



Tratamento de Efluentes Corados por Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogénio

Sandra Mendes Miranda

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança
para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química*

Orientada por
Professor Helder Teixeira Gomes

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Bragança
2009

Agradecimentos

É um privilégio trabalhar sob as indicações do meu orientador Professor Helder Teixeira Gomes. Agradeço profundamente a sua dedicação, encorajamento, orientação, ensinamentos e paciência na conclusão deste trabalho.

Aos investigadores do Laboratório de Catálise e Materiais – FEUP, principalmente ao Doutor Adrián Silva, pela sua disponibilidade na caracterização dos materiais catalíticos (Isotérmicas de adsorção e TPD's).

À Maria José, pela preparação de alguns materiais catalíticos.

Às Engenheiras Paula Plasencia e Maria João, por toda a disponibilidade demonstrada durante a realização deste trabalho.

Agradeço particularmente à minha mãe, família e amigos que sempre me apoiaram durante toda a minha vida académica, que se tornaram fundamentais na conclusão da mesma.

Ao João por todo o apoio, palavras de motivação que me deu quando mais necessitava e pela compreensão da minha ausência durante este ano lectivo.

Resumo

O principal objectivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos sem metal impregnado (carvões activados com química superficial variável), para o tratamento de efluentes corados por oxidação química com peróxido de hidrogénio.

O carvão activado Norit Rox 0.8 foi utilizado como material de partida e submetido a vários tratamentos químicos (com ácido nítrico, com peróxido de hidrogénio e com ácido sulfúrico) para obter materiais com diferentes propriedades superficiais. Da caracterização química efectuada verifica-se que o carvão activado tratado com ácido nítrico apresenta uma maior concentração de ácidos carboxílicos e fenóis, conferindo-lhe por contacto directo uma elevada acidez. Os carvões tratados com ácido sulfúrico apresentam uma grande concentração de grupos contendo enxofre.

Os catalisadores produzidos foram testados na degradação de soluções aquosas de corante Chromotrope 2R por oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio num reactor batch, definindo-se como condições padrão, uma temperatura de 323 K, um pH de 3, uma concentração de corante de 100 mg/L, uma concentração de peróxido de hidrogénio de 34.6 mM e uma concentração de catalisador de 0.5 g/L. Os melhores resultados foram obtidos com os carvões activados tratados com ácido sulfúrico, que permitiram uma remoção de cor entre 30 a 37% após 150 min de reacção.

A estabilidade do catalisador mais promissor, avaliada pela realização de ensaios consecutivos com o material recuperado após reacção, mostrou possuir características adequadas para a sua utilização em processos contínuos.

As variáveis pertinentes para o processo foram também estudadas, verificando-se que as condições óptimas do processo que permitem uma maior remoção de corante, dentro da gama de valores estudados são: concentração de peróxido de hidrogénio de 17.3 mM, concentração de catalisador de 2 g/L e tamanho de partícula entre 0.106 e 0.250 mm. Nestas condições é possível uma remoção de corante de cerca de 99% após 150 min de reacção.

Palavras – Chave: CWPO; Peróxido de Hidrogénio; Carvão Activado; Química Superficial.

Abstract

The main objective of this work consisted on the development of heterogeneous catalysts without impregnated metals (activated carbons with variable surface chemistry), for the treatment of wastewater by chemical oxidation with hydrogen peroxide.

Activated carbon Norit Rox 0.8 was used as a starting material and submitted to several chemical treatments (nitric acid, hydrogen peroxide and sulphuric acid) to obtain materials with different surface properties. From chemical characterization it was observed that the activated carbon treated with nitric acid by direct contact presents the highest concentration of carboxylic acids and phenols, justifying its higher acidic character, when compared with the other materials. Activated carbons treated with sulphuric acid presents a large concentration of groups containing sulphur.

The produced catalysts were tested in the catalytic wet peroxide oxidation of the acid dye Chromotrope 2R in order to assess their removal activity. The reaction was performed in batch reactor, considering as test conditions the following: temperature of 323 K, pH = 3, concentration of Chromotrope 2R of 100 mg/L, concentration of hydrogen peroxide of 34,6 mM and concentration of catalyst of 0.5 g/L. The best results were obtained with activated carbons treated with sulphuric acid, which allowed a colour removal between 30 and 37% after 150 min of reaction.

The stability of the most promising catalyst, evaluated by successive experiments with recovered material after reaction, showed that it is able to keep the reaction removal efficiency at least up to four runs

The most relevant variables for this process were also studied, showing that the optimal process conditions that allow a higher dye removal, in the range of studied values are: concentration of hydrogen peroxide of 17.3 mM, concentration of catalyst of 2 g/L and particle size from 0.106 to 0.250 mm. With these conditions it is possible to achieve a dye removal of almost 99% after 150 min of reaction.

Key Words: CWPO; Hydrogen Peroxide; Activated Carbon; Surface Chemistry.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. EFLUENTES CORADOS	1
1.2. CORANTES TÍPICOS	1
1.3. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS.....	3
1.4. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS/PROCESSOS QUÍMICOS.....	4
1.4.1. <i>Oxidação electroquímica</i>	4
1.4.2. <i>Processos avançados de oxidação</i>	5
1.4.2.1. Ozonização	5
1.4.2.2. Fotocatálise	6
1.4.2.3. Processo de Fenton	7
1.4.2.4. CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) – Catalisadores Heterogêneos... 11	
1.5. CARVÃO ACTIVADO	13
1.5.1. <i>Técnicas de modificação e de caracterização da química superficial de carvões activados</i>	16
1.6. DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO E DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE POLUENTES ORGÂNICOS.....	18
1.7. OBJECTIVOS DO TRABALHO	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.....	22
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	23
2.2.1. <i>Determinação do ponto de carga zero</i>	23
2.2.2. <i>Titulações ácido-base</i>	23
2.2.3. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	24
2.2.4. <i>Desorção a temperatura programada</i>	24
2.2.5. <i>Isotérmicas de adsorção a 77 K</i>	24
2.3. ADSORÇÃO EM CARVÃO ACTIVADO	25
2.4. REACÇÕES DE PEROXIDAÇÃO	25
2.5. MÉTODOS DE ANÁLISE DA MISTURA REACCIONAL	26
2.5.1. <i>Espectrofotometria de UV/VIS</i>	26
2.5.1.1. <i>Construção da curva de calibração do corante Chromotrope 2R</i>	27
2.6. CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO	28
2.7. ENSAIOS DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO - PERMANGANOMETRIA.....	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ACTIVADOS.....	31
3.1.1. <i>TPD</i>	32

3.1.2. FTIR.....	35
3.1.3. Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K.....	37
3.2. "SCREENING" DOS CATALISADORES.....	38
3.2.1. Ensaio de Adsorção.....	38
3.2.2. Ensaio de Reacção.....	39
3.3. ENSAIOS DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HÍDROGÉNIO.....	42
3.4. ENSAIOS DE ESTABILIDADE.....	43
3.5. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HÍDROGÉNIO.....	43
3.6. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	44
3.7. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA DE CATALISADOR.....	45
3.8. OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	46
4. CONCLUSÕES.....	47
5. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
ANEXO 1.....	I
ANEXO 2.....	I
ANEXO 3.....	II

Índice de Figuras

FIGURA 1 – PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS.....	3
FIGURA 2 – EXEMPLOS DE OXIDANTES QUÍMICOS E OUTRAS FONTES UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DOS RADICAIS HIDROXILO EM PAO'S.	5
FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PARTÍCULA DE UM MATERIAL SEMICONDUTOR.	7
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO CARVÃO ACTIVADO [46].	13
FIGURA 5 – DIFERENTES GRUPOS FUNCIONAIS CONTENDO OXIGÉNIO À SUPERFÍCIE DO CARVÃO ACTIVADO [47].	14
FIGURA 6 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO CARÁCTER ANFOTÉRICO DOS CARVÕES ACTIVADOS [46].	15
FIGURA 7 – EXEMPLO DE ESPECTROS DE FTIR DE CARVÕES ACTIVADOS [56].	18
FIGURA 8 – MECANISMO COMPETITIVO PARA A REACÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HÍDROGÉNIO E DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE POLUENTES ORGÂNICOS NA PRESENÇA DE CARVÃO ACTIVADO [39].	19
FIGURA 9 - ESQUEMA DE MONTAGEM DO REACTOR UTILIZADO NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DE PEROXIDAÇÃO.....	26

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DO CORANTE CHROMOTROPE 2R COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (C1 – 40 MG/L; C2 – 30 MG/L; C3 – 20 MG/L; C4 – 10 MG/L).	27
FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE CHROMOTROPE 2R PARA ANALISAR POR UV/VIS.	27
FIGURA 12 - ESPECTROS DE TPD DE DIFERENTES CARVÕES ACTIVADOS (CO), REPRESENTATIVOS DOS TRATAMENTOS EFECTUADOS.....	32
FIGURA 13 – ESPECTROS DE TPD PARA DIFERENTES CARVÕES ACTIVADOS (CO ₂), REPRESENTATIVOS DOS TRATAMENTOS EFECTUADOS.	33
FIGURA 14 - ESPECTROS DE TPD PARA DIFERENTES CARVÕES ACTIVADOS (SO), REPRESENTATIVOS DOS TRATAMENTOS EFECTUADOS.	33
FIGURA 15 – ESPECTROS DE TPD PARA DIFERENTES CARVÕES ACTIVADOS (SO ₂), REPRESENTATIVOS DOS TRATAMENTOS EFECTUADOS.	34
FIGURA 16 – ESPECTRO FTIR DE ALGUMAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DOS CARVÕES ACTIVADOS ESTUDADOS.	35
FIGURA 17 - ESPECTRO FTIR DOS CARVÕES ACTIVADOS TRATADOS COM ÁCIDO NÍTRICO.	36
FIGURA 18 – ESPECTRO FTIR DE CARVÕES ACTIVADOS TRATADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO.	36
FIGURA 19 – ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂ A 77 K.	37
FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DO CORANTE CHROMOTROPE 2R USANDO CARVÕES ACTIVADOS REPRESENTATIVOS. [CORANTE] = 100 MG/L, [CATALISADOR] = 0.5 G/L, PH = 3 E T =50°C.....	38
FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA REMOÇÃO DO CORANTE CHROMOTROPE 2R NOS ENSAIOS REACCIONAIS USANDO CATALISADORES REPRESENTATIVOS. [H ₂ O ₂] = 34.6 MM, [CORANTE] = 100 MG/L, [CATALISADOR] = 0.5 G/L, PH = 3 E T =50°C.	39
FIGURA 22 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DE REACÇÃO APRESENTADOS NAS FIGURAS 20 E 21.	40
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO SOBRE AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DE CARVÕES ACTIVADOS.....	42
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS DE REUTILIZAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO ACSA1.	43
FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ACSA1 NA REMOÇÃO DO CORANTE CHROMOTROPE 2R.	45
FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS ENSAIOS COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS.	45
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DE ENSAIOS REALIZADOS COM OS PARÂMETROS ESTUDADOS OPTIMIZADOS E ENSAIOS SEM ESSA OPTIMIZAÇÃO.....	46

Índice de Tabelas

TABELA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DE CORANTES AZO TÍPICOS [3].	2
TABELA 2 – DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E RESPECTIVOS RESULTADOS OBTIDOS NO TRATAMENTO DE POLUENTES POR CWPO.....	12
TABELA 3 – VALORES DE PZC, ACIDEZ E BASICIDADE DOS CARVÕES ESTUDADOS.	31
TABELA 4 – CONCENTRAÇÕES DE CO, CO ₂ , SO E SO ₂ LIBERTADOS DURANTE OS ENSAIOS DE TPD DE TODOS OS CARVÕES ACTIVADOS ESTUDADOS.	34
TABELA 5 – ÁREAS ESPECÍFICAS DE ALGUMAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DOS CARVÕES ESTUDADOS, OBTIDAS POR ANÁLISE DE ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ A 77 K.....	37
TABELA 6 – TABELA RESUMO DAS REMOÇÕES DO CORANTE CHROMOTROPE 2R POR ADSORÇÃO E POR REACÇÃO E AS RESPECTIVAS VELOCIDADES DE REMOÇÃO INICIAL, OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TODOS OS MATERIAIS PREPARADOS.....	40
TABELA 7 – VALORES DA REMOÇÃO DO CORANTE MODELO OBTIDO APÓS 150 MIN DE REACÇÃO, CONSIDERANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO.	44

1. Introdução

Actualmente já não imaginamos um mundo sem indústria e com o aumento da população mundial, observa-se um acréscimo substancial dos mais variados tipos de indústrias e conseqüentemente um agravamento no tipo e concentração de poluentes presentes nos seus efluentes.

Para fazer face a esta problemática, os trabalhos de investigação em curso e as aplicações industriais apresentam um crescimento exponencial no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes líquidos. A presença de compostos corados em efluentes industriais torna particularmente notória a necessidade do seu tratamento.

1.1. Efluentes Corados

Existe um conjunto significativo de indústrias que geram efluentes corados. Exemplos típicos incluem os efluentes gerados pelas indústrias do azeite, dos curtumes, do papel e a indústria têxtil. Neste trabalho pretende-se focar a degradação de efluentes da indústria têxtil. Muitos dos corantes usados na indústria têxtil para introduzir cor nas peças de vestuários que usamos diariamente, estão presentes nos efluentes gerados e quando descarregados sem tratamento provocam a coloração dos rios, bem visível a olho nu, sendo esta uma das principais causas da poluição ambiental e dos problemas cancerígenos que o mundo enfrenta actualmente. Na indústria têxtil a cor do efluente depende do tipo de corante usado.

1.2. Corantes Típicos

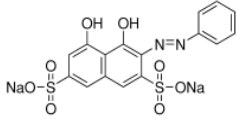
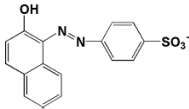
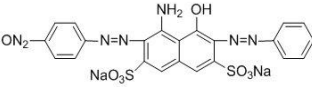
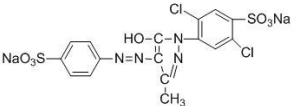
Nos últimos 100 anos foram sintetizados mais de 10000 corantes. Pressupõe-se que cerca de 2000 estejam actualmente no mercado. Independentemente do tipo de corante considerado, estes apresentam um grupo cromóforo responsável pela cor e um grupo funcional responsável pela ligação às fibras do tecido.

Os corantes têxteis podem ser classificados por cor, natureza química e aplicação [1, 2]. Alguns exemplos são os corantes reactivos, directos, ácidos, de cuba, de enxofre, dispersos, pré-metallizados, azo, entre outros.

De entre os vários tipos de corantes existentes, os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil, sendo utilizados no tingimento de fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. Os corantes azo são caracterizados pela dupla ligação entre átomos de azoto (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos. A Tabela 1 apresenta alguns corantes azo típicos, usados para cores como amarelo, laranja e vermelho. Anualmente, é avaliada uma produção mundial de corantes de 10⁹ kg, sendo 70% representados pelos corantes azo. Como consequência, os **corantes azo** ou corantes que contém a função azo-aromática são também os mais estudados no que toca à sua remoção de efluentes líquidos. A libertação destes corantes no meio ambiente é prejudicial, não somente por causa da sua cor, mas também porque estes não são facilmente degradados pelas bactérias aeróbias, podendo dar origem a compostos mutagénicos e promover a formação de aminas, benzidinas, entre outros compostos, constituindo assim uma potencial fonte cancerígena. Normalmente, a sua remoção envolve a adsorção em carvão activado e a coagulação por um agente químico. Contudo, estes processos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, não conduzindo por isso à sua eliminação.

Consequentemente, de forma a promover uma eficaz eliminação de corantes azo de efluentes líquidos houve nos últimos anos um aumento no desenvolvimento de tecnologias de tratamento adequadas, ainda em forte interesse ao nível da investigação.

Tabela 1 – Estrutura química de corantes azo típicos [3].

Corante Azo	Cor	Estrutura Química
Chromotrope 2R	Vermelho	
Orange II	Laranja	
Acid Black 1	Preto	
Acid Yellow 17	Amarelo	

1.3. Tecnologias de Tratamento de Efluentes Líquidos

As indústrias usam água para os mais variados fins, desde o seu consumo como matéria-prima ao uso em operações de lavagem, arrefecimento, entre outras, o que leva à produção de elevados volumes de águas residuais, que lançados no meio ambiente sem qualquer tratamento podem causar graves problemas de poluição. Para tratar correctamente estas águas e minimizar o seu impacto ambiental é necessário implementar processos que degradem ou diminuam os caudais de efluentes tóxicos, ou seja, a carga poluente. Os processos de tratamento de efluentes líquidos actualmente mais utilizados ou em investigação encontram-se apresentados na Figura 1.

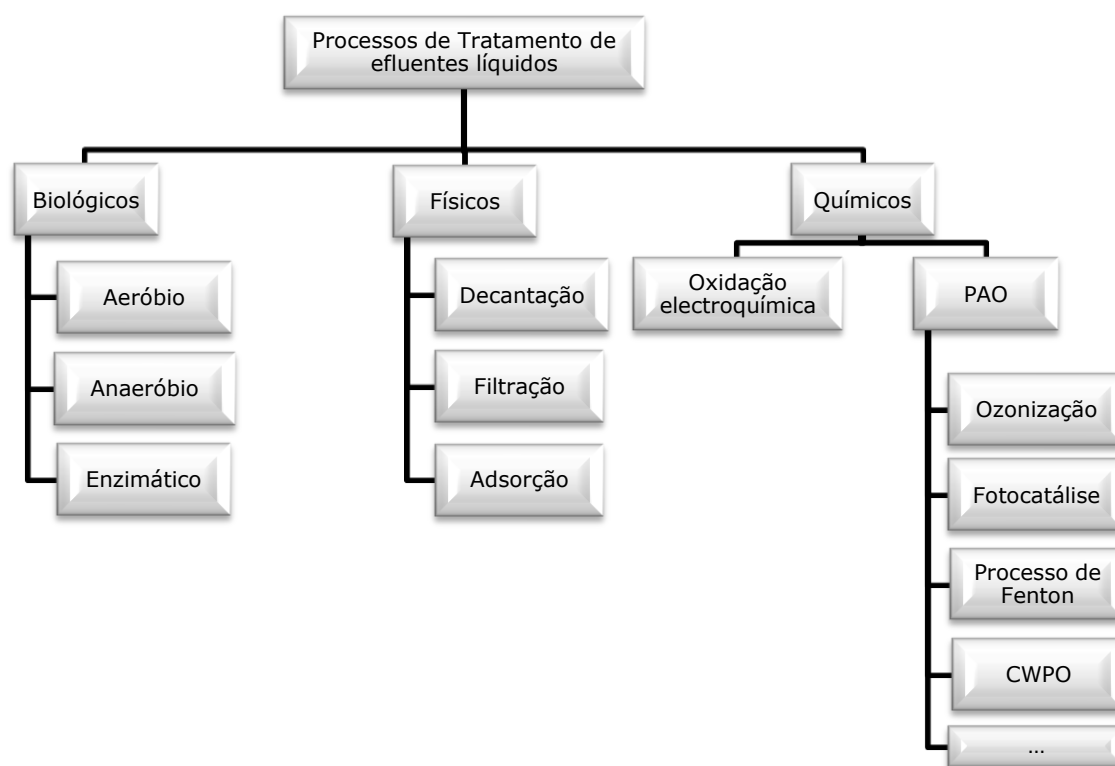


Figura 1 – Processos de tratamento de efluentes líquidos.

Os processos biológicos são os mais utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes decompondo os compostos orgânicos em dióxido de carbono e água. Estão direccionados para a remoção de matéria orgânica, medida na forma de carência bioquímica de oxigénio (CBO) e carência química de oxigénio (CQO). Um bom exemplo deste tipo de tratamento são os processos anaeróbios, que descolorizam o efluente por mecanismos de redução, apresentam baixo custo de investimento mas exalam odores desagradáveis [2].

Nos processos físicos, os processos mencionados permitem uma purificação dos efluentes, mas as substâncias contaminantes não são degradadas, simplesmente são transferidas para uma nova fase. Os processos físicos mais estudados são os processos de adsorção em carvão activado, sílica entre outros. Estes são excelentes na remoção da cor, dependendo do adsorvente, e utilizam tecnologias simples. Contudo são, normalmente, processos lentos e têm elevados custos de investimento e operação.

Dada a importância dos processos químicos neste trabalho, estes são apresentados em maior detalhe na secção 1.4, focando a sua utilização no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

1.4. Tecnologias de Tratamento de Efluentes Têxteis/Processos Químicos

A indústria têxtil revela uma crescente dificuldade em se adaptar à legislação ambiental, cada vez mais rígida e cumpridora. Devido aos processos de tingimento, o problema cai directamente na remoção da cor dos efluentes, o que não é fácil por processos biológicos. Para o cumprimento das exigências ambientais, tanto a indústria como os cientistas têm investido esforços na investigação e desenvolvimento de novos tratamentos e tecnologias para resolver o problema da descolorização dos efluentes têxteis. Os mais promissores são os designados processos avançados de oxidação (PAO), a par do processo de oxidação electroquímica.

1.4.1. Oxidação electroquímica

Este processo, apesar de complexo, apresenta-se como sendo uma solução promissora para resolver o problema ambiental gerado pelas descargas de efluentes têxteis. O principal reagente é o electrão, evitando-se desta forma o uso de outros compostos químicos potencialmente tóxicos.

A eficiência da oxidação electroquímica é função de vários parâmetros, como a diferença de potencial, a natureza dos eléctrodos e do pH. Tem como vantagens a compatibilidade ambiental, a versatilidade, a eficiência energética e a segurança [4]. A grande desvantagem deste processo é o custo da energia envolvido, daí a necessidade de estudar outros processos [5].

Na literatura existem vários trabalhos que mencionam a eficiência da descolorização de diversos efluentes por oxidação electroquímica [5-7].

1.4.2. Processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação são processos caracterizados pela geração de radicais hidroxilo (HO^\bullet), espécies oxidantes muito reactivas responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos presentes em efluentes. São ainda reconhecidos por serem promissores e eficientes no tratamento de efluentes corados, uma vez que envolvem baixas temperaturas e pressões. Para gerar os radicais hidroxilo é comum estes processos envolverem a utilização de poderosos oxidantes, como ozono (O_3) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), sendo também usual a sua combinação com catalisadores (iões de metais de transição ou materiais semicondutores, TiO_2) e/ou irradiação (UV) (Figura 2).

Contudo, os PAO's só são proveitosos quando a opção mais económica não é eficaz, uma vez que estes envolvem elevados custos de investimento e operação. Como referido, os radicais hidroxilo produzidos são considerados como as espécies activas responsáveis pela decomposição dos poluentes, uma vez que reagem rapidamente com diferentes compostos orgânicos, inclusivé corantes, originando a sua completa mineralização em CO_2 , H_2O e sais minerais [8]. Mas devido à sua reactividade estes radicais são também bastante instáveis, logo devem ser gerados continuamente "in situ" através de reacções químicas ou foto-químicas [9].

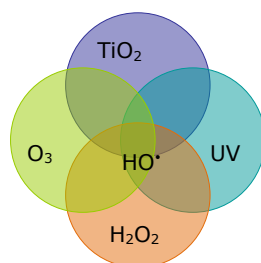


Figura 2 – Exemplos de oxidantes químicos e outras fontes utilizadas para a obtenção dos radicais hidroxilo em PAO's.

De entre os vários PAO's desenvolvidos, os processos mais estudados são a ozonização, a fotocatalise, o processo de Fenton e a CWPO (oxidação catalítica por via húmida com peróxido de hidrogénio).

1.4.2.1. Ozonização

O ozono é um poderoso agente que pode reagir com a maioria das espécies químicas, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação

($E^{\circ}=2,07V$). Em determinadas condições o ozono leva à formação de radicais hidroxilo (HO^{\cdot}), sendo o potencial de oxidação destes ainda mais elevado ($E^{\circ}=3,06V$). A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer assim por um mecanismo directo, onde o ozono reage directamente com a matéria orgânica, e por um mecanismo indirecto, onde existe a formação de radicais hidroxilo pela decomposição do oxidante em meio aquoso.

Em suma, este processo aparece na literatura como sendo bastante promissor na descoloração de efluentes devido à sua eficiência (o efluente após o tratamento pode ser lançado no meio ambiente), facilidade de instalação e operação [10]. Exibe como maior vantagem a possibilidade de ser aplicado em estado gasoso, não aumentando desta forma o volume da água residual e de lamas. As desvantagens principais residem na sua dificuldade de armazenamento e no elevado custo do processo.

Na literatura, para além da ozonização via O_3 molecular, podemos encontrar referências aos processos combinados, como o O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , entre outros [9, 11]. Existem também estudos que demonstram a eficiência dos processos combinados de ozono na descoloração de corantes azo. Por exemplo, de destacar a completa descolorização pelo sistema O_3/UV e $O_3/UV/Ultrassom$ a $25^{\circ}C$ do corante acid orange 7, obtendo-se aproximadamente 35 e 40%, respectivamente, da mineralização do corante [12].

1.4.2.2. Fotocatálise

O princípio deste processo encontra-se directamente ligado à activação de um material semiconductor por luz solar ou artificial. Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a diferença de energia existente entre elas chamada de "bandgap". Uma representação esquemática da partícula de um semiconductor é mostrada na Figura 3. A absorção de fotões com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um electrão da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Com o electrão promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se na partícula centros activos redutores e oxidantes capazes de catalisar reacções químicas, úteis no tratamento de efluentes industriais.

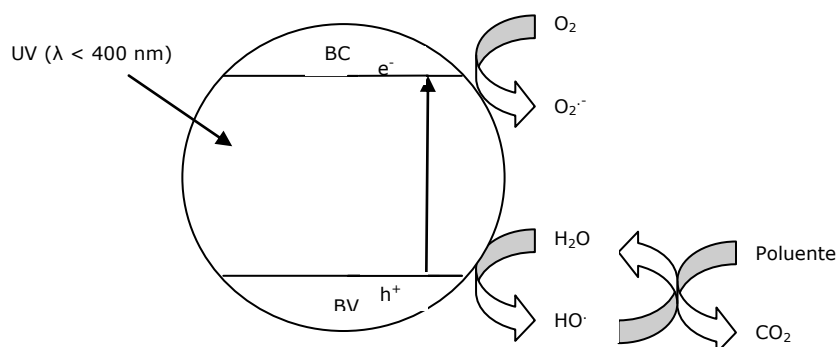


Figura 3 – Esquema representativo da partícula de um material semiconductor.

Normalmente, neste processo utilizam-se óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante. O óxido de titânio é o semiconductor mais utilizado, uma vez que apresenta várias especificações benéficas, como a possibilidade de activação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla gama de valores de pH, baixo custo e ausência de toxicidade. A dificuldade de penetração da radiação em meio aquoso e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores são apontadas como as principais desvantagens.

Na literatura encontram-se vários trabalhos que estudaram a degradação de diferentes corantes com catalisadores de TiO_2 [13, 14]. No entanto, outros catalisadores têm sido também testados, como por exemplo, um catalisador à base de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, tendo-se obtido como resultado a completa descolorização do corante Naphthol Blue Black (NBB) após 240 min para $x=0.2$ e com um pH 10 [15].

1.4.2.3. Processo de Fenton

A utilização do reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogênio com íons ferro (II)) na oxidação de compostos orgânicos é um dos processos avançados de oxidação mais antigos e mais estudados. Em 1894 Fenton relatou a reactividade deste processo, porém, só no final da década de 1960 é que se iniciou a sua aplicação como processo oxidante para destruir compostos orgânicos tóxicos.

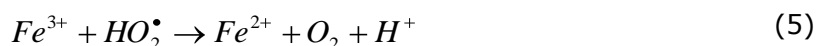
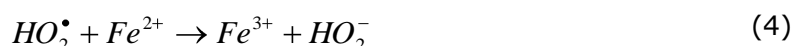
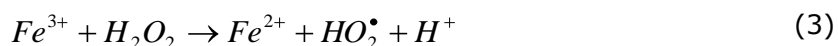
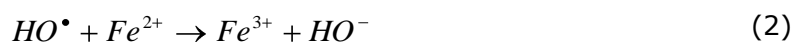
O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes químicos mais versáteis, poderosos ($E^0=1,78\text{V}$) e eficientes, possuindo amplas áreas de aplicação, sobretudo no tratamento de efluentes. O processo de Fenton envolve a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxilo que atacam e destroem poluentes orgânicos de uma forma não selectiva, sendo esta uma das suas vantagens. Outra vantagem importante reside na possibilidade de activar a decomposição do peróxido de hidrogênio à temperatura e pressão ambiente e num tempo

relativamente curto. Como desvantagem, surge a problemática associada à utilização do catalisador homogéneo de ferro, que está presente no final do processo no efluente tratado, sendo necessários passos de separação adicionais para a sua remoção.

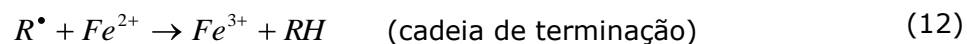
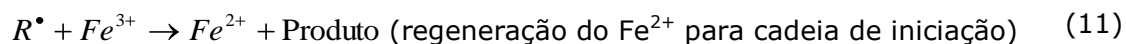
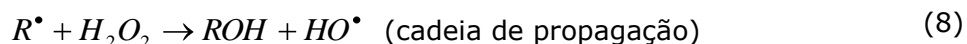
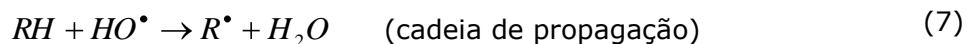
As principais reacções envolvidas no processo de Fenton apresentam-se de seguida. O primeiro passo consiste na geração de radicais hidroxilo a partir da decomposição do peróxido de hidrogénio por acção catalítica dos iões Fe^{2+} , equação (1). Após a reacção inicial entre peróxido de hidrogénio e Fe^{2+} , imediatamente se iniciam um conjunto de outras reacções, a ocorrer simultaneamente equações (2) a (6) [8, 16].

Os iões Fe^{3+} gerados anteriormente pelas reacções (1) e (2), podem de seguida reagir com o peróxido de hidrogénio (equação (3)), causando a sua decomposição em água e oxigénio. Desta forma os iões Fe^{2+} são regenerados.

O peróxido de hidrogénio pode também reagir com radicais hidroxilo (equação (6)), tendo desta forma, tanto o papel de iniciador como de propagador.



A mistura de matérias orgânicas e do reagente de Fenton resulta em reacções adicionais (equações (7) a (15)) [16, 17].





onde RH representa uma substância genérica oxidável.

O reagente de Fenton mostra-se como sendo um agente oxidante bastante poderoso, contudo, existem espécies que mostram resistência a esta oxidação. Estes são pequenos alcanos clorados, n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta [18].

Podem-se evidenciar vários factores importantes que afectam a eficiência do processo: a dosagem de peróxido de hidrogénio, dosagens superiores permitem uma melhor eficiência na degradação de compostos, a concentração de ferro, que tem grande importância na cinética da reacção, o pH, a temperatura, entre outros. De seguida é detalhada a importância dos factores mencionados anteriormente.

Factores condicionantes na performance do processo de Fenton

Dosagem do peróxido de hidrogénio

A selecção de uma concentração óptima de H_2O_2 necessária à degradação de corantes por Fenton e Foto-Fenton é importante a partir de um ponto de vista prático (devido ao custo do H_2O_2). Vários estudos referem a existência de uma dose óptima de H_2O_2 (mais concretamente de uma razão molar $H_2O_2/Fe(II)$), não havendo contudo um consenso unívoco sobre aquela que fornece os melhores resultados [19, 20].

Concentração de ferro

Segundo a literatura, a concentração mínima de ferro para o início da reacção de Fenton varia entre 3 e 15 mg/L [21]. Geralmente, com o aumento da concentração de ferro, a taxa de degradação de compostos orgânicos também aumenta, porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro torna-se ineficiente. Este facto leva a crer que existe uma quantidade óptima de catalisador a utilizar. Vários estudos indicam que a razão molar de $Fe:H_2O_2$ óptima varia entre 1:5 a 1:25 [21].

pH

Estudos anteriores [22], demonstraram que um pH próximo de 3 é o ótimo para obter o maior rendimento na oxidação de Fenton. O pH é considerado como o parâmetro "chave".

Quando o pH é inferior a 3, há uma diminuição da eficiência da reação, uma vez que, nestas condições, o peróxido de hidrogénio permanece estável devido à formação de iões $H_3O_2^+$ e devido à redução da concentração de iões HO^* por reação com H^+ [23, 24]. Por outro lado, quando o pH é superior a 4, a diminuição da eficiência da reação deve-se não só à decomposição preferencial do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água, mas também à desactivação do catalisador e à formação de complexos de ferro. Desta forma há uma redução na produção de radicais hidroxilo [23].

Em trabalhos anteriores, foi já demonstrado que a descolorização de efluentes têxteis é mais efectiva a pH's inferiores a 3.5. Neste gama de pH a maioria dos corantes é degradada com sucesso [23, 25, 26].

Temperatura

Verifica-se que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura. Contudo, a utilização de uma temperatura próxima da temperatura ambiente (até 30°C) permite reduzir o custo do processo. Não é conveniente tratar efluentes a temperaturas superiores a 40-50 °C, uma vez que nestas condições aumenta significativamente a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água.

O processo de Fenton é utilizado essencialmente no tratamento de águas residuais. Entre os vários resultados obtidos destacam-se uma maior degradação da matéria orgânica (comparado com outras técnicas de oxidação), a diminuição da toxicidade, o aumento da biodegradabilidade, a diminuição da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carbono Orgânico Total (TOC) e a remoção da cor.

Quando o catalisador homogéneo de ferro utilizado no processo de Fenton é substituído por um catalisador heterogéneo, o processo designa-se oxidação catalítica por via húmida com peróxido de hidrogénio (CWPO – do termo anglo-saxónico catalytic wet peroxide oxidation)

1.4.2.4. CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) – Catalisadores Heterogéneos

Actualmente, os catalisadores homogéneos estão a ser substituídos por catalisadores heterogéneos, que são facilmente separados do efluente tratado no final do tratamento.

No caso do processo de Fenton, uma das suas maiores desvantagens é a já referida problemática associada à utilização do catalisador homogéneo de ferro, que implica a sua presença no efluente final tratado, representando assim uma fonte adicional de poluição. Para evitar esse problema, tem sido sintetizados e testados nas últimas décadas, em processos de CWPO vários catalisadores heterogéneos, envolvendo principalmente a imobilização de ferro sobre uma matriz sólida, que surge como uma alternativa à utilização de ferro em solução. Como exemplo de suportes sólidos testados destacam-se argilas [27-29], zeólitos [30-33], resinas de permuta iónica [34], carvão activado [17, 35, 36] e suportes poliméricos [37]. Muitos têm sido os sucessos obtidos nesta área, principalmente com zeólitos e argilas [38]. A Tabela 2 apresenta alguns resultados obtidos com diferentes tipos de catalisadores heterogéneos, onde os poluentes corados são removidos com elevada eficiência.

Contudo, na maioria dos trabalhos realizados envolvendo a utilização de catalisadores heterogéneos de ferro, foi detectado a sua presença no efluente final, devido a lixiviamento de ferro do suporte do catalisador. Desta forma é necessário o tratamento adicional do efluente, o que aumenta o custo do processo, à semelhança do que acontece no processo de Fenton.

No sentido de diminuir a problemática da lixiviação do ferro, existem alguns trabalhos na literatura referindo a utilização de catalisadores sem metal impregnado, mais concretamente carvões activados [17, 35, 39-44].

Neste trabalho pretende-se explorar a utilização de carvões activados com diferentes propriedades químicas para a degradação de efluentes corados com peróxido de hidrogénio (CWPO). Referem-se de seguida as principais características deste material.

Tabela 2 – Diferentes tipos de catalisadores heterogêneos e respectivos resultados obtidos no tratamento de poluentes por CWPO.

Catalisador	Poluentes	Condições experimentais					Tempo de reacção	Resultados	Autor
		[H ₂ O ₂]	[Catalisador]	T	pH				
Fe ₂ O ₃ /carvão	Efluente real	14,7 mmol/L	300 g/L	25°C	3	60 min	Remoção de 71% de CQO	Dantas et al., 2006 [45]	
Zeólito Fe – Y ₅	Reactive Yellow 84	20 mmol/L	1 g/L	50°C	5	60 min	Remoção de 99.93% da cor; 8.91% de ferro lixiviado após 120 min	Neamtu et al., 2004 [31]	
Zeólito Fe – Y _{11,5}							Remoção de 96.90% da cor; 11.54% de ferro lixiviado após 120 min		
Zeólito Fe – Y _{11,5}	Azo reactive Procion Marine H-EXL						Remoção de 98.91% da cor; Lixiviação chegou aos 4 ppm	Neamtu et al., 2004 [32]	
Fe - Argila	Azo Orange II	6 mmol/L	90 mg/L	30°C	3	240 min	Remoção de 96% da cor e 82% de mineralização.	Ramirez et al., 2007 [29]	
Cu(II)-quitosano	Azo III	50 mmol/L	0.05 g com 3,6% de Cu ²⁺	30°C	7	20 min	Remoção de 91.5% da cor	Soares et al., 2005 [37]	
Zeólito Mn-salen-Y	Acid Dermapel brown	175 mmol/L	3 g/L	30°C	2	20 min	Remoção de 90% da cor	Nair et al., 2006 [33]	

1.5. Carvão Activado

O carvão activado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma elevada porosidade e superfície interna.

As propriedades superficiais do carvão activado têm sido estudadas intensivamente, devido à importância que têm em várias aplicações.

A maioria dos carvões activados são preparados por tratamento de um precursor carbonizado com gases oxidantes (H_2O , CO_2 , ...) ou por carbonização de materiais carbonados misturados com produtos químicos desidratantes nas condições adequadas para desenvolver a porosidade necessária. A produção de carvão activado está muito ligada à purificação de produtos e à protecção do meio ambiente.

O elemento predominante no carvão activado é o carbono, estruturado de uma forma semelhante à grafite. No entanto, o tamanho dos microcristais é de cerca de cem vezes menor do que na grafite, e as camadas de carbono são empilhadas de forma irregular (Figura 4). Devido à microestrutura tão desordenada, apresenta diferentes tamanhos de poros, que se podem dividir em microporos (com tamanho inferior a 2 nm), mesoporos (com tamanho entre 2 e 50 nm) e macroporos (tamanhos superiores a 50 nm) [46].

A estrutura porosa do carvão activado desenvolve-se e modifica-se durante a activação, e pode ser ajustada de acordo com o método utilizado e o seu comprimento [46].

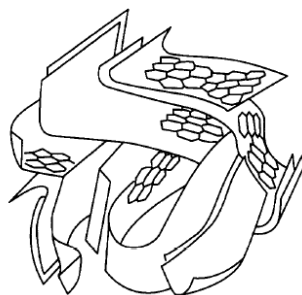


Figura 4 – Representação da estrutura do carvão activado [46].

Os átomos de carbono no carvão activado, altamente reactivos, formam uma espécie de folhas aromáticas com elevado número de defeitos e apresentando quantidades variáveis de heteroátomos que inicialmente estavam no precursor (N, O, H) os quais estão localizados na periferia da folha do carbono aromático. Além dos heteroátomos o carvão activado contém componentes inorgânicos. Os grupos funcionais mais representativos na superfície de um carvão activado são aqueles que envolvem oxigénio.

A natureza exacta das estruturas de carbono-oxigénio não é totalmente conhecida, mas os resultados de vários estudos utilizando diferentes técnicas experimentais concluíram que podem existir vários tipos de oxigénio funcional (Figura 5). A presença destes grupos na superfície de carvões activados concede-lhe um carácter ácido-base. No entanto, as propriedades de adsorção ácido-base podem ser alteradas por diferentes tratamentos adequados.

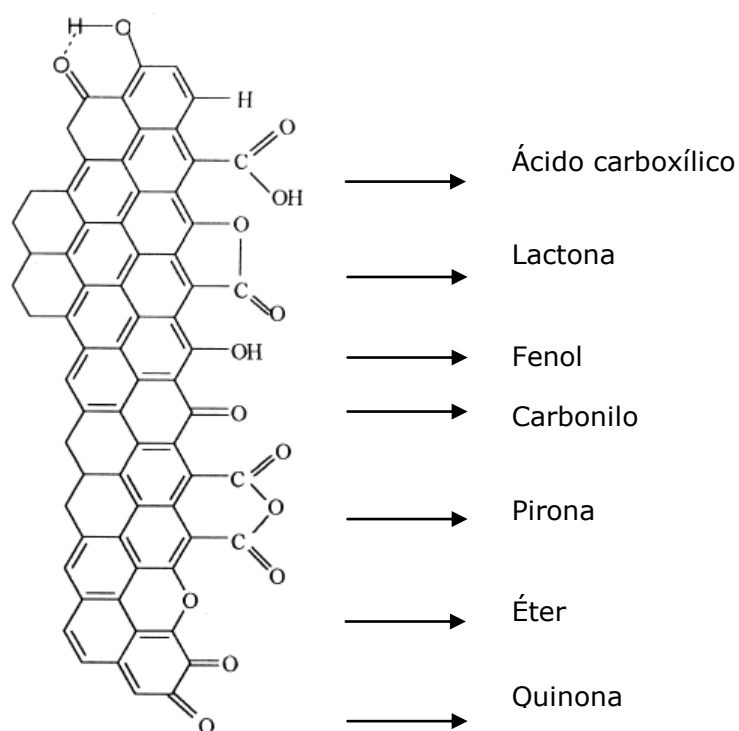


Figura 5 – Diferentes grupos funcionais contendo oxigénio à superfície do carvão activado [47].

Dadas as características dos carvões activados, estes oferecem uma estrutura de carbono de flexibilidade rara para preparar catalisadores com propriedades específicas, e essa flexibilidade é uma consequência da sua estrutura porosa que influencia a localização das fases activas, da sua estrutura química que influencia a interacção com moléculas de diferentes naturezas e de uma ampla gama de centros activos. Desta forma, é fundamental realçar algumas propriedades importantes da superfície do carvão activado [46]:

- ✓ A estrutura é resistente a meios ácidos e básicos;
- ✓ A estrutura é estável mesmo a altas temperaturas (> 1000K);
- ✓ A estrutura porosa pode ser alterada para obter poros com diferentes tamanhos;
- ✓ Os carvões podem ser preparados com diferentes formas físicas (granulados, pellets, ...);

- ✓ Geralmente o carvão activado é hidrofóbico, mas pode ser modificado através da sua química superficial para aumentar a sua hidrofílicidade;
- ✓ A fase activa pode ser facilmente recuperada de catalisadores por combustão do suporte de carbono;
- ✓ O custo do carvão activado é geralmente menor do que outros catalisadores convencionais, usando como suportes sílica e alumina.

Como já foi dito anteriormente, a superfície de carvão pode ter diferentes quantidades e tipos de oxigénio à superfície. Uma medida da natureza ácido-base da superfície de um carvão é o seu ponto de carga zero (PZC). Este ponto é caracterizado pelo valor de pH do meio para o qual a carga superficial se anula. Em função do pH do meio, a carga superficial pode ser positiva ou negativa (Figura 6) [46, 48]:

$\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ - o valor global da carga superficial é nula;

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ - a superfície do carvão está carregada negativamente, logo irá atrair os catiões a partir da solução;

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ - a superfície do carvão está carregada positivamente, logo irá atrair os aniões a partir da solução.

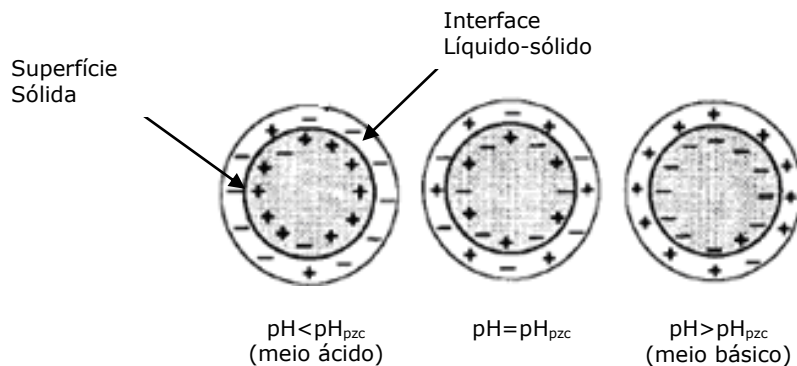


Figura 6 – Esquema representativo do carácter anfotérico dos carvões activados [46].

Devido às suas propriedades químicas, os carvões activados são excelentes catalisadores da reacção de decomposição do peróxido de hidrogénio, assunto que será abordado na secção 1.6.

1.5.1. Técnicas de modificação e de caracterização da química superficial de carvões activados

A química superficial dos carvões activados pode influenciar o seu desempenho em aplicações específicas. Por isso, é de todo o interesse saber como modificar a química superficial de um carvão activado. Existem vários métodos, entre os quais os tratamentos de oxidação em fase líquida usando HNO_3 , H_2SO_4 ou H_2O_2 com diferentes concentrações e/ou tempos de contacto, as oxidações em fase gasosa usando O_2 ou N_2O com diferentes concentrações e/ou temperaturas e/ou tempos de contacto e os tratamentos térmicos a diferentes temperaturas [47] com N_2 ou H_2 .

A identificação e quantificação da química superficial introduzida nos materiais pode ser realizada por várias técnicas, nomeadamente métodos de titulação mássica, titulações ácido-base, espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) e desorção a temperatura programada (TPD).

Pelo método de titulação mássica pode ser determinado o PZC, ou seja, o pH da solução para o qual a superfície do carvão activado apresenta carga nula. Como já foi dito anteriormente, o conhecimento do PZC de um material é bastante importante, na medida que permite prever as suas características de adsorção em função do pH de solução que o contacte e da natureza química do adsorvente. No caso de termos uma solução com um pH superior ao PZC do carvão activado, este vai ficar com a sua superfície carregada negativamente (carácter ácido). Quando o pH da solução for inferior ao PZC, a superfície do carvão activado ficará carregada positivamente (carácter básico). O valor do PZC dá assim uma indicação qualitativa do carácter ácido/base de um carvão activado. Quanto menor for o PZC, maior será o carácter ácido do material, pois terá maior tendência em ceder protões para a solução. O método de titulação mássica para a determinação do PZC, foi sugerido por Noh e Schwarz [49]. O procedimento consiste em contactar diferentes quantidades de carvão activado, (0.05, 0.1, 0.5, 1.0 e 10% em massa) com três soluções de pH inicial de 3, 6 e 11, utilizando soluções de HNO_3 (0.1 M) e NaOH (0.1 M) para ajustar o pH e NaNO_3 como electrólito [50]. As soluções são agitadas durante 24 h, sendo por fim medido o pH de equilíbrio. Outros autores utilizaram o mesmo método, com diversos tipos de electrólitos e diferentes valores de pH [51-54].

Por titulação ácido-base é possível determinar a basicidade da superfície do carvão activado, contactando 25 mL de um ácido forte (por exemplo: HCl 0.02 M) com 0.2 g do sólido, sendo a mistura resultante mantida durante 48h sob agitação a temperatura constante. No fim deste tempo a suspensão é filtrada e o HCl

remanescente na solução é determinado por titulação com uma solução de NaOH 0.02 M. A acidez pode ser determinada de forma similar, ou seja, 0.2 g de carvão activado são contactados com 25 mL de C_2H_5NaO , sendo a mistura resultante mantida durante 48h sob agitação a temperatura constante. Para determinar a quantidade de C_2H_5NaO que não reagiu com os grupos funcionais da amostra e por isso presente na suspensão usa-se HCl 0.02 M [55]. Foi utilizado o C_2H_5NaO ($pK_a = 20.58$), uma vez que apresenta um pK_a superior ao NaOH ($pK_a = 15.74$), neutralizando desta forma uma maior quantidade de grupos ácidos.

A química do carvão activado é basicamente determinada a partir do carácter básico ou ácido da superfície do carvão. Esta química pode ser alterada aplicando tratamentos com agentes oxidantes em fase gasosa ou em solução. Estes tratamentos fixam na superfície grupos funcionais complexos, como pironas, lactonas, quinonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos e carbonilos [56].

Por FTIR podemos obter também informação sobre os grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Esta análise baseia-se na comparação dos picos obtidos por espectroscopia na gama do infravermelho dos diferentes componentes. Recentemente, estudos efectuados por análise de espectros de FTIR [56] (ver exemplo da Figura 7), verificaram que as bandas na região de $1860-1650\text{ cm}^{-1}$ são devidas aos grupos carbonilo e carboxílico, que as bandas de $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos grupos lactona e que a banda que surge a 1720 cm^{-1} corresponde a grupos carboxílicos aromáticos $C=O$. O estiramento dos grupos ácido carboxílico na estrutura aromática aparece geralmente nas bandas $1700-1680\text{ cm}^{-1}$, sendo que o número de onda é afectado pelos diferentes grupos periféricos. Por fim, a banda a 1660 cm^{-1} refere-se aos grupos quinona ou ao conjugado cetona. A presença de um estiramento na banda a 1580 cm^{-1} é observada por diferentes autores, no entanto ainda não foi identificada, pensa-se que possa ser um grupo carbonilo ($C=O$) associado a um anel aromático. A banda a 1460 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação dos grupos O-H em grupos carboxílicos, as bandas na região de $1400-1380\text{ cm}^{-1}$ podem ser descritas como estruturas carboxílico-carbonato aromáticos associados à ligação $C=C$. A partir da região de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ é difícil descrever quais os grupos funcionais presentes na estrutura do carvão [56].

Esta técnica é bastante simples, no entanto, a avaliação quantitativa da superfície química usando FTIR é uma tarefa extremamente difícil devido à contínua absorção de fundo e à possível presença de várias estruturas de grupos funcionais simples e não associados na superfície do carvão, que actuam com interferentes.

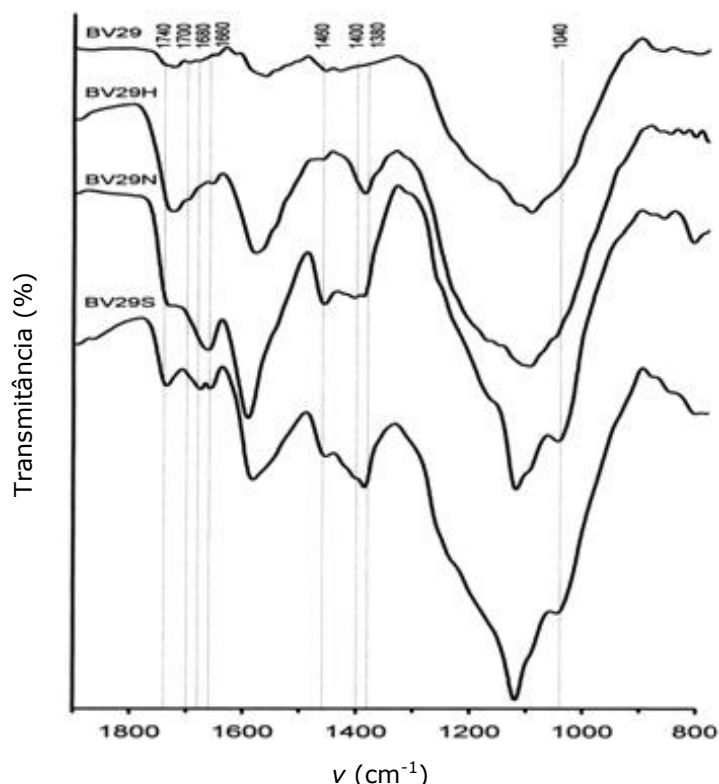


Figura 7 – Exemplo de espectros de FTIR de carvões activados [56].

A desorção a temperatura programada (TPD) é um método que fornece informações relativamente às alterações dos grupos contendo oxigénio na superfície dos carvões. Neste tratamento, os grupos superficiais sofrem decomposição térmica e libertam CO e/ou CO₂ a diferentes temperaturas. A natureza de cada grupo pode ser avaliada através da temperatura a que ocorre a decomposição térmica e do tipo de gases libertados. Encontra-se bem estabelecido que os espectros de CO₂ resultam da decomposição dos ácidos carboxílicos a baixas temperaturas (< 400°C) e de lactonas a altas temperaturas. Por sua vez, os grupos anidridos carboxílicos originam tanto CO como CO₂. Fenóis, carbonilos, éteres e quinonas originam CO a altas temperaturas [47, 57]. Se as amostras de carvão activado contiverem grupos funcionais sulfurados na sua superfície (tióis, ácidos sulfónicos, ...), a decomposição destes é detectada pela libertação de SO e por SO₂ [58].

1.6. Decomposição de Peróxido de Hidrogénio e Degradação Simultânea de Poluentes Orgânicos

Os carvões activados têm sido muito utilizados como catalisadores heterogéneos, pois, como referido anteriormente, possuem excelentes

propriedades, como elevado desenvolvimento poroso, elevada área superficial e composição superficial variada. Vários trabalhos na literatura reportam a sua utilização na decomposição de peróxido de hidrogénio para a degradação simultânea de poluentes orgânicos [17, 35, 39-44].

O mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogénio sobre carvão activado ainda não é totalmente conhecido, mas durante o decorrer da reacção são sugeridos vários processos de transferência de electrões (Figura 8).

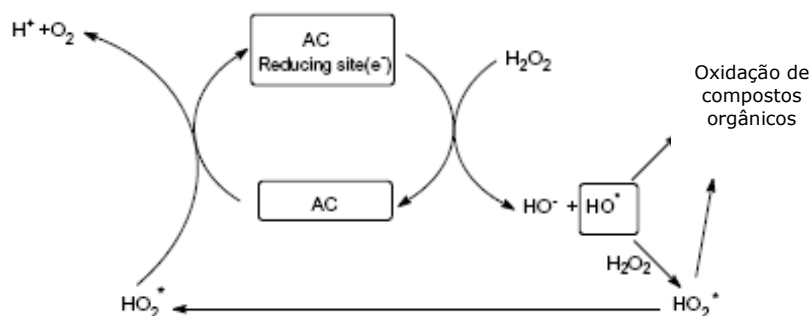


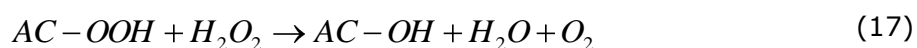
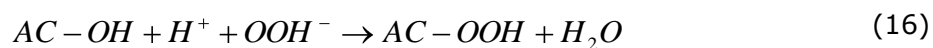
Figura 8 – Mecanismo competitivo para a reacção de decomposição do peróxido de hidrogénio e degradação simultânea de poluentes orgânicos na presença de carvão activado [39].

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 8, as reacções são iniciadas pela activação do peróxido de hidrogénio por um processo que envolve uma interacção de grupos redutores na superfície do catalisador com H_2O_2 , para produzir radicais intermediários $HO\cdot$. Estes radicais hidroxilo, na presença de compostos orgânicos podem, de seguida, reagir de acordo com duas vias competitivas:

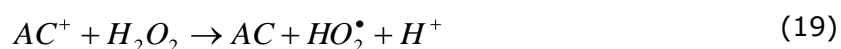
↳ 1ª via, reacção com uma outra molécula de peróxido de hidrogénio, levando à reacção global de decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$);

↳ 2ª via, oxidação das moléculas orgânicas presentes no meio aquoso.

Outros autores apresentam um mecanismo diferente do anterior, sugerindo a ocorrência das duas vias de reacção na superfície do carvão activado. A 1ª via envolve a troca de um grupo hidroxilo da superfície do carvão activado com um anião de peróxido de hidrogénio, devido à dissociação do peróxido de hidrogénio em solução aquosa (ácido fraco – $pK_a = 11.6$) [59]. Como a superfície formada tem um elevado potencial e favorece a decomposição de uma outra molécula de peróxido de hidrogénio, ocorre a libertação de uma molécula de oxigénio e a regeneração do carvão (equações 16 e 17 [43]), resultando na reacção global de decomposição do peróxido de hidrogénio.



Por uma 2ª via alternativa, o peróxido de hidrogénio pode ser activado na superfície do carvão activado envolvendo a formação de radicais livres, para a oxidação das moléculas orgânicas presentes no meio aquoso (equações 18 e 19 [43]). Também nesta 2ª via, a superfície do carvão é regenerado, mantendo a sua actividade.



O carvão activado foi utilizado como catalisador pela primeira vez no processo CWPO na degradação de fenol e derivados, como o clorofenol (ClPh) [41]. Para uma concentração de poluente de 1 g/L, uma concentração inicial de peróxido de hidrogénio de 155.9 mM e uma concentração de catalisador de 1 g/L, este trabalho apresentou baixas conversões de CQO, cerca de 40%, considerando um tempo de reacção muito elevado (800 h). Resultados posteriores [44] mostraram uma degradação de 20% de poluente após 25 h de reacção, usando concentrações menores de 4-clorofenol, de peróxido de hidrogénio e de catalisador, evidenciando que o processo podia ser optimizado. No caso da degradação de corantes, estudos recentes [42] mostraram o efeito positivo da utilização simultânea de peróxido de hidrogénio e carvão activado, e evidenciaram que uma adequada química superficial do catalisador tem um efeito significativo na eficiência do processo, sendo sugerida uma estreita relação entre a taxa de remoção de cor e a basicidade da amostra utilizada. Por exemplo, para o corante Cl Acid Blue 113, para uma concentração de corante de 50 mg/L, uma concentração de peróxido de hidrogénio de 1500 mM e uma concentração de catalisador de 2.2 g/L obteve-se 97% de descolorização após 3 h [42].

1.7. Objectivos do Trabalho

O principal objectivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos sem metal impregnado que permitam o tratamento de efluentes corados sem a problemática da lixiviação de ferro. Numa primeira fase foram testados carvões activados com diferentes químicas superficiais, para avaliar a sua influência na remoção de um corante modelo (Chromotrope 2R). Desta fase resultou a escolha do material catalítico mais promissor para o processo, material esse sujeito a estudos mais aprofundados. Numa segunda fase foi estudada a estabilidade do catalisador seleccionado e numa terceira fase foram analisadas as condições do processo de forma a permitirem maximizar a actividade na remoção do corante modelo.

2. Parte Experimental

Neste capítulo são abordadas técnicas e procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos diferentes catalisadores estudados durante a realização deste trabalho, assim como nos sistemas de reacção e de análise.

O material catalítico utilizado foi o carvão activado Norit Rox 0.8 (AC), tendo este sido modificado por diferentes técnicas, nomeadamente por tratamento com peróxido de hidrogénio, com ácido nítrico e com ácido sulfúrico.

A actividade dos catalisadores foi posteriormente avaliada através de ensaios realizados numa montagem experimental composta por um reactor batch equipado com agitação, medidor de pH e controlador de temperatura.

2.1. Preparação de Catalisadores

O carvão activado comercial Norit Rox 0.8 foi sujeito a vários tratamentos para produzir carvões com diferente química superficial variando o seu carácter ácido/básico.

Foram testadas dez amostras de carvões neste trabalho: o carvão activado original Norit Rox 0.8 (AC), 2 amostras resultantes do tratamento com ácido nítrico, 1 amostra tratada com peróxido de hidrogénio e um conjunto de 6 amostras obtidas após tratamento com ácido sulfúrico. No tratamento com ácido nítrico contactou-se 10 g de carvão activado com 200 mL de uma solução de ácido nítrico 5 M durante 3 horas à temperatura de ebulição, considerando contacto directo (ACNA1) e contacto por refluxo (ACNA2). No tratamento com peróxido de hidrogénio contactou-se 10 g de amostra com 200 mL de uma solução de peróxido de hidrogénio 30 wt% durante 24 horas (AHP). No tratamento com ácido sulfúrico contactou-se 10 g de carvão activado com 200 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 M a 353 K durante 3 horas (ACSA1). Este procedimento foi repetido usando uma solução de ácido sulfúrico 10 M e ácido sulfúrico concentrado (ACSA2 e ACSA3, respectivamente). Foi também feito um estudo a uma temperatura de 423 K fazendo igualmente variar as concentrações de ácido sulfúrico (ACSA4, ACSA5 e ACSA6, para concentrações de 5 M, 10 M e ácido sulfúrico concentrado, respectivamente). Após os tratamentos todas as amostras foram lavadas com água destilada até ao pH ser igual a 6 e posteriormente secas em estufa durante 18 horas a 383 K.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

Foram utilizadas diversas técnicas para caracterizar os catalisadores preparados.

2.2.1. Determinação do ponto de carga zero

O pH para o qual a carga superficial dos materiais é nula, isto é o ponto de carga zero (PZC), foi determinado pelo método de titulação mássica. Foram preparadas 5 soluções, cada uma com um volume de 50 mL e um determinado valor de pH inicial entre 2 e 10, usando soluções de HCl (0.01 M e 0.1 M) e de NaOH (0.01 M) para ajustar o valor de pH e NaCl (0.01 M) como electrólito. De seguida, a cada solução foram adicionados 0.15 g de amostra de carvão activado. O pH de equilíbrio foi medido após se terem deixado as suspensões em agitação durante 24 horas.

O valor do PZC das várias amostras estudadas foi determinado fazendo traçar uma curva que ajusta os dados de pH final em função do pH inicial. O ponto de carga zero é o valor para o qual o pH final é igual ao pH inicial (ponto de intersecção entre a curva ajustada e a recta $\text{pH final} = \text{pH inicial}$).

O conhecimento do PZC de um material é muito útil na avaliação do carácter ácido/base do material, quanto menor o PZC, maior o seu carácter ácido.

2.2.2. Titulações ácido-base

Este método permite determinar a quantidade de centros activos ácidos e básicos presentes na superfície dos materiais catalíticos. A basicidade foi determinada adicionando 0.2 g de amostra de catalisador a 25 mL de solução de HCl 0.02 M. A suspensão resultante foi de seguida agitada durante 48 horas à temperatura ambiente, após o qual foi filtrada, e o H^+ residual titulado com uma solução de NaOH 0.02 M. A diferença entre o número de moles de HCl presentes inicialmente na suspensão e no final permite calcular a concentração de centros activos básicos no sólido.

A quantidade de centros activos ácidos foi determinada de forma similar, neste caso adicionando o material catalítico a uma solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$ 0.02 M, posteriormente agitada, filtrada e titulada com uma solução de HCl 0.02 M. Para determinar o ponto de equivalência foi usado como indicador a fenolftaleína.

2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o objectivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície de carvões activados estudados.

Para a preparação das pastilhas de amostra, utilizou-se um almofariz, no qual se desfez a amostra juntamente com KBr, previamente seco em estufa. Quando a mistura se apresentava homogénea, foi colocada num pastilhador e prensado numa prensa hidráulica.

2.2.4. Desorção a temperatura programada

Os ensaios de TPD tiveram como objectivo a avaliação da natureza da química superficial dos carvões utilizados no trabalho e foram realizados no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments), totalmente automatizado, disponível no Laboratório de Catálise e Materiais. Este sistema é equipado com um espectrómetro de massa de quadrupolo (Ametek, Mod. Dymaxion), para detecção de produtos de decomposição das amostras.

Tipicamente, num ensaio de TPD, são pesados e introduzidos no reactor cerca de 0.10 g de amostra, sendo de seguida aquecidos a 5 K/min com um caudal constante de hélio de 25 cm³/min, monitorizando-se as massas 28, 44, 48 e 64.

Os grupos funcionais presentes na superfície das amostras analisadas são identificadas pelas temperaturas a que ocorre libertação dos gases CO e/ou CO₂, SO e/ou SO₂, uma vez que a decomposição de cada grupo funcional ocorre a uma temperatura característica.

2.2.5. Isotérmicas de adsorção a 77 K

Com o objectivo de caracterizar texturalmente os materiais utilizados analisaram-se as suas isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K. Os ensaios foram realizados num analisador Quantachrome NOVA 4200e, disponível no Laboratório de Catálise e Materiais.

O procedimento típico para obter a isotérmica de adsorção de um dado material consiste em introduzir cerca de 0.15 g de amostra numa célula de vidro, proceder à sua desgasificação a 473 K durante 6 horas, para remover espécies

químicas adsorvidas na sua superfície e efectuar o ensaio de adsorção usando N_2 a 77 K.

2.3. Adsorção em Carvão Activado

Antes de avaliar a eficiência dos materiais preparados no processo CWPO, procurou-se analisar a sua eficiência na adsorção da molécula Chromotrope 2R (ver Tabela 1), o corante modelo usado neste estudo.

Os ensaios de avaliação da eficiência de adsorção dos vários materiais foram realizados a 50°C durante 150 min, considerando 250 mL de uma solução de corante 100 mg/L, pH = 3 e uma concentração de adsorvente de 0.5 g/L. A temperatura foi controlada através de um controlador de temperatura e o pH por um medidor de pH. O esquema de montagem do equipamento encontra-se na Figura 9.

Em cada ensaio, os reagentes foram misturados nas proporções pretendidas e a mistura aquecida sob agitação contínua até à temperatura desejada. Uma vez estabilizada, ajustou-se o pH para 3 pela adição de H_2SO_4 1 M considerando nesse instante o início do ensaio de adsorção. Periodicamente foram retiradas amostras de 5 mL, diluídas 4x num balão de 20 mL, para posterior leitura no espectrofotómetro de UV/VIS.

2.4. Reacções de Peroxidação

Para determinar qual o catalisador mais eficiente na remoção do corante Chromotrope 2R de soluções aquosas com concentração 100 mg/L de corante, foram realizados vários ensaios reaccionais num reactor batch utilizando os diferentes materiais preparados. Os ensaios foram realizados a 50°C e pH = 3 durante 150 min, considerando 250 mL de solução de corante, e uma concentração de catalisador de 0.5 g/L. A temperatura foi controlada através de um controlador de temperatura e o pH monitorizado por um medidor de pH.

Em cada ensaio, os reagentes foram misturados nas proporções pretendidas e a mistura aquecida sob agitação contínua até à temperatura de reacção. Uma vez estabilizada, ajustou-se o pH para 3 pela adição de H_2SO_4 1 M, e adicionou-se o catalisador e 5 mL de peróxido de hidrogénio (6 wt%), considerando nesse instante o início da reacção. De referir que a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionada corresponde a um excesso de aproximadamente 5x da quantidade de peróxido de hidrogénio teoricamente necessária para mineralizar totalmente o

corante. Periodicamente foram retiradas amostras de 5 mL do reactor, diluídas 4x num balão de 20 mL, sendo imediatamente lidas no espectrofotómetro de UV/VIS.

Após os 150 min parou-se a reacção adicionando aproximadamente 0.10 g de óxido de manganês e ajustando o pH para 10. O óxido de manganês actua como agente de decomposição do peróxido de hidrogénio e o aumento do pH acelera essa decomposição garantindo-se assim a paragem da reacção. As amostras obtidas no final da reacção foram de seguida analisadas para determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO), determinação essa que não teve sucesso, como adiante se explicará.



Figura 9 - Esquema de montagem do reactor utilizado nos ensaios de adsorção e de peroxidação.

2.5. Métodos de Análise da Mistura Reaccional

2.5.1. Espectrofotometria de UV/VIS

Nas experiências de degradação do corante Chromotrope 2R, a concentração deste foi seguida por espectrofotometria de UV/VIS, por determinação da absorvância das amostras ao comprimento de onda onde o corante absorve mais radiação. Com a finalidade de determinar esse comprimento de onda, procedeu-se à obtenção dos espectros de absorção para diferentes concentrações de solução corada (Figura 10).

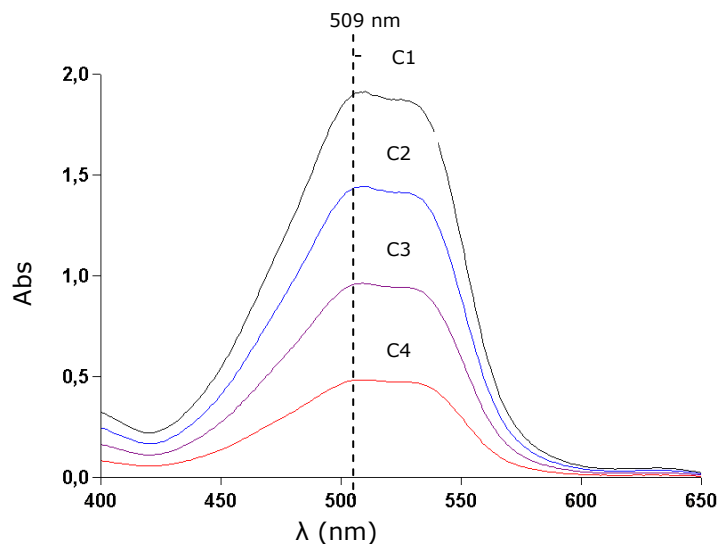


Figura 10 – Representação dos espectros de absorção de soluções do corante Chromotrope 2R com diferentes concentrações (C1 – 40 mg/L; C2 – 30 mg/L; C3 – 20 mg/L; C4 – 10 mg/L).

Da análise da Figura 10 verifica-se que existe um pico com um máximo de absorvância a 509 nm, concluindo-se assim que este comprimento de onda é o ideal para monitorizar a concentração de corante durante os ensaios de adsorção/reacção.

2.5.1.1. Construção da curva de calibração do corante Chromotrope 2R

Utilizando o comprimento de onda de 509 nm, obteve-se a curva de calibração do corante Chromotrope 2R numa gama de concentrações entre 0 e 40 mg/L, Figura 11, curva verificada periodicamente pela análise de padrões e construída novamente, se necessário.

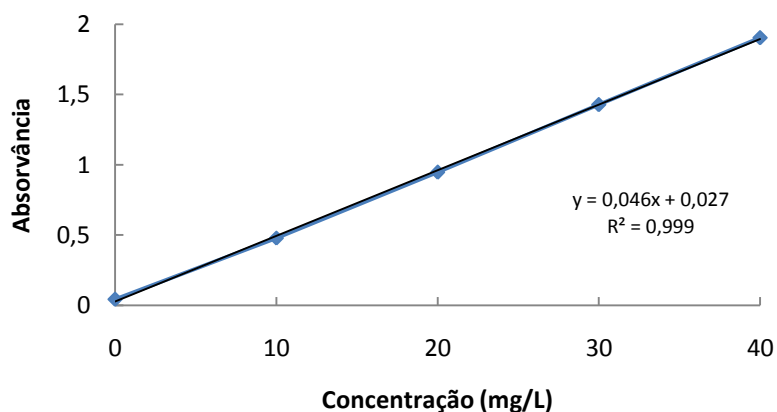
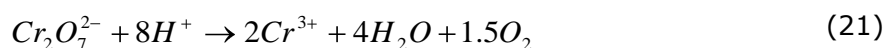
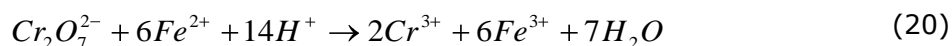


Figura 11 – Curva de calibração do corante Chromotrope 2R para analisar por UV/VIS.

2.6. Carência Química de Oxigênio

A Carência Química de Oxigênio (CQO), também designada por COD (do inglês "Chemical Oxygen Demand"), mede a quantidade total de oxigênio estequiometricamente necessária para a oxidação química de uma determinada matéria orgânica a dióxido de carbono e água, independentemente dessa matéria ser ou não biologicamente oxidável.

Na determinação da CQO, usa-se como oxidante uma solução de dicromato de potássio, em meio ácido e a temperatura elevada. No método do refluxo fechado, a amostra é refluxada numa solução fortemente ácida, com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em excesso, na presença de um catalisador (Ag^+). Após a digestão, o dicromato de potássio reduzido é quantificado por titulação com sulfato de ferro amoniacal (FAS) e relacionada com o valor de CQO da amostra (6 mol de FAS, ou Fe^{2+} , equivalem a 1 mol de dicromato ou 1.5 mol de O_2), Equações (20) e (21).



No procedimento é necessário lavar os tubos com H_2SO_4 a 20 %, antes de serem usados pela 1ª vez, para evitar contaminação. Em cada tubo de digestão colocam-se esferas de vidro, 5 mL de amostra, 3 mL da solução de digestão e 7 mL da solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata. Em seguida os tubos são colocados no digestor a 150°C durante 2h 30 min. Passado esse tempo os tubos devem arrefecer até à temperatura ambiente. O seu conteúdo deve ser vertido para um erlenmeyer e deve-se adicionar 2 gotas de indicador (ferroína). Proceda-se à titulação com uma solução de FAS, sendo o ponto final detectado pela mudança de cor de azul esverdeado para castanho avermelhado. Deve-se sempre efectuar um branco assim como titular a solução de FAS. A concentração de matéria orgânica, expressa em mg O_2/L é calculada pela Equação 22:

$$CQO = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{Va} \quad (22)$$

A – Volume de FAS gasto na titulação do branco

B – Volume de FAS gasto na titulação da amostra

M – Molaridade do FAS

Va - Volume da amostra (mL)

Para a análise da CQO procedeu-se à filtração prévia da amostra. Foi necessário ter em consideração as limitações da determinação da CQO quando se utiliza peróxido de hidrogénio [60], que tem como efeito a obtenção de um valor de CQO superior ao real. Devido ao excesso de peróxido de hidrogénio nas amostras, que não foi possível eliminar na totalidade antes da determinação da CQO, não foi possível obter resultados de CQO viáveis. De forma a tentar eliminar a interferência detectada foram efectuados estudos complementares para analisar a degradação de peróxido de hidrogénio com diferentes concentrações de óxido de manganês, material usado no final dos ensaios reaccionais com o objectivo de remover o excesso de peróxido de hidrogénio das amostras líquidas para posterior análise (Resultados apresentados no Anexo 2).

2.7. Ensaios de Decomposição de Peróxido de Hidrogénio - Permanganometria

Afim de avaliar a actividade de cada amostra de carvão activado na decomposição de peróxido de hidrogénio, foram realizados ensaios de decomposição nas mesmas condições experimentais descritas na secção 2.4., mas sem a adição do corante. A concentração de peróxido de hidrogénio foi seguida por permanganometria.

Os processos volumétricos que utilizam uma solução padrão de permanganato de potássio designam-se permanganometrias e consistem em volumetrias de oxidação-redução que exploram o poder fortemente oxidante do ião permanganato (MnO_4^-) que apresenta em solução uma cor violeta. A titulação do peróxido de hidrogénio é feita com permanganato de potássio em meio ácido forte, utilizando-se ácido sulfúrico. Nesta titulação o ião permanganato é reduzido ao ião manganês (Mn^{2+}) incolor, reacção (23). Assim, quando todo o redutor estiver titulado, uma única gota em excesso tornará toda a solução cor de rosa (excesso do ião permanganato), indicando desta forma o ponto final da titulação. Dado não haver necessidade da utilização de indicador, o permanganato de potássio é designado de "indicador-interno" e esta titulação de "auto-indicada".



Os ensaios de decomposição de peróxido de hidrogénio com diferentes catalisadores foram realizados a 50°C, pH = 3 durante 150 min, considerando um volume de 250 mL de solução de peróxido de hidrogénio 34.6 mM e uma concentração de catalisador de 0.5 g/L. A temperatura foi controlada através de um controlador de temperatura e o pH monitorizado por um medidor de pH.

Em cada ensaio, os reagentes foram misturados nas proporções pretendidas e a mistura aquecida sob agitação contínua até à temperatura de reacção. Uma vez estabilizada, ajustou-se o pH para 3 pela adição de H₂SO₄ 1 M, e adicionou-se o catalisador e 5 mL de peróxido de hidrogénio (6 wt%), considerando nesse instante o início da reacção. Periodicamente foram retiradas amostras de 5 mL do reactor. Essas amostras foram adicionadas a 25 mL de água e 4 mL de H₂SO₄ 1 M e tituladas de seguida com KMnO₄ 0.0056 M.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos materiais preparados e nos ensaios de remoção do corante. Nos estudos de remoção começou-se por fazer um "screening" em condições padrão definidas de forma a seleccionar o melhor catalisador. De seguida, o material seleccionado foi sujeito a ensaios de estabilidade. Finalmente, procurou-se analisar a influência de vários parâmetros pertinentes no processo, nomeadamente, a concentração de peróxido de hidrogénio e de catalisador e do tamanho de partícula utilizado.

3.1. Caracterização dos Carvões Activados

Os carvões activados são materiais que possuem uma grande flexibilidade de manipulação das suas características químicas e texturais, podendo-se com facilidade preparar catalisadores com propriedades específicas. A Tabela 3 apresenta os valores de PZC e as concentrações de centros activos ácidos e básicos após o tratamento do carvão activado Norit ROX 0.8 com HNO₃, H₂O₂ e H₂SO₄.

Tabela 3 – Valores de PZC, acidez e basicidade dos carvões estudados.

	PZC	Acidez (mmol/g)	Basicidade (mmol/g)
AC	7.6	0.36	0.53
ACNA1	2	1.01	0.11
ACNA2	4.3	0.72	0.48
ACHP	6.8	0.50	0.51
ACSA1	5.8	0.83	0.30
ACSA2	4.1	0.87	0.25
ACSA3	2.4	0.92	0.22
ACSA4	5.5	0.76	0.32
ACSA5	3.8	0.77	0.28
ACSA6	2	0.99	0.19

Ao analisar as concentrações de centros activos ácidos e básicos apresentados na Tabela 3 observa-se que o carvão activado original (AC) possui um carácter essencialmente básico, com uma maior concentração de funcionalidades básicas (0.53 mmol.g⁻¹) em comparação com as funcionalidades ácidas (0.36 mmol.g⁻¹). O tratamento do AC com peróxido de hidrogénio reduz ligeiramente o seu carácter básico, podendo-se afirmar que não existem diferenças significativas

entre os materiais AC e ACHP. O tratamento com ácido nítrico conduziu a um carvão com carácter fortemente ácido, com uma concentração de grupos ácidos (1.01 mmol.g^{-1}) 8.9 vezes superior à concentração de grupos básicos (0.11 mmol.g^{-1}) na amostra ACNA1. A amostra ACNA2, obtida em condições mais amenas que a amostra ACNA1, não apresenta um carácter ácido tão marcado (concentrações de centros activos ácidos apenas 1.5 vezes superior à concentração de centros activos básicos). O tratamento com ácido sulfúrico introduz nos materiais grupos ácidos contendo enxofre, aumentando a concentração destes com o aumento da concentração de ácido sulfúrico. No caso do material ACSA1, a concentração de grupos ácidos (0.83 mmol.g^{-1}) é de 2.8 vezes superior à concentração de grupos básicos ($0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$). Comparando os carvões tratados com ácido sulfúrico à mesma concentração e diferentes temperaturas (ACSA1 e ACSA4, ACSA2 e ACSA5, ACSA3 e ACSA6), verifica-se que o aumento da temperatura de 353 K para 423 K aumenta, igualmente, a concentração de grupos ácidos.

Comparando a concentração de centros activos ácidos nos vários materiais, conclui-se que aumenta com a diminuição do valor de PZC, o que está de acordo com o conhecido da literatura [42, 56].

3.1.1. TPD

A análise dos resultados de TPD fornece informações sobre os grupos funcionais contendo oxigénio na superfície dos carvões. Os espectros de CO, CO₂, SO e SO₂ são mostrados nas Figuras 12 a 15, para amostras representativas de cada tratamento efectuado. As concentrações de CO, CO₂, SO e SO₂ resultantes da integração dos espectros de TPD de todos os materiais estudados apresentam-se na Tabela 4.

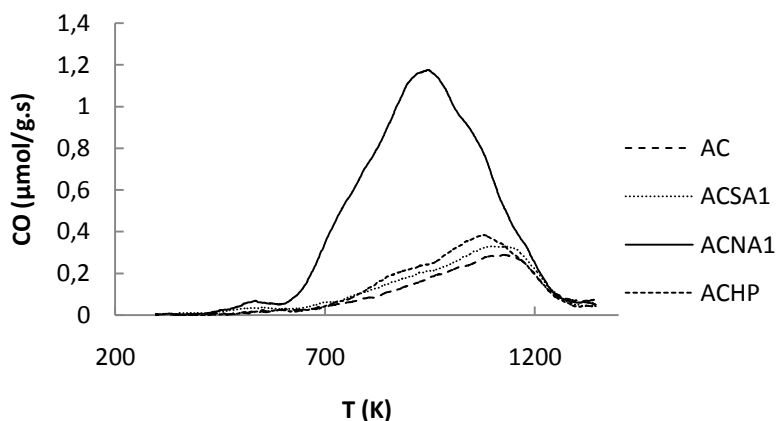


Figura 12 - Espectros de TPD de diferentes carvões activados (CO), representativos dos tratamentos efectuados.

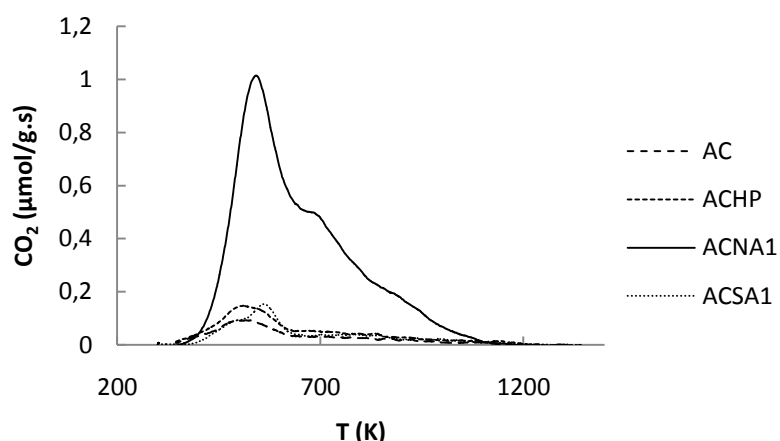


Figura 13 – Espectros de TPD para diferentes carvões activados (CO_2), representativos dos tratamentos efectuados.

Pela observação das Figuras 12 e 13 pode-se verificar que o carvão tratado com HNO_3 apresenta uma maior libertação de CO e CO_2 , quando comparada com o carvão original (AC). A concentração do CO e CO_2 aumentou de 1200 e $380 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente, no AC, para 5140 e $3040 \mu\text{mol.g}^{-1}$, no ACNA1. Este aumento da concentração e grupos funcionais após a oxidação com ácido nítrico é essencialmente atribuído à presença de grandes quantidades de grupos ácido carboxílico (máximo do pico de CO_2 a surgir a $510\text{-}720 \text{ K}$) e fenóis (máximo do pico de CO a surgir $900\text{-}990 \text{ K}$) na superfície do material [57]. Estes resultados justificam os valores elevados da acidez do material ACNA1, pois os grupos referidos possuem carácter ácido. A introdução de grupos funcionais na superfície dos materiais ACHP e ACSA1 que se decompõem libertando CO e CO_2 é bastante modesto, o que explica o ligeiro aumento da acidez do ACHP quando comparado com AC (Tabela 3), mas não justificam o visível aumento da acidez do ACSA1.

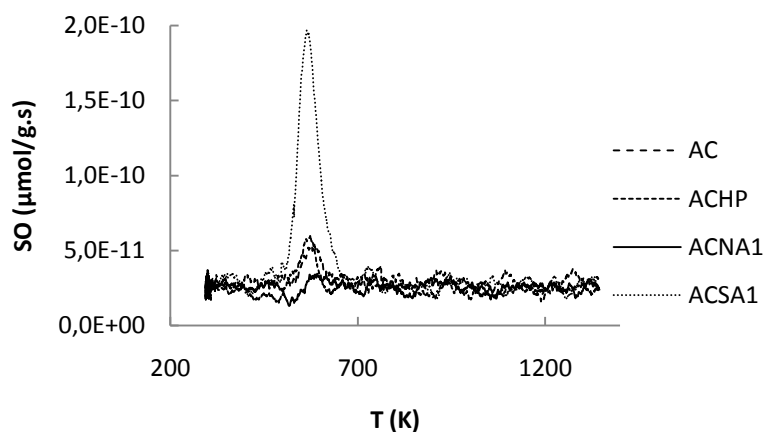


Figura 14 - Espectros de TPD para diferentes carvões activados (SO), representativos dos tratamentos efectuados.

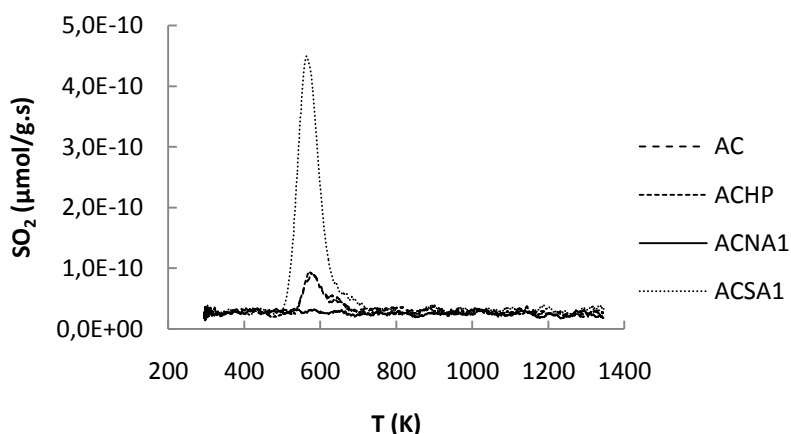


Figura 15 – Espectros de TPD para diferentes carvões activados (SO_2), representativos dos tratamentos efectuados.

Observando os espectros de TPD correspondentes à libertação de SO e SO_2 (Figura 14 e 15), é evidenciado que a concentração das espécies SO e SO_2 no ACSA1 é muito significativa quando comparada aos outros materiais. A área dos picos do SO e do SO_2 aumentou de 15 e 41, respectivamente, no AC, para 84 e 200, no ACSA1. Este facto deve-se à introdução de grupos funcionais contendo enxofre como tióis, ácidos sulfónicos, sulfóxidos e/ou grupos sulfona e sulfuretos na superfície do ACSA1 após o tratamento com ácido sulfúrico do AC, que se decompõe libertando as espécies SO e SO_2 [58]. É de notar que a amostra inicial de carvão (AC) possui uma concentração não desprezável de grupos superficiais contendo enxofre, que são removidos no tratamento com o HNO_3 , mas o tratamento com peróxido de hidrogénio não afecta a concentração destes grupos.

Tabela 4 – Concentrações de CO, CO_2 , SO e SO_2 libertados durante os ensaios de TPD de todos os carvões activados estudados.

	CO ($\pm 20 \mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO_2 ($\pm 20 \mu\text{mol.g}^{-1}$)	SO ($\pm 1 \text{ u.a.}$)	SO_2 ($\pm 1 \text{ u.a.}$)
AC	1200	380	15	41
ACNA1	5140	3040	4	0
ACNA2	2160	740	0	0
ACHP	1560	480	14	40
ACSA1	1360	420	84	200
ACSA2	1380	430	97	250
ACSA3	1480	410	107	290
ACSA4	1380	390	67	190
ACSA5	1650	390	80	210
ACSA6	2260	650	82	200

Ao analisar a Tabela 4 pode-se ainda verificar que o ACNA1 apresenta uma concentração de grupos que se decompõem na forma de CO 2.4 vezes superior à

amostra ACNA2 e que apresenta uma concentração de grupos que se decompõem na forma de CO_2 4.1 vezes superior à amostra ACNA2. No grupo dos carvões tratados com ácido sulfúrico é evidente o aumento da concentração dos grupos SO e SO_2 com o aumento da concentração de ácido sulfúrico e uma diminuição com o aumento da temperatura do tratamento.

De notar o grande aumento dos sinais CO e CO_2 na amostra ACSA6, quando comparada com a amostra ACSA1.

Em suma, as diferenças observadas nas características ácido/base dadas nas Tabelas 3 e 4 são principalmente devido ao aumento na concentração de grupos como ácidos carboxílicos e fenóis no ACNA1 e ACNA2 e no aumento da concentração de grupos contendo enxofre nos ACSAi ($i = 1, \dots, 6$).

3.1.2. FTIR

Os espectros FTIR de algumas amostras representativas dos carvões activados estudados podem ser vistos nas Figuras 16 a 18.

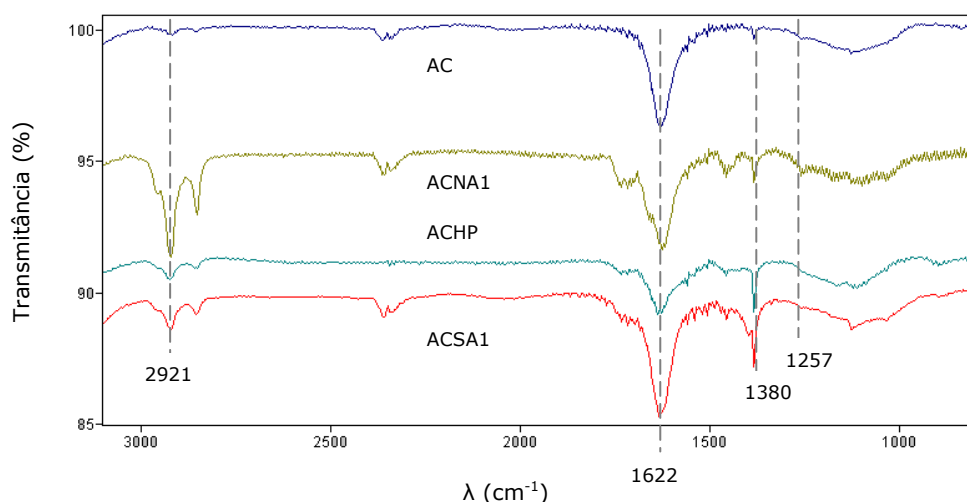


Figura 16 – Espectro FTIR de algumas amostras representativas dos carvões activados estudados.

Ao observar a Figura 16 destaca-se uma banda a 2921 cm^{-1} que é atribuída a grupos ácidos carboxílicos, visivelmente mais intensa no espectro FTIR do material ACNA1 e menos intensa no caso do material AC, o que vai de encontro aos resultados obtidos nos ensaios de TPD ($\text{ACNA1} > \text{ACHP} > \text{ACSA1} > \text{AC}$). As bandas entre 1750 e 1600 cm^{-1} são atribuídas a lactonas (C=O) e anidridos carboxílicos. A banda a 1380 cm^{-1} é devida à existência de grupos C-O-H e resultantes das vibrações axiais C-O e angular OH . Estudos efectuados demonstram que o tratamento com ácido nítrico introduz no carvão activado pequenas quantidades de

grupos NO_2 , as bandas que correspondem a esta vibração $\nu(\text{C-N})$ situam-se aproximadamente a 1240 cm^{-1} [61]. Na Figura 16 é evidente a presença dessa banda a 1257 cm^{-1} no ACNA1, uma vez ter sido o único tratado com ácido nítrico.

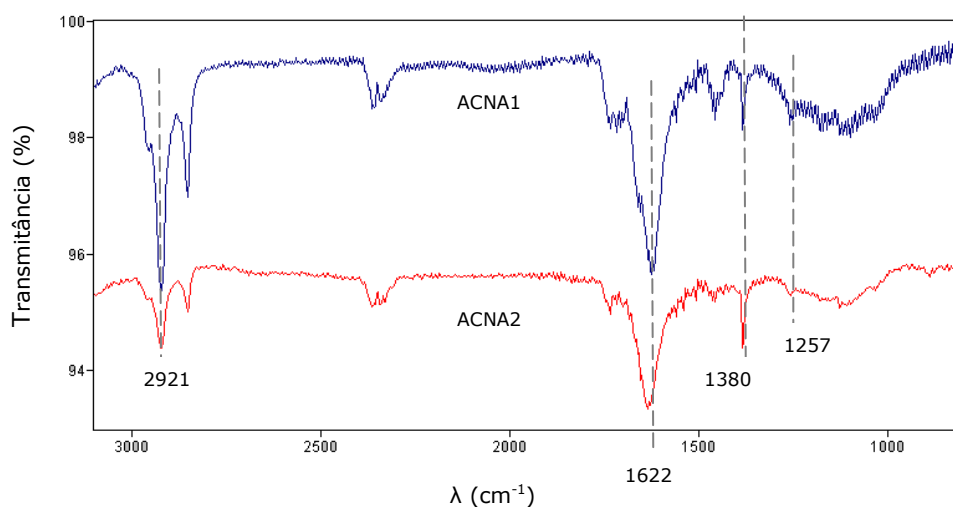


Figura 17 - Espectro FTIR dos carvões activados tratados com ácido nítrico.

Na Figura 17 são comparados os espectros do ACNA1 e ACNA2 carvões activados tratados com ácido nítrico, mas em diferentes condições, pode-se verificar que a banda correspondente aos grupos ácido carboxílico (2921 cm^{-1}) é maior no ACNA1, tal como esperado, uma vez que este sofreu um tratamento mais severo, contacto directo com o ácido nítrico, tendo sido introduzido um maior número de grupos carboxílicos, comprovado também pelos ensaios de TPD. O ACNA1 apresenta também uma banda a 1257 cm^{-1} mais pronunciada quando comparada com o ACNA2.

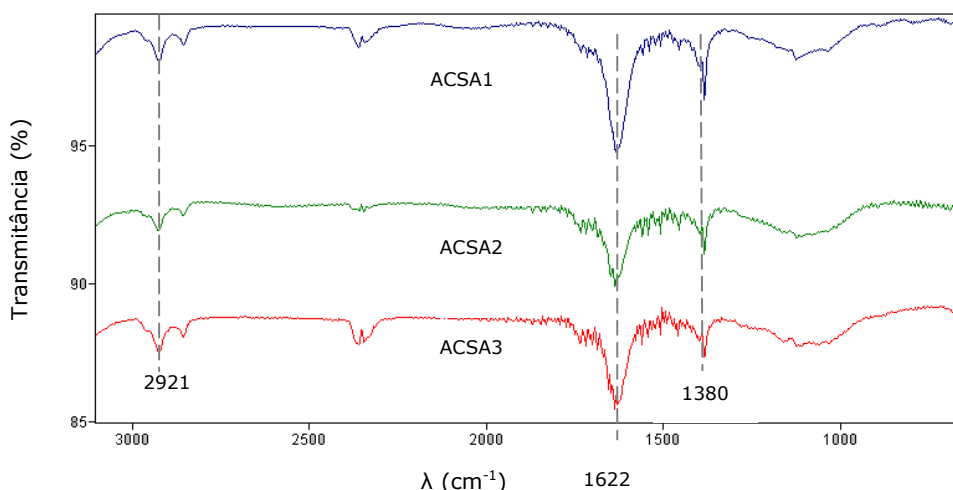


Figura 18 - Espectro FTIR de carvões activados tratados com ácido sulfúrico.

Ao analisar a Figura 18 verifica-se algumas dificuldades em identificar as bandas correspondentes aos grupos sulfonas e sulfóxidos, que se encontram entre $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, devido em parte à possível baixa concentração deste tipo de

grupos na superfície dos materiais, quando comparada com a concentração de outros tipos de grupos. Por outro lado, a linha de base na região referida parece mascarar a possível observação de bandas.

3.1.3. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

A representação gráfica das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K de alguns carvões activados representativos apresenta-se na Figura 19.

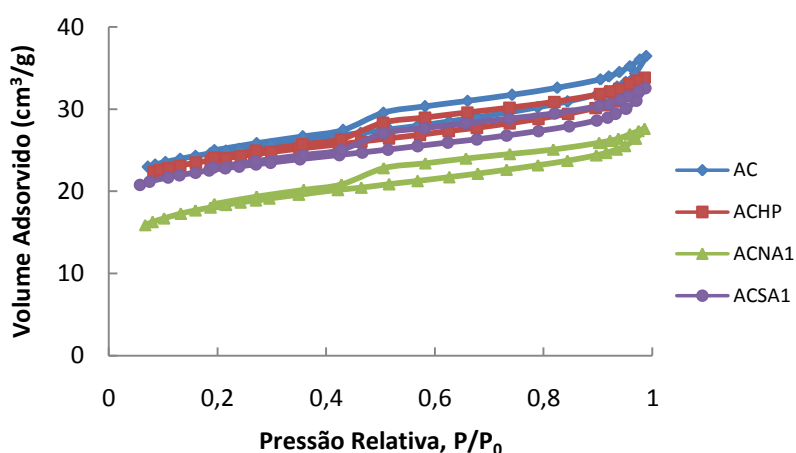


Figura 19 – Isotérmicas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K.

Pela análise da Figura 19 observa-se que as isotérmicas de adsorção-desorção são todas muito semelhantes. Como o carvão activado tratado com ácido nítrico é o que apresenta menor área específica é também o que adsorve um menor volume de N₂. De referir que todos os materiais apresentam histerese no ramo de desorção, indicativo da presença de mesoporos na sua estrutura porosa [40].

Os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K de alguns carvões activados representativos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Áreas específicas de algumas amostras representativas dos carvões estudados, obtidas por análise de isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K.

	S_{BET} (± 5 m²/g)
AC	870
ACNA1	835
ACHP	850
ACSA1	840

Pela análise da Tabela 5 observa-se que, apesar do carvão tratado com ácido nítrico ser o que apresenta uma maior diminuição da área específica quando comparado com o carvão activado original, pode-se dizer que os tratamentos líquidos a que o carvão original foi sujeito não têm uma influência significativa nas propriedades texturais dos materiais resultantes. No caso do ACNA1, a sua área específica não difere mais de 5% da área específica do AC.

3.2. "Screening" dos Catalisadores

Nos ensaios de selecção dos materiais mais promissores para utilização no processo CWPO, foram considerados dois tipos de mecanismos de remoção: (i) adsorção e (ii) reacção.

3.2.1. Ensaio de Adsorção

Podemos definir a adsorção como um fenómeno de transferência de massa de um soluto, presente numa fase líquida, para a superfície porosa de uma fase sólida, através da interacção física ou química das moléculas do soluto com a superfície do sólido.

A adsorção em carvão activado é um processo muito conhecido e estudado para a remoção de poluentes orgânicos. A maioria dos trabalhos sobre adsorção em carvão activado tratam fundamentalmente das relações entre as suas propriedades texturais e a capacidade de adsorção. Recentemente começaram a surgir alguns trabalhos em que a química superficial apresenta grande importância [62, 63]. Os resultados obtidos, nos ensaios de adsorção do corante Chromotrope 2R mais representativos com alguns dos carvões testados apresentam-se na Figura 20.

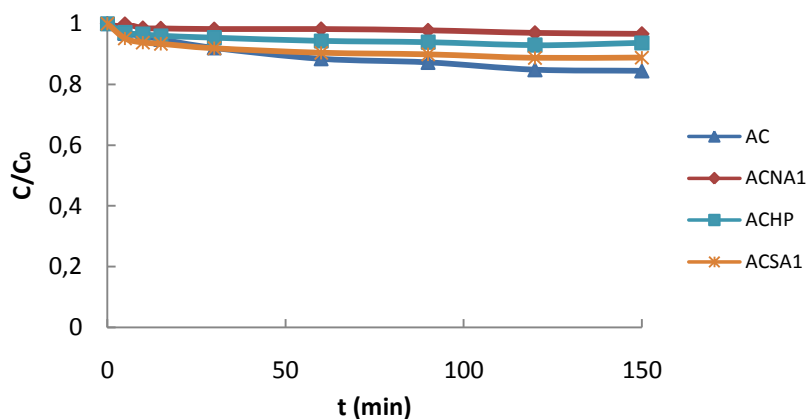


Figura 20 - Representação gráfica da remoção por adsorção do corante Chromotrope 2R usando carvões activados representativos. [corante] = 100 mg/L, [catalisador] = 0.5 g/L, pH = 3 e T = 50°C.

Da análise da Figura 20 observa-se que a extensão da adsorção varia com o carvão activado utilizado. Pode-se verificar que o carvão activado que apresenta pior resultado é o tratado com ácido nítrico, removendo apenas 3% de corante após 150 min, sendo o carvão original o que apresenta maior adsorção, mais concretamente, verificou-se uma remoção 5.3 vezes maior (16%) que no material tratado com ácido nítrico. Esta diferença de remoção deve-se, principalmente, aos tratamentos efectuados nos carvões activados, ou seja, à sua química superficial e não às suas propriedades texturais, uma vez que não existem diferenças significativas nas áreas específicas dos carvões activados, como referido anteriormente na análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K.

3.2.2. Ensaio de Reacção

Para avaliar o efeito da reacção na remoção do corante Chromotrope 2R, foram realizados vários ensaios nas mesmas condições de adsorção mas com a adição de peróxido de hidrogénio. Após se iniciar a reacção foram retiradas amostras em determinados períodos de tempo de forma a quantificar a remoção do corante. Os resultados obtidos em ensaios reaccionais usando alguns carvões activados representativos como catalisador, apresentam-se na Figura 21.

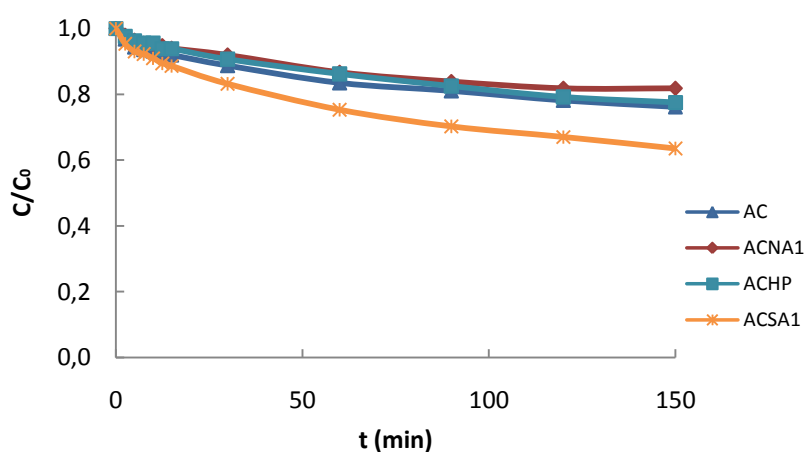


Figura 21 - Representação gráfica da remoção do corante Chromotrope 2R nos ensaios reaccionais usando catalisadores representativos. [H₂O₂] = 34.6 mM, [corante] = 100 mg/L, [catalisador] = 0.5 g/L, pH = 3 e T = 50°C.

Na Figura 22 apresentam-se para efeitos de comparação os resultados já apresentados nas Figuras 20 e 21 obtidos nos ensaios de adsorção e de reacção com materiais representativos.

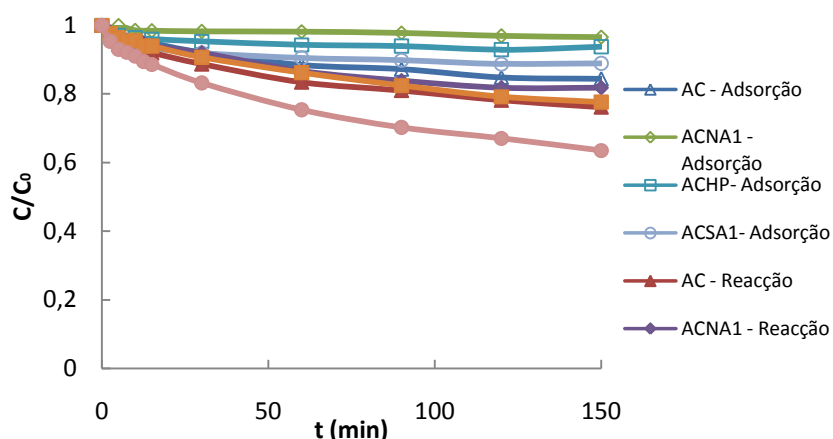


Figura 22 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção e de reacção apresentados nas Figuras 20 e 21.

Ao observar a Figura 22 é evidente que a contribuição da adsorção na remoção do corante não é desprezável. Contudo a introdução de peróxido de hidrogénio no sistema reaccional leva a um aumento significativo na remoção do corante, efeito particularmente evidente nos ensaios realizados com carvão activado tratado com ácido sulfúrico. Dos vários ensaios efectuados observa-se que a contribuição de adsorção na remoção total do corante Chromotrope 2R nos vários materiais é de aproximadamente 33%.

A Tabela 6 é uma síntese dos resultados de adsorção, de reacção e das respectivas velocidades de remoção inicial, obtidos nos ensaios de todos os materiais preparados.

Tabela 6 – Tabela resumo das remoções do corante Chromotrope 2R por adsorção e por reacção e as respectivas velocidades de remoção inicial, obtidos nos ensaios de todos os materiais preparados.

Catalisador	Remoção Adsorção (%)		Remoção Reacção (%)		Velocidade Adsorção ($\text{mg}_{\text{C2R}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Velocidade Reacção ($\text{mg}_{\text{C2R}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
	60 min	150 min	60 min	150 min		
AC	12	16	17	24	0.70	0.95
ACNA1	2	3	13	18	0.17	0.63
ACNA2	6	7	16	26	0.37	0.90
ACHP	6	6	14	22	0.44	0.77
ACSA1	10	11	25	36	0.78	1.45
ACSA2	8	8	20	32	0.67	0.91
ACSA3	9	11	22	30	0.56	1.18
ACSA4	9	12	22	33	0.52	1.27
ACSA5	6	9	21	32	0.50	1.21
ACSA6	5	9	21	32	0.11	1.28

Ao analisar a Tabela 6 verifica-se que os carvões activados tratados com ácido sulfúrico são os que removem maior quantidade de corante. Dentro desses é evidente o melhor desempenho do carvão tratado com ácido sulfúrico 5M a 353K (ACSA1), já referido anteriormente. Daqui conclui-se que este carvão é o mais promissor na degradação do corante, tendo sido seleccionado para estudos posteriores.

Analisando os valores da velocidade inicial de remoção do corante Chromotrope 2R apresentados na Tabela 6, observa-se que o carvão activado que apresenta maior velocidade inicial de adsorção é o ACSA1 ($0.78 \text{ mg}_{\text{C2R}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), sendo as velocidades iniciais de adsorção obtida com os carvões activados tratados com ácido nítrico e com ácido sulfúrico concentrado 423 K os valores mais baixos de todo o conjunto de materiais testados. O baixo desempenho destes carvões na adsorção do corante Chromotrope 2R deve-se ao seu valor de PZC (PZC=2), pois este é mais baixo do que o pH da solução em que se encontrava (pH=3). Desta forma, a superfície do carvão é carregada negativamente e o corante, sendo aniónico em solução, sofrerá repulsão na proximidade da superfície do carvão, inibindo assim a sua adsorção [46]. Quando o PZC é superior ao pH da solução, a superfície do carvão ficará carregada positivamente, favorecendo o processo de adsorção do corante aniónico por atracção electrostática [46]. A influência do PZC de carvões activados na adsorção de corantes aniónicos e catiónicos está bem documentada na literatura [64]. A maior velocidade inicial de adsorção obtida com o carvão activado ACSA1 pode ser explicada pela presença de grupos contendo enxofre na sua superfície, nomeadamente grupos ácido sulfónico, grupos funcionais de elevada hidrofiliçidade, que promovem o contacto entre a solução de corante e a superfície do carvão activado (quando $\text{pH} > \text{PZC}$).

Analisando agora os resultados obtidos nos ensaios reaccionais, observa-se que o carvão activado que apresenta maior valor de velocidade inicial é, novamente, o tratado com ácido sulfúrico 5 M a 353 K (ACSA1) ($1.45 \text{ mg}_{\text{C2R}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e o que apresenta o valor mais baixo, o tratado com ácido nítrico por contacto directo (ACNA1) ($0.63 \text{ mg}_{\text{C2R}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Novamente, existe uma correlação entre as velocidades de remoção e a natureza ácida dos carvões. Desta forma é evidente que os grupos contendo enxofre desempenham um papel importante na remoção do corante, o que pode ser explicado, não só pelo carácter hidrofílico de grupos como ácidos sulfónicos, que permitem o contacto entre a solução e a superfície do carvão, aumentando desta forma a adsorção do corante e das moléculas de peróxido de hidrogénio, mas também, pelo carácter reactivo dos grupos tiol, importantes na promoção da decomposição do peróxido de hidrogénio, reacção indispensável para a produção de radicais hidroxilo.

Com o objectivo de avaliar a actividade de cada amostra de carvão activado na decomposição de peróxido de hidrogénio, foram realizados ensaios de decomposição nas mesmas condições experimentais descritas para os ensaios de reacção, mas sem a adição do corante.

3.3. Ensaios de Decomposição de Peróxido de Hidrogénio

Os resultados dos ensaios de decomposição de peróxido de hidrogénio, realizados com amostras de carvão activado representativos, são mostrados na Figura 19, sendo evidenciado que a decomposição de peróxido de hidrogénio é fortemente influenciada pelo carvão utilizado e, conseqüentemente, pela sua química superficial. De referir que a performance dos carvões activados testados aumenta na mesma ordem que a actividade encontrada anteriormente para a remoção do corante nos ensaios reaccionais, ou seja, $ACSA1 > AC > ACHP > ACNA1$, permitindo concluir que os tratamentos com o ácido nítrico e peróxido de hidrogénio diminuem a actividade do carvão original, enquanto que a presença de grupos contendo enxofre na superfície do carvão irá beneficiar a reacção. Por outro lado conclui-se ainda que, apesar da eficiência da decomposição do peróxido de hidrogénio usando os materiais AC e ACSA1 ser similar (Figura 23), como o material ACSA1 promove uma maior remoção por reacção que o material AC, o carvão activado tratado com ácido sulfúrico aumenta a eficiência da reacção entre os radicais hidroxilo gerados, quando comparado com o carvão original.

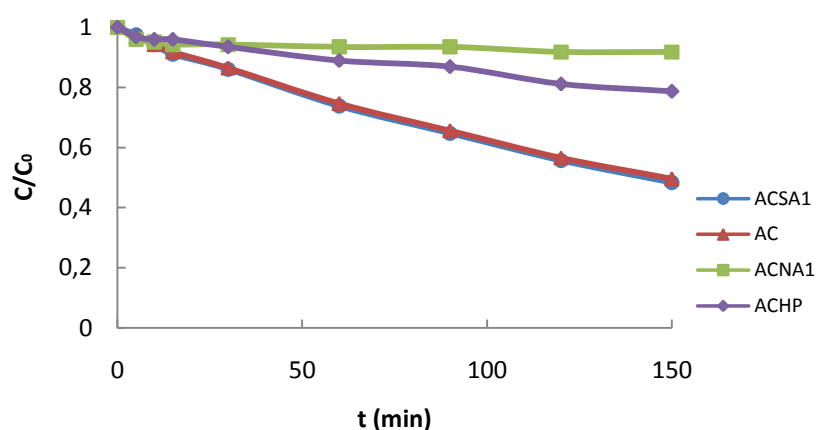


Figura 23 – Representação gráfica da decomposição do peróxido de hidrogénio sobre amostras representativas de carvões activados.

Nos subcapítulos seguintes seguem-se estudos efectuados somente com o carvão mais promissor (ACSA1).

3.4. Ensaio de Estabilidade

Com a finalidade de avaliar a capacidade de reutilização do carvão ACSA1, tratado com ácido sulfúrico, foram efectuados ensaios de estabilidade considerando a sua utilização em reacções sucessivas. Após a 1ª reacção, o material foi recuperado, lavado e seco em estufa a 383 K durante 18 horas, sendo de seguida utilizado num novo ensaio, considerando as mesmas condições do 1º ensaio. O procedimento de recuperação foi repetido 3 vezes. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 24.

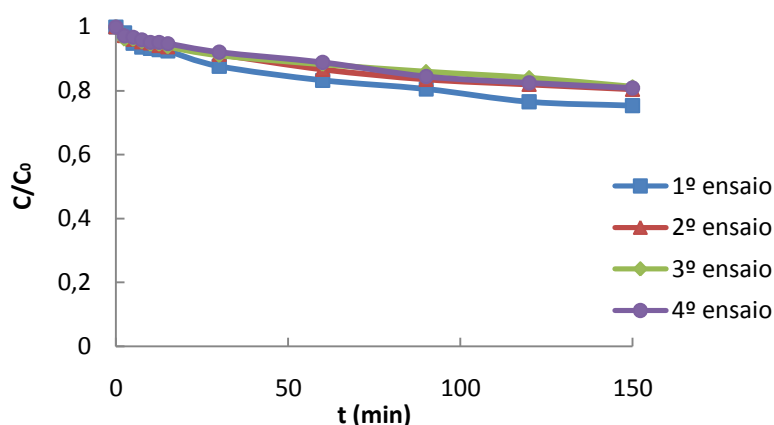


Figura 24 – Representação gráfica dos resultados de reutilização do carvão ativado ACSA1.

Observa-se que existe uma diminuição da remoção do corante do 1º para o 2º ensaio (aproximadamente 25%), o que já não acontece nos ensaios seguintes. Se considerarmos que o efeito da adsorção no 1º ensaio é significativo para a remoção do corante (aproximadamente 33%), pode-se explicar a perda de remoção no 2º ensaio pela adsorção de compostos orgânicos na superfície do carvão durante o 1º ensaio, que não foram devidamente eliminados no processo de recuperação do carvão. Como consequência, nos ensaios seguintes o carvão já possui poluente orgânico adsorvido na superfície do carvão, pelo que a remoção observada é essencialmente devido a remoção por reacção. Conclui-se assim que o material ACSA1 apresenta boas características de estabilidade para ser considerado em ensaios sucessivos, uma vez que o seu desempenho só é diminuído pela redução da sua capacidade de adsorção.

3.5. Estudo da Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

A presença de peróxido de hidrogénio é crucial para a eficiência do processo, uma vez que é necessária a existência do mesmo para que ocorra reacção.

Para avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio, foram efectuados ensaios variando a concentração de peróxido de hidrogénio entre 17.3 e 173 mM e mantendo a temperatura a 50°C, a concentração de catalisador em 0.5 g/L e o pH em 3. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores da remoção do corante modelo obtido após 150 min de reacção, considerando diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

[H₂O₂] mM	% Remoção
17.3	30
34.6	25
69.2	23
138	22
173	21

Verifica-se que a eficiência do processo aumenta com a diminuição da dosagem de peróxido de hidrogénio. Com uma concentração de 17.3 mM foi possível uma remoção de 30% após 150 min de reacção, mais 5% do que o conseguido com a concentração (34.6 mM) utilizada nos restantes estudos. Quando a concentração de peróxido de hidrogénio é demasiado elevada, a eficiência do processo diminui devido ao excesso de peróxido de hidrogénio no meio reaccional, o qual, por um lado, compete com o poluente pelos radicais hidroxilo (Figura 8), diminuindo desta forma a concentração de radicais hidroxilo no meio reaccional e assim a eficiência da reacção. Por outro lado, o peróxido de hidrogénio compete com as moléculas de poluente na adsorção deste à superfície do catalisador, passo essencial para promover a reacção de superfície entre a molécula de corante e os radicais hidroxilo gerados na vizinhança. Não foi detectado, mas deverá haver uma concentração mínima de peróxido de hidrogénio, abaixo da qual, a remoção diminuirá por haver peróxido de hidrogénio insuficiente para promover a reacção. Recordar que a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionada corresponde a um excesso de aproximadamente 5x da quantidade de peróxido de hidrogénio teoricamente necessária para mineralizar totalmente o corante.

3.6. Estudo da Influência da Concentração de Catalisador

Para avaliar o efeito da concentração de catalisador no processo foram efectuados ensaios com concentrações a variar entre 0.5 e 2 g/L. Os resultados encontram-se na Figura 25.

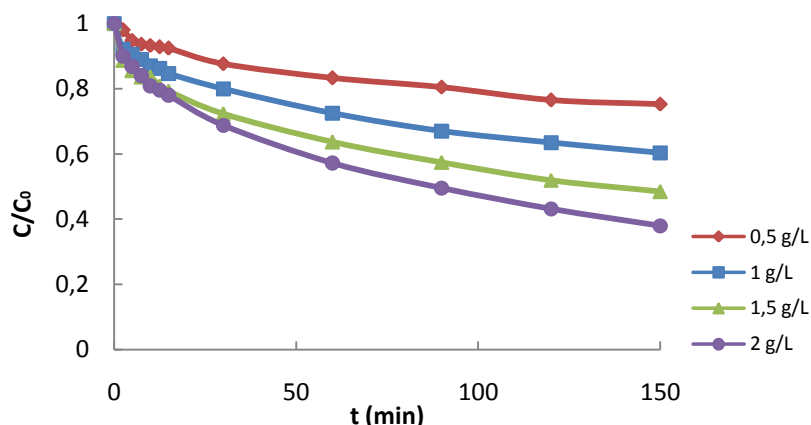


Figura 25 - Representação gráfica do efeito da concentração do catalisador ACSA1 na remoção do corante Chromotrope 2R.

A análise dos resultados obtidos permite concluir que a concentração de carvão influencia de forma significativa a remoção do corante que é tanto maior quanto maior for a concentração de carvão. O melhor resultado foi conseguido com uma concentração de 2 g/L. O aumento da concentração de catalisador leva a um aumento da superfície disponível para adsorção de corante, para a adsorção e decomposição de peróxido de hidrogénio e conseqüentemente para uma maior remoção de corante.

3.7. Estudo da Influência do Tamanho de Partícula de Catalisador

Com o objectivo de analisar a importância dos efeitos de transferência de massa interna, ou seja difusão dos reagentes nos poros do catalisador, foram efectuados ensaios com diferentes tamanhos de partículas (ϕ), nomeadamente: $0.850\text{mm} < \phi$, $0.425\text{mm} < \phi < 0.850\text{mm}$, $0.250\text{mm} < \phi < 0.425\text{mm}$ e $0.106\text{mm} < \phi < 0.250\text{mm}$. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 26.

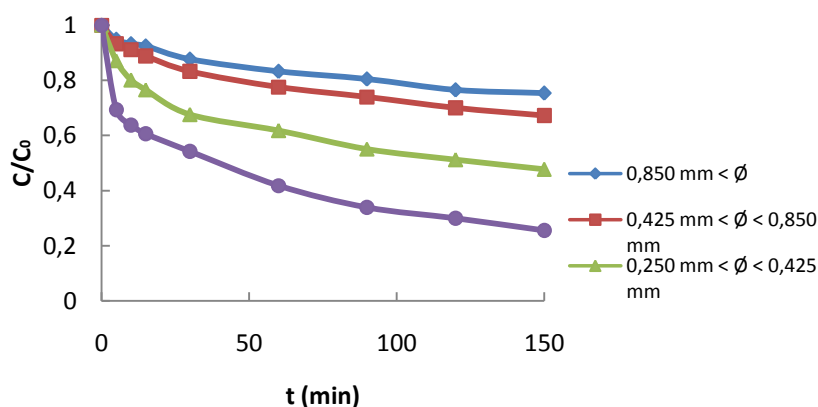


Figura 26 – Representação gráfica dos ensaios com diferentes tamanhos de partículas.

De acordo com o estudo efectuado, verifica-se que, quanto menor o tamanho de partícula maior a remoção de corante, o que evidencia a forte influencia da resistência à transferência de massa interna no processo de remoção. Na literatura podemos encontrar documentado a utilização de tamanhos de partículas mais pequenas para a obtenção de amostras homogéneas [40, 42, 44]. Na implementação de um processo real contínuo de CWPO, a escolha do tamanho de partícula adequado deve ter em consideração o balanço existente entre maior remoção e maior operacionalidade. Tamanhos de partículas menores permitem uma maior remoção de poluente, devido à redução dos fenómenos de transferência de massa interna, contudo, a sua maior compactação num leito catalítico, conduzem a uma maior queda de pressão, causando problemas operacionais na movimentação do fluido reaccional.

3.8. Optimização das Condições Experimentais

Nas secções anteriores verificou-se que a concentração de peróxido de hidrogénio, a concentração de catalisador e o tamanho de partícula são factores importantes para a eficiência do processo. Para se conseguir uma maior remoção de corante procedeu-se a um ensaio com uma concentração de peróxido de hidrogénio 17.3 mM, uma concentração de carvão de 1.5 g/L e um tamanho de partículas entre 0.106 mm e 0.250 mm. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 27, comparados com os resultados obtidos com o mesmo catalisador no "screening" catalítico e na utilização de um tamanho de partícula idêntico, mas em condições não optimizadas. É possível nas condições optimizadas obter uma remoção de corante de 99% após 150 min de reacção.

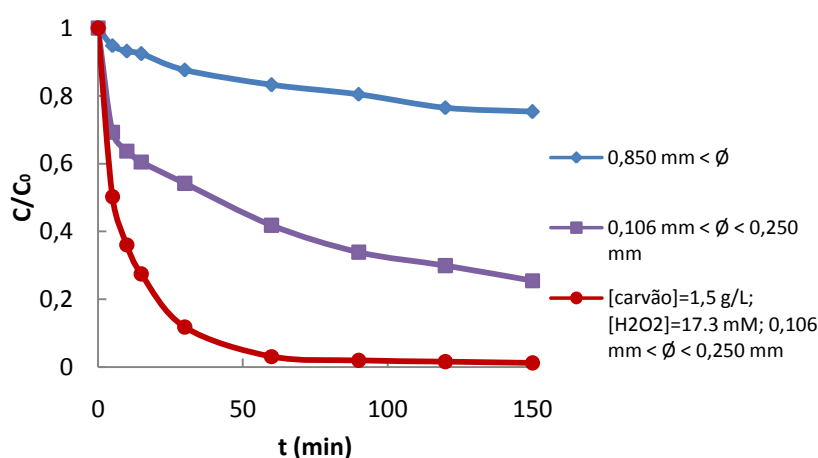


Figura 27 – Comparação de ensaios realizados com os parâmetros estudados optimizados e ensaios sem essa optimização.

4. Conclusões

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo de catalisadores de carvão activado para a remoção de um corante modelo (Chromotrope 2R).

A caracterização da superfície dos diferentes materiais catalíticos estudados (carvão original, carvões tratados com ácido nítrico, carvão tratado com peróxido de hidrogénio e carvões tratados com ácido sulfúrico), revelou que o ACNA1 apresenta um carácter fortemente ácido ($PZC = 2$), sendo a concentração de centros activos ácidos, determinada pelo método de titulação ácido/base, do ACNA1 (1.01 mmol/g) 2.8 vezes maior do que no AC (0.36 mmol/g). O tratamento com peróxido de hidrogénio não mostrou diferenças significativas em relação ao AC. Os tratamentos com ácido sulfúrico conduziu a carvões essencialmente ácidos, devido principalmente à introdução de grupos ácidos contendo enxofre, como grupos ácido sulfónico e tióis.

A análise dos resultados de TPD fornece informações relativamente às alterações dos grupos contendo oxigénio na superfície dos carvões. Desta forma pode-se verificar que o carvão tratado com HNO_3 apresenta uma maior libertação de espécies CO e CO_2 , quando comparada com o carvão original (AC). Estes resultados justificam os valores elevados da acidez pois a maioria dos grupos que se podem encontrar tem carácter ácido. A introdução de grupos funcionais como CO e CO_2 na superfície dos materiais e ACHP e ACSA1 é bastante modesto, o que explica o ligeiro aumento da acidez do ACHP quando comparado com AC.

Os espectros de TPD do SO e SO_2 , evidenciam que a concentração das espécies SO e SO_2 no ACSA1 é muito significativa quando comparado aos outros materiais. Este facto deve-se à introdução de ácido sulfónico, sulfóxido e/ou grupos sulfona e sulfeto na superfície do ACSA1 após o tratamento com ácido sulfúrico do AC, que decompõe-se libertando as espécies SO e SO_2 .

Após a caracterização dos materiais catalíticos procedeu-se ao "screening" de catalisadores, com o objectivo de determinar qual o material que proporciona uma maior remoção do corante Chromotrope 2R. Como resultado deste estudo verificou-se que o ACSA1 apresenta uma remoção de 36%, mais 2 e 1.5 vezes superior à remoção conseguida com o ACNA1 e com o AC, respectivamente, tendo-se concluído que a química superficial dos materiais tem grande influência na eficiência do processo.

Por tudo o que foi apresentado, pode-se concluir que a remoção de corante aumenta com:

- o aumento do PZC, porque quando o PZC é maior que o pH da solução a superfície do carvão activado encontra-se carregada positivamente favorecendo, assim, a adsorção do corante aniónico por forças electrostáticas;

- a presença de grupos funcionais contendo enxofre, devido à grande afinidade entre os reagentes da fase aquosa e a superfície do carvão activado, favorecendo assim a produção de radicais hidroxilo (passo essencial da reacção).

Após se verificar que o material ACSA1 apresentava maior remoção do corante foi estudada a sua estabilidade para a utilização em ensaios consecutivos e o efeito de vários parâmetros na eficiência do processo de remoção, a concentração de peróxido de hidrogénio, a concentração de catalisador e o tamanho de partícula. Estes estudos levaram à conclusão que as condições óptimas que maximizam a eficiência do processo são: concentração de peróxido de hidrogénio de 17.3 mM, concentração de catalisador de 2 g/L e tamanho de partícula entre 0.106 e 0.250 mm.

5. Propostas de Trabalho Futuro

A realização deste trabalho permitiu retirar algumas ideias para o desenvolvimento de um trabalho futuro. De seguida apresentam-se algumas propostas:

- 1.** Para a determinação da CQO efectuar a decomposição do peróxido de hidrogénio residual com uma maior concentração de agente de decomposição (MnO_2) da utilizada neste trabalho;
- 2.** Efectuar todos os ensaios com partículas de diâmetro entre 0.106 e 0.250 mm, uma vez que os efeitos difusionais demonstraram ter uma grande importância na remoção do corante;
- 3.** Simular efluentes reais pela combinação de vários corantes e sais, para entender de que forma os diferentes componentes afectam o processo de remoção;
- 4.** Aplicar os carvões activados no tratamento por peroxidação catalítica de efluentes reais;
- 5.** Compreender os mecanismos envolvidos na decomposição de peróxido de hidrogénio e na degradação simultânea de poluentes corados, detectando intermediários da reacção e desenvolver modelos cinéticos adequados.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Cláudia C.I. Guaratini and Maria Valnice B. Zanoni, *Corantes têxteis*. Química Nova, **2000**. 23: p. 71-78.
- [2] Frank P., Van der Zee, *Anaerobic azo dye reduction*. PHD thesis. **2002**, Wageningen Universiteit.
- [3] Tanaka K., K. Padermpole and T. Hisanaga, *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes*. Water Research, **2000**. 34(1): p. 327-333.
- [4] Mohan, N., N. Balasubramanian, and C.A. Basha, *Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse*. Journal of Hazardous Materials, **2007**. 147(1-2): p. 644-651.
- [5] Esteves M.F., *Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica*, in *8ª Conferência Nacional do Ambiente. 27 a 29 de Outubro de 2004*: Lisboa.
- [6] K.V. Radha, V. Sridevi and K. Kalaivani, *Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater*. Bioresource Technology, **2008**. 100: p. 987-990.
- [7] Anastasios Sakalis, Konstantinos Mpoulmpasakos, Ulrich Nickel, Konstantinos Fytianos and Anastasios Voulgaropoulo, *Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azodyes removal from textile wastewater*. Chemical Engineering Journal **2005**. 111: p. 63-70.
- [8] Neyens E. and J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, **2003**. 98(1-3): p. 33-50.
- [9] Esplugas S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual and M. Rodriguez, *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research, **2002**. 36(4): p. 1034-1042.
- [10] Edna Almeida, Márcia Regina Assalin, Maria Aparecida Rosa and Nelson Durán, *Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio*. Química Nova, **2004**. 27(5): p. 818-824.
- [11] N. Azbar and K. Kestioglu *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*. Chemosphere, **2004**. 55: p. 35-43.
- [12] Tezcanli-Guyer G. and N.H. Ince, *Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes*. Ultrasonics, **2004**. 42(1-9): p. 603-609.
- [13] Saien J. and A.R. Soleymani, *Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study*. Journal of Hazardous Materials, **2007**. 144(1-2): p. 506-512.
- [14] Herrmann J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, **1999**. 53: p. 115-129.
- [15] Borker P. and A.V. Salker, *Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce_{1-x}Sn_xO₂ series*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, **2006**. 133(1-3): p. 55-60.
- [16] Chen G., G.E. Hoag, P. Chedda, F. Nadim, B.A. Woody, and G.M. Dobbs, *The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials, **2001**. 87(1-3): p. 171-186.
- [17] A. Quintanilla, J.A. Casas and J.J. Rodríguez, *Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst*. Journal of Hazardous Materials, **2007**. 146: p. 582-588.
- [18] Chamarro E., A. Marco and S. Esplugas, *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability*. Water Research, **2001**. 35(4): p. 1047-1051.
- [19] Neamtu M., A. Yediler, I. Siminiceanu and A. Kettrup, *Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, **2003**. 161(1): p. 87-93.
- [20] Idil A., Alaton and Senem Teksoy, *Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effect on acute toxicity*. Dyes and Pigments, **2007**. 73: p. 31-39.
- [21] Koprivanac N., Hrvoje Kusic and A.L. Bozic, *Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization*. Dyes and Pigments, **2006**. 74: p. 380-387.
- [22] Arnold S.M., Hickey W.J. and Harris R.F., *Degradation of atrazine by fentons reagent - condition optimization and product quantification*. Environmental Science & Technology, **1995**. 29(8): p. 2083-2089.

- [23] Jian-Hui Sun, Sheng-Peng Sun, Guo-Liang Wang and L.-P. Qiao, *Degradation of azo dye Amido Black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process*. *Dyes and Pigments*, **2006**. 74: p. 647-652.
- [24] M. Muruganandham, *Decolourisation of reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology*. *Dyes and Pigments*, **2004**. 63: p. 315.
- [25] Kuo W.G., *Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent*. *Water Research*, **1992**. 26(7): p. 881-886.
- [26] M.C. Lu, C.H. Liao, W.P. Ting and R.Y. Huang, *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent*. *Water Science Technology*, **2001**. 44(10): p. 327-332.
- [27] Erwan Guélou, Joël Barrault, Jeanine Fournier and Jean-Michel Tatibouët, *Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron*. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**. 44: p. 1-8.
- [28] C.B. Molina, J.A. Zazo and J.J. Rodríguez, *A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation*. *Chemical Engineering Journal* **2006**. 118: p. 29-35.
- [29] Ramirez J.H., C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. Lopez-Peinado and R.M. Martin-Aranda, *Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2007**. 71(1-2): p. 44-56.
- [30] Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac and Sanja Papic, *Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites*. *Dyes and Pigments* **2007**. 74: p. 388-395.
- [31] Neamtu M., C. Catrinescu and A. Kettrup, *Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide*. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2004**. 51(3): p. 149-157.
- [32] Neamtu M., C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yediler, M. Macoveanu and A. Kettrup, *Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL*. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2004**. 48(4): p. 287-294.
- [33] Nair B.U., Jonnalagadda Raghava Rao, Rathinam Aravindhan and N. Fathima, *Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: A potential catalyst*. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**. 138: p. 152-159.
- [34] Rey-May Liou, Mu-Ya Hung, Chin-Shan Hsu and Juin-Yih Lai, *Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution*. *Chemosphere*, **2005**. 59: p. 117-125.
- [35] Zazo J.A., J.A. Casas, A.F. Mohedano and J.J. Rodriguez, *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst*. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2006**. 65(3-4): p. 261-268.
- [36] A. Rey, J.A. Casas, J.A. Zazo, A. Bahamonde and J.J. Rodríguez, *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**.
- [37] Graça M.B. Soares, Romana Sulakova and R. Hrdina, *Oxidation of azo textile soluble dyes with hydrogen peroxide in the presence of Cu(II)-chitosan heterogeneous catalysts*. *Dyes and pigments*, **2005**. 73: p. 19-24.
- [38] Joseph J. Pignatello, Esther Oliveros and A. Mackay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2006**. 36: p. 1-84.
- [39] Luiz C.A. Oliveira, Cristina N. Silva, Maria I. Yoshida and Rochel M. Lago, *The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition*. *Carbon*, **2004**. 42: p. 2279-2284.
- [40] J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, A. Rey, M. Faraldos and A. Bahamonde, *Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**. 47: p. 8166-8174.
- [41] F. Lucking, M. Jank and A. Ritter, *Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution*. *Water Research*, **1998**. 32: p. 2607-2614.
- [42] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria and J.J.M. Orfao, *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**. 169: p. 736-742.
- [43] Anett Georgi and F.-D.K., *Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen*

- peroxide catalyzed by activated carbon. Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**. 58: p. 9–18.
- [44] Hsu-Hui Huang, Jong-Nan Chen and Cheng-Te Lee, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. Chemosphere*, **2003**. 51: p. 935–943.
- [45] Dantas T.L.P., V.P. Mendonca, H.J. Jose, A.E. Rodrigues and R. Moreira, *Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. Chemical Engineering Journal*, **2006**. 118(1-2): p. 77–82.
- [46] Rodrigues-Reinoso F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon*, **1998**. 36: p. 159–175.
- [47] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas and J.J.M. Órfão, *Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon*, **1999**. 37: p. 1379–1389.
- [48] Moreno-Castilla C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon*, **2004**. 42: p. 83–94.
- [49] Noh Js and J. Schwartz, *Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. Journal of Colloid and Interface Science* **1990**: p. 130–157.
- [50] Francisco Villacañas, Manuel Fernando R.P., J.J.M. Órfão and J. L.Figueiredo., *Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. Colloid and Interface Science*, **2005**. 293: p. 128–136.
- [51] Gomes H.T., *Oxidação catalítica por via húmida de poluentes orgânicos. 2002*, Universidade do Porto, FEUP. p. 27–29.
- [52] Shaobin Wang and G.Q.M. Lu, *Effects of Acidic Treatments on the Pore and Surface Properties of Ni Catalyst Supported on Activated Carbon. Carbon*, **1998**. 36: p. 283–292.
- [53] Shaobin Wang, Antohony Coomes, F.Haghseresht and G.Q.Luc, *The physical and surface chemical characteristics of activated carbon and adsorption of Methylene Blue from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**. 284: p. 440–446.
- [54] M.V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla and F. Carrasco-Marin, *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon*, **1999**. 37: p. 1215–1221.
- [55] J.J.M. Orfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Perreira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria and M.F.R. Pereira, *Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**. 296: p. 480–489.
- [56] C. Moreno-Castilla , F. Carrasco-Marina and M.V.Lopez Ramon, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. Carbon*, **2000**. 38: p. 1995–2001.
- [57] J.L. Figueiredo, Manuel F.R. Pereira, Maria M.A. Freitas and J.J.M. Orfao, *Characterization of active sites on carbon catalysts. Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**. 46: p. 4110–4115.
- [58] A.P.Terzyk, *Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**. 268: p. 301–329.
- [59] Laila B. Khalil, B.S.G. and T.A.T., *Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2001**. 76: p. 1132 –1140.
- [60] Kang, Y.W., M.J. Cho and K.Y. Hwang, *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. Water Res.*, **1999**. 33: p. 1247–1251.
- [61] P. Chingombe, B. Saha and R.J. Wakeman, *Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. Carbon*, **2005**. 43: p. 3132.
- [62] P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, and M.F.R. Pereira, *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research*, **2004**. 38: p. 2043–2052.
- [63] Manuel Fernando R.P., Samanta F. Soares, Jose J.M. Orfao and J.L. Figueiredo, *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon*, **2003**. 41: p. 811–821.
- [64] Faria P.C.C, Órfão J.J.M, and Pereira M.F.R, *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research*, **2004**. 38: p. 2043–2052.

Anexo 1

Na Tabela A1 apresentam-se os reagentes e materiais utilizados durante a realização do trabalho.

Tabela A1 - Reagentes utilizados no trabalho e respectiva pureza.

Reagentes	Pureza
Ácido Clorídrico	37 % (m/V)
Ácido Sulfúrico	96 – 98 % (m/V)
Etóxido de Sódio	96 % (m/V)
Permanganato de Potássio	99 % (m/V)
Óxido de Manganês	90 % (m/m)
Peróxido de Hidrogénio	30 % (m/V)
Dicromato de Potássio	99.9 % (m/m)
Sulfato de Prata	99.5 % (m/m)
Sulfato de Mercúrio	99 % (m/m)
Chromotrope 2R	-
AC Norit Rox 0.8	-

Anexo 2

Devido às interferências do peróxido de hidrogénio na determinação da CQO, foram realizados vários ensaios de decomposição do peróxido de hidrogénio. A neutralização foi efectuada com óxido de manganês.

Tabela A2 - Dados referentes ao estudo da decomposição do peróxido de hidrogénio após 15 min de reacção ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 34.6 \text{ mM}$).

$[\text{MnO}_2]$ g/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM
0.4	4.2
0.8	1.1
1	0.3

Anexo 3

De seguida apresenta-se um exemplo de cálculo dos centros activos ácidos e básicos para o carvão activado Norit Rox 0.8:

Centros activos ácidos:

$$[HCl] = 0.02 \text{ M (solução titulante)}$$

$$[C_2H_5NaO] = 0.02 \text{ M (concentração inicial)}$$

$$\text{Volume de solução contendo } C_2H_5NaO = 20 \text{ mL (solução a titular)}$$

$$\text{Volume de HCl gasto na titulação} = 17.1 \text{ mL}$$

$$C_{H^+} \times V_{HCl} = C_{C_2H_5O^-} \times V_{C_2H_5NaO}$$

$$0.02 \times 17.8E^{-3} = C_{C_2H_5O^-} \times 20E^{-3}$$

$$C_{C_2H_5O^-} = 0.0171M$$

Obtemos então, uma concentração final na solução de iões $C_2H_5O^-$ 0.0171M.

$$[\text{Centros activos ácidos}] = \frac{(C_{C_2H_5NaO} - C_{C_2H_5O^-}) \times 25E^{-3}}{m_{cat}}$$

$$[\text{Centros activos ácidos}] = \frac{(0.02 - 0.0171) \times 25E^{-3}}{0.2022} = 0.359 \text{ mmol/g}$$

A concentração de centros activos ácidos na superfície do carvão activado Norit Rox 0.8 é de 0.359 mmol/g.

Centros activos básicos:

$$[NaOH] = 0.02 \text{ M (solução titulante)}$$

$$[HCl] = 0.02 \text{ M (concentração inicial)}$$

$$\text{Volume de HCl solução contendo} = 20 \text{ mL (solução a titular)}$$

$$\text{Volume de NaOH gasto na titulação} = 15.7 \text{ mL}$$

$$C_{H^+} \times V_{HCl} = C_{OH^-} \times V_{NaOH}$$

$$C_{H^+} \times 20E^{-3} = 0.02 \times 15.7E^{-3}$$

$$C_{H^+} = 0.0157M$$

Obtemos então, uma concentração final na solução de iões H^+ 0.0157M.

$$[\text{Centros activos básicos}] = \frac{(C_{HCl} - C_{H^+}) \times 25E^{-3}}{m_{cat}}$$

$$[\text{Centros activos ácidos}] = \frac{(0.02 - 0.0157) \times 25E^{-3}}{0.2017} = 0.530 \text{ mmol/g}$$

A concentração de centros activos ácidos na superfície do carvão activado Norit Rox 0.8 é de 0.530 mmol/g.