma maior afinidade para os carvões básicos, caracterizados por possuírem uma elevada densidade de electrões π deslocalizados nos seus planos basais [44]. É muito possível que resida aqui a explicação para a ordem de actividades observada.

Independentemente dos materiais, a degradação do corante ácido permite obter remoções de TOC superiores, observando-se a remoção total quando se conjuga o ozono com a réplica de carbono via SBA-15 tratada termicamente.

De seguida, apresentam-se na Figura 17 os resultados referentes aos xerogéis de carbono.

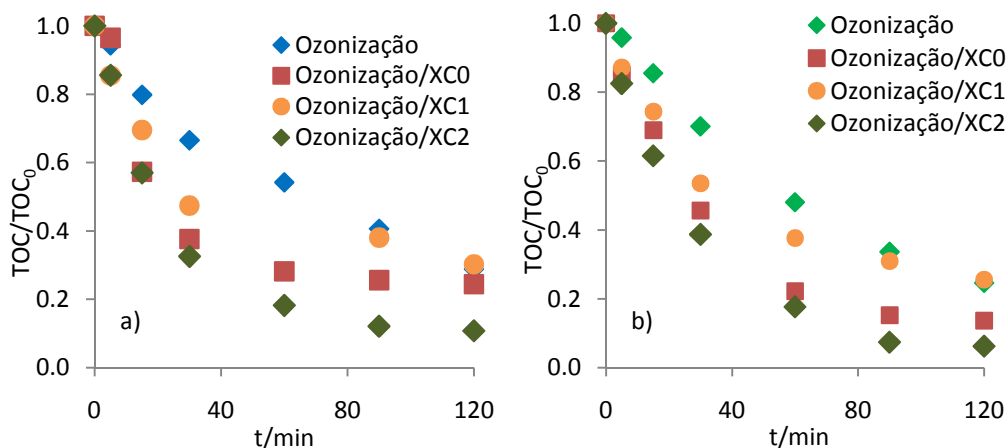


Figura 17: Curvas da remoção de TOC dos corantes reactivo (a) e ácido (b) durante a ozonização simples e a ozonização na presença dos diferentes xerogéis de carbono.

Tal como acontece nas réplicas de carbono via SBA-15, a amostra de xerogel de carbono tratada termicamente é a que permite obter remoções de TOC mais rápidas.

A combinação de ozono com o xerogel de carbono tratado termicamente na degradação do corante ácido permite obter uma remoção de TOC em solução praticamente total. Pode concluir-se que a percentagem da remoção de TOC aumenta da seguinte forma: $O_3 < O_3/XC1 < O_3/XC0 < O_3/XC2$, o que mostra que a actividade catalítica aumenta com a basicidade do catalisador.

3.3 Ensaios cinéticos da degradação do ácido oxálico

Sendo o ácido oxálico um dos principais sub-produtos obtidos na ozonização não catalítica de corantes [44, 59], decidiu-se estudar isoladamente este composto.

Nesta secção são apresentados resultados cinéticos relativos à degradação do ácido oxálico por ozonização catalisada pelos materiais de carbono em estudo. Para avaliar as sinergias entre o ozono e esses materiais, foram também realizados ensaios de adsorção e de

ozonização não catalítica. Estas experiências foram efectuadas apenas com os materiais originais, não funcionalizados. Os resultados correspondentes a uma concentração inicial de 1 mM encontram-se apresentados na Figura 18.

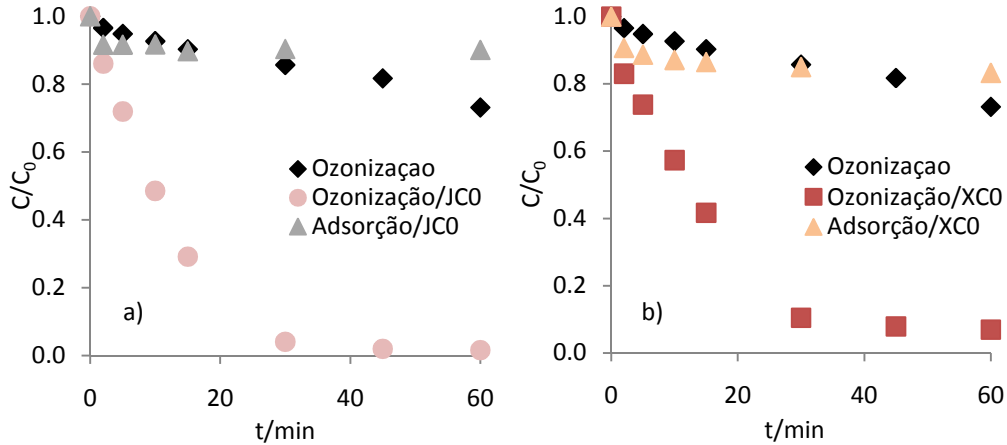


Figura 18: Evolução da concentração do ácido oxálico na ozonização simples e na catalisada e na adsorção em presença da réplica de carbono (a) e do xerogel de carbono (b).

Analisando as curvas anteriores, verifica-se que a adsorção, tanto na réplica de carbono como no xerogel de carbono, é insuficiente para remover o ácido oxálico em solução.

O mesmo acontece na ozonização simples, embora ao fim de 60 min se verifique que a concentração de ácido oxálico em solução é menor do que a conseguida pela adsorção.

Analisando os resultados relativos à ozonização catalisada, observa-se que a remoção do ácido oxálico em solução é bastante aumentada, quando comparada com a ozonização simples e a adsorção. Verifica-se que a combinação do ozono com a réplica de carbono permite remover todo o ácido oxálico em solução ao fim de cerca de 1 h. A ozonização catalisada pelo xerogel de carbono também permite remover quase na totalidade o ácido oxálico.

De forma a comparar a eficiência dos materiais estudados neste trabalho com o carvão activado na degradação do ácido oxálico, apresentam-se na Figura 19 as curvas de concentração obtidas por ozonização simples e por ozonização catalítica, correspondentes a $C_0 = 1$ mM.

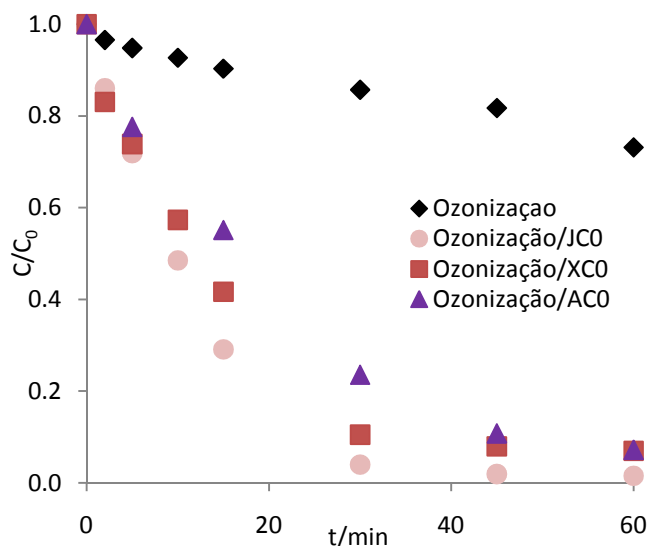


Figura 19: Evolução da concentração do ácido oxálico em solução na presença dos catalisadores. A curva relativa ao carvão activado ACO foi retirada da referência [54].

Tal como acontece na ozonização na presença da réplica de carbono ou do xerogel de carbono, a utilização simultânea do ozono com carvão activado permite remover eficientemente o ácido oxálico em solução. Isto acontece, como já foi explicado, devido à existência de um mecanismo de reacção de natureza catalítica.

Comparando o efeito catalítico dos diferentes materiais de carbono para a remoção do ácido oxálico, pode-se observar a seguinte relação $JCO > XCO > ACO$, o que indica o efeito positivo da área mesoporosa dos catalisadores. Como a molécula de ácido oxálico é pequena parece não haver efeito do tamanho de mesoporos, ao contrário do que se tinha observado no corante reactivo.

Um estudo recente propõe uma explicação para o efeito sinérgico entre o ozono e o carvão activado na oxidação do ácido oxálico [54]. Essa explicação tem em conta a capacidade do carvão activado promover a decomposição do ozono em radicais oxigenados, altamente reactivos, à superfície que reagem com o ácido oxálico. Pensa-se que a actividade catalítica dos carvões mesoporosos resultará de um mecanismo de oxidação similar.

4 Conclusões

As principais conclusões que se podem retirar da realização deste trabalho sobre o desenvolvimento de novos materiais de carbono mesoporosos para a ozonização de poluentes orgânicos são:

✓ A sílica SBA-15 e a réplica de carbono formada a partir desta foram preparadas com sucesso. O tratamento em fase líquida com HNO_3 permitiu aumentar a acidez do material de carbono, enquanto o tratamento térmico em atmosfera inerte permitiu aumentar a basicidade.

✓ Os materiais mesoporosos sintetizados foram caracterizados quimicamente, texturalmente e estruturalmente através de um vasto conjunto de técnicas. Os parâmetros obtidos, tanto estruturais como texturais, são semelhantes aos mencionados na literatura.

✓ Os ensaios cinéticos de adsorção dos corantes reactivo e ácido realizados nas amostras das réplicas de carbono via SBA-15 e xerogéis de carbono são insuficientes para remover a cor das soluções.

✓ A ozonização simples permite eliminar totalmente a cor em poucos minutos, para ambos os corantes testados. No entanto, não permite remoções de TOC muito elevadas.

✓ Quando o ozono é associado com os materiais de carbono a remoção de TOC das soluções dos corantes é bastante melhorada. O efeito catalítico dos materiais de carbono aumenta com a respectiva basicidade. Em alguns ensaios, sobretudo com o corante ácido, observou-se uma mineralização total ou praticamente total das soluções.

✓ A combinação do ozono com os materiais de carbono mesoporosos aumenta significativamente a remoção de ácido oxálico em solução, quando comparada com a ozonização simples ou a adsorção.

✓ Na ozonização do corante ácido e do ácido oxálico, a ozonização catalisada pelas réplicas de carbono conduz a níveis de mineralização mais elevados que a ozonização na presença dos xerogéis de carbono. Esta diferença pode ser justificada pela maior área superficial mesoporosa das réplicas de carbono.

✓ Tanto nos ensaios de degradação dos corantes, como do ácido oxálico, observou-se um melhor desempenho dos materiais de carbono mesoporosos relativamente ao carvão activado, o que revela a importância da mesoporosidade para estas reacções.

Referências

- [1] P.C.C. Faria, *Descoloração de efluentes na presença de carvão ativado*, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, FEUP, 2003.
- [2] F. Rodriguez-Reinoso, in *Introduction in Carbon Technology*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publications, Alicante, 1997, p. 35.
- [3] J. W. Patrick, in *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Edward Arnold, London, 1995.
- [4] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [5] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [6] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaya, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 177.
- [7] W. H. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 179.
- [8] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [9] T. Kyotani, *Carbon* 38 (2000) 269.
- [10] F. M. Denlick, M. Tomkiewicz, *Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1996.
- [11] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 478.
- [12] H. Marsh, B. Rand, *Carbon* 9 (1971) 63.
- [13] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* 8 (1996) 454.
- [14] N. Patel, K. Okabe, A. Oya, *Carbon* 40 (2002) 315.
- [15] J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, *Carbon* 35 (1997) 1031.
- [16] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [17] R. W. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 90.
- [18] H. Tamon, H. Ishizata, T. Araki, M. Okazati, *Carbon* 9 (1998) 2001.
- [19] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [20] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* 14 (2002) 629.
- [21] F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 3604.
- [22] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* 393 (1998) 346.

- [23] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2073.
- [24] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [25] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- [26] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- [27] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [28] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [29] A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, S. H. Joo, *J. Electron Microsc.* 48 (1999) 795.
- [30] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743.
- [31] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7960.
- [32] M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2205.
- [33] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun* (1999) 2177.
- [34] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [35] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 9.
- [36] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, *Adv. Mater.* 7 (2006) 753.
- [37] J. Lee, K. Sohn, T. Hyron, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5146.
- [38] P. Schmidt-Winkel, W. W. Luken, Jr., D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254.
- [39] P. Cooper, *JSDC* 109 (1993) 97.
- [40] U. Rott, R. Minke, *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 137.
- [41] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki, *App. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 639.
- [42] B. Legube, N. K. V. Leitner, *Catal. Today* 53 (1999) 61.
- [43] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Chemosphere* 67 (2007) 809.
- [44] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Water Res.* 39 (2005) 1461.
- [45] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 319.
- [46] G. McKay, G. McLeavey, *Chem. Eng. Res. Des.* 66 (1988) 531.
- [47] F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, I. Giráldez, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 249.
- [48] H. Valdés, C.A. Zaror, *Chemosphere* 65 (2006) 1131.

- [49] P.M. Álvarez, J.F. García-Araya, F.J. Beltrán, I. Giráldez, J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, *Carbon* 44 (2006) 3102.
- [50] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2715.
- [51] U. Jans, J. Hoigné, *Ozone-Sci. Eng.* 20 (1998) 67.
- [52] M. Sánchez-Polo, U. von Gunten, J. Rivera-Utrilla, *Water Res.* 39 (2005) 3189.
- [53] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 150
- [54] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B-Environ.* 79 (2008) 237.
- [55] A. B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 273.
- [56] J. P. S. Sousa, *Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção*, Tese de Mestrado, DEQ, FEUP, 2008.
- [57] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 619.
- [58] Society of Dyers and Colourists – *Colour Index*. 3rd revision. Bradford, 1998.
- [59] P. C. C. Faria, *Catalytic ozonation of effluents from the textile industry*, Tese de Doutorado, FEUP, 2008.

Anexo A: Instalações experimentais



Figura A 1: Instalação experimental da oxidação com HNO₃.



Figura A 2: Instalação experimental para a realização dos ensaios cinéticos.

Anexo B: Espectros de absorção dos corantes

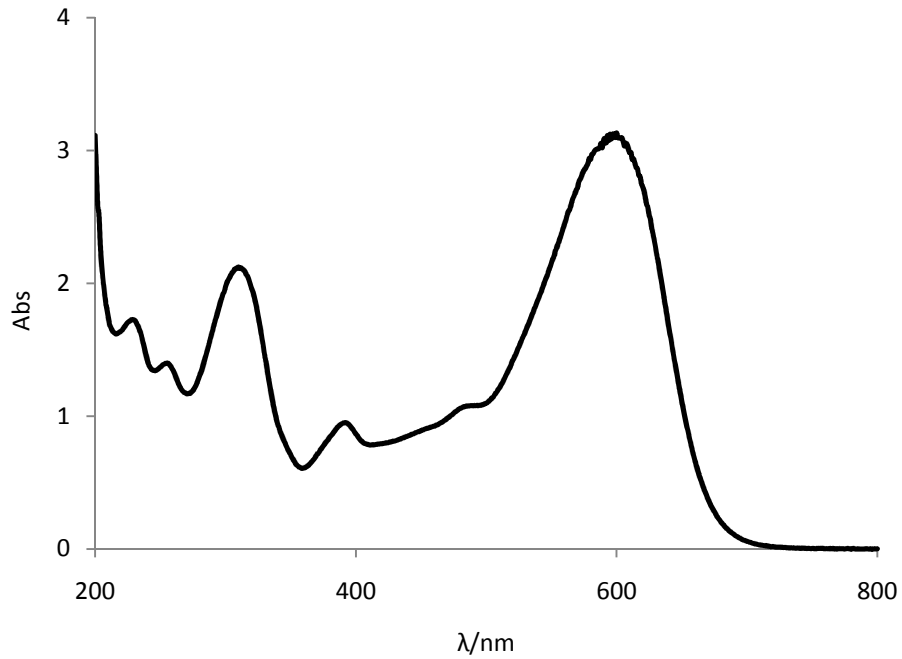


Figura B 1: Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo (C = 100 mg/L).

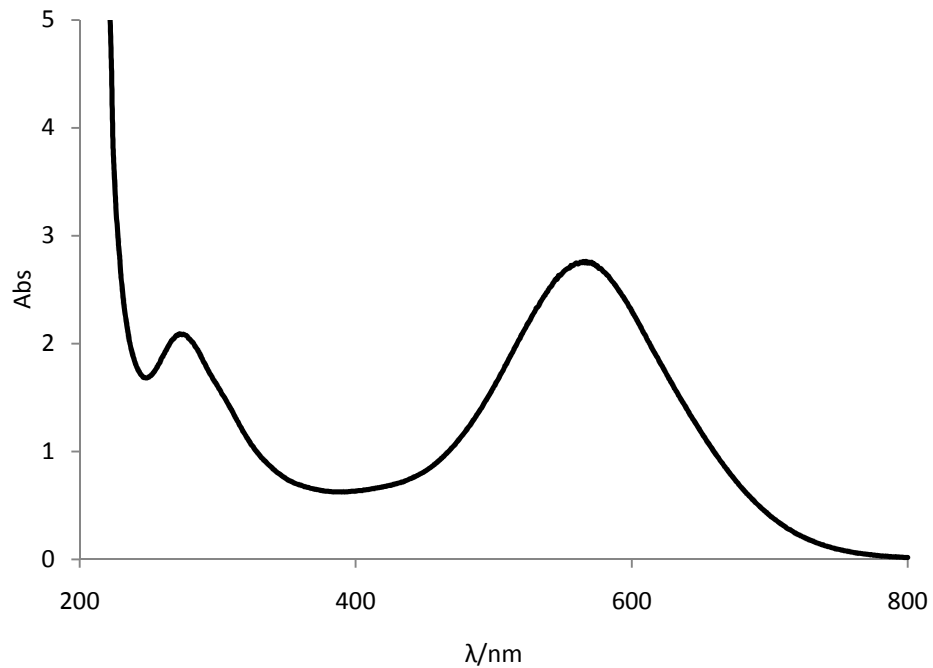


Figura B 2: Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido (C = 100 mg/L).

Anexo C: Curvas de determinação do pH_{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15

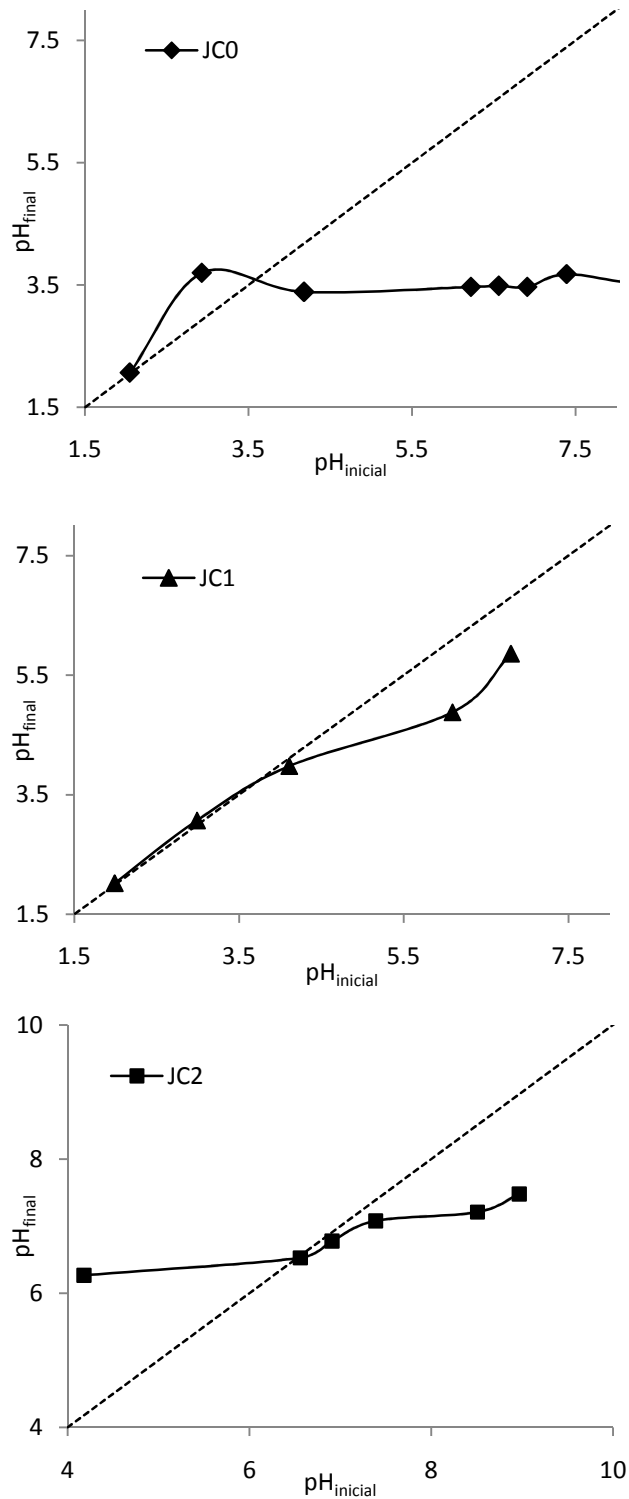


Figura C 1: Curvas de determinação do pH_{pzc} das réplicas de carbono via SBA-15.

Anexo D: Espectros de EDS

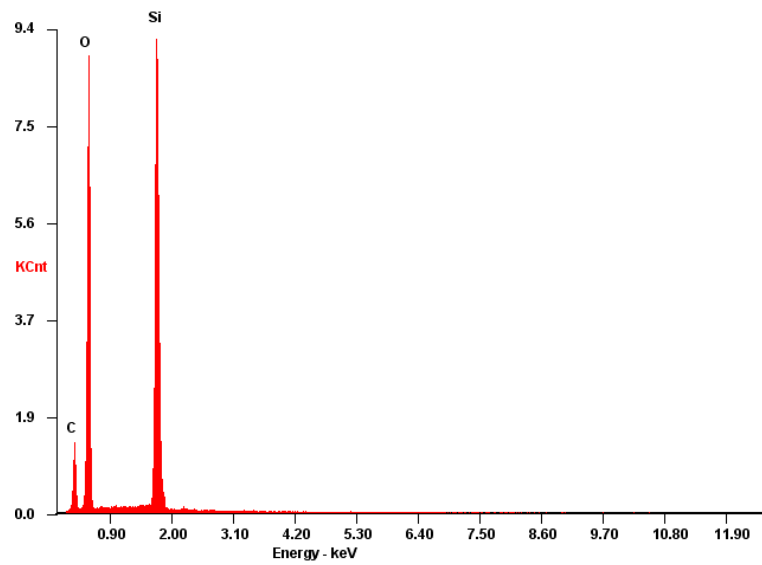


Figura D 1: Espectro de EDS do SBA-15.

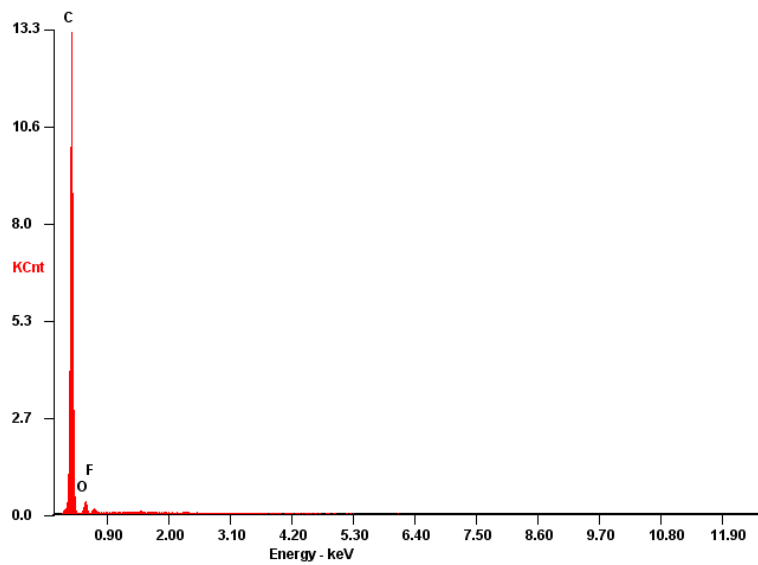


Figura D 2: Espectro de EDS da réplica de carbono via SBA-15.