



CIC ²⁰¹⁸**AT**
50^º Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

ISBN

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

Editores

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

Edição

Sociedade Portuguesa de Química

Design editorial

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

COMISSÃO CIENTÍFICA NACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO NACIONAL**

Alcides Peres (UTAD)

Anabela Valente (UA)

Armando Pombeiro (IST)

Carlos Henriques (IST)

Carlos Romão (ITQB-UNL)

Hugh Burrows (UC)

Joaquim Vital (UNL)

José Luís Figueiredo (FEUP)

Manuel Fernando Pereira (FEUP)

Manuela Ribeiro Carrot (UE)

Maria José Calhorda (UL)

COMISSÃO CIENTÍFICA INTERNACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO INTERNACIONAL**

Carlos Apesteguía (Argentina)

Eduardo Herrero (Argentina)

Mónica Elsie Crivello (Argentina)

Dilson Cardoso (Brasil)

Eduardo Falabella Souza Aguiar (Brasil)

Sibele Pergher (Brasil)

Gina Pecchi (Chile)

Néstor Escalona Burgos (Chile)

Paulo Araya Figueroa (Chile)

Fanor Mondragón Pérez (Colômbia)

Hugo Rojas Sarmiento (Colômbia)

Rafael López Cordero (Cuba)

Víctor Villalba Aguad (Cuba)

José Antonio Odriozola (Espanha)

Juan Rodríguez Jiménez (Espanha)

Vicente Cortés (Espanha)

Gustavo Fuentes (México)

José Antonio de los Reyes (México)

Nancy Martín Guaregua (México)

Gino Picasso (Perú)

María Rosario Sun Kou (Perú)
Ana Cantera (Uruguai)
Jorge Castiglioni (Uruguai)
Juan Bussi (Uruguai)
Carolina Corao (Venezuela)
Carolina Pfaff (Venezuela)
Paulino Betancourt Figueroa (Venezuela)

COMISSÃO ORGANIZADORA COMITÉ ORGANIZADOR

Helder Gomes (IPB)- Presidente
Adrián Silva (FEUP)
Beatriz Royo (UNL)
Enrique Sastre (ICP, CSIC)
Filipa Ribeiro (IST)
Filomena Barreiro (IPB)
Isabel Fonseca (UNL)
Joaquim Faria (FEUP)
Luisa Pastrana-Martínez (FEUP)
Mariette Pereira (UC)
Mário Calvete (UC)
Marta Piñero (UC)
Sergio Morales-Torres (FEUP)

COMISSÃO ORGANIZADORA LOCAL COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Auguste Fernandes (IST)
Bruno Machado (FEUP)
Carla Gomes (UC)
Carolina Vinagreiro (UC)
Esther Bailon (IST)
Fábio Rodrigues (UC)
Giusi Piccirillo (UC)
Inês Matos (UNL)

Jose Luis Díaz de Tuesta (IPB)

Liliana Damas (UC)

Lucas Dias (UC)

Maria Bernardo (UNL)

Rafael Aroso (UC)

Raquel Rocha (FEUP)

Rui Carrilho (UC)

Rui Ribeiro (IPB)

Sara Pinto (UC)

Vanessa Tomé (UC)

SECRETARIADO - SPQ

Cristina Campos (SPQ)

Leonardo Mendes (SPQ)

(OC-CA8) OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ASISTIDOS POR MICROONDAS Alicia L. García-Costa, Juan A. Zazo, Juan J. Rodríguez, Jose A. Casas.....	353
(OC-CA9) ENCAPSULACIÓN DE TiO₂ EN SÍLICE CON POROSIDAD JERARQUICA PARA LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO J. Fernández Català, A. Berenguer Murcia, D. Cazorla Amorós.....	357
(OC-CA11) ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE BROMATOS EN AGUAS UTILIZANDO FIBRAS FUNCIONALIZADAS Jose L. Cerrillo, C. W. Lopes, G. Agostini, F. Rey, E. Palomares	362
(OC-CA12) ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA Julia Nieto-Sandoval, Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas	368
(OC-CA13) CHABAZITA NATURAL INTERCAMBIADA CON Cu PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON NH₃ BAJO CONDICIONES OXIDANTES PARA MOTORES DIESEL J.C. López-Curiel, M. E. Hernández-Terán, Gustavo A. Fuentes.....	374
(OC-CA14) INFLUÊNCIA DO SINERGISMO DE COMPLEXOS ENZIMÁTICOS NA HIDRÓLISE DA CELULOSE OBTIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM H₂SO₄/H₂O₂, EM MEIO ALCALINO Leila Campos, Samira Assumpção, Luciene Carvalho, Luiz Pontes	380
(OC-CA15) ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTRUCTURAL DEL Cu EN Cu-SSZ-13 MEDIANTE UV-VIS <i>in situ</i> DURANTE LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x USANDO NH₃ G.I. Hernández-Salgado, J.C. López-Curiel, M.E. Hernández-Terán, G.A. Fuentes.....	385
(OC-CA16) IMPREGNACIÓN DE PLATINO EN SOPORTES DE ALÚMINA Y CARBÓN ACTIVADO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CIANURADOS Evelin Arcos, Diana Endara, Ernesto de la Torre, Sebastián Gámez.....	389
(OC-CA17) PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS Marcio J. Silva, Joil J. Celino, Sarah A.R. Soares, Ingrid D.F. Santos, Iuri M. Pepe, Leandro R. Teixeira, Lucas G. Pereira, Lucas B.A. Silva.....	395
(OC-CA18) PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN PROCESOS TIPO FOTO-FENTON DE ARCILLA NATURAL MODIFICADA CON Cu, Fe Y Al Mayra Rodríguez, Sofia Hagopian, Juan Bussi, Andrea De León.....	401

CATÁLISE AMBIENTAL

COMUNICAÇÕES EM POSTER

(P-CA1) NANOTUBOS DE CARBONO COMO CATALISADORES INTERFACIAIS NA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO Jose L. Diaz de Tuesta, Bruno F. Machado, Philippe Serp, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes ...	409
(P-CA2) DEPOSICIÓN DE Co Y Ce SOBRE PAPELES CERÁMICOS POR EL MÉTODO DE SPRAY HÚMEDO: COMBUSTIÓN DE HOLLIN DIESEL Sacco Nicolás, Miró Eduardo, Milt Viviana, Bortolozzi Juan Pablo, Banús Ezequiel	415
(P-CA3) DESACTIVACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Zr EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE CICLOPENTANONA Y FURFURAL: ESTUDIOS EN REACTOR CONTINUO DE LECHO FIJO Laura Faba, Jennifer Cueto, Eva Díaz, Salvador Ordóñez	421

NANOTUBOS DE CARBONO COMO CATALISADORES INTERFACIAIS NA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Jose L. Diaz de Tuesta^{a,b,*}, Bruno F. Machado^b, Phillip Serp^c, Adrián M.T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^{a,b}

^a Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal.

^b Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal.

^c Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR CNRS 8241, composante ENSIACET, Université de Toulouse UPS-INP-LCC 4 allée Emile Monso BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France.

*E-mail: jl.diazdetuesta@ipb.pt

Resumo

Nanotubos de carbono (CNTs) anfifílicos foram testados como emulsionantes *Pickering* e como catalisadores interfaciais na remoção de poluentes em sistemas aquosos e bifásicos por oxidação com peróxido de hidrogénio (CWPO). Os materiais foram sintetizados por deposição química em fase vapor num reator de leito fluidizado, alimentando etileno e/ou acetonitrilo. Os CNTs foram testados como catalisadores para a remoção do 2-nitrofenol, usado como poluente lipofílico modelo, em fase aquosa e em mistura bifásica de ciclohexano-água, para simular águas residuais oleosas. O catalisador mais ativo na CWPO em meio aquoso foi CNTs sintetizados com apenas etileno, devido ao seu maior carácter lipofílico. Na CWPO do 2-nitrofenol em mistura bifásica, só os CNTs anfifílicos (contendo uma secção não dopada sintetizada a partir de etileno e outra dopada com N sintetizada a partir de acetonitrilo) mostraram atividade catalítica. Esta atividade foi atribuída à formação de uma emulsão *Pickering*, que permitiu a decomposição do H₂O₂ em radicais hidroxilo, na secção hidrofílica do catalisador e a adsorção e posterior reação do 2-nitrofenol com os radicais hidroxilo, na secção lipofílica.

Palavras chave: Oxidação húmida com peróxido de hidrogénio, nanotubos de carbono, catalisadores anfifílicos, oxidação bifásica.

Abstract

Amphiphilic carbon nanotubes (CNTs) were tested as *Pickering* emulsifiers and interfacial catalysts in the removal of pollutants from aqueous and biphasic systems by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). The materials were synthesized by catalytic chemical vapour deposition in a fluidized-bed reactor by feeding ethylene and/or acetonitrile. The CNTs were tested as catalysts on the degradation of 2-nitrophenol, used as model lipophilic pollutant, in aqueous phase and in a biphasic mixture of cyclohexane-water to simulate oily wastewaters. The most active catalyst in aqueous CWPO was the CNTs synthesized with ethylene alone, due to its high lipophilic character. In the biphasic CWPO, only the amphiphilic CNTs (containing a lipophilic undoped section synthesized using ethylene and a hydrophilic N-doped section synthesized using acetonitrile) revealed catalytic activity for the removal of 2-nitrophenol. This was ascribed to the formation of *Pickering* emulsions, which enabled the decomposition of H₂O₂ into hydroxyl radicals at the hydrophilic section of the catalyst, and the adsorption and further reaction of 2-nitrophenol with the hydroxyl radicals, at the lipophilic section.

Keywords: Catalytic wet peroxide oxidation, carbon nanotubes, amphiphilic catalysts, biphasic oxidation.

1. Introdução

O aumento da população, assim como o desenvolvimento industrial, faz com que produtos oleosos sejam cada vez mais utilizados, acabando invariavelmente por ser transferidos para os sistemas aquáticos. As indústrias, refinarias, armazéns e transporte de óleos produzem grandes quantidades de águas residuais oleosas que devem ser tratadas [1-4]. Em alguns casos, como nas refinarias de petróleo, as águas residuais oleosas contêm compostos orgânicos lipofílicos tóxicos e perigosos para o meio ambiente, e cujo tratamento constitui atualmente um grande desafio [5]. Por vezes, o óleo é um produto de elevado valor que se encontra contaminado com um composto que faz com que o óleo perca qualidade. Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de técnicas que eliminem seletivamente o contaminante presente no óleo, para que este possa ser comercializado. A principal área de estudo para eliminação de poluentes em fases oleosas é em combustíveis, com o objetivo de diminuir o conteúdo dos mesmos em S ou N para estarem dentro dos limites da legislação.

A remoção de um poluente lipofílico da fase oleosa de uma água residual pode ser feita mediante a sua eliminação direta ou favorecendo a sua transferência desde a fase orgânica para a fase aquosa. Neste caso, a oxidação do contaminante origina componentes mais polares e, por tanto, mais hidrofílicos, originando a sua migração entre fases. Entre os tratamentos de oxidação aplicados geralmente à descontaminação de águas, a *CWPO* (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) destaca-se por ser um tratamento que usa um catalisador sólido para decompor o H_2O_2 em radicais hidroxilo e hidroperóxido que oxidam os poluentes presentes na água residual. No tratamento de águas oleosas focadas na oxidação de poluentes lipofílicos, o desenvolvimento de catalisadores anfifílicos é necessário para assegurar o maior contacto possível do catalisador com as duas fases líquidas. Assim, é favorecida quer a decomposição do H_2O_2 na fase aquosa, quer a oxidação dos poluentes orgânicos na fase oleosa, junto à interface. Os nitrofenóis são poluentes lipofílicos, presentes em alguns inseticidas ou formados durante a degradação destes, como acontece com o *parathion*.

Este trabalho consiste na remoção de 2-nitrofenol (2-NP), usado como poluente lipofílico modelo, de uma mistura óleo-água usando a *CWPO* e nanotubos de carbono anfifílicos (*ACNTs*) como catalisadores, com a finalidade de poder reutilizar a fase oleosa.

2. Experimental

2.1. Reagentes

Os principais reagentes envolvidos neste trabalho foram 2-NP (98 wt%) e H_2O_2 (30%, w/v), tendo sido fornecidos pela *Sigma-Aldrich* e *Fluka*, respetivamente.

A fase móvel usada em *HPLC* foi composta por metanol, ácido acético glacial e acetonitrilo (99.99%), fornecidos por *Fisher Chemical*.

Outros reagentes utilizados incluem NaOH (98 wt%; *Panreac*), HCl (37 wt. %; *Sigma-Aldrich*), KNO_3 , (99 wt%; *Sigma-Aldrich*), $TiOSO_4$ (15 wt.% em ácido sulfúrico, 99.99%; *Sigma-Aldrich*), e Na_2SO_3 (98 wt.%; *Sigma-Aldrich*).

Na preparação de diluições e amostras foi usada água destilada.

2.2. Catalisadores

Os *ACNTs* utilizados neste trabalho foram sintetizados por deposição química em fase de vapor *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*) [6, 7] num reator de leito fluidizado alimentando: 1) etileno durante 30 min (amostra E30); 2) acetonitrilo durante 20 min, seguido de etileno durante 20 min (A20E20); 3) acetonitrilo durante 20 min, seguido de etileno durante 10 min (A20E10); 4) etileno durante 10 min, seguido de acetonitrilo durante 20 min (E10A20); e 5) acetonitrilo durante 30 min (A30). O crescimento dos nanotubos foi conduzido na presença de um catalisador Fe/ γ - Al_2O_3 (20 % em peso de Fe) a 650 °C.

A utilização sequencial dos precursores de etileno e acetonitrilo na síntese dos *ACNTs* permitiu a produção de materiais com secções distintas, apresentado um carácter lipofílico de um lado e hidrofílico do outro (Figura 1).

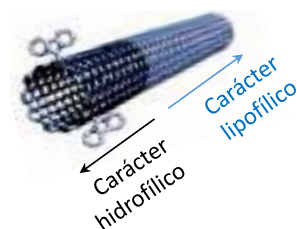


Figura 1. Representação dos *ACNTs*.

2.3. Caracterização

A composição dos *ACNTs* sintetizados foi determinada por análise elementar (*Elementar Carlo Erba Instrument*, modelo EA 1108).

O carácter lipofílico e hidrofílico dos *ACNTs* (na forma de *buckypapers*) foi determinado por medidas do ângulo de contato de água com as

amostras usando um tensiómetro ótico *Attension* (modelo *Theta*). Cada ângulo de contato foi medido pelo menos em cinco locais diferentes para determinar o valor médio de cada um dos materiais.

Adicionalmente, efetuaram-se análises termogravimétricas usando uma balança térmica *Elmer Diamond TG/DTA*, aquecendo as amostras a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$).

2.4. Experiências de CWPO

As experiências de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio foram realizadas em descontínuo, usando um reator de vidro de 250 mL bem agitado (600 rpm) equipado com um condensador.

A atividade catalítica dos ACNTs foi avaliada na CWPO de 2-NP, usado como poluente lipofílico modelo, em fase aquosa. Para tal, em primeiro lugar foram aquecidos 50 mL de uma solução de 500 mg L^{-1} de 2-NP até $50\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado a 3 adicionando H_2SO_4 (não foi usada solução tampão) e foi colocado 150 mg de ACNT (3 g L^{-1}). Finalmente, foi adicionada a quantidade estequiométrica de H_2O_2 (1.78 g L^{-1}) necessária para a mineralização, dando início à reação de oxidação ($t_0 = 0\text{ h}$).

Os ensaios em sistemas bifásicos foram realizados em condições semelhantes (carga de ACNT = 150 mg, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $pH_0 = 3$ e quantidade estequiométrica de H_2O_2 para mineralização). O volume da fase aquosa e oleosa foram 16 e 50 mL, respetivamente, de acordo com um trabalho publicado previamente [7]. Nestes ensaios a concentração inicial de 2-NP usada foi 5 g L^{-1} na fase oleosa. A concentração inicial nas duas fases é fixada pelo coeficiente de partição do poluente ($P_{ow} = 1.52$ numa mistura ciclohexano-água, [8]). Durante os primeiros 10 minutos dos ensaios, o meio de reação foi irradiado por ultrassons para estabilizar a emulsão (tempo mínimo necessário para a estabilização de emulsões para outros materiais de carbono [9]).

Durante as experiências, foram retiradas e centrifugadas várias amostras para desestabilizar a emulsão e separar o catalisador sólido das duas fases líquidas. A fase aquosa de cada amostra foi analisada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 405\text{ nm}$) e HPLC ($\lambda = 277\text{ nm}$, *Jasco System*) para determinar a concentração de H_2O_2 e de 2-NP, respetivamente [10-11]. A fase oleosa foi analisada por GC-FID (*Scion 436-GC* de *Bruker*) para determinar a concentração do poluente, assim como avaliar a oxidação do ciclohexano, acompanhando a evolução de ciclohexanol e

ciclohexanona. As colunas de cromatografia usadas neste trabalho foram *Kromasil 100-5-C18* e *CP-Sil 88*, para o HPLC e o GC-FID, respetivamente.

Foram também realizadas experiências de adsorção (sem peróxido de hidrogénio) nas mesmas condições descritas para a CWPO, com o objetivo de avaliar a remoção do poluente por adsorção nos materiais.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização

Na Tabela 1 são apresentados os teores de C, H, e N obtidos através da análise elementar dos catalisadores, bem como o ângulo de contacto, θ .

Tabela 1. Composição e ângulo de contacto dos catalisadores ACNTs.

	C (%)	H (%)	N (%)	θ [°]
E30	97.0	0.0	0.0	60 ± 2
E10A20	90.7	0.0	3.2	47 ± 2
A20E20	91.0	0.0	3.3	n.d. ^a
A20E10	88.4	0.1	4.5	n.d. ^a
A30	84.7	0.5	5.6	11 ± 1

^a n.d. = não determinado.

Como esperado, não existe N na amostra sintetizada unicamente com etileno; o teor de N nos materiais anfílicos depende significativamente da ordem de alimentação dos precursores, sendo maior o teor de N em A20E10 que em E10A20, apesar de cada precursor ter sido alimentado durante o mesmo tempo. Isto deve-se à elevada cinética de crescimento dos CNTs não dopados (utilizando inicialmente etileno), levando a uma maior diluição do teor de N presente. Desta forma, é possível controlar o teor em N dos catalisadores variando o tempo de alimentação de cada precursor (etileno para a secção não dopada e acetonitrilo para a secção dopada com N).

A quantidade máxima de N foi obtida para o material sintetizado apenas com acetonitrilo (A30). Como pode ser observado pelos valores de ângulo de contacto medidos, um maior teor de N induz um carácter hidrofílico aos materiais.

As análises termogravimétricas permitiram observar diferentes perfis de perda de massa nos materiais (Figura 2). As amostras sintetizadas com um único precursor (apenas etileno ou acetonitrilo) mostraram uma perda de massa homogénea centrada em $562.5\text{ }^\circ\text{C}$ e $539.2\text{ }^\circ\text{C}$ (segundo a derivada), para o material E30 e A30,

respetivamente. Estes resultados revelam uma maior estabilidade da amostra E30 relativamente à amostra A30. No caso dos materiais anfífilos, sintetizados com a alimentação sequencial dos precursores, é observada a presença de dois picos exatamente às mesmas temperaturas de decomposição, evidenciando duas estruturas nos materiais, uma dopada com o N (proveniente do acetonitrilo) e outra não dopada, o que confere aos materiais uma estrutura tipo *Janus* (a divisão em duas partes de um material, diferenciadas por uma química superficial diferente); assim, estes materiais podem ser utilizados como emulsionantes *Pickering* (emulsões estabilizadas por partículas sólidas).

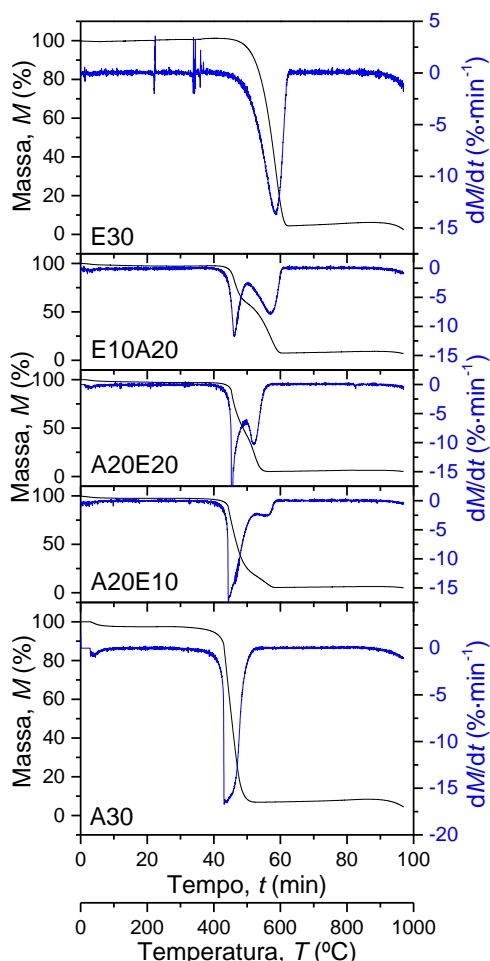


Figura 2. Perda de massa (negro) e a sua derivada (azul) medida por TGA.

3.2. ACNTs como agentes emulsionantes

A capacidade dos ACNTs para estabilizar emulsões *Pickering* foi testada com uma mistura ciclohexano-água nas condições de reação (3 g de ACNT por litro de fase orgânica, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH_0 = 3$, e a quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogénio para ser usada nos ensaios de oxidação). A Figura 3 mostra a mistura das fases com os ACNTs antes e após a dispersão com

ultrassons durante 10 minutos.

Como pode ser visto, só os materiais anfífilos (A20E20, A20E10, e E10A20), têm a capacidade de estabilizar as emulsões ciclohexano-água nas condições estudadas. Isto é devido, como já foi explicado, à sua estrutura anfífila (Figura 1) que faz com que os ACNTs estabilizem a emulsão: a parte mais hidrofílica (dopada com N) permanece na fase aquosa enquanto a parte não dopada (lipofílica) se orienta preferencialmente para a fase oleosa.

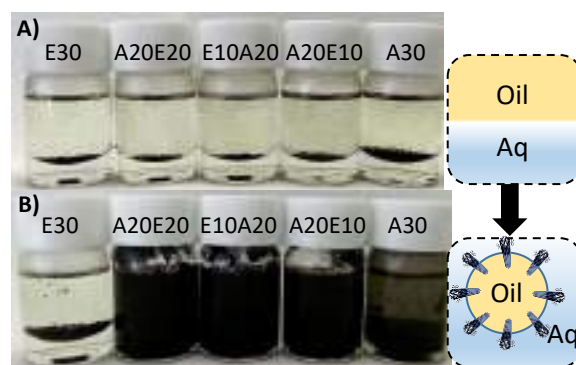


Figura 3. Fotografia de uma mistura ciclohexano-água com os ACNTs (A) antes e (B) depois de dispersão com ultrassons.

3.3. CWPO do 2-NP em fase aquosa

Na Figura 4 apresentam-se as conversões do poluente (2-NP) e do oxidante (H_2O_2) após 24 h nos ensaios de oxidação (CWPO) e de adsorção (Ads.) em fase aquosa.

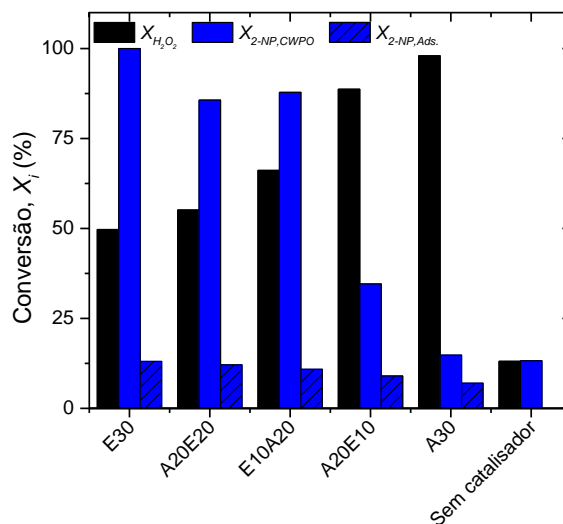


Figura 4. Conversões de H_2O_2 (preto) e de 2-NP (azul) depois de 24 h em ensaios de CWPO e de adsorção em fase aquosa.

Como pode ser observado, a adsorção não superou uma remoção superior a 13 % do contaminante, sendo as conversões obtidas maiores na oxidação com H_2O_2 no processo CWPO; assim, é possível dizer *a priori* que todos os materiais

mostraram atividade no processo *CWPO* do 2-NP. Não obstante, a atividade catalítica dos materiais variou bastante. As experiências de *CWPO* revelam que um maior teor de N (correspondendo a um maior carácter hidrofílico) nos *ACNTs*, origina uma maior conversão do peróxido de hidrogénio, que foi de 49.7, 55.1, 66.2, 88.7, e 98.0% para os materiais E30, A20E20, E10A20, A10E10, e A30, respetivamente. Porém, a conversão obtida para o poluente mostrou uma relação inversa com o teor de N, sendo 100.0, 85.7, 87.7, 34.5, e 14.8% para os mesmos materiais.

Desta forma, o material A30 mostrou ser o mais ativo na decomposição do H_2O_2 . Porém, a conversão do 2-NP obtida com este material foi semelhante à obtida na ausência de catalisador (13.2%), pelo que o material não é ativo na oxidação do poluente e a eficácia no consumo do peróxido de hidrogénio (medida como moles convertidas de poluente por moles consumidas de H_2O_2 , $X_{2-NP}/X_{H_2O_2}$, retirando a contribuição homogénea e de adsorção) é praticamente zero. Tal pode ser explicado pela maior taxa de geração de radicais hidroxilo, conduzindo a reações secundárias (eliminação dos radicais), que tornam o processo de *CWPO* do poluente ineficiente.

Nestas condições, E30 foi o catalisador mais ativo, devido ao seu maior carácter lipofílico, permitindo nesta situação uma maior eficiência no consumo do peróxido de hidrogénio (13.8%). Com os materiais anfífilicos A20E20, E10A20 e A20E10, a eficiência no consumo do peróxido de hidrogénio medida como definida anteriormente, foi 9.7, 8.0, e 0.8%, respetivamente. Mesmo tendo o etileno e o acetonitrilo sido alimentados durante o mesmo tempo (10 e 20 minutos) para os materiais E10A20 e A20E10, estes mostram atividades muito diferentes devido à ordem da adição durante a síntese, o que origina materiais com propriedades distintas (estes resultados são corroborados pelos obtidos durante a análise termogravimétrica). Foram obtidos resultados similares usando como poluente o 4-NP, com catalisadores semelhantes [10].

3.4. *CWPO* do 2-NP em sistemas bifásicos

Em primeiro lugar, avaliou-se a difusão do 2-NP entre as duas fases, uma vez que se a oxidação só ocorrer na fase aquosa, a difusão do poluente a partir da fase oleosa pode limitar a velocidade do processo. Observou-se que a concentração do 2-NP na fase aquosa demorou menos de um minuto para atingir as condições de equilíbrio definidas pelo seu coeficiente de partição.

Na Figura 4 mostram-se as conversões do peróxido de hidrogénio e do poluente após 24 h nos

ensaios bifásicos de *CWPO* realizados com uma mistura composta por ciclohexano-água. A conversão do poluente foi determinada em ambas as fases utilizando HPLC e GC-FID.

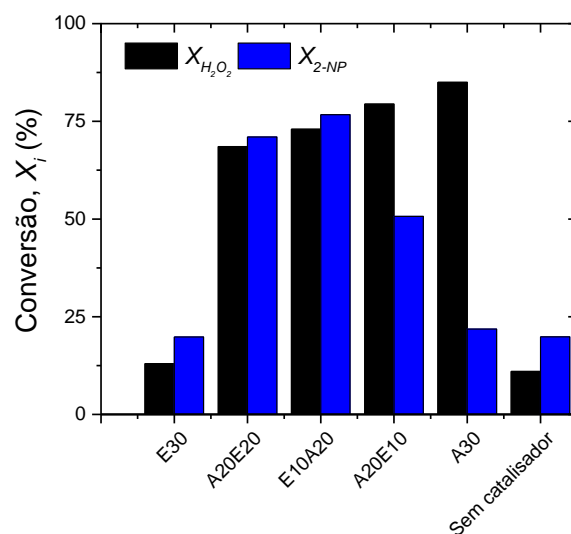


Figura 5. Conversões de H_2O_2 (preto) e 2-NP (azul) após 24 h nos ensaios de *CWPO* realizados com a mistura ciclohexano-água.

Nos ensaios de *CWPO* realizados em mistura bifásica, apenas os materiais anfífilicos (A20E20, E10A20, e A20E10) demonstraram uma atividade catalítica significativa na remoção de 2-NP ($X_{2-NP} > 50\%$). Esta atividade tem sido atribuída à capacidade destes materiais para formar e estabilizar emulsões *Pickering*, permitindo o contacto dos materiais com ambas as fases e maximizando a área da interface, garantindo uma maior transferência entre fases; estas emulsões favorecem também o aumento da decomposição do peróxido de hidrogénio nas proximidades da interface (concretamente na secção do material mais hidrofílica) onde o 2-NP apresenta uma concentração máxima.

O material mais ativo na *CWPO* em fase aquosa (E30) foi o material menos ativo na *CWPO* em mistura bifásica, originando conversões de oxidante e poluente semelhantes às obtidas no ensaio sem catalisador ($X_{2-NP} < 20\%$ e $X_{H_2O_2} < 15\%$). A ausência de atividade catalítica com o material E30 pode ser explicada pelo seu carácter lipofílico, fazendo com que este se distribua preferencialmente pela fase orgânica; a conversão do peróxido de hidrogénio observada foi atribuída à contribuição homogénea (oxidação térmica sem catalisador). Por outro lado, o material mais hidrofílico (A30), distribuiu-se preferencialmente pela fase aquosa, demonstrando conversões elevadas na decomposição do peróxido de hidrogénio, mas uma eficiência no consumo do oxidante baixa ($X_{2-NP}/X_{H_2O_2}$); pois a conversão do

poluente não foi significativamente maior que aquela obtida na CWPO na ausência de catalisador ($X_{2-NP} < 20\%$).

Entre os materiais anfifílicos com estrutura *Janus* (A20E20, E10A20 e A20E10), observou-se uma tendência semelhante à encontrada na CWPO em fase aquosa. Assim, o material A20E10 (mais hidrofílico e com maior teor de N), mostrou maiores conversões de peróxido de hidrogênio, mas com baixas eficiências no consumo da decomposição do oxidante H₂O₂.

A produção de ciclohexanol ou ciclohexanona (fase oleosa) não foi observada em nenhuma das experiências de oxidação realizadas; assim, a oxidação do ciclohexano foi descartada e só a oxidação do 2-NP ocorreu nos ensaios de CWPO com os ACNTs.

4. Conclusões

Neste trabalho desenvolveram-se nanotubos de carbono com propriedades anfifílicas e uma estrutura dupla diferenciada (*Janus*) através de CVD com alimentação sequencial de dois precursores diferentes (neste caso, acetonitrilo e etileno). O aumento do tempo de alimentação do acetonitrilo em relação ao do etileno, leva à produção de ACNTs com maior caráter hidrofílico contendo N. Nanotubos de carbono não dopados com N, *i.e.*, sintetizados apenas com etileno (E30), mostram uma maior atividade catalítica na remoção do poluente 2-NP da solução aquosa por CWPO. No entanto, apenas as amostras anfifílicas (A20E20, A20E10 e E10A20), permitiram estabilizar emulsões água-ciclohexano, demonstrando atividade catalítica na remoção de 2-NP presente em meio bifásico por CWPO; foram observadas remoções de 2-NP da fase orgânica de 77 e 71% com A20E20 e E10A20, respetivamente.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - *Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020*”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e

por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. B.F. Machado (IF/00301/2015) agradece o financiamento pelo programa investigador da FCT, financiado com o fundo social europeu e o programa operacional de potencial humano.

6. Referências

- [1] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, R. Taha, *Journal of hazardous materials*, 141 (2007) 557.
- [2] C. Machín-Ramírez, A.I. Okoh, D. Morales, K. Mayolo-Deloisa, R. Quintero, M.R. Trejo-Hernández, *Chemosphere*, 70 (2008) 737.
- [3] G. Chen, G. He, *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 83.
- [4] L. Yu, M. Han, F. He, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1913.
- [5] B.H. Diya'uddeen, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz, *Process Safety and Environmental Protection*, 89 (2011) 95.
- [7] A.D. Purceno, B.F. Machado, A.P.C. Teixeira, T.V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, R.M. Lago, P. Serp. *Nanoscale*, 7 (2015) 294.
- [8] M.H. Abraham, C. My Du, J.A. Platts, *The Journal of Organic Chemistry*, 65 (2000) 7114.
- [9] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013), 4843.
- [10] M. Martín-Martínez, R.S. Ribeiro, B.F. Machado, P. Serp, S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *ChemCatChem*, 8 (2016) 2068.
- [11] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013) 356.