



CIC ²⁰¹⁸**CAT**
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)

(O-CA32) PROCESOS DE OXIDACIÓN FENTON EFICIENTES EMPLEANDO MOFS BASADOS EN HIERRO	
Fernando Martínez, Pedro Leo, Gisela Orcajo, Guillermo Calleja	275
(O-CA33) OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO (CWPO) DE POLUENTES LIPOFÍLICOS USANDO MATERIAIS PREPARADOS POR ATIVAÇÃO DE COMPOSTO DERIVADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	
Jose L. Diaz de Tuesta, Caroline M. Masso, Paulo Praça, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes	280
(O-CA34) CATALISADOR DE CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE GORDURAS DE BAIXO VALOR	
Mónica Catarino, Ana Paula Soares Dias, Marta Ramos, Jaime Puna, João Gomes	286
(O-CA35) OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN: SELECCIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	
Laura Faba, Guillermo G. Barrado, Yolanda Patiño, Eva Díaz, Salvador Ordóñez	292
(O-CA36) DESEMPEÑO DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS A BASE DE Pd Y Co EN LA OXIDACIÓN DE <i>o</i>-DCB EN SIMULTÁNEO CON LA REDUCCIÓN DE NO_x	
Manuel Cano, Beatriz Aristizabal, Felipe Guarín, Mateo Giraldo, Lina-Maria González.....	298
(O-CA37) CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM POWER-TO-METHANE: EFEITO DO TIPO DE ESTRUTURA	
M.C. Bacariza, M. Maleval, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques	304

CATÁLISE AMBIENTAL

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

(OC-CA1) MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE VOCS Y HOLLÍN DIESEL	
María Laura Godoy, Ezequiel David Banús, Eduardo Miró, Viviana Guadalupe Milt	311
(OC-CA2) DISEÑO DE UN DISPOSITIVO CATALÍTICO FUNCIONAL PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS)	
Ornel Padilla, Jaime Gallego, Alexander Santamaria	317
(OC-CA3) DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN CIRCONATOS MIXTOS DE Li-Na PARA LA CAPTURA DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA	
Diana Peltzer, John Múnera, Laura Cornaglia	323
(OC-CA4) PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE CATALIZADORES PALADIO-CARBÓN BIOMÁSICO	
J.L. Santos, F. Cazaña, A. Monzón, M.A. Centeno, J.A. Odriozola	329
(OC-CA5) CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS PARA LA HDO DE FENOL COMO MOLÉCULA MODELO DE BIOACEITES: ROL DEL SOPORTE	
Omar Uriel Valdés Martínez, José Antonio de los Reyes	335
(OC-CA6) REFORMADO EN FASE ACUOSA DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA USANDO CATALIZADORES DE Pt/C: EFECTO DEL SOPORTE, TEMPERATURA DE REACCIÓN Y CARGA ÓRGANICA INICIAL	
A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J.J. Rodriguez, M.A. Gilarranz	341
(OC-CA7) RUTENIO SOPORTADO EN NANOESFERAS DE CARBONO PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE BISFENOL A: ROL DEL CATALIZADOR Y DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	
E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, J.A. Delgado, V.I. Águeda, G. Ovejero, J. García.....	347

OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO) DE POLUENTES LIPOFÍLICOS USANDO MATERIAIS PREPARADOS POR ATIVAÇÃO DE COMPOSTO DERIVADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Jose L. Díaz de Tuesta^{a,b,*}, Caroline M. Masso^a, Paulo Praça^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 Resíduos do Nordeste, EIM, S.A. Empresa Intermunicipal, Mirandela, 5370-340, Portugal

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

Resumo

Atualmente, os resíduos orgânicos urbanos são tipicamente tratados por digestão anaeróbia e compostagem para produzir composto que é usado na agricultura como fertilizante. No entanto, a legislação europeia em matéria de gestão de resíduos, e os desenvolvimentos esperados nas próximas diretivas sobre a aplicação dos critérios relativos ao fim do estatuto de resíduo, estão a limitar o uso de fertilizantes procedentes de resíduos. O presente trabalho propõe uma estratégia para a valorização de composto, convertendo-o em materiais de baixo custo capazes de serem utilizados em catalisadores. O composto utilizado neste trabalho foi fornecido por uma empresa de gestão de resíduos, sendo de seguida sujeito a tratamentos térmicos e hidrotérmicos. O material de partida foi lavado para remover os sólidos suspensos, sendo depois calcinado a 400 e a 800 °C. Adicionalmente, foram produzidos outros materiais por tratamento com H₂SO₄ (18 M) antes e depois da calcinação a 800 °C. Todos os materiais preparados foram testados na decomposição catalítica de H₂O₂ e na remediação de águas contaminadas com três poluentes modelo de caráter lipofílico distinto (Sudão-IV, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol), por oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO). Verificou-se que a atividade catalítica das amostras era fortemente afetada pelo caráter lipofílico dos contaminantes.

Palavras chave: Oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, ativação, composto, reciclagem.

Abstract

The urban organic waste is typically treated by anaerobic digestion and composting, in order to produce compost that can be used in agriculture. However, the current waste management legislation in Europe and the expected developments on the coming directives regarding the application of the “end-of-waste” criteria, are leading to barriers on the use of fertilizers resulting from waste. The current work proposes an alternative strategy to the valorisation of compost through the production of low-cost materials to be used as catalysts. The compost was supplied by a waste management company, and then subjected to thermal and hydrothermal treatments. Compost was washed in order to remove the soluble compounds and suspended solids, then calcined at 400 and 800 °C. Additionally, more materials were prepared by attack with H₂SO₄ (18 M) before and after the calcination at 800 °C. All prepared materials were sieved and the samples obtained were tested in H₂O₂ decomposition and in the remediation of waters containing three model pollutants with different lipophilic character (Sudan-IV, 4-nitrophenol and 2-nitrophenol) by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). The catalytic activity of the samples was found to be strongly affected by the lipophilic character of the contaminants.

Keywords: catalytic wet peroxide oxidation, activation, compost, upcycling.

1. Introdução

Atualmente, em centros de gestão equipados com unidades de tratamento mecânico e biológico, os resíduos sólidos urbanos são recolhidos, transportados e separados mecânica e manualmente (triagem) em resíduo rejeitado, reciclável e orgânico. A fração orgânica é depois tratada por digestão anaeróbia e compostagem, permitindo produzir biogás e composto, este último para ser usado na agricultura. A empresa Resíduos do Nordeste EIM S.A., produz 2.700.000 KW/ano de energia e 15.000 ton/ano de composto procedente do tratamento por biometanização, compostagem e maturação das 50.000 ton/ano de resíduos recolhidos [1]. O composto produzido é comercializado como fertilizante para a agricultura. Porém, o composto não é adequado a todo o tipo de agricultura e a quantidade produzida supera a procura do mercado. Além disso, a atual legislação em matéria de gestão de resíduos na Europa e os desenvolvimentos esperados nas próximas diretivas sobre a aplicação dos critérios relativos ao fim do estatuto de resíduo (*end-of-waste*), irão limitar ainda mais a utilização de fertilizantes provenientes dos resíduos. Isto faz com que seja necessário procurar novas alternativas para tratamento de resíduos que evitem a sua acumulação nos aterros sanitários. Nas últimas décadas, a comunidade científica começou a dedicar algum interesse à produção de materiais procedentes de resíduos, especialmente agrícolas, com o fim de produzir materiais de baixo custo, que possam ser úteis em processos químicos [2].

Uma alternativa é a produção de materiais para serem utilizados como adsorventes ou em catalisadores no tratamento de águas, o que pode permitir não só fazer frente ao atual problema da acumulação dos resíduos nos aterros sanitários, mas também ao tratamento das águas residuais. Neste particular, o desenvolvimento de técnicas capazes de eliminar seletivamente contaminantes lipofílicos das águas residuais oleosas é atualmente de grande interesse, especialmente nos casos em que a fase oleosa tem um valor, ou impacto significativo. É o que acontece nas refinarias de petróleo, onde as águas residuais oleosas contêm compostos orgânicos lipofílicos tóxicos e perigosos para o meio ambiente [5], mas que por vezes, a fase orgânica é um produto de valor acrescentado que se apresenta contaminado por um composto que lhe retira a qualidade. A eliminação de poluentes em resíduos oleosos mais estudada consiste na redução do conteúdo de S ou N dos combustíveis para se atingirem limites da legislação.

A oxidação química de um contaminante

lipofílico numa água residual oleosa, pode não só eliminar o poluente, mas também gerar produtos da oxidação mais polares, logo mais hidrofílicos, o que faz com que mudem de fase. Entre os tratamentos oxidativos aplicados à descontaminação de águas, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*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 capazes de oxidar os poluentes presentes na água residual.

O presente trabalho propõe uma estratégia alternativa para a valorização do composto através da produção de materiais para catalisadores, mediante diferentes tratamentos. Os materiais preparados desde o composto foram testados na eliminação de poluentes tóxicos recalcitrantes com diferente carácter lipofílico: Sudão-IV (S-IV), 2-nitrofenol (2-NP) e 4-nitrofenol (4-NP) (por ordem decrescente de carácter lipofílico).

2. Experimental

2.2. Preparação dos materiais

Inicialmente, uma fração do composto fornecido foi misturada com água (100 g/L) com o objetivo de retirar os sólidos suspensos. Essa mistura água-composto foi agitada fortemente durante 24 h para homogeneizar, filtrada, lavada e, finalmente secada a 60 °C durante 24 h. A partir deste material seco (amostra C) preparam-se por calcinação e tratamento em fase líquida amostras para *CWPO*. Duas amostras foram preparadas, em forno vertical de quartzo, por tratamento térmico em atmosfera inerte com um fluxo contínuo de N_2 (100 cm³ STP min⁻¹) a uma temperatura máxima de 400 ou 800 °C (amostras C-400 e C-800, respetivamente). O programa de temperatura usado para a primeira amostra foi: rampa de aquecimento de 120 °C/h até 120 °C, seguida de 1 h de tratamento em fase isotérmica a esta temperatura, aquecimento até 400 °C a 120 °C/h, seguida de 4 h de tratamento isotérmico. A segunda amostra foi aquecida com a mesma rampa (120 °C/h) e ficou em tratamento isotérmico durante 1 h a 120, 400 e 600 °C até chegar aos 800 °C, tendo ficado em tratamento isotérmico nesta temperatura final durante 4 h [3].

Outros quatro materiais foram preparados por ativação com H_2SO_4 segundo um procedimento descrito previamente [3]. Resumidamente, 10 g de material foram misturados com 200 mL de H_2SO_4 18 M e mantidos em agitação durante 3 h a 150 °C. Usando o material C e o material calcinado a 800 °C, foram preparadas as amostras C-S e C-800-S, respetivamente. Adicionalmente, estas amostras foram tratadas termicamente segundo o tratamento

acima descrito até 800 °C, resultando nos materiais C-S-800 e C-800-S-800.

Finalmente, todos os materiais preparados foram peneirados segundo três níveis diferentes de tamanhos de partícula: 0-106 µm (LPs), 106-250 µm (MPs) e maior que 250 µm (HPs).

2.3. Caracterização

A composição dos materiais foi determinada por análise elementar (*Carlo Erba Instrument EA 1108*). As análises termogravimétricas (*TGA*) foram efetuadas numa balança térmica *Netzsch STA 409 PC*, aquecendo as amostras a 10 °C/min até 920 °C em atmosfera de ar.

A adsorção de N₂ foi estudada a -196 °C usando um analisador *Quantachrome NOVA 4200e*. A área superficial específica BET (S_{BET}) foi calculada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller e a área superficial externa (S_{ext}) foi obtida pelo método-*t* (*ASTM standard D-6556-01*).

A concentração de centros ácidos e básicos foi determinada por titulação ácido-base usando soluções de NaOH e HCl, e fenolftaleína como indicador, segundo o método descrito previamente [4]. Resumidamente, para a determinação dos centros ácidos, 0.2 g de amostra foram misturados com 25 mL de NaOH 0.02 M. A suspensão resultante foi mantida em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e 20 mL do líquido resultante foram titulados com uma solução de HCl 0.02 M para determinar o OH⁻ não reagido. Os centros ácidos foram calculados por diferença entre o NaOH inicial e a quantidade determinada. A determinação dos centros básicos foi feita do mesmo modo, usando como solução inicial HCl 0.02M e fazendo a titulação com NaOH 0.02M.

2.4. Experiências de decomposição de H₂O₂ e CWPO em sistema bifásico.

As experiências de CWPO, assim como de decomposição de H₂O₂ foram realizadas em modo descontínuo, usando um reator de vidro de 250 mL com agitação (600 rpm) equipado com um condensador. Para simular uma água residual oleosa foi utilizada uma mistura de 50 mL de ciclohexano e 50 mL de água cujo pH foi previamente ajustado a 3 por adição de H₂SO₄.

Nas experiências de decomposição de H₂O₂, a mistura foi aquecida até 50 °C, sendo então adicionados 250 mg de sólido (2.5 g de amostra por litro de mistura ciclohexano-água). Finalmente, foi adicionada a quantidade estequiométrica de H₂O₂ para a mineralização dos poluentes, tomando este momento como início da reação ($t_0 = 0$) (nos ensaios de decomposição de H₂O₂, foi adicionado

o volume necessário para perfazer 17.8 g/L de H₂O₂ no meio reacional).

Nos ensaios de CWPO, partiu-se inicialmente de uma concentração de 5 g/L de S-IV e 2-NP na fase orgânica, e de 5 g/L de 4-NP na fase aquosa que se deixou equilibrar (a condição de equilíbrio é atingida rapidamente) na mistura ciclohexano-água.

As amostras líquidas foram extraídas a tempos regulares e centrifugadas para separar o catalisador sólido das duas fases líquidas. A fase aquosa de cada amostra foi analisada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 405$ nm) e HPLC (*Jasco System*) para determinar a concentração do H₂O₂ e dos nitrofenóis (2-NP ou 4-NP), respetivamente [3-5]. A fração orgânica contendo 2-NP foi analisada por GC-FID (*Scion 436-GC de Bruker*). As colunas de cromatografia usadas foram *Kromasil 100-5-C18* e *CP-Sil 88*, para o HPLC e o GC-FID, respetivamente. A determinação do S-IV foi realizada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 520$ nm).

O teor em ferro das amostras depois dos ensaios de CWPO foi feito como descrito previamente [5], usando ácido ascórbico como reagente, *o*-fenantrolina como indicador e medindo a absorvância a 510 nm.

Como controlo foram realizadas experiências de adsorção (sem H₂O₂) nas mesmas condições, com o fim de avaliar a remoção do poluente orgânico por adsorção nos materiais.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do composto e das amostras preparadas

A composição do composto (fornecida pela empresa) utilizado na preparação dos materiais encontra-se compilada na tabela 1.

Tabela 1. Composição e caracterização indicativa do composto, reportada à matéria seca.

Humidade	29.6%
Matéria orgânica	48.8%
Azoto (N)	1.3%
Fósforo (P ₂ O ₅)	1.1%
Elementos alcalinos e alcalinoterrosos (K ₂ O, Ca, Mg)	7.1%
Massa volúmica	0.45 kg/dm ³

Como é possível observar, o conteúdo em matéria orgânica do composto produzido não é superior a metade do conteúdo em massa (<50%), apesar de proceder da fração de resíduos orgânicos dos

processos de triagem.

Na tabela 2 está descrita a perda de massa (*burn-off*) durante a preparação dos materiais desde o composto, medida em termos da percentagem com relação à massa de composto inicial. Estão também indicadas as áreas superficiais (*BET* e externa) dos materiais peneirados para um tamanho de partícula inferior a 106 μm .

Tabela 2. Perda de massa do composto durante a preparação das amostras.

Amostra	<i>Burn-off</i> (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
C	0	(Não determinada)	
C-400	23.9	21.8	21.7
C-800	39.9	77.3	52.1
C-S	59.6	(Não determinada)	
C-S-800	76.3	279.4	56.1
C-800-S	58.7	91.1	59.9
C-800-S-800	71.7	107.1	40.0

Como se pode observar, o tratamento do composto (C-S) com H_2SO_4 ocasiona uma perda de massa maior que os tratamentos térmicos (C-400 e C-800). Curiosamente a perda em massa pela ativação com H_2SO_4 do material uma vez calcinado (C-800-S) é menor que se feita diretamente sobre o composto (C-S), sendo a perda de massa total durante o procedimento de preparação do C-800-S ligeiramente inferior do que na preparação só com H_2SO_4 (C-S). As áreas superficiais foram superiores para a calcinação a 800 $^\circ\text{C}$ e ainda maiores quando a ativação foi feita com H_2SO_4 . Tal deve refletir o desenvolvimento de microporosidade nos materiais, havendo uma correlação entre a superfície de microporos ($S_{mic} = S_{BET} - S_{ext}$) e a perda de massa (76.3%, C-800-S).

A análise elementar dos materiais preparados a partir do composto é apresentada na tabela 3. Não existem diferenças significativas entre as amostras calcinadas a diferentes temperaturas, ou com tamanhos de partícula diferentes. Apesar do teor em matéria orgânica de 48.8% para o composto, a percentagem em massa de carbono nas amostras é inferior a 25% em todas elas. O somatório dos conteúdos em C, N, S, H não é superior a 30%. O remanescente deve-se ao teor em oxigênio e material inorgânico das amostras.

Para quantificar o teor de inorgânicos foram efetuadas análise de TGA a fim de determinar o teor em cinzas para cada amostra (Figura 1). Como se pode observar, as amostras têm um teor em cinzas

superior a 30% em massa, o qual aumenta com a calcinação (>65%), e com a temperatura da calcinação (Figura 1.a).

Tabela 3. Análise elementar dos materiais preparados.

Amostra	C (%)	N (%)	S (%)	H (%)
C-LPs	21.3	2.3	0.6	1.7
C-400-LPs	15.6	1.0	0.3	0.9
C-400-MPs	24.4	2.5	0.1	1.9
C-400-HPs	20.7	1.2	0.2	1.2
C-800-LPs	17.5	0.4	0.4	0.0
C-S-LPs	20.1	2.3	0.6	1.7
C-S-800-LPs	(Não determinado)			
C-800-S-LPs	18.6	0.5	8.1	0.0
C-800-S-800-LPs	(Não determinado)			

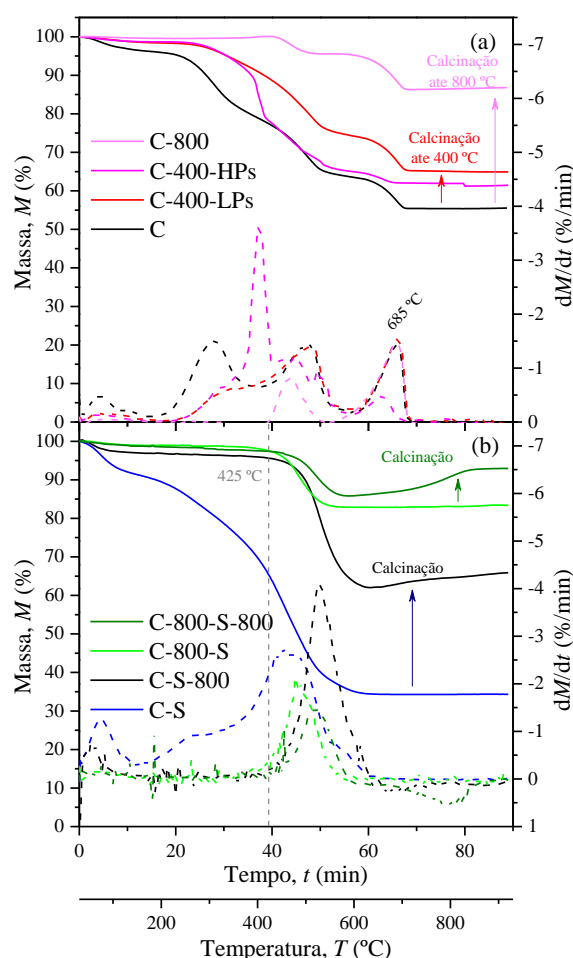


Figura 1. Perfil de perda de massa e primeira derivada (em ordem ao tempo) determinada por TGA, das amostras preparadas por (a) calcinação e (b) calcinação com ativação por H_2SO_4 (tamanho de partícula LPs para aquelas onde não é especificado).

Isto quer dizer que na calcinação das amostras, grande parte da matéria orgânica volátil pode ser perdida por evaporação até que se alcance a temperatura de carbonização. As amostras tratadas até 800 °C, não apresentam perdas significativas de massa até cerca dos 425 °C (linha cinza), pelo que se conseguiram desenvolver materiais estáveis até esta temperatura em condições oxidativas. As amostras com um tamanho de partícula inferior a 106 µm apresentaram uma perda característica e constante a 685 °C (Figura 1.a) que não se observou após tratamento com ácido sulfúrico (Figura 1.b). Também é observável um aumento na perda de massa acima dos 600 °C, durante a análise das amostras ativadas com o ácido e calcinadas posteriormente a 800 °C (C-S-800 e C-800-S-800).

O tratamento com H₂SO₄ do composto fez com que o conteúdo em cinzas baixasse de ca. 55% para a amostra C até 35% para a C-S. Isto pode corresponder à remoção de material inorgânico dissolvido pelo ácido.

Os resultados relativos à determinação dos centros ativos ácidos e básicos estão contidos na tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de centros ativos ácidos e básicos nas amostras preparadas.

Amostra	Centros ácidos (mmol g ⁻¹)	Centros básicos (mmol g ⁻¹)
C-LPs	0.738	2.212
C-400-LPs	0.563	2.193
C-400-HPs	0.935	2.236
C-800-LPs	1.662	2.312
C-S-LPs	(Não determinado)	
C-S-800-LPs	1.153	1.779
C-800-S-LPs	(Não determinado)	
C-800-S-800-LPs	1.324	

Como se observa, os materiais contêm um maior número de centros básicos, provavelmente devido ao conteúdo em metais alcalino e alcalinoterrosos. A calcinação a 800 °C fez aumentar os centros ácidos. O tratamento com H₂SO₄ fez com que os centros ativos básicos diminuíssem, provavelmente devido à dissolução de alguns metais, como se pode deduzir pelas *TGAs*.

3.2. Decomposição de H₂O₂

Na Figura 2 encontram-se as conversões obtidas a 3 e a 24 h para a decomposição de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) sem catalisador e na presença das amostras preparadas. Como se pode observar, todos os materiais são ativos para a decomposição

de H₂O₂ quando comparados com a decomposição térmica na ausência de catalisador.

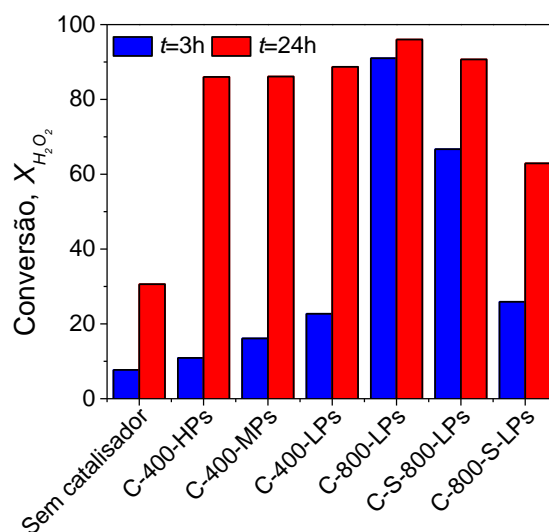


Figura 2. Conversão de peróxido de hidrogénio na decomposição deste oxidante em presença das amostras preparadas.

Não se observaram diferenças significativas nos resultados obtidos com diferentes tamanhos de partícula para as amostras calcinadas a 400 °C (HPs, MPs, LPs). As amostras que apresentaram maior atividade foram aquelas que se calcinaram a 800 °C, e entre elas, a amostra não tratada com ácido sulfúrico (C-800) foi a que mostrou maior atividade. A diferença na atividade catalítica resultante da ordem pela qual se efetuou o tratamento das amostras com ácido sulfúrico e calcinação (C-S-800 e C-800-S), pode ser atribuída pela maior área específica.

3.3. CWPO de poluentes lipofílicos

Os resultados da CWPO dos poluentes modelo na presença das amostras preparadas apresentam-se na Figura 3 (nestes ensaios o tamanho de partícula foi mantido constante). Como se pode observar, as amostras preparadas são ativas na CWPO de diferentes poluentes presentes numa mistura óleo-água.

Os resultados obtidos parecem estar relacionados com o carácter lipofílico dos poluentes. Assim, o poluente cujo carácter lipofílico é menor (4-NP) foi oxidado mais eficientemente com as amostras que não foram tratadas com ácido sulfúrico (C-400 e C-800). Contrariamente, o poluente mais lipofílico (S-IV) foi oxidado mais eficientemente na presença do C-800-S (as linhas de tendência na Figura 3 realçam esta propensão).

As análises de ferro dissolvido mostram elevadas concentrações deste metal após o uso de alguns dos materiais no processo CWPO (> 10 mg L⁻¹). No entanto, não foi detetado ferro no resíduo líquido

após CWPO com as amostras ativadas com H₂SO₄ (C-S-800 e C-800-S). Isto pode explicar a maior atividade das amostras C-400 e C-800 relativamente aos nitrofenóis cuja lipofilicidade não é tão alta como a do Sudão IV (insolúvel em água), mas tendo em consideração que uma concentração significativa destes compostos orgânicos se encontra dissolvida em água. O ferro pode atuar como reagente de Fenton oxidando a fração de fenóis na água, deslocando assim o equilíbrio de partição destes da fase oleosa para fase aquosa à medida que se dá a conversão. A transferência não limita a velocidade do processo (confirmado por ensaios de extração não apresentados neste trabalho), já que a cinética da transferência dos poluentes de uma fase a outra é bastante rápida.

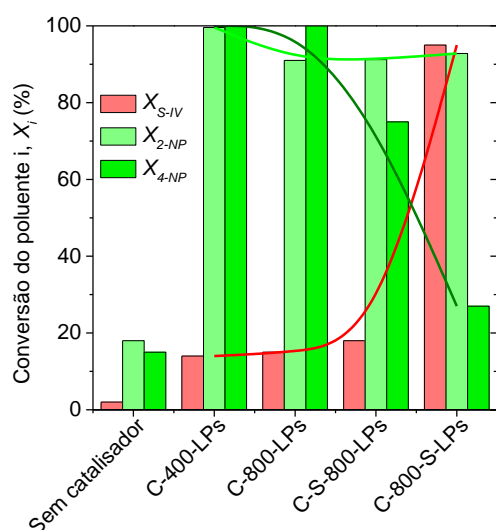


Figura 3. Conversão dos poluentes modelo (Sudão-IV, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol) na CWPO usando as amostras preparadas como catalisador.

A alta atividade das amostras tratadas com ácido sulfúrico é contudo mais interessante, já que neste caso a ocorrência de Fenton homogéneo não pode ocorrer. A oxidação do Sudão-IV revela que é possível usar os catalisadores de forma a serem ativos na interface óleo-água de forma a conseguir oxidar um poluente que só se encontra na fase orgânica.

A presença de ferro também justifica o fato do C-800 ser mais ativo na decomposição do H₂O₂ que as amostras C-S-800 ou C-800-S.

4. Conclusões

Neste trabalho foi demonstrada a possibilidade de preparação de catalisadores para CWPO de poluentes em soluções bifásicas, a partir de um precursor composto procedente de um aterro sanitário.

Esta possibilidade permite desenhar soluções conceptuais para reduzir a acumulação destes materiais com estatuto de fim de resíduo nos centros de gestão de resíduos.

A calcinação a 800 °C permite a produção de catalisadores estáveis, enquanto que a ativação do material com ácido sulfúrico permite retirar conteúdo inorgânico, incluindo o ferro assegurando que não haja lugar à lixiviação deste no processo de CWPO.

5. Agradecimentos

Este trabalho é resultado dos projetos VALORCOMP financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do programa INTERREG V A entre Espanha e Portugal, Programa Operacional de Cooperação Transfronteiriça Espanha - Portugal (POCTEP); e pelo projeto AIProcMat@N2020 - *Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020*, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do 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 (FCT).

6. Referências

- [1] Resíduos do Nordeste – empresa intermunicipal: <http://www.residuosdonordeste.pt>. (Acedido a 03 Março, 2018).
- [2] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Riveira-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Journal of Environmental Management*, 85 (2007) 833.
- [3] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013) 356.
- [4] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, M.T. Pinho, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Catalysis Today*, 240 (2015) 61.
- [5] 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.