

Materiais de Carbono como Catalisadores no Processo de Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogénio

Rui S. Ribeiro¹, Nady A. Fathy², Amina A. Attia², Adrián M.T. Silva³, Joaquim L. Faria³ e Helder T. Gomes^{1,3,*}

¹Departamento de Engenharia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança (Portugal)

²Surface Chemistry and Catalysis Laboratory, National Research Centre, 12622 Dokki, Cairo (Egypt)

³LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LCM/LSRE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto (Portugal)

*htgomes@ipb.pt

Introdução

Os materiais de carbono, e em particular os carvões ativados, têm sido explorados como catalisadores no processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO – *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) para a degradação de poluentes orgânicos [1]. O mecanismo do processo envolve a decomposição do peróxido de hidrogénio em radicais hidroxilo, espécies oxidantes muito reativas, responsáveis pela degradação dos poluentes. Resultados recentes comprovam a adequabilidade dos carvões ativados para a degradação de corantes azo [2, 3] e de compostos fenólicos [4], sendo a sua atividade justificada pela presença de grupos funcionais específicos ou pela presença de espécies inorgânicas na sua composição. Neste trabalho procurou-se avaliar a atividade catalítica de outras estruturas de carbono, nomeadamente xerogéis de carbono ativados e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *Multi-walled Carbon Nanotubes*), utilizando como poluentes modelo corantes azo, Orange II (OII) e Chromotrope 2R (C2R), e compostos nitrofenólicos, como por exemplo o 2-nitrofenol.

Experimental

Os xerogéis de carbono ativados foram preparados a partir de um xerogel orgânico (RFX) sintetizado por policondensação de resorcinol com formaldeído. Foram produzidos cinco catalisadores diferentes usando três procedimentos de ativação distintos: com vapor de água a 1073 K (ACX-S), impregnação com H₃PO₄ a 773 K (ACX-P) e ativação com KOH a 973 K, neste último caso usando diferentes razões mássicas KOH/RFX, nomeadamente 1:1 (ACX-K1), 2:1 (ACX-K2) e 4:1 (ACX-K4). As características texturais e químicas dos materiais sintetizados encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características texturais e ponto de carga zero dos xerogéis de carbono ativados

| Catalisador | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) | PZC |
|-------------|---|--|------|
| RFX | 194 | 0.025 | 4.0 |
| ACX-S | 669 | 0.291 | 7.2 |
| ACX-P | 1318 | 0.643 | 3.7 |
| ACX-K1 | 916 | 0.433 | 10.1 |
| ACX-K2 | 1051 | 0.396 | 9.4 |
| ACX-K3 | 1438 | 0.680 | 9.4 |

Os nanotubos de carbono foram adquiridos na Sigma-Aldrich (ref. 677248), sendo caracterizados por um diâmetro interno entre 2 e 6 nm, diâmetro externo entre 10 e 15 nm e comprimento entre 0.1 e 10 µm, possuindo na sua composição uma percentagem de óxido de ferro (III) inferior a 5%. As experiências de oxidação com peróxido de hidrogénio foram realizadas num reator de vidro com agitação magnética, considerando soluções de poluente com uma concentração de 100 mg L⁻¹, temperatura = 303

Resultados e Discussão

Da análise das características texturais e químicas dos xerogéis de carbono ativados (Tabela 1) conclui-se que a partir do xerogel orgânico é possível obter xerogéis de carbono ativados com elevada área específica e com natureza química diversificada. Por exemplo, dependendo do tipo de ativação, são obtidos materiais com química superficial neutra (ativação com vapor de água, ACX-S), com carácter ácido (ativação com H₃PO₄, ACX-P) ou com carácter básico (ativação com KOH, ACX-K*). Os resultados relativos à remoção dos

corantes C2R e OII usando os xerogéis de carbono ativados, a 303 K, apresentam-se na Figura 1, em termos de remoção do respetivo poluente após 150 minutos de reação, comparados com as remoções obtidas em ensaios de adsorção utilizando condições similares.

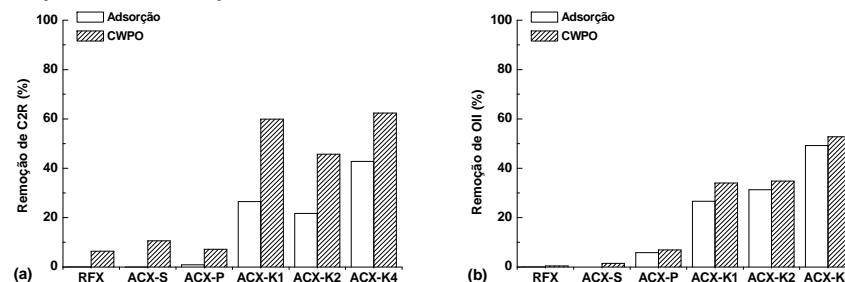


Figura 1. Remoção de C2R (a) e de OII (b) por adsorção e por CWPO, após 150 minutos a 303 K.

A Figura 1 mostra que os catalisadores da série ACX-K são os mais eficientes, o que pode ser justificado pelo carácter básico desses materiais que favorece, por um lado, a interação entre a superfície dos materiais de carbono e os corantes aniônicos e, por outro, a geração de radicais hidroxilo por decomposição do peróxido de hidrogénio.

Os resultados obtidos na degradação do 2-nitrofenol a 323 K, usando os nanotubos de carbono como catalisador, apresentam-se na Figura 2. Observa-se que a velocidade de remoção é bastante elevada, obtendo-se uma conversão superior a 90% em 150 minutos de reação. Os mecanismos envolvidos encontram-se em fase de estudo. Do trabalho realizado conclui-se que os xerogéis de carbono ativados e os nanotubos de carbono, à semelhança do observado com carvões ativados, possuem atividade catalítica considerável para serem utilizados como catalisadores no processo de CWPO.

Figura 2. Remoção de 2-nitrofenol por adsorção e por CWPO a 323 K usando nanotubos de carbono.

Importância

Neste trabalho apresentamos pela primeira vez uma utilização de xerogéis de carbono ativados e de nanotubos de carbono de paredes múltiplas no processo de CWPO, tendo os materiais estudados revelado elevada atividade para a remoção de diferentes tipos de poluentes orgânicos.

Agradecimentos

FCT, através do projeto PTDC/AAC-AMB/110088/2009, financiado no âmbito do Programa Operacional Temático Fatores de Competitividade (COMPETE) e participado pelo Fundo Comunitário Europeu FEDER.

Referências

- Oliveira, C.A., Silva, C.N., Yoshida, M.I., e Lago, R.M. *Carbon* 42, 2279 (2004).
- Gomes, H.T., Miranda, S.M., Sampaio, M.J., Silva, A.M.T., e Faria, J.L. *Catal. Today* 151, 153 (2010).
- Gomes, H.T., Miranda, S.M., Sampaio, M.J., Figueiredo, J.L., Silva, A.M.T., e Faria, J.L. *Appl. Catal. B: Environ.* 106, 390 (2011).
- Rey, A., Faraldos, M., Bahamonde, A., Casas, J.A., Zazo, J.A., e Rodríguez, J.J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 8166 (2008).