



Modificação de zeólitos para a degradação de azul de metileno por reações tipo Fenton

JOSÉ TIAGO NUNES DA COSTA
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização de Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes
Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutor Luís Manuel Carreira Moreira
Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão
Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes

Setembro de 2024

Modificação de zeólitos para a degradação de azul de metileno por reações tipo Fenton

JOSÉ TIAGO NUNES DA COSTA
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização de Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes
Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho, ISEL/IPL

Vogais:

Doutor Luís Manuel Carreira Moreira, ISEL/IPL
Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão, ISEC Lisboa
Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes, ISEL/IPL

Setembro de 2024

Agradecimentos

Aos meus pais, um agradecimento pelo esforço e dedicação no investimento da minha educação durante 20 anos, foi devido a eles que consegui chegar onde cheguei e ter as oportunidades que tive, podendo dizer que nunca me faltou nada. Este trabalho é o culminar de um trajeto que nem sempre foi linear, mas penso que eles terão orgulho nesta conquista do filho.

Aos meus orientadores, os Professores Nelson Nunes e Ana Paula Carvalho, o meu profundo e sentido agradecimento pelos conhecimentos transmitidos, apoio, dedicação, tempo investido e paciência comigo durante a realização do trabalho experimental e revisão desta dissertação.

À Professora Ângela Nunes no qual tive a oportunidade de trabalhar com, durante o projeto ZeoMed, expresso o meu agradecimento pelos conhecimentos transmitidos, apoio e opiniões acerca do trabalho efetuado durante o projeto ZeoMed e nesta dissertação.

Ao Instituto Politécnico de Lisboa pelo financiamento concedido através do projeto ZeoMed referente à Bolsa de Iniciação à Investigação com a Ref^a IPL/2022/ZeoMed_ISEL/BII/5M.

Ao Rodrigo Ramos, uma das melhores pessoas que conheci durante o meu trajeto de ISEL, esteve comigo nos bons e maus momentos, nunca me abandonou e esteve lá sempre para mim. Sei que no futuro ainda vamos conquistar muita coisa juntos.

Ao André Santos, outras das pessoas mais importantes durante o meu trajeto de ISEL, no qual me inspirei para dar a volta por cima num momento crucial da minha vida e que sempre me aconselhou a tomar as melhores opções.

À Catarina Centeio, uma pessoa que sempre diz o que eu preciso de ouvir, quase nunca estamos de acordo, mas eu sempre levo em conta as tuas opiniões.

À Rafaela Rosa, uma das pessoas mais especiais e importantes neste trajeto. Simplesmente é a pessoa mais parecida comigo em termos de personalidade e fui uma sorte em tê-la conhecido.

À Mafalda Silva, a minha afilhada por afinidade teve um papel importante na conclusão desta dissertação. Agradeço a pronta disponibilidade, apoio e motivação, espero continuar a poder-te ajudar na conclusão do teu percurso académico.

Ao Guilherme Neves, um amigo de longa data que sempre confiou em mim para os mais diversos planos. Sempre que precisei esteve sempre presente, agradeço o teu apoio e amizade.

À Mariana Conduto, Rita Ludovino, Rui Durão, Raquel Figueiredo e João Coelho, durante praticamente 2 anos foram as minhas companhias diárias nas horas de almoço na comissão, um obrigado a todos os momentos vividos, vocês tornaram-se sempre os dias mais engraçados.

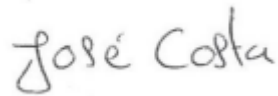
Aos meus colegas de laboratório Mariana Matos e André Cabrita agradeço por toda amizade apoio e bom ambiente de trabalho, essenciais para a realização deste trabalho.

O meu agradecimento a todos aqueles que estiveram comigo nesta jornada e contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Declaração de integridade

Declaro que esta dissertação é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor

A handwritten signature in black ink that reads "José Costa". The signature is written in a cursive, slightly slanted style.

Lisboa, 30 de Setembro de 2024

Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo a modificação de zeólitos para a degradação de azul de metileno por reações tipo Fenton.

Nesta modificação das estruturas zeolíticas foram estudadas diferentes vias de incorporação do íon metálico, mecanoquímica e permuta iônica, fundamental para a formação dos radicais hidroxilo responsáveis pela degradação da molécula modelo. A razão Si/Al dos zeólitos também foi alterada em algumas amostras, através de dessilicação seguida de um tratamento ácido.

Os zeólitos modificados foram posteriormente caracterizados por meio de diferentes técnicas como difração de raios-X para a determinação da percentagem de cristal, adsorção com N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para determinação dos parâmetros texturais, a composição química das amostras foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Paralelamente, na presente dissertação são apresentados alguns resultados de ensaios preliminares com o método mecanoquímico provenientes do projeto ZeoMed referente à Bolsa de Iniciação à Investigação com a Ref^a IPL/2022/ZeoMed_ISEL/BII/5M, que tiveram como objetivo a otimização das condições reacionais da mecanoquímica. Além das caracterizações já citadas, foi ainda também analisado o tamanho de partícula por difração laser através do método de dispersão húmida, usando água como agente dispersante.

A quantificação do corante azul de metileno foi feita por espectrofotometria UV-Visível, sendo que o processo de gradual desaparecimento da cor foi monitorizado por medidas de absorvância do meio reacional a diferentes tempos. Foi obtida uma curva de calibração que corresponde à variação da absorvância no comprimento de onda de 663 nm com a concentração da solução.

Para averiguar a capacidade da reação de Fenton, foram aplicados modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para obtenção de constantes cinéticas que permitem avaliar os tratamentos induzidos na modificação das estruturas zeolíticas. Além de ter sido estudado o fenómeno de adsorção por meio de isotérmicas de adsorção.

Palavras-chave: Catalisador, reações de Fenton, adsorção, íon metálico, degradação.

Abstract

The main objective of this dissertation was to modify zeolites for the degradation of methylene blue by Fenton-type reactions.

In this modification of the zeolite structures, different pathways of incorporation of the metal ion, mechanochemistry and ion exchange, fundamental for the formation of the hydroxyl radicals responsible for the degradation of the model molecule, were studied. The Si/Al ratio of the zeolites was also altered in some samples, through desilication followed by an acid treatment.

The modified zeolites were subsequently characterized by means of different techniques such as X-ray diffraction to determine the percentage of crystals, adsorption with N₂ at -196 °C to determine the textural parameters, the chemical composition of the samples was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES).

In parallel, this dissertation presents some results of preliminary tests with the mechanochemical method from the ZeoMed project related to the Research Initiation Grant with Ref. IPL/2022/ZeoMed_ISEL/BII/5M, which aimed to optimize the reaction conditions of mechanochemistry. In addition to the aforementioned characterizations, the particle size was also analyzed by laser diffraction using the wet dispersion method, using water as a dispersing agent.

The quantification of the methylene blue dye was done by UV-Visible spectrophotometry, and the process of gradual color disappearance was monitored by absorbance measurements of the reaction medium at different times. A calibration curve was obtained that corresponds to the variation of absorbance at the wavelength of 663 nm with the concentration of the solution.

To assess the capacity of the Fenton reaction, pseudo-first and pseudo-second order kinetic models were applied to obtain kinetic constants that allow the evaluation of the treatments induced in the modification of the zeolitic structures. In addition, the adsorption phenomenon was studied by means of adsorption isotherms.

Keywords: Catalyst, Fenton reactions, adsorption, metal ion, degradation.

Divulgação Científica

No âmbito desta dissertação resultaram as seguintes publicações:

Comunicações em Conferências Nacionais e Internacionais (Comunicações em painel):

- Carvalho, A. P.; Costa, J. T.; Martins, A.; Nunes, N.; Modified ZSM-5 and BEA through chemical and mechanochemical methods for Fenton reactions, 43 Reunião Ibérica de Adsorção (RIA 43), 1 a 4 de Setembro de 2024, Porto (Portugal). <https://ria43.events.chemistry.pt/pt>.
- Costa, J. T.; Nunes, N.; Carvalho, A. P.; Martins, A.; Diferentes vias de síntese de catalisadores zeolíticos para a remoção de corante por meio de reações Fenton, 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica, 7 a 10 de Maio de 2024; Lisboa (Portugal). <https://ifeqb.isel.pt/>
- Costa, J. T.; Nunes, N.; Carvalho, A. P.; Martins, A.; Kinetic study of Fenton oxidation reactions: effect of modified zeolites in dye degradation, CQE Days 2024, 18 e 19 de Junho de 2024; Lisboa (Portugal). <https://sites.google.com/view/cqedays2024/welcome?authuser=0>

Glossário, Abreviaturas e Símbolos

BEA – Zeólito beta, de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA);

CBO – Carência biológica de oxigênio;

CQO – Carência química de oxigênio;

DAT – dessilicação seguida de tratamento ácido (do acrónimo em inglês *dessilication followed by an acid treatment*);

DFT – Acrónimo do inglês para *Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory*;

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético;

FAU – Estrutura Faujasite de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA);

FCC – Processo industrial de cracking catalítico (do acrónimo inglês para *Fluid Catalytic Cracking*);

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry;

M – Inserção do metal na estrutura zeolítica por mecanoquímica;

MFI – Estrutura do zeólito ZSM-5 de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA);

MOR – Zeólito mordenite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA);

P – Inserção do metal na estrutura zeolítica por permuta iónica;

Si/Al – Razão silício/alumínio;

TOC – Carbono orgânico total (do acrónimo inglês *Total Organic Carbon*);

ZVI – Estado de valência de zero (do acrónimo *Zero-Valent Iron*).

D₁₀ – Diâmetro de partícula mínimo;

D₅₀ – Diâmetro de partícula médio;

D₉₀ – Diâmetro de partícula máximo;

V_{meso} – Volume mesoporoso;

V_{micro} – Volume microporoso;

V_{ultra} – Volume dos ultramicroporos;

V_{super} – Volume dos supermicroporos.

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno ^[6]	3
Figura 2 – Ciclo de regeneração dos íons ferro ^[9]	5
Figura 3 – Influência do pH inicial na descoloração e mineralização da solução de RB137 através da reação de Fenton em condições de catálise heterogênea e a lixiviação dos íons metálicos presentes no catalisador ^[12]	7
Figura 4 – Influência da temperatura na eficiência de degradação do verde malaquita através da reação de Fenton ^[13]	9
Figura 5 - Tipos de reações de Fenton ^[14]	10
Figura 6 – Propriedades dos zeólitos ^[27]	17
Figura 7 – Representações do zeólito com estrutura cristalina (estrutura I) e estrutura amorfa (estrutura II) ^[27]	19
Figura 8 – Principais aplicações dos zeólitos ^[31]	20
Figura 9 – Representação de estrutura do zeólito ZSM-5 ^[35]	21
Figura 10 – Representação da estrutura do zeólito BEA ^[37]	22
Figura 11 – Demonstração da remoção seletiva no tratamento de desaluminação ^[40]	23
Figura 12 – Demonstração da remoção seletiva do silício na rede cristalina do zeólito por dessilicação ^[40]	24
Figura 13 – Representação da influência do alumínio no processo de dessilicação ^[46]	25
Figura 14 – Tratamentos que são possíveis de realizar com mecanoquímica ^[51]	27
Figura 15 – Mufla Nabertherm, Controller B170.	29
Figura 16 – Moinho de bolas de agitação, VWR Star Beater.....	31
Figura 17 – Designação do código de identificação das amostras de catalisador.....	32
Figura 18 – Esquema da síntese dos catalisadores.	33
Figura 19 – Difrátometro de raios-X.....	34
Figura 20 – Equipamento automático Micrometrics ASAP 2010.....	34
Figura 21 – Equipamento Mastersizer 3 000.	35
Figura 22 – Espetro UV-Vis. completo do azul metileno.....	35
Figura 23 – Curva de calibração do corante azul de metileno.	36
Figura 24 – Espectrofotômetro Jasco V-530.	36
Figura 25 – Balança analítica (A) e tubos reacionais utilizados (B).....	37
Figura 26 – Montagem utilizada nos testes de adsorção.....	38
Figura 27 – Centrífuga Hermle, Z206A.....	38
Figura 28 – Curva cinética do processo de adsorção de azul metileno no catalisador FeZSM_P.....	39
Figura 29 – Aparelho de pH.	40

Figura 30 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras para amostras com o tamanho de partícula medio mais baixo. A) Série ZSM-5; B) Série BEA.	44
Figura 31 – Difractogramas das amostras com maior frequência e tempo de ensaio. A) Série ZSM-5; B) Série BEA.....	45
Figura 32 – Resultados de todas as análises realizadas às amostras otimizadas.	47
Figura 33 – Difractogramas das séries de catalisadores. A) Série ZSM-5; B) Série BEA	49
Figura 34 – Isotérmicas de adsorção dos catalisadores sintetizados. Os símbolos com contorno representam pontos de adsorção, enquanto os símbolos a cheio pontos de desadsorção. A) Série ZSM-5 com permuta iônica. B) Série ZSM-5 com mecanoquímica. C) Série BEA com permuta iônica. D) Série BEA com mecanoquímica.	51
Figura 35 – Gráfico α_s da amostra ZSM-5 – V_{ads} na amostra versus α_s do padrão, para o mesmo valor de P/P_0	53
Figura 36 – Dispersão do tamanho de partícula das amostras de partida dos catalisadores.	57
Figura 37 – Linearização da isotérmica de Langmuir para a adsorção do azul de metileno na estrutura FeZSM-5_P.....	59
Figura 38 – Concentração de azul metileno após inativação da reação de Fenton com diferentes metodologias.	61
Figura 39 – Curvas cinéticas da reação de Fenton da degradação do azul de metileno nos diferentes catalisadores. A) Série ZSM-5. B) Série BEA.....	62
Figura 40 – Curvas cinéticas do modelo de pseudo-primeira ordem (linha tracejada) e modelo de pseudo-segunda ordem (linha contínua) para os diferentes catalisadores. A) Série ZSM-5. B) Série BEA.....	63
Figura 41 – Cinética da degradação do azul de metileno usando o ferro em solução.	67

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Cronologia de alguns acontecimentos relativos ao estudo dos zeólitos.	16
Tabela 2 – Propriedades estruturais e texturais e tamanho de partícula para amostras em que se variou o número e diâmetro de esfera.	43
Tabela 3 – Propriedades estruturais, propriedades texturais e tamanho de partícula para as amostras em que se variou a frequência e o tempo de ensaio.	46
Tabela 4 – Índice de ferro presente em cada catalisador.	48
Tabela 5 – Apresentação das cristalinidades dos catalisadores sintetizados.	50
Tabela 6 – Parâmetros texturais dos catalisadores.	54
Tabela 7 – Determinação da razão Si/Al por análise de espectrometria ICP-OES.	55
Tabela 8 – Resultados do tamanho de partícula mínimo, médio e máximo, de algumas das amostras de partida dos catalisadores sintetizados.	56
Tabela 9 – Concentrações de corante azul de metileno após termino do ensaio de Fenton.	60
Tabela 10 – Constantes de velocidade (k) para modelos cinéticos pseudo 1ª e 2ª ordem e os seus coeficientes de correlação.	64
Tabela 11 – Constantes de velocidade (k) para modelos cinéticos pseudo 1ª e 2ª ordem e os seus coeficientes de correlação.	68
Tabela 12 – Concentrações inicial e final do corante nos ciclos de reações de Fenton para os catalisadores FeZSM-5_P e FeZSM-5_M e informação da percentagem de ferro.	69

Índice

Agradecimentos	i
Declaração de integridade.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Divulgação Científica.....	vi
Glossário, Abreviaturas e Símbolos.....	vii
Índice de Figuras.....	ix
1. Introdução	1
1.1. Preâmbulo.....	1
1.2. Corantes e a sua remoção do meio ambiente	2
1.3. Reações de Fenton.....	4
1.3.1. Tipos de processos da reação Fenton	5
1.3.2. Condições reacionais.....	6
1.3.2.1 pH.....	6
1.3.2.2 Quantidade de H ₂ O ₂	7
1.3.2.3 Quantidade de metal.....	8
1.3.2.4 Temperatura	8
1.3.3. Variações da reação de Fenton	9
1.3.3.1. Variações das reações de Fenton homogéneas	10
1.3.3.2. Variações das reações de Fenton heterogéneas	11
1.3.4. Vantagens e desvantagens das reações de Fenton.....	12
1.3.5. Modelação cinética das reações de Fenton	13
1.4. Zeólitos	15
1.4.1 História dos Zeólitos.....	15
1.4.2. Propriedades dos zeólitos	16
1.4.2.1. Controlo da seletividade de forma.....	17
1.4.2.2. Propriedades de adsorção	17
1.4.2.3. Ativação dos reagentes por defeito de confinamento em zeólitos	18

1.4.2.4. Centro ácidos catalíticos nos zeólitos	18
1.4.3. Aplicações dos zeólitos	19
1.4.4. Zeólitos usados	21
1.4.4.1. Zeólito ZSM-5	21
1.4.4.2. Zeólito BEA	21
1.5. Modificações na estrutura zeolítica	23
1.5.1. Desaluminação	23
1.5.2. Dessilicação	24
1.5.3. Tratamento ácido pós dessilicação	25
1.6. Inserção do íon metálico na estrutura zeolítica	26
1.6.1. Permuta iônica	26
1.6.2. Mecanoquímica	26
2. Parte Experimental	28
2.1. Preâmbulo	28
2.2. Material de partida e identificação das amostras	29
2.3. Tratamento prévio realizado ao zeólito	30
2.4. Adição do íon Fe ³⁺ por permuta iônica	30
2.5. Adição do íon Fe ³⁺ por mecanoquímica	31
2.6. Métodos de caracterização do catalisador	33
2.7. Curva de Calibração	35
2.8. Tempo de equilíbrio e ensaio de adsorção	37
2.9. Ensaio catalítico (Reação de Fenton)	40
3. Resultados e Discussão	42
3.1. Preâmbulo	42
3.2. Caracterização do catalisador	43
3.2.2. Quantificação da percentagem de ferro nos catalisadores	48
3.2.2. Difração de raios-X	49
3.2.3. Adsorção com N ₂ a – 196 °C	50
3.3. Reações de Fenton	58

3.3.1. Isotérmicas de adsorção	58
3.3.2. Metodologias de paragem da reação	60
3.3.3. Ensaio cinéticos	61
3.3.3.1. Reações de Fenton com as estruturas zeolíticas	61
3.3.3.2. Cinética de Fenton com sal de ferro em solução.....	67
3.3.4. Ensaio de reutilização	68
4. Conclusões e Perspetivas Futuras	70
5. Referências Bibliográficas	71
Anexos	76

1. Introdução

1.1. Preâmbulo

A presente dissertação aborda a síntese de catalisadores zeolíticos como suportes de iões metálicos para a degradação do corante azul metileno por meio de reações Fenton, com a perspectiva futura de aplicar esta técnica na degradação de outras moléculas nomeadamente de Princípios ativos, que são atualmente considerados como poluentes emergentes.

Neste capítulo serão apresentadas as características do corante azul metileno, fazendo-se igualmente uma abordagem global sobre as reações de Fenton de forma a justificar as opções tomadas sobre as condições experimentais usadas durante os ensaios realizados. Por último será apresentado um subcapítulo dedicado aos zeólitos que são o suporte do precursor que irá promover a degradação da molécula modelo, e abordando-se as modificações feitas na estrutura zeolítica com o objetivo de melhorar o desempenho dos materiais na degradação do corante.

1.2. Corantes e a sua remoção do meio ambiente

Os corantes são compostos amplamente utilizados em diferentes indústrias como a alimentar, a farmacêutica, a cosmética e a têxtil. Entre os problemas relacionados com uso destes compostos um dos mais significativos está associado à elevada quantidade de corantes que são libertados para o ambiente sobretudo nas águas residuais. A eliminação dos corantes das águas residuais é assim importante pois muitos destes compostos são prejudiciais para a saúde humana e também para o meio ambiente ^{[1], [2]}. Devido aos custos operacionais os corantes são removidos por tratamentos convencionais de águas residuais como adsorção, floculação e degradação química ^[1]. Nos últimos anos têm existido estudos de novas tecnologias para a remoção destes compostos orgânicos uma vez que as técnicas atualmente utilizadas não são totalmente eficazes ou têm custos elevados.

A cor é um parâmetro utilizado na avaliação da contaminação das águas residuais, e é um, parâmetro que facilmente é detetado mesmo a olho nu, pois afeta a transparência da água ^{[1], [2]}. Os efluentes, nomeadamente da indústria têxtil são geralmente bastante coloridos, dado que esta indústria é o maior utilizador de corantes sintéticos consumindo cerca de 56 % da produção mundial anual, sendo os corantes azo dos mais utilizados no tingimento têxtil ^{[3], [4]}. Os corantes azo são uma das classes químicas de corantes que se caracteriza pela presença de pelo menos uma ligação azo (N = N) contendo ainda anéis aromáticos ^[4]. Este tipo de corantes é concebido para transmitir uma elevada estabilidade fotolítica e resistência aos principais agentes oxidantes ^[4]. Para a remoção dos corantes azo tem havido uma grande aposta na descoloração e degradação microbiológica sendo uma alternativa ecológica e competitiva em termos de custo ao processo de degradação química, o foco do estudo de Ayed et al., 2011, foi na utilização de bactérias e fungos, onde verificou-se que as bactérias eram as mais eficientes ^[2].

Para além dos corantes azo existem múltiplas classes químicas de corantes por exemplo os corantes nitro, nitroso, trarilmetanos, indigo etc. Outras classificações agrupam os corantes em aniónicos, catiónicos e não-iónicos ^[5].

O azul de metileno pertence à classe das fenotiazinas, e possui uma estrutura catiónica heterocíclica (vide figura 1). É um composto que paralelamente apresenta propriedades antioxidantes, antidepressivas e cardioprotetoras ^[6]. É um exemplo de corante frequentemente utilizado na indústria têxtil, mas que devido à complexidade da sua estrutura aromática a degradação através de tratamentos biológicos tradicionais é difícil ^[7].

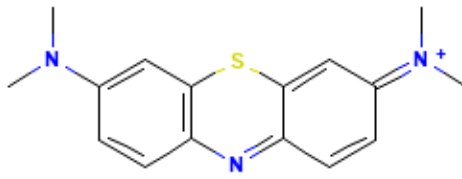
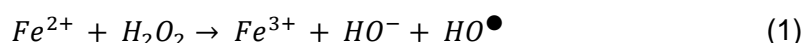


Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno ^[6].

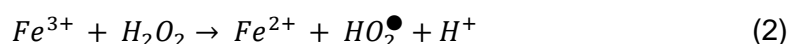
1.3. Reações de Fenton

Nos últimos anos as reações de Fenton têm ganho grande destaque devido à possibilidade de serem usadas em várias condições operatórias, esta reação tem sido bastante investigada nas estações de tratamento de águas residuais [8], mas também têm sido aplicadas em outras áreas como indústria farmacêutica, tratamento de resíduos eletrônicos e monitorização ambiental [9]. A aplicabilidade desta reação está bastante direcionada para a área ambiental sobretudo no tratamento de efluentes industriais, pois estudos indicam que as reações de Fenton são capazes de remover com eficácia matéria orgânica, solventes orgânicos, corantes e pesticidas, além de ser cada vez mais empregue em efluentes hospitalares [9]. Associada a esta capacidade de remoção de matéria orgânica em águas residuais com teores de carbono orgânico total ou *Total Organic Carbon* (TOC) inferiores a 15 mg/L, o processo de Fenton é uma técnica de baixo custo uma vez que esta reação ocorre à temperatura e pressão ambientes o que ajuda na redução dos custos de tratamento [10], [11]. Além de que a reação é rápida e requer reagentes de fácil manipulação [11].

A reação de Fenton foi denominada após HJH Fenton, ter sido o primeiro a descrever a oxidação do ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogénio e iões de Fe^{2+} [10]. Na generalidade a reação de Fenton é uma reação oxidação-redução uma vez que esta desencadeia sucessivas oxidações e reduções do ião metálico (iões Fe^{2+} ou iões Fe^{3+}) na presença do peróxido de hidrogénio irá formar uma espécie que é um oxidante forte, isto é, o radical hidroxilo ($\bullet OH$) [9], [10]. A equação (1) demonstra como é formado o radical hidroxilo:



Para regenerar o catalisador, pode ser adicionado de forma continua peróxido de hidrogénio, tal como está presente na equação (2) [10]:



As equações (1) e (2) são etapas limitantes na velocidade da reação, uma vez que o peróxido de hidrogénio é consumido e o Fe^{2+} é regenerado a partir do Fe^{3+} através destas reações [10].

A figura 2, mostra este esquema de regeneração assim como as reações conexas.:

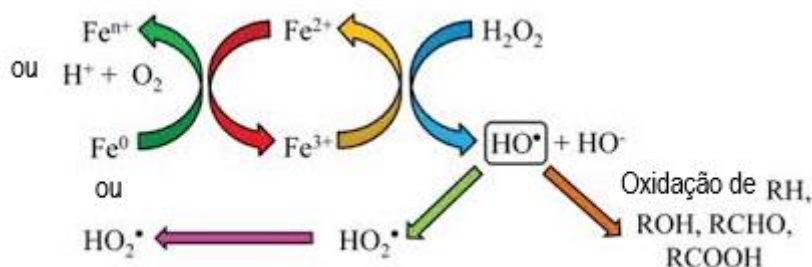


Figura 2 – Ciclo de regeneração dos íons ferro [9].

O radical hidroxilo formado é capaz de oxidar o Fe^{2+} , mas esta reação é contraproducente para a utilidade do radical na degradação da molécula modelo. O radical hidroxilo é capaz de reagir por abstração de hidrogénio de átomos de carbono alifáticos, adição eletrofílica a ligações duplas ou anéis aromáticos e reações de transferência de eletrões [10].

O processo da reação de Fenton necessita da presença de íons metálicos com diferentes estados de oxidação. Por conseguinte, metais de transição como o cobalto, cobre ou manganês são exemplos de íons metálicos que podem desempenhar a mesma função do íon ferro, e nesses casos a reação passa a ser denominada "Reação Tipo-Fenton" [9], [10]. Perante este cenário metais alcalinos não poderão desempenhar esta reação por apenas terem um estado de oxidação.

1.3.1. Tipos de processos da reação Fenton

As reações de Fenton são reações catalíticas e, como tal, podem ocorrer em condições de catálise homogénea como heterogénea. As reações em que ocorre uma catálise homogénea são aquelas em que o catalisador (ião metálico) é dissolvido no meio reacional juntamente com o H_2O_2 , o que impede a recuperação do catalisador [8]. Isto constitui uma grande desvantagem pois apenas permite que o catalisador atue durante um único ciclo reacional, além deste tipo de reação ser mais sensível às condições reacionais, fatores como temperatura e pH tornam-se bastante preponderantes e a reação afastando-se dos parâmetros ótimos corre o risco de parar ou a sua velocidade ser afetada, aumentando o tempo desta. As reações de Fenton do tipo heterogéneo são aquelas em que o catalisador está na forma sólida e no final da reação é possível recuperar o catalisador do meio reacional, com vista a nova utilização.

A diferença entre ambos os processos está nos diferentes locais em que se desenrola o processo reacional, enquanto no processo homogéneo a catálise pode ocorrer em toda a fase líquida, no processo heterogéneo a catálise ocorre sempre nos locais do catalisador que contém o catião metálico ^[8].

1.3.2. Condições reacionais

1.3.2.1 pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes a controlar visto que a eficiência das reações de Fenton está dependente deste, principalmente quando se trata de uma catálise homogénea. A reação de Fenton caracteriza-se por ser uma reação que ocorre em meio ácido sendo que o intervalo ótimo de pH está entre 3 a 4 ^[8]. Porém estudos por Aleksic et al., indicam que perante uma catálise heterogénea, o pH perto de 7 a reação continua a ter um alto índice de eficiência na degradação da matéria orgânica (entre os 40 e 60 %), como demonstra a figura 3 ^{[8], [12]}. No processo de catálise homogénea tal já não é possível de obter visto que quando o pH é 5 há formação de compostos ferrosos devido à precipitação do ferro ^[12]. A interação dos iões de ferro carregados positivamente com a estrutura zeolítica carregada negativamente impede a formação destes compostos de ferro ^[12]. Em contrapartida o pH não deve estar abaixo de 3 uma vez que a eficiência da catálise também diminui. E este fenómeno pode ser explicado pela formação do ião H_3O^+ que é responsável por diminuir a reatividade do peróxido de hidrogénio com os iões ferrosos ^[12].

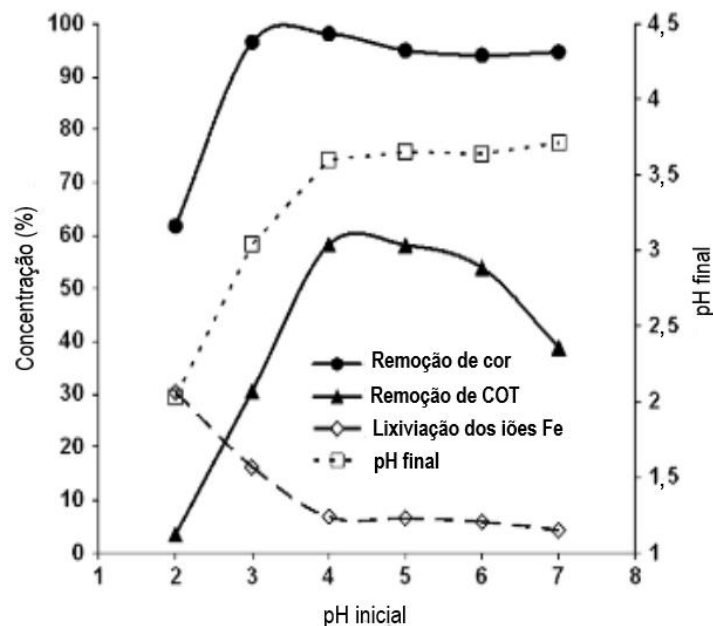


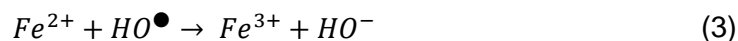
Figura 3 – Influência do pH inicial na descoloração e mineralização da solução de RB137 através da reação de Fenton em condições de catálise heterogênea e a lixiviação dos íons metálicos presentes no catalisador [12].

1.3.2.2 Quantidade de H₂O₂

A quantidade de peróxido de hidrogénio é outro parâmetro crucial na reação de Fenton, pois é a partir deste que se dá a formação dos radicais HO• responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Em teoria quanto maior quantidade de peróxido mais rápida será a reação e vice-versa. No entanto é de apontar que ambientalmente tal facto não é benéfico, uma vez que o tratamento de resíduos orgânicos tem como objetivo melhorar a relação entre CQO (Carência Química de Oxigénio e CBO (Carência Biológica de Oxigénio) [8]. Uma grande quantidade de peróxido de hidrogénio pode ter um efeito negativo na reatividade dos microrganismos responsáveis pelo tratamento da matéria orgânica [8]. Por outro lado, uma grande quantidade de peróxido de hidrogénio iria obrigar a um maior custo de tratamento quando o volume de resíduos orgânicos é demasiado elevado [8]. Por fim, o excesso de quantidade de peróxido pode provocar um aumento da CQO do efluente, fazendo com que a qualidade dos resíduos sólidos tratados não satisfaça os padrões para descarga devido à CQO inócua [8].

1.3.2.3 Quantidade de metal

Uma quantidade elevada de metal em geral pode melhorar a taxa de degradação de matéria orgânica, no entanto o metal não pode ser adicionado sem limite. Paralelamente uma quantidade excessiva de metal pode ter um efeito negativo se durante o tratamento ocorrer o consumo do produto que se pretende que seja gerado, como exemplificado na equação (3):



Do ponto de vista ambiental, um excesso de metal pode acarretar um aumento no custo do tratamento dos resíduos orgânicos. No caso de uma catálise homogênea o grande problema associado ao excesso de catalisador é formação de um grande volume de lamas, sendo necessário um processo subsequente de tratamento de lamas ^[8]. A presença de uma maior quantidade de metais na água é também outro fator limitante, havendo necessidade do tratamento posterior destes efluentes para que se cumpra a legislação sobre descarga para o meio ambiente ^[8].

Nos processos heterogêneos a reciclagem do catalisador é vantajosa, porém esta é limitada pela lixiviação do íon metálico presente no catalisador, o que pode resultar na desativação do catalisador ^[8]. Em ambos os processos o importante é fazer uma otimização da quantidade de catalisador a ser utilizada.

1.3.2.4 Temperatura

Uma das principais razões para o uso das reações de Fenton advém-se do facto da temperatura do meio reacional não necessitar ser muito elevada, esta pode ser realizada à temperatura ambiente o que acaba por ser a opção mais escolhida nos diferentes estudos. Todavia, a temperatura ótima para que ocorra maior degradação de matéria orgânica situa-se entre os 30 e 50 °C, como é demonstrado na figura 4, referente à degradação do verde malaquita, num estudo efetuado por Hashemian ^{[8], [10], [13]}. Um dos benefícios do aumento da temperatura corresponde à diminuição da quantidade de catalisador necessária ^[8]. Outra razão para se aumentar a temperatura do sistema reacional é o aumento das constantes de velocidade da reação que seguem a Lei de Arrhenius ^[8].

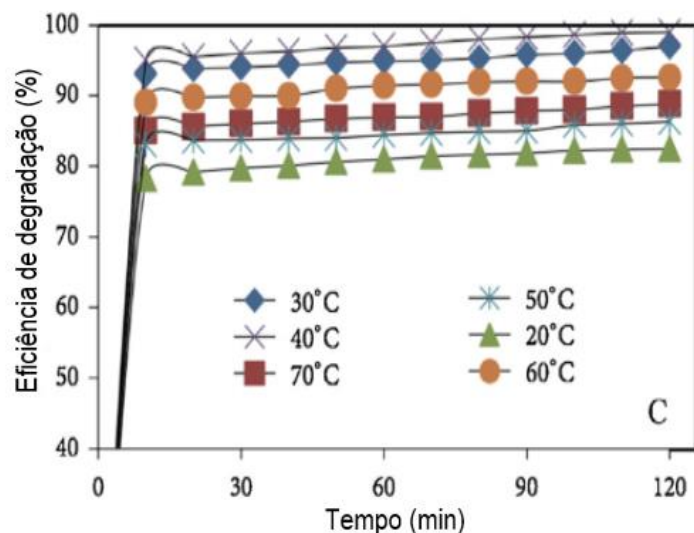
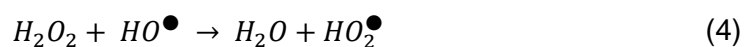


Figura 4 – Influência da temperatura na eficiência de degradação do verde malaquita através da reação de Fenton ^[13].

O aumento da temperatura acima do intervalo ótimo faz diminuir as constantes cinéticas da reação, o que pode ser explicado por ocorrer uma competição entre a degradação orgânica através do ataque do HO• e a reação descrita na equação (4) ^[8]:



1.3.3. Variações da reação de Fenton

Atualmente existem diferentes tipos de reações de Fenton, de forma a ultrapassar algumas dificuldades que os métodos convencionais apresentam. Na figura 5 são apresentadas variações dos processos de Fenton.

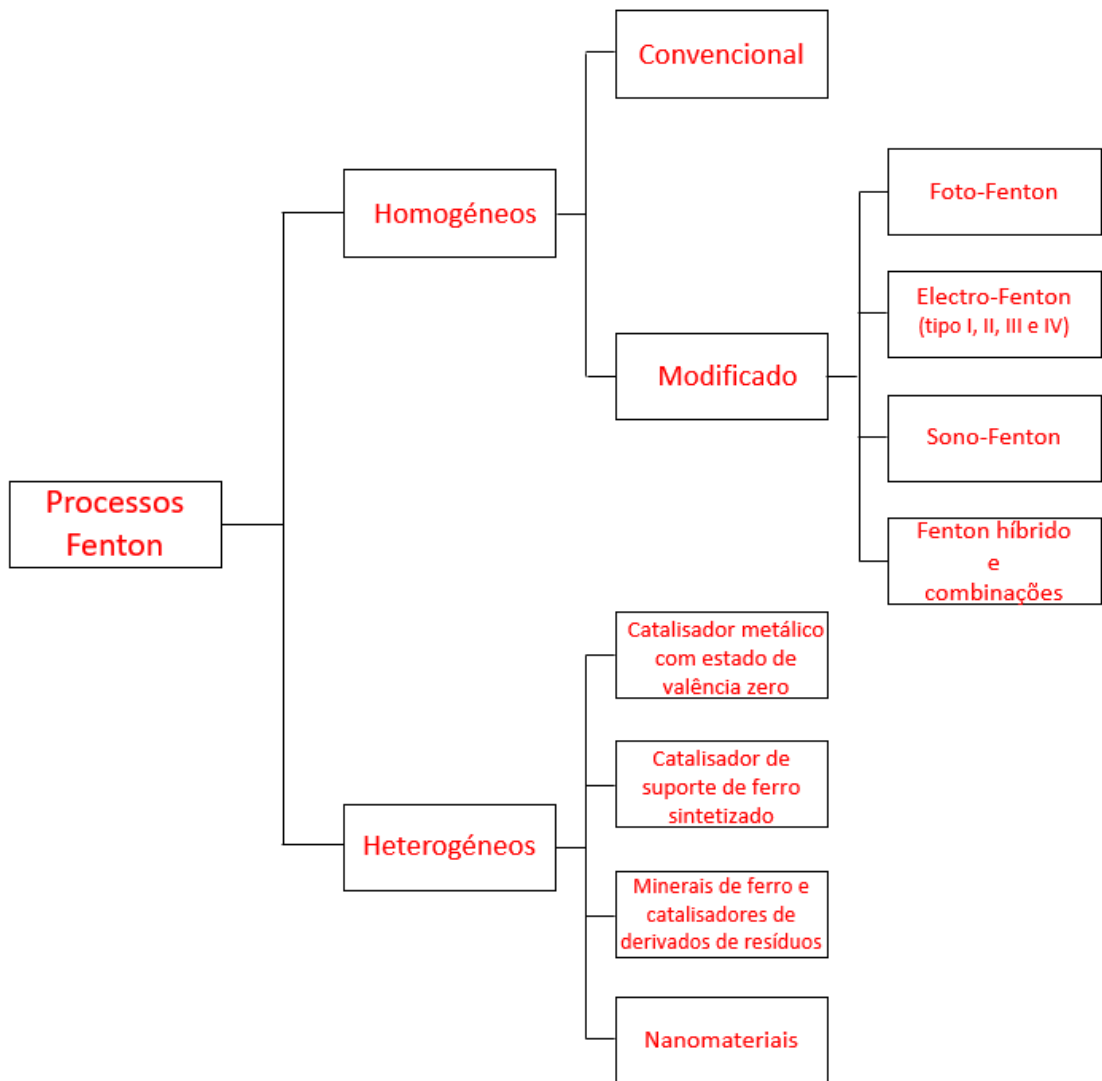


Figura 5 - Tipos de reações de Fenton ^[14].

1.3.3.1. Variações das reações de Fenton homogêneas

O processo de Fenton homogêneo convencional, como foi referido é semelhante ao processo de Fenton heterogêneo, a grande diferença está na utilização do ião ferroso na forma de sal, o que não irá permitir a recuperação do mesmo. O problema do uso deste tipo de reação é a sensibilidade das condições operatórias, como o pH, dado que só existe atividade catalítica entre pH 3 e 4. Valores acima deste intervalo originam a precipitação do ferro em $\text{Fe}(\text{OH})_3$ diminuindo a quantidade de Fe^{2+} inativando a reação ao longo do tempo ^[14].

No processo de foto-Fenton, a degradação dos produtos orgânicos é aumentada pela radiação UV através de 3 etapas: foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} promovendo a regeneração do catalisador, fotólise direta do peróxido de hidrogénio para o radical hidroxilo e foto-

descarboxilação dos carboxilatos ferrosos ^[14]. Estas 3 etapas contribuem para uma maior taxa de degradação de matéria orgânica, diminuindo a quantidade de catalisador e o volume de lamas. O processo de foto-Fenton encontra certos desafios, como a complexidade do design e o *layout* do processo, o custo elevado dos reatores com lâmpadas UV e o curto ciclo de vida destas fontes artificiais de radiação UV, para além de um elevado consumo de energia e disponibilidade limitada da radiação solar ^[14].

O processo eletro-Fenton descreve o processo de Fenton em combinação com oxidação eletroquímica, existem 4 tipos diferentes deste processo, dependendo do mecanismo de adição ou formação do reagente de Fenton:

O tipo I o peróxido de hidrogénio é produzido electroquimicamente *in situ* através da redução catódica do oxigénio dissolvido, enquanto o Fe^{2+} é adicionado externamente, iniciando a reação de Fenton ^[14]. Esta tecnologia mitiga os custos associados ao manuseamento do peróxido de hidrogénio e reduz a quantidade de catalisador a introduzir e a produção de lamas ^[14].

O tipo II é conhecido por peroxicoagulação, o Fe^{2+} é produzido através da oxidação de um ânodo de ferro. Os iões de ferro acumulam-se no meio aquoso com o aumento do tempo de eletrólise, levando à formação de $Fe(OH)_3$. A quantidade de iões ferro precipitados pode ser diminuída através do uso de eletricidade ^[14].

No tipo III, denominado de Fered-Fenton, é adicionado Fe^{3+} que é reduzido a Fe^{2+} com recurso a um cátodo ^[10]. O tipo IV refere-se à peroxidação eletroquímica, em que o peróxido é adicionado enquanto o Fe^{2+} é produzido *in situ* ^[14].

No processo de Sono-Fenton há aplicação de ondas de ultrassons a um líquido levando a uma cavitação acústica, ou seja, a formação, crescimento e colapso de pequenas bolhas de vapor. A cavitação originada pelo rebentamento das bolhas produz picos de temperatura e pressão que levam à decomposição da matéria orgânica ^[14]. As vantagens deste tipo de processo é a produção de radicais extra. Outro aspeto positivo é a melhoria da mistura e contacto entre os radicais hidroxilo e os poluentes e maior regeneração dos iões ferrosos ^[14].

1.3.3.2. Variações das reações de Fenton heterogéneas

Nos processos heterogéneos também existem modificações ao processo convencional já descrito, uma das diferentes vias é recorrer a um catalisador metálico no estado de valência de zero (ZVI, “Zero-Valent Iron”). O mecanismo ZVI é bastante complexo, uma vez que

ocorrem vários fenômenos em simultâneo: oxidação, redução, coprecipitação e adsorção [14]. Em condições ácidas a camada superficial das partículas de Fe^0 oxidam fazendo com que haja produção de Fe^{2+} *in situ* [14]. O Fe^0 deve ser solubilizado para catalisar a reação com o peróxido de hidrogênio. O pH deve manter-se ácido para que ocorra a oxidação dos poluentes, o seu aumento pode provocar uma acumulação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na superfície do metal, resultando na perda de reatividade [14]. As vantagens da aplicação deste tipo de processo residem na baixa toxicidade e custo, elevada reatividade na geração do radical hidroxilo, fácil separação do líquido após tratamento e menor lixiviação de ferro para a solução [14].

Outra modificação no processo heterogêneo consiste no uso de minerais de ferro e catalisadores de baixo custo provenientes de resíduos. Vários óxidos de ferro podem ser utilizados no seu estado natural na catálise da reação de Fenton, sendo um exemplo magnetite [14]. Catalisadores produzidos a partir de resíduos beneficia o baixo custo, estando enquadrado no conceito de economia circular. As lamas são um exemplo de resíduo que atua como um suporte do catalisador, sendo bastante utilizado devido ao seu elevado teor em carbono [14].

Por fim os nanomateriais têm uma área superficial elevada, melhoram a aptidão dos catalisadores heterogêneos, devido a apresentarem poucos impedimentos à difusão, daí a fácil acessibilidade dos reagentes aos numerosos centros ativos. A atividade e seletividade das nanopartículas de catalisador são altamente dependentes do seu tamanho, forma e estrutura superficial, bem como do seu volume e composição superficial. As nanopartículas podem ser sintetizadas por vários métodos como, por exemplo, tratamentos hidrotérmicos. Porém o uso desta tecnologia apresenta algumas desvantagens como, perda de reatividade devido aglutinação em agregados, redução da área específica e envenenamento dos centros ativos por parte dos resíduos orgânicos que se pretende eliminar [14].

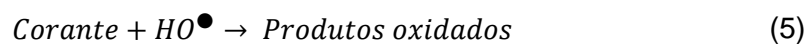
1.3.4. Vantagens e desvantagens das reações de Fenton

A utilização das reações de Fenton é cada vez mais vulgar devido à sua capacidade para remoção de matéria orgânica no tratamento de efluentes de ETARs e por serem reações de curta duração que podem ser realizadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os reagentes são de fácil disponibilidade e de manuseamento. São reações que podem ser integradas em processos existentes, os catalisadores são económicos e não tóxicos e não é necessária uma elevada energia para ativação do peróxido de hidrogênio [14], [15].

As desvantagens das reações de Fenton estão mais relacionadas com o processo homogêneo, visto que as condições reacionais do meio são mais sensíveis, o pH tem de ser baixo na ordem de 3 para que a reação seja eficaz, outra desvantagem é a alta produção de lamas, devido à lenta regeneração dos íons metálicos, a mineralização incompleta da matéria orgânica também constitui outro dos problemas deste tipo de reação ^{[15], [16]}.

1.3.5. Modelação cinética das reações de Fenton

Partindo da reação base (equação (5)):



é possível escrever uma lei de velocidade da degradação de uma espécie, por exemplo um corante, através da equação (6).

$$\frac{-d[\text{Corante}]}{dt} = k_1[\text{Corante}][HO^\bullet] \quad (6)$$

Esta equação é no entanto, mais complexa uma vez que a espécie HO^\bullet é uma espécie intermediária e pode envolver-se em múltiplas reações (ver figura 2), desde a oxidação do corante, até reações de terminação deste radical.

Isto significa que na prática, apesar do elevado número de passos que possam estar envolvidos na reação é possível escrever a lei de velocidade numa forma simplificada:

$$\frac{-d[\text{Corante}]}{dt} = k_{ap} [\text{Corante}]^n \quad (7)$$

em que n é a ordem da reação e k_{ap} é a constante de velocidade aparente, esta constante reflete variados efeitos nomeadamente a concentração dos íons Fe^{2+} , de H_2O_2 , intermediários e outras constantes de velocidades de outras reações dependentes ^{[17], [18]}.

As modelos mais comumente utilizados para descrever os resultados cinéticos das reações de Fenton são os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A forma linearizada destes modelos permite obter as constantes cinéticas diretamente do declive das retas obtidas por regressão linear. A constante de taxa de pseudo-primeira ordem assume que a taxa da reação depende da concentração do corante. A forma linearizada deste modelo é apresentada na equação 8:

$$\ln [\text{Corante}] = \ln [\text{Corante}]_0 - k_{ap1} t \quad (8)$$

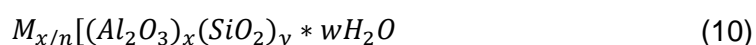
onde $[\text{Corante}]$ é a concentração do corante, $[\text{Corante}]_0$ a concentração inicial do corante, k_{ap1} a constante cinética de pseudo primeira ordem e t o tempo. A forma linearizada dos modelos de pseudo-segunda ordem é apresentada na equação 9.

$$\frac{1}{[\text{Corante}]} = \frac{1}{[\text{Corante}]_0} + k_{ap2} t \quad (9)$$

onde todos os símbolos têm o mesmo significado da equação 8 e k_{ap2} é a constante cinética de pseudo-segunda ordem, a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem é nestes processos é comumente relacionada a processos de adsorção, dependendo tanto do reagente quanto dos locais de superfície. É também importante referir que importante referir que ainda que menos frequentemente outros tipos de modelos cinéticos têm sido aplicados como o modelo combinado de pseudo-primeira ordem ou o de dois passos ^[19].

1.4. Zeólitos

Os zeólitos têm grande aplicabilidade industrial em processos que envolvam fenômenos de adsorção, separação, catálise e biomedicina [20]. Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos, as suas estruturas são compostas por SiO_4^+ e AlO_4^- , ou seja Si e Al coordenados tetraedricamente e ligados por pontes de oxigênio. Os diferentes tamanhos das aberturas dos canais e cavidades destes materiais são originadas pelo número de pontes de oxigênio que as formam [21], [22]. A estrutura zeolítica é capaz de atuar como material hospedeiro e nano-reator beneficiando a catálise Os zeólitos podem ser representados pela seguinte fórmula química:



onde y está entre 2 e 10, n é o número de valência do catião M, w é o número de moléculas de água, x+y é o número total de tetraedros, atingindo diferentes valores consoante a razão Si/Al.

Em geral, os zeólitos são sintetizados sob condições básicas com pH superiores a 9 onde o radical hidroxilo atua como agente mineralizador, neste tipo de síntese a nucleação é significativa e os cristais crescem rapidamente [23]. Porém a síntese também pode ser feita em condições mais neutras na presença meio de flúor, sendo que a síntese em meio básico é utilizada em sínteses industriais [23]. A Comissão Estrutural da Associação Internacional de Zeólitos, cataloga 248 tipos diferentes de estruturas zeolíticas [24].

1.4.1 História dos Zeólitos

Em 1758 Alex Fredrik Cronsted foi o primeiro a utilizar o termo “zeólito”, depois de observar o comportamento de um mineral que, ao ser aquecido parecia estar a ferver. A palavra zeólito tem origem nas palavras gregas “zeo” (para ferver) e “lito” (pedra) [25]. O primeiro zeólito a ser documentado foi a estilbite pelo próprio Cronstedt. O autor também foi responsável pela introdução da classificação mineralógica dos minerais de zeólitos [26].

A tabela 1 documenta algumas das descobertas e inovações feitas no estudo dos zeólitos:

Tabela 1 – Cronologia de alguns acontecimentos relativos ao estudo dos zeólitos.

Ano	Inovações
1857	A. Damour demonstra que a desidratação reversível não altera a morfologia dos zeólitos ^[26] .
1862	Sainte-Claire Deville afirma ter preparado levinite em laboratório ^[25] .
1896	G. Friedel após observar a absorção de líquidos orgânicos por zeólitos é o primeiro a enunciar o conceito de zeólito como um material poroso ^[26] .
1913	A <i>Permutit-Filter Company of Berlin</i> lança no mercado americano os primeiros zeólitos sintéticos em amaciadores de água ^[26] .
1925	O. Weigel e E. Steinhof demonstram o efeito de peneiro molecular por parte dos zeólitos ^[26] .
1927	R. J. Leonard é primeiro a fazer a caracterização de um zeólito recorrendo à difração de raios X ^[26] .
1932	J. W. McBain estabelece que o termo “peneiro molecular” é utilizado apenas quando sólidos porosos atuam como peneiros à escala molecular ^[26] .
1948	R. Barrer é o primeiro a sintetizar um zeólito de material sintético sem correspondente natural ^[26] .
1964	R. M. Milton e D. W. Breck sintetizam o zeólito Y ^[25] .
1969	Argauer e Landolt sintetizam pela primeira vez o zeólito ZSM-5 ^[25] .

1.4.2. Propriedades dos zeólitos

Os zeólitos são materiais que apresentam uma estrutura tridimensional bem definida. A sua atividade catalítica pode ser incrementada pela introdução de centros ativos. Na figura 6 é apresentado um esquema com as principais características dos zeólitos.



Figura 6 – Propriedades dos zeólitos ^[27].

1.4.2.1. Controlo da seletividade de forma

Os zeólitos com os seus poros de dimensões regulares e bem definidas são capazes de discriminar reagentes ou produtos através do tamanho e forma quando apresentam diferenças na difusão num determinado sistema de canais de poros, ou seja, um produto que se forme no interior da estrutura e for de dimensão semelhante aos poros por onde se irá difundir a velocidade será baixa, mas se for ainda mais volumoso não consegue difundir-se. Este é um mecanismo bastante utilizado nos processos de craqueamento onde o efeito de seletividade de forma dos zeólitos produz gasolina com um maior índice de octano e é obtido um maior rendimento de propileno ^[27].

1.4.2.2. Propriedades de adsorção

Os zeólitos são materiais hidrofílicos que dependente da relação Si/Al da estrutura podem ser adsorventes mais ou menos eficientes de moléculas polares ou apolares. Porém zeólitos

de sílica pura são altamente hidrofóbicos desde que o número de defeitos internos do silanol seja baixo. Através do controlo da relação Si/Al é possível controlar a polaridade do zeólito, este controlo pode ser feito por síntese ou tratamento pós-síntese. Isto torna possível a preparação de catalisadores com diferentes polaridades [27].

1.4.2.3. Ativação dos reagentes por defeito de confinamento em zeólitos

No estudo de peneiros moleculares entre os quais se destacam os zeólitos, como catalisadores ou adsorventes, equacionou-se que a geometria sua superfície acessível às diferentes moléculas poderá ter consequências para o estado físico do sistema bem como a evolução química das moléculas adsorvidas [28]. Derouane propôs que devido ao efeito de confinamento, as moléculas de adsorvato nos zeólitos tendem a otimizar as suas interações de van der Waals com as paredes do zeólito este efeito é denominado de “efeito ninho” [27]. [28]. Este efeito diferencia os zeólitos de materiais amorfos, no sentido em que os efeitos de confinamento podem levar ao reconhecimento de locais específicos de adsorção de reagentes, produtos intermediários ou produtos de reação.

Quando o tamanho de uma molécula se aproxima do tamanho dos poros e das cavidades do zeólito, deve também ser considerado o confinamento eletrónico, que é capaz de influenciar a energia do reagente alterando a sua reatividade. O confinamento eletrónico é devido ao carácter parcialmente covalente do zeólito, onde os eletrões não estão localizados nos átomos da estrutura, mas estão parcialmente deslocalizados através de toda a rede. Assim, quando os tamanhos dos canais do zeólito se aproximam do tamanho da molécula confinada, a densidade orbital molecular (HOMO) cairá abruptamente para um valor próximo de zero ao atingir as paredes. Isto provocará contração nas orbitais da molécula adsorvida com alterações correspondentes no nível de energia e no estado de pré-ativação [27].

1.4.2.4. Centro ácidos catalíticos nos zeólitos

Os centros ácidos de Brønsted são gerados nas superfícies dos zeólitos quando Si^{4+} é substituído isomorficamente por um catião metálico por exemplo o Al^{3+} . Esta substituição cria uma carga negativa na rede que pode ser compensada por um protão. Do ponto vista estrutural, o centro ácido de Brønsted num zeólito pode ser visto como um híbrido de ressonância das estruturas I e II da figura 7, onde a estrutura I é um oxigénio totalmente ligado

com um próton e a estrutura II é um grupo silanol com uma interação fraca com o ácido de Lewis ^[27].

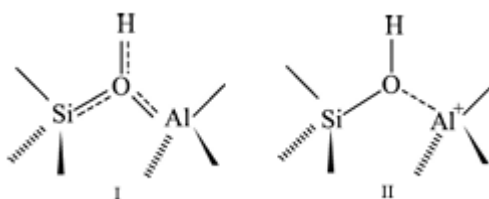


Figura 7 – Representações do zeólito com estrutura cristalina (estrutura I) e estrutura amorfa (estrutura II) ^[27].

A interação do ácido de Lewis, o radical hidroxilo com um Al, com base nas regras de Gutmann para explicar a interação entre átomos que doam e aceitam pares de elétrons ^[27]. Mortier propôs uma teoria geral que poderia explicar o porque do modelo I ser mais representativo de um centro ácido numa estrutura cristalina de um zeólito, enquanto o modelo II representa uma estrutura amorfa sílica-alumínio onde não existe estabilização por simetria de longo alcance ^[29].

A substituição do Si por Al origina centros ácidos de Brønsted, mas a presença de Al pode originar centros ácidos de Lewis. Os centros ácidos de Lewis são menos compreendidos que os centros ácidos de Brønsted devido às suas múltiplas vias de formação ^[30]. A geometria da estrutura destes centros pode mudar de uma estrutura tetraédrica para octaédrica consoante as condições de tratamentos térmicos como a calcinação ^[30]. Esta capacidade dos ácidos de Lewis e a sua facilidade de coordenação, faz com que se liguem facilmente a aniões ou a moléculas com pares eletrônicos não ligantes ^[27]. Para a deteção dos centros ácidos de Lewis, a piridina é o composto indicado, devido à sua capacidade de interagir fortemente com ambos os tipos de centros ácidos ^[30].

1.4.3. Aplicações dos zeólitos

Apesar da descoberta dos zeólitos ter sido reportada ainda no decorrer do século XVIII, e apesar de no início do século XX comercializarem-se amaciadores com zeólitos sintéticos adicionados, a sua aplicação foi praticamente inexistente até aos anos 60. Após a síntese de zeólitos como ZSM-5 ou Y a sua aplicação ficou a ser bastante direcionada para processos de indústrias pesadas como a indústria petrolífera. Atualmente, para além continuarem a ser bastante solicitados em catálise, os zeólitos são também empregues em processos de

separação ou adsorção devido a sua porosidade muito desenvolvida e elevada área superficial.

As principais aplicações dos zeólitos estão presentes na figura 8:

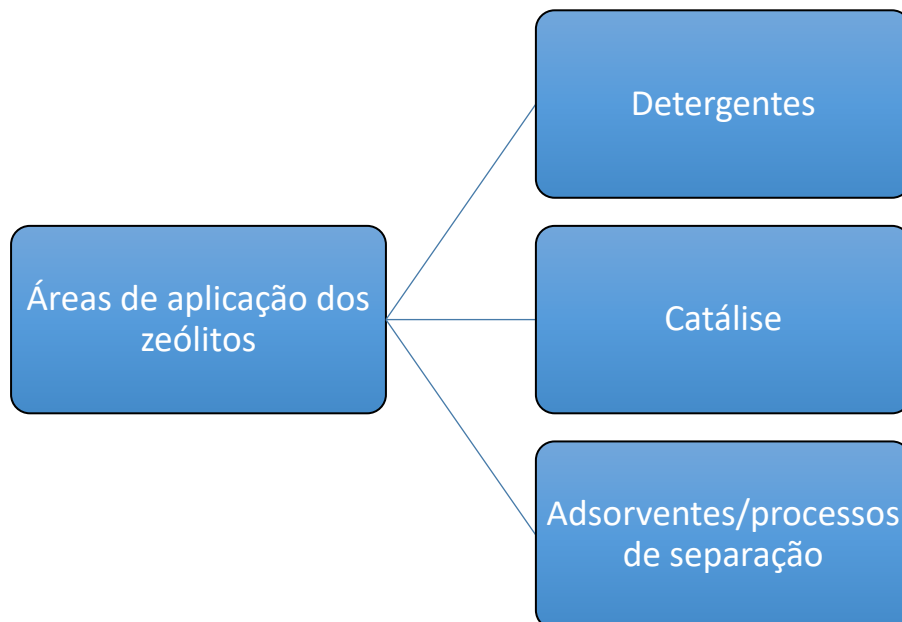


Figura 8 – Principais aplicações dos zeólitos ^[31].

No caso da catálise como já foi referido a indústria petrolífera recorre a zeólitos com a estrutura FAU (Faujasite), nomeadamente o zeólito Y, no processo de cracking catalítico (FCC) na produção de gasolina. Para este processo catalítico, o zeólito Y é o zeólito mais requisitado, representado cerca de 95 % do mercado. Porém existem refinarias usam zeólitos da estrutura MFI ou BEA na tentativa de melhorar o rendimento do processo ^[31], ^[32].

Em termos de adsorção/ processos de separação a porosidade controlada faz dos zeólitos ótimos adsorventes tal como o carvão ativado. Por esta razão os zeólitos são cada vez mais utilizados na área ambiental sobretudo no tratamento de águas residuais onde podem também ser conjugados com iões metálicos para ocorrência de reações redox que conduzem à degradação da matéria orgânica. Os zeólitos A ou ZSM-5 são bons exemplos de aplicação nesta área ^[33], ^[34].

A comercialização de amaciadores de água contendo zeólitos foi uma das primeiras aplicações destes materiais. A aplicação dos zeólitos em detergentes teve como objetivo substituir o tripolifosfato de sódio presente nos amaciadores que é um agente causador da eutrofização de rios ou lagos onde é descarregado ^[31].

1.4.4. Zeólitos usados

No desenvolvimento da presente dissertação foram usados zeólitos, ZSM-5 e BEA, as quais foram utilizados para suportar o íon metálico Fe^{3+} inserido na sua estrutura.

1.4.4.1. Zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 foi descoberto pela “Zeolite Socony Mobil”, sendo caracterizado por ter uma razão Si/Al muito elevada. A estrutura deste zeólito é do tipo MFI, apresenta os seguintes parâmetros de cela unitária: $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$; $b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}$; $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$. Esta estrutura, figura 9, apresenta dois sistemas de canais que se cruzam e nos quais se formam cavidades compostas por 10 membros (10 MR) de diâmetro cerca de 6 \AA^2 [35].

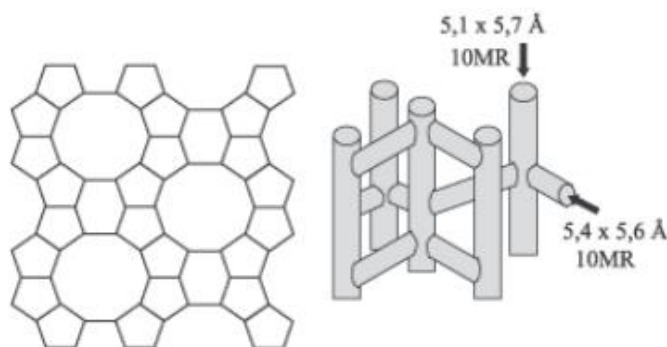


Figura 9 – Representação de estrutura do zeólito ZSM-5 [35].

1.4.4.2. Zeólito BEA

O zeólito BEA possui um sistema tridimensional com anéis de 12 membros e com aberturas de poros $6,6 \text{ \AA} \times 6,7 \text{ \AA}$, sendo bastante utilizado a nível industrial, principalmente na produção de etilbenzeno. O zeólito BEA, figura 10, foi sintetizado por Wadlinger et al., em 1967, a estrutura do zeólito é BEA [36], [37].

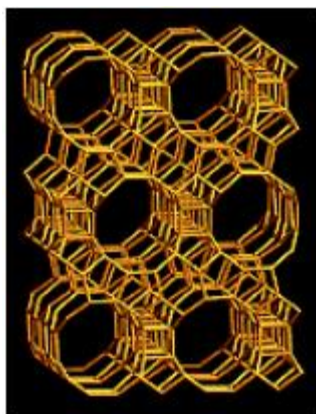


Figura 10 – Representação da estrutura do zeólito BEA ^[37].

1.5. Modificações na estrutura zeolítica

A relação Si/Al é um fator determinante nas propriedades dos zeólitos, como a estabilidade térmica e hidrotérmica, a força dos sítios ácidos de Brønsted, a atividade catalítica e a seletividade. Existem procedimentos pós-síntese que visam a alteração do rácio molar Si/Al numa tentativa de tornar certo zeólito mais seletivo ou com uma capacidade catalítica superior [38].

1.5.1. Desaluminação

A desaluminação é o tratamento pós-síntese mais antigo tendo sido originalmente desenvolvido para controlar o número e a força dos sítios ácidos em zeólitos com baixo teor de sílica, através do aumento da relação Si/Al [39]. Barrer e Makki foram os primeiros investigadores a explorarem este tratamento pós síntese nos zeólitos no início da década de 60 [38], [39]. A desaluminação consiste na remoção seletiva de átomos de Al da estrutura zeolítica, levando à criação de maior porosidade, principalmente mesoporos, como é demonstrado na figura 11 [38]. A desaluminação pode ocorrer de duas formas: a primeira em fase de vapor através de tratamento térmico sob atmosfera inerte ou sob vapor de água. A segunda forma é em solução recorrendo a uma lixiviação ácida, por exemplo com ácido clorídrico, ou recorrendo a agentes quelantes como EDTA [39].

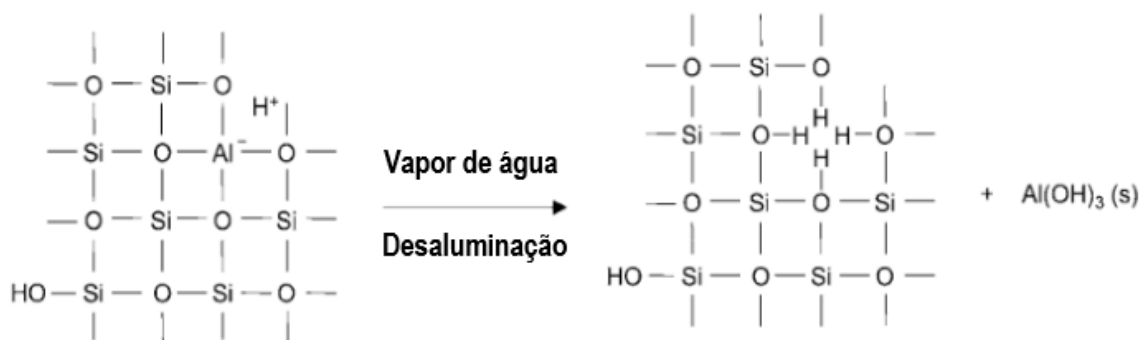


Figura 11 – Demonstração da remoção seletiva no tratamento de desaluminação [40].

Muitos investigadores denotaram que a desaluminação leva a alterações estruturais no zeólito podendo resultar em uma melhor estabilidade hidrotérmica e melhores conversões nos processos catalíticos pois a desaluminação permite a criação de mesoporos, sendo que a atividade catalítica é condicionada pela dimensão do poro. Logo a difusão num mesoporo acaba por ser mais vantajosa do que num microporo [41].

A desaluminação é um processo pós-síntese bastante aplicado em zeólitos com a estrutura FAU, como é caso do zeólito Y que é um zeólito com uma baixa relação Si/Al ^[42].

1.5.2. Dessilicação

Uma outra opção para criação de mesoporosidade nos zeólitos é a dessilicação que consiste na extração controlada do silício da estrutura em meio alcalino, este tratamento resulta numa metodologia promissora na produção de mesoporos sem provocar, idealmente, impacto na acidez do zeólito ^[43]. Geralmente o agente dessilicante é NaOH, e como na desaluminação o objetivo da dessilicação é alterar a relação Si/Al do zeólito ^[39]. Este tratamento é capaz de se adequar a mais tipos de estruturas zeolíticas como BEA, MOR ou MFI, sendo esta última a que melhor se ajusta a este tipo de tratamento ^{[40], [44]}.

A dessilicação mostra-se como um tratamento pós-síntese muito promissor devido aos resultados que demonstram que existem um benefício catalítico nas amostras dessilicadas. Outro benefício da dessilicação é que o zeólito pode ser tratado com NaOH a temperaturas moderadas ^[45].

A figura 12, demonstra como silício é seletivamente dissolvido do cristal do zeólito levando à formação de uma rede mesoporosa ao invés de ocorrer uma degradação dos cristais do zeólito. Isto ocorre devido ao alumínio incorporado na rede cristalina que contém uma carga negativa, sendo o elemento que conduz o processo de dessilicação através da repulsão da carga do ião hidróxido ^[45].

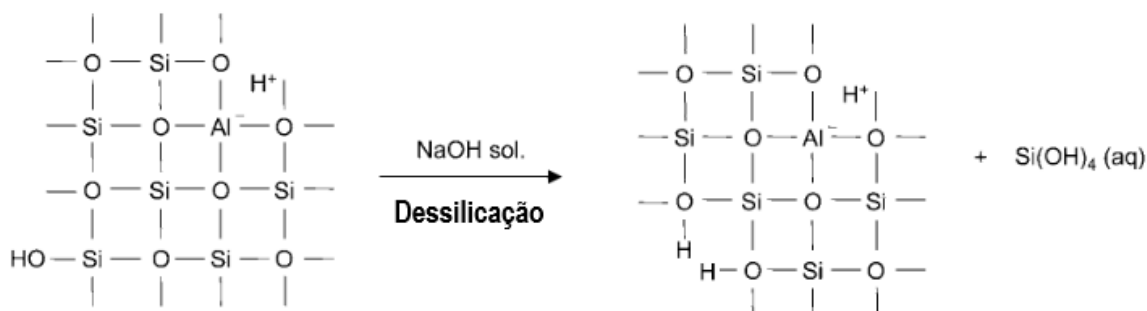


Figura 12 – Demonstração da remoção seletiva do silício na rede cristalina do zeólito por dessilicação ^[40].

Conseqüentemente a quantidade de alumínio presente na estrutura do zeólito (ou seja a sua razão Si/Al) é de importância crucial para a viabilidade da dessilicação, como é

demonstrado na figura 13. Ou seja, um zeólito composto por um alto teor de silício irá ter uma dissolução excessiva, enquanto um zeólito composto com uma grande quantidade de alumínio a dessilicção é praticamente inexistente. O rácio molar Si/Al ótimo é de 25 a 50 [45], [46].

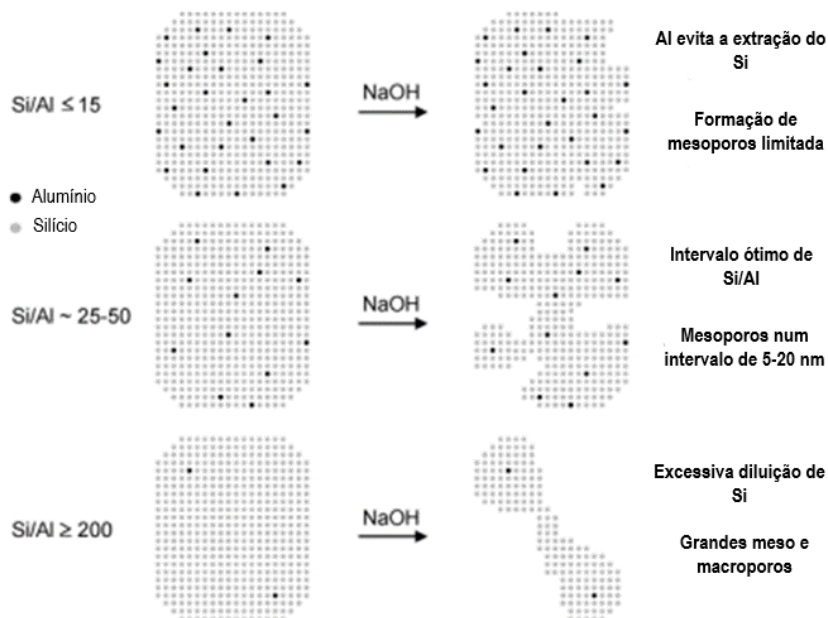


Figura 13 – Representação da influência do alumínio no processo de dessilicção [46].

Uma vez que o processo de dessilicção é iniciado nos grupos silanol mais suscetíveis na superfície externa dos cristais é expectável que o tamanho do cristal tenha impacto na cinética de extração do Si durante o tratamento [46]. A taxa de hidrolisação da ligação (Si-O) na proximidade do alumínio é reduzida. O alumínio não é removido da estrutura, uma vez que o hidróxido é utilizado como agente mineralizante nas sínteses zeolíticas e as condições de dessilicção são semelhantes, um meio básico aquoso pode permitir a reintegração do alumínio que está na fase líquida na estrutura do zeólito, permitindo que, em condições muito otimizadas tanto acidez como cristalinidade são preservadas [45], [46].

1.5.3. Tratamento ácido pós dessilicção

Após a dessilicção muitos dos poros formados e os já existentes sofrem obstrução por parte do Si que é removido da estrutura, formando-se depósitos de material na entrada dos poros, o que irá dificultar acessibilidade das moléculas alvo aos centros do zeólito. A solução para contornar o problema é realização de um tratamento ácido, geralmente recorrendo a HCl [42].

1.6. Inserção do íon metálico na estrutura zeolítica

1.6.1. Permuta iônica

A permuta iônica pode ser definida como intercâmbio catiões ou aniões entre a fase sólida e o meio de solução, esta permuta é realizada de numa quantidade estequiometricamente equivalente, ou seja, iões com a mesma carga são trocados em igual quantidade ^{[47], [48]}.

A permuta iônica geralmente é aplicada para zeólitos com baixo teor de sílica como os zeólitos A e X que contém excelentes capacidades de permuta. Tais zeólitos possuem elevadas densidades de local de permuta, gradientes de campo elétrico elevado e um grande número de moléculas de água. Embora a distância entre os locais de permuta seja geralmente de pouca importância para os iões monovalentes, os iões multivalentes podem ser incapazes de satisfazer vários locais que se encontram para além de uma certa distância ^[49]. A presença, ou ausência, de água no interior do zeólito pode ter um efeito profundo no distanciamento dos locais de permuta. Uma consideração adicional é a contribuição dos locais de defeito (SiO) e dos grupos SiO para o sucesso da permuta iônica ^[49].

O grau de permuta pode estar correlacionado com o grau de hidratação dos iões, quanto maior for a densidade de carga do íon, maior será a sua esfera de hidratação, logo a sua blindagem à carga será maior ^[49].

1.6.2. Mecanoquímica

Nas últimas décadas, a mecanoquímica tem registado um aumento de popularidade, de forma a superar desvantagens dos processos de síntese provenientes dos vários ramos da química. A mecanoquímica é área da química que lida com reações sob a influência de energia mecânica, este conceito foi denominado em 1919 por Ostwald ^[50]. A definição atual de mecanoquímica dada pela IUPAC refere que a mecanoquímica é “uma reação química induzida pela absorção direta de energia mecânica” ^[50].

Um dos problemas por parte das sínteses químicas convencionais é o uso de solventes orgânicos que são prejudiciais para o meio ambiente. A mecanoquímica é capaz de reverter o problema pois as sínteses que ocorrem neste processo requerem quantidades pequenas de solventes ou podem ser conduzidos sem qualquer líquido ^[51].

Os zeólitos quando são submetidos a tratamentos mecanoquímicos, sofrem alterações das propriedades texturais e estruturais dependendo da intensidade das forças mecânicas usadas

para o objetivo pretendido [51]. Ao aplicar-se uma baixa energia mecânica é favorecido o processo de permuta iônica ou catálise, quando se aplicam energias altas acontece amorfização do zeólito. As mudanças na textura do zeólito geralmente ocorrem com energias médias [38]. A figura 14 demonstra as diferentes etapas nos tratamentos possíveis de se realizar na mecanoquímica.



Figura 14 – Tratamentos que são possíveis de realizar com mecanoquímica [51].

O equipamento utilizado na mecanoquímica é o moinho de bolas, sendo possível encontrar-se dois tipos de moinhos de bolas, o planetário e o de agitação. A distinção entre os dois tipos de moinho é que o moinho de bolas planetário utiliza a rotação em que o tempo de ensaio está dependente da velocidade angular selecionado, ao passo que no moinho de bolas de agitação, o equipamento agita-se com uma frequência predefinida e que está em Hertz.

2. Parte Experimental

2.1. Preâmbulo

Neste capítulo serão apresentados todos reagentes, materias, métodos experimentais e equipamentos empregues na execução do trabalho experimental.

Este capítulo está organizado segundo a seguinte estrutura:

2.2. Material de partida e identificação das amostras;

2.3. Tratamento prévio realizado ao zeólito;

2.4. Adição do ião Fe^{3+} por permuta iónica;

2.5. Adição do ião Fe^{3+} por mecanoquímica;

2.6. Métodos de caraterização do catalisador;

2.7. Ensaio de adsorção;

2.8. Ensaio catalítico (Reação de Fenton);

2.9. Curva de calibração.

2.2. Material de partida e identificação das amostras

Como material de partida foram utilizados os zeólitos: BEA: CP814E, da Zeolyst, na forma amónio: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ e ZSM-5: CBV 3024E, da Zeolyst, forma amónio; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$.

Ambos os zeólitos foram tratados termicamente (calcinação) numa mufla (Nabertherm, Controller B170). Este tratamento permite a passagem dos zeólitos da forma amónio para a forma protónica, o tratamento ocorreu durante 6 h, nas primeiras 2 h foi feito o aquecimento da temperatura ambiente até aos 550 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/ min.. Nas restantes 4 h a temperatura foi mantida constante a 550 °C. A figura 15 mostra o equipamento onde os zeólitos de partida foram calcinados.



Figura 15 – Mufla Nabertherm, Controller B170.

O material de partida foi direcionado para 3 vias distintas sendo estas: o tratamento prévio, a adição do ião Fe^{3+} por meio de uma permuta iónica, e a adição do ião Fe^{3+} através de mecanoquímica. Nestas duas últimas vias o zeólito parte da forma amoniacal.

2.3. Tratamento prévio realizado ao zeólito

A dessilicção é efetuada com NaOH (1 N de NaOH, Fluka) numa concentração de 0,1 M para o zeólito BEA e 0,4 M para o zeólito ZSM-5. O zeólito na forma protónica é adicionado à solução de NaOH numa razão 30 mL solução por grama de zeólito. O meio reacional é aquecido sob uma placa de aquecimento (IKA, C-MAG HS 7) com agitação a uma temperatura de 60 °C durante 30 min. Após o término da reação, o meio reacional é recolhido e centrifugado numa centrífuga (Hermle, Z 216 M) com uma velocidade angular de 6 000 rpm durante 5 min. O sobrenadante é separado do sólido e este é seco em estufa (Memmert) a 80 °C durante cerca de 24 h. Depois do sólido seco, realiza-se uma permuta iónica uma solução 2 M de NH_4NO_3 (Merck), numa razão de 25 mL de solução por grama de sólido. A permuta iónica é realizada à temperatura de 80 °C durante 6 h, usando uma placa de aquecimento com agitação. O meio reacional é recolhido para centrifugação, nas mesmas condições descritas anteriormente, por forma a separar o sobrenadante do zeólito dessilicado. O zeólito dessilicado é seco em estufa, a 80 °C durante 24 h, sendo posteriormente calcinado na mufla a uma temperatura de 500 °C durante 3 h.

O tratamento ácido é aplicado ao zeólito dessilicado com 0,1 M HCl (Carlo Erba) numa razão de 30 mL de solução por grama de zeólito dessilicado, a 70 °C durante 3 h, numa placa de aquecimento com agitação. Após o término do ensaio o sólido é recolhido do meio reacional por centrifugação e seco em estufa antes de ser novamente calcinado na mufla a 500 °C durante 3 h.

2.4. Adição do ião Fe^{3+} por permuta iónica

Para adição do ião Fe^{3+} através de permuta iónica usou-se ao nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (> 99 %, Merck) enquanto precursor do ião Fe^{3+} . A permuta foi realizada com uma solução com concentração de 3,65 mM, razão de 35 mL de solução por grama de zeólito, à temperatura ambiente durante 24 h sob agitação utilizando-se uma placa de agitação (P-Selecta, Agimatic-S). Após o término da permuta iónica o meio reacional é recolhido sendo centrifugado a 6 000 rpm durante 5 min. O sobrenadante foi separado do sólido e este último foi colocado na estufa a 80 °C durante 24 h. Por fim o sólido é calcinado a 350 °C durante 4 h (com uma rampa de temperatura de 5 °C/min.) na mufla.

2.5. Adição do íon Fe^{3+} por mecanoquímica

Num copo misturou-se o zeólito e a massa de nitrato de ferro nonahidratado pré-determinada para garantir uma percentagem Fe^{3+} de aproximadamente 0,7% em massa. A mistura é depois transferida para um moinho de bolas (VWR Star Beater) para a síntese dos catalisadores por via mecanoquímica. O moinho de bolas é apresentado na figura 16:



Figura 16 – Moinho de bolas de agitação, VWR Star Beater.

O moinho de bolas é constituído por dois vasos metálicos com 1,5 mL de volume do qual apenas 1/3 da sua capacidade é volume útil, foram utilizadas 5 esferas aço inox com 3 mm de diâmetro em cada um dos vasos metálicos. A frequência utilizada foi de 10 Hz e o tempo de ensaio foi de 10 min. As condições reacionais no moinho de bolas, número de esferas, diâmetro, frequência e tempo de ensaio foram otimizadas anteriormente, durante o projeto ZeoMed referente à Bolsa de Iniciação à Investigação com a Ref^a IPL/2022/ZeoMed_ISEL/BII/5M.

O catalisador é recolhido e posteriormente calcinado a 350 °C durante 4 h (com uma rampa de temperatura de 5 °C/min) na mufla.

A designação das várias amostras de catalisador obedeceu ao seguinte código, como é demonstrado na figura 17, exemplificando para um dos catalisadores sintetizados:

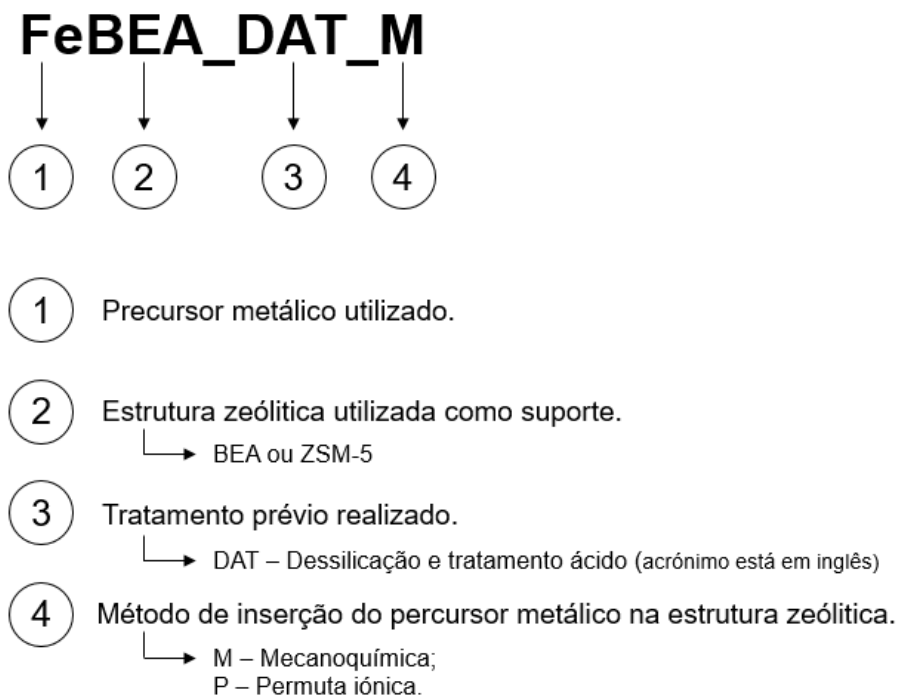


Figura 17 – Designação do código de identificação das amostras de catalisador.

Nota: Caso 3 não seja realizado, o código segue a sequência 1,2 e 4.

A figura 18 esquematiza a síntese dos catalisadores desde a sua calcinação até a inserção do ião metálico, tomando a estrutura ZSM-5 como exemplo:

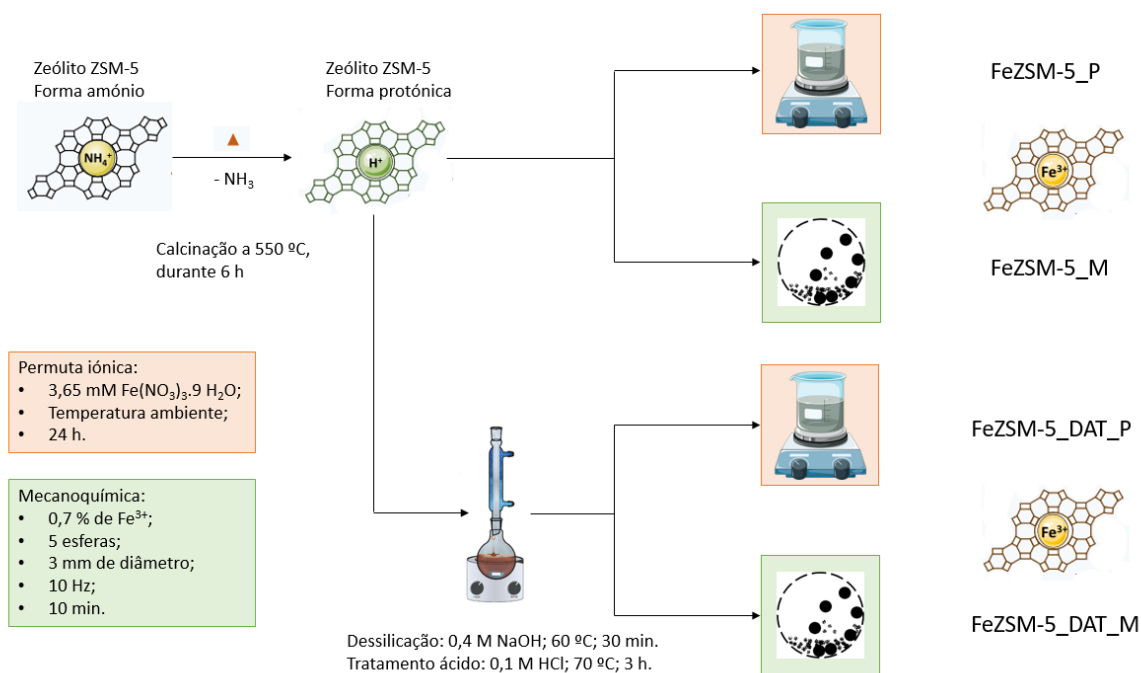


Figura 18 – Esquema da síntese dos catalisadores.

2.6. Métodos de caracterização do catalisador

Os catalisadores foram caracterizados por 3 técnicas distintas: difração de raios-X, usando o método dos pó, isotérmicas de adsorção com N₂ a -196 °C e análise elementar. A caracterização da cristalinidade foi obtida por análise dos dados de difração de raios-X (Philips, Analytical PW 350/60 X'Pert PRO with X'Celerated detector, Almelo, The Netherlands). Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente sob radiação incidente CuK α , por varrimento contínuo desde 5 até 40 (° 2 θ), com tamanho de passo de 0,017 (° 2 θ), usando um tempo por passo de 40 segundos. A cristalinidade foi calculada através da soma das áreas dos picos mais intensos apresentados nos difratogramas presentes nas figuras ao longo do relatório. No caso do HBEA o pico mais intenso está situado a 22° de 2 θ [52], enquanto para HZSM-5 de acordo os picos mais intensos são os situados entre 23° e 25° de 2 θ [53]. A percentagem de cristalinidade é obtida efetuando-se o rácio da soma das áreas para as diferentes amostras com a soma da área do zeólito de partida, que foi usado como referência. O equipamento de difração de raios-X é apresentado na figura 20:



Figura 19 – Difrátometro de raios-X.

As propriedades texturais foram caracterizadas através de isotérmicas de adsorção de N₂ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtidas no equipamento automático Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics Instruments Corporation), que é apresentado na figura 20:



Figura 20 – Equipamento automático Micromeritics ASAP 2010.

Antes de serem analisadas as amostras foram desgaseificadas a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h sob vácuo superior a 10^{-2} Pa . O volume dos microporos e a área externa, foram quantificados pela aplicação ao método α_s . A distribuição do tamanho dos mesoporos foi obtida através da Teoria Funcional da Densidade Híbrida (DFT Plus $\text{\textcircled{R}}$ V2.01 para ASAP 2010 V5.00).

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises, IST, Lisboa, Portugal.

Durante o projeto ZeoMed, foram realizados ensaios para determinação do tamanho de partícula. As análises do tamanho de partícula por difração a laser, efetuaram-se no

equipamento Mastersizer 3 000 (Malvern Panalytical), (vide figura 21), no laboratório PharmaLab no ISEL, através do método de dispersão húmida, usando água como agente dispersante.



Figura 21 – Equipamento Mastersizer 3 000.

2.7. Curva de Calibração

No estudo cinético da reação de Fenton com o ferro suportado em catalisadores modificados, o corante azul de metileno foi utilizado como molécula modelo avaliando desta forma a eficácia de degradação desta molécula nos diferentes catalisadores. A quantificação foi feita por espectrofotometria UV-Visível, sendo que o processo de gradual desaparecimento da cor foi monitorizado por medidas de absorvância do meio reacional a diferentes tempos. Antes da realização da curva de calibração, fez-se o varrimento completo do espectro UV-Vis. do azul de metileno (figura 22) para identificação da banda característica.

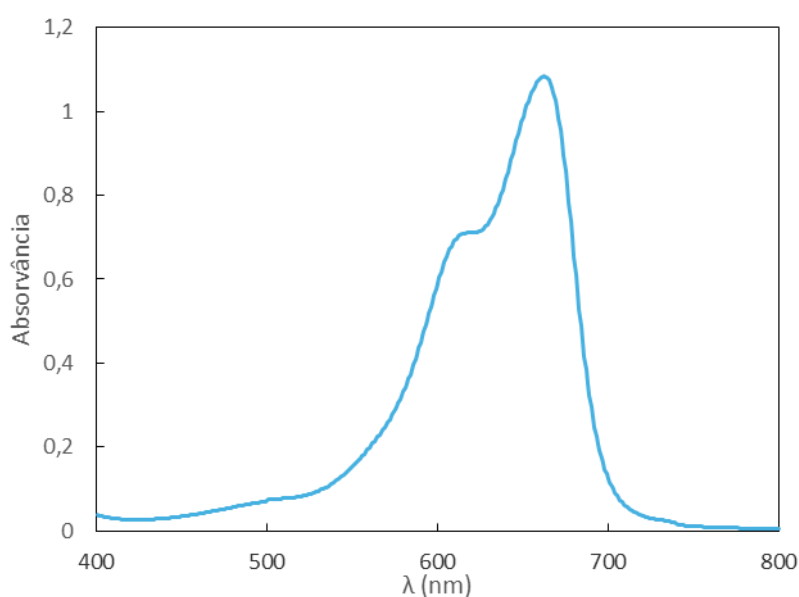


Figura 22 – Espectro UV-Vis. completo do azul metileno.

A determinação da concentração de azul de metileno envolveu a obtenção de espectros entre os comprimentos de onda 800 e 400 nm e a construção de uma curva de calibração envolvendo as medidas de absorvância de soluções de azul de metileno com concentração entre 0,5 e 8 ppm (vide anexo IV). A curva de calibração obtida (figura 23) corresponde à variação da absorvância no comprimento de onda de 663 nm com a concentração da solução.

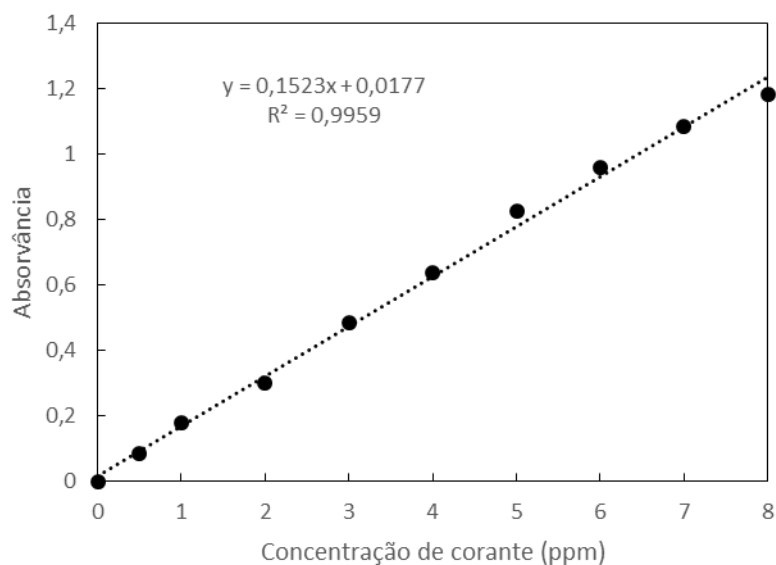


Figura 23 – Curva de calibração do corante azul de metileno.

Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro de feixe duplo (Jasco V530), figura 24, usando água desionizada como referência e células de quartzo de 10 mm de percurso ótico.



Figura 24 – Espectrofotômetro Jasco V-530.

2.8. Tempo de equilíbrio e ensaio de adsorção

Durante a execução dos primeiros ensaios cinéticos, colocou-se a possibilidade de ocorrerem dois fenómenos em simultâneo, a adsorção e a reação. Para se isolar, na medida do possível, estes dois fenómenos realizou-se um ensaio cinético para determinar o tempo necessário até se atingir o equilíbrio do processo de adsorção.

O procedimento seguinte foi aplicado em cada um dos 7 frascos que constituem o ensaio batch realizado com o catalisador FeZSM-5_P. Exatamente 10 mg de catalisador FeZSM-5_P foram pesadas com precisão usando uma balança analítica (Kern ADB), figura 25 A. A massa pesada foi colocada nos 7 recipientes de plástico de 50 mL (tubos de centrifugação com rosca e tampa), figura 25 B.

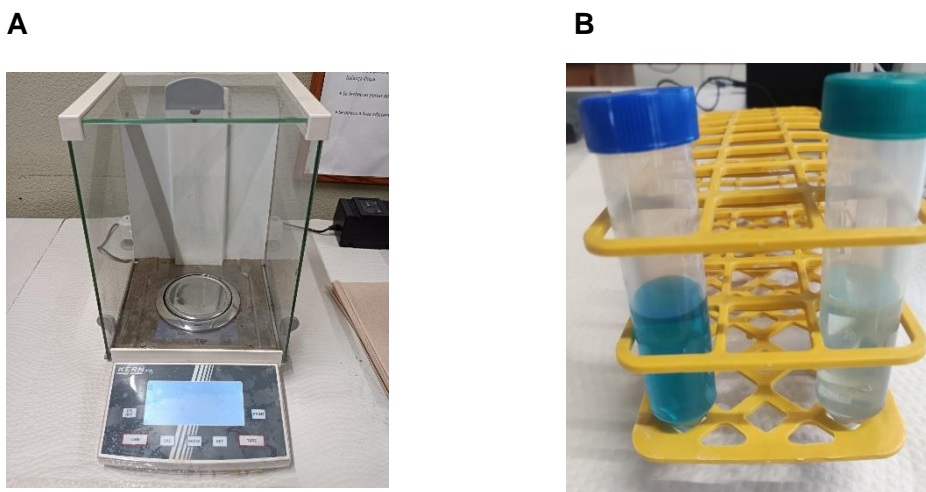


Figura 25 – Balança analítica (A) e tubos reacionais utilizados (B).

Os tubos foram previamente testados para garantir que não existe adsorção significativa do corante nas paredes. Em seguida, 25 mL de soluções pré-preparadas com concentração de 7 ppm foram adicionadas aos recipientes juntamente com uma barra magnética (5 mm x 2 mm) e os recipientes foram fechados. Os recipientes foram imersos num banho de água cuja temperatura era mantida a 40 °C através de uma cabeça termostática (Julabo MP). Este banho foi colocado acima de um agitador magnético multiposição (Selecta Multimatic 9-S), figura 26, que garante que as barras magnéticas nos recipientes reacionais se mantivessem em movimento durante os ensaios independentemente da sua posição relativa no banho termostático.

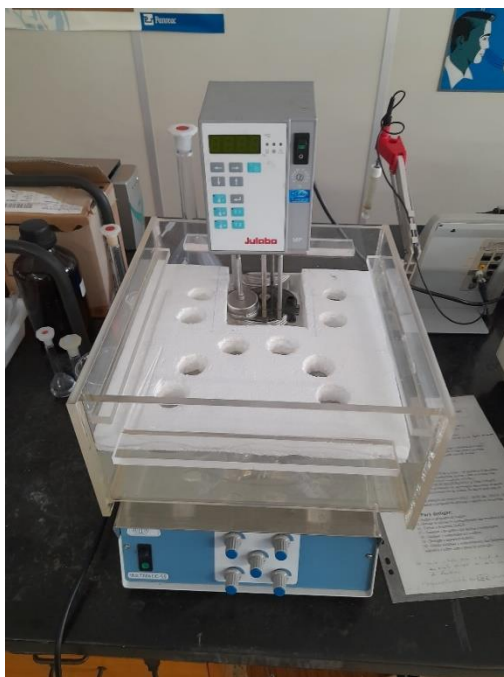


Figura 26 – Montagem utilizada nos testes de adsorção.

A quantificação do corante em solução implicou que antes da análise a solução tivesse de ser separada do sólido em suspensão. Isto foi realizado por centrifugação, usando uma centrífuga (Hermle, Z206A), figura 27, operando a uma velocidade de 6 000 rpm num período de 10 minutos.



Figura 27 – Centrífuga Hermle, Z206A.

Alíquotas da solução sobrenadante foram retiradas com cuidado com ajuda de uma pipeta de Pasteur evitando que o sólido no fundo do recipiente de centrifugação se movesse. As absorvâncias foram medidas num espectrofotómetro seguindo o mesmo procedimento descrito nos ensaios da curva de calibração.

Cada ponto resultou de uma média de pelo menos três alíquotas retirada de cada frasco, garantindo que o resultado (concentração) tinha um desvio padrão abaixo de 5%. A concentração foi obtida por conversão das leituras de absorvância em concentração através da curva de calibração apresentada no ponto 2.7. Nas soluções coradas que ultrapassassem a gama de aplicação da curva de calibração, essas soluções passavam por um processo de diluição sendo que no cálculo da concentração o fator de diluição era levado em conta.

A figura 28, apresenta os resultados do ensaio cinético de adsorção que determinou o tempo para que o sistema obtive o equilíbrio de adsorção, no anexo V estão os valores de concentração de corante e o tempo de ensaio a que foram retiradas alíquotas da solução.

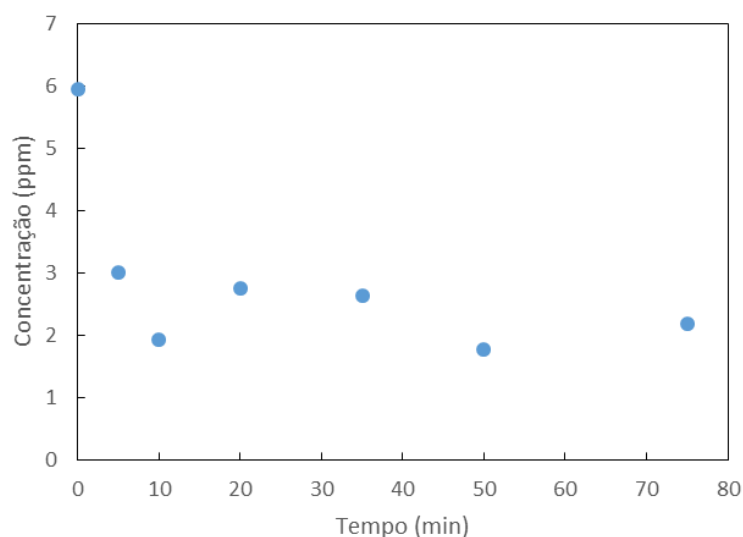


Figura 28 – Curva cinética do processo de adsorção de azul metileno no catalisador FeZSM_P.

Com base nos resultados foi estabelecido um tempo de equilíbrio prévio à reação de 60 minutos. Este intervalo garante uma margem suficiente alargada de tempo para que o fenómeno de adsorção atinja o mencionado equilíbrio.

Adicionalmente foi também realizada uma isotérmica de adsorção com o propósito de avaliar ainda que de modo aproximado a capacidade de adsorção de uma das amostras ZSM-5. Para tal em 6 tubos de plástico de 50 mL foram colocados em contacto 10 mg de catalisador e 25 mL de solução de corante azul de metileno com as seguintes concentrações: 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 4,5 e 5 ppm. Após o tempo de equilíbrio estabelecido previamente (60 min.) a quantidade de corante em solução, (não adsorvido no catalisador) foi quantificado. Nas amostras BEA não foram realizadas isotérmicas, mas face à maior capacidade de adsorção deste material foram testadas diferentes concentrações iniciais de corante. O objetivo seria

garantir um valor inicial (antes do início da reação) de absorvância que permitisse acompanhar o processo reativo.

2.9. Ensaio catalítico (Reação de Fenton)

O seguinte procedimento foi aplicado em cada um dos oito frascos que constituem os ensaios batch realizados para cada um dos catalisadores. Cada frasco de 50 mL continha 10 mg de catalisador e um volume de solução de azul de metileno de 25 mL e uma barra magnética. A concentração de corante foi ajustada para cada estrutura zeolítica constituinte do catalisador, 7 ppm para ZSM-5 e 60 ppm para BEA.

Tal como foi descrito no ponto 2.8. os fenómenos adsorção e reação foram separados, estes oito frascos foram imersos num banho termostaticado a 40 °C e esperaram-se 60 minutos para o sistema reacional atingisse o equilíbrio de adsorção. Após os 60 minutos e antes de iniciar a reação, o pH das misturas (catalisador + solução corante) foi ajustado para um valor entre 3 e 4 usando uma solução de HCl 0,5 M. Este ajuste visa evitar eventuais fenómenos de precipitação de ferro. O controle do pH é feito através de aparelho de pH (Crison GLP), figura 29.



Figura 29 – Aparelho de pH.

A reação iniciava-se com a adição de 0,5 ml de uma solução de H₂O₂ (solução de peróxido de hidrogénio a 30 %, Carlo Erba) 0,07 M a cada um dos seis recipientes. O sétimo e oitavo frascos serviam de controle e não receberam nenhuma solução de H₂O₂. O sétimo frasco é o (tempo zero), ou seja, o momento em que se inicia a reação após o fenómeno de adsorção atingir o equilíbrio. O oitavo frasco faz o controle do fenómeno de adsorção.

Os restantes tubos foram utilizados para parar a reação em tempos pré-estabelecidos (5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos). A interrupção da reação foi feita adicionando uma pequena quantidade (aprox. 0,05 g) de tiosulfato de sódio pentahidratado (99,5 % - 101,0 %, Panreac) sólido aos recipientes nos tempos mencionados. A quantificação do corante em solução foi feita como descrito nos pontos 2.7 e 2.8.

3. Resultados e Discussão

3.1. Preâmbulo

O presente capítulo aborda os resultados dos métodos de caracterização dos catalisadores e os estudos catalíticos efetuados com estes. Para caracterização dos catalisadores foi quantificado o teor de Fe^{3+} presente na estrutura do catalisador por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O teor de Fe^{3+} foi quantificado nos diferentes catalisadores após a síntese dos catalisadores. Realizou-se a difração de raios-X de forma a analisar a cristalinidade dos catalisadores após processos de síntese. As propriedades texturais dos catalisadores foram caracterizadas com recurso a isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Para alguns catalisadores de ambas as estruturas zeolíticas foram realizadas modificações na sua rede cristalina alterando a razão Si/Al dos zeólitos de partida pelo tratamento de dessilicação. Por fim em termos de caracterização dos catalisadores é apresentado o tamanho de partícula e otimização das condições reacionais da mecanoquímica, que foi realizado durante o projeto ZeoMed, em que os catalisadores sintetizados durante a presente dissertação servem-se das mesmas condições reacionais das amostras sintetizadas durante o projeto.

Em termos catalíticos para quantificar a degradação do corante azul de metileno construiu-se uma curva de calibração com base em soluções padrão com várias concentrações de corante. Isolou-se o fenómeno de adsorção da reação, fazendo-se um ensaio cinético para descobrir o tempo até se atingir o equilíbrio entre adsorção e desadsorção, com o tempo determinado determinou-se isotérmicas ao realizar-se um ensaio com diferentes concentrações mais o catalisador. A inativação da reação de Fenton foi outro estudo feito, inativou-se a reação com 3 diferentes compostos sendo estes: tiosulfato de sódio, etanol e hidróxido de sódio. O estudo da velocidade cinética por espectrofotometria para cada catalisador, recorreram-se a modelos cinéticos de pseudo 1ª e 2ª ordem para interpretação dos resultados cinéticos. Por último selecionaram-se dois catalisadores para avaliar a capacidade de reutilização dos catalisadores para novos ensaios de Fenton.

O seguinte capítulo encontra-se dividido nos seguintes subcapítulos:

3.2. Caracterização dos catalisadores;

3.3. Reações de Fenton.

3.2. Caracterização do catalisador

3.2.1. Ensaios preliminares – otimização das condições dos ensaios de mecanoquímica

Tal como na análise do tamanho de partícula, as condições reacionais utilizadas na presente dissertação foram otimizadas durante o período de atividades do projeto ZeoMed. O objetivo desta otimização das condições no moinho de bolas, era obter o menor tamanho de partícula na ordem dos 100 nm, para posterior utilização do material zeolítico em aplicações biomédicas. Essencialmente foram estudados 4 parâmetros no tratamento mecanoquímico: número de esferas, diâmetro da esfera, frequência e tempo de ensaio. A designação das amostras seguiu o seguinte código: (forma do zeólito, nome da estrutura zeolítica, diâmetro das esferas (mm), frequência usada no equipamento (Hz), tempo de ensaio (min)).

Primeiramente otimizou-se o número de esferas e o seu diâmetro. O número de esferas das amostras ficou definido entre 3 e 5, tal como o seu diâmetro. No entanto não existem amostras com 5 esferas e 5 mm diâmetro devido ao volume útil dos vasos do moinho de bolas. Os resultados desta série de amostras está expresso na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades estruturais e texturais e tamanho de partícula para amostras em que se variou o número e diâmetro de esfera.

Amostra	Cristalinidade (%)	Propriedades texturais				Tamanho de partícula (µm)
		V _{super} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	
HZSM-5	100	0.05	0.10	0.15	0.07	3.51
HZSM 3-3-20-20	95	0.07	0.08	0.15	0.08	-
HZSM 3-5-20-20	81	0.03	0.09	0.12	0.08	-
HZSM 5-3-20-20	88	0.03	0.08	0.11	0.08	5.6
HBEA	100	0.02	0.11	0.13	0.40	7.65
HBEA 3-3-20-20	67	0.03	0.09	0.12	0.34	10.9
HBEA 3-5-20-20	52	-	-	-	-	10.9
HBEA 5-3-20-20	56	0.01	0.07	0.08	0.30	9.68

Os resultados apresentados demonstram que amostra com 3 esferas e um diâmetro de 5 mm não era opção mais viável pois além de uma maior amorfização do zeólito existe um aumento do tamanho de partícula resultante de agregação do zeólito durante o processo mecanoquímico. Por outro lado tanto amostra com 3 esferas e 3 mm diâmetro como a amostra

com 5 esferas e 3 mm diâmetro, mostram ser opções viáveis, com amostra com menor número de esferas preservando a cristalinidade e porosidade da amostra. Enquanto a amostra com mais esferas apresenta um ligeiro menor tamanho de partícula médio, como é visível na figura 30.

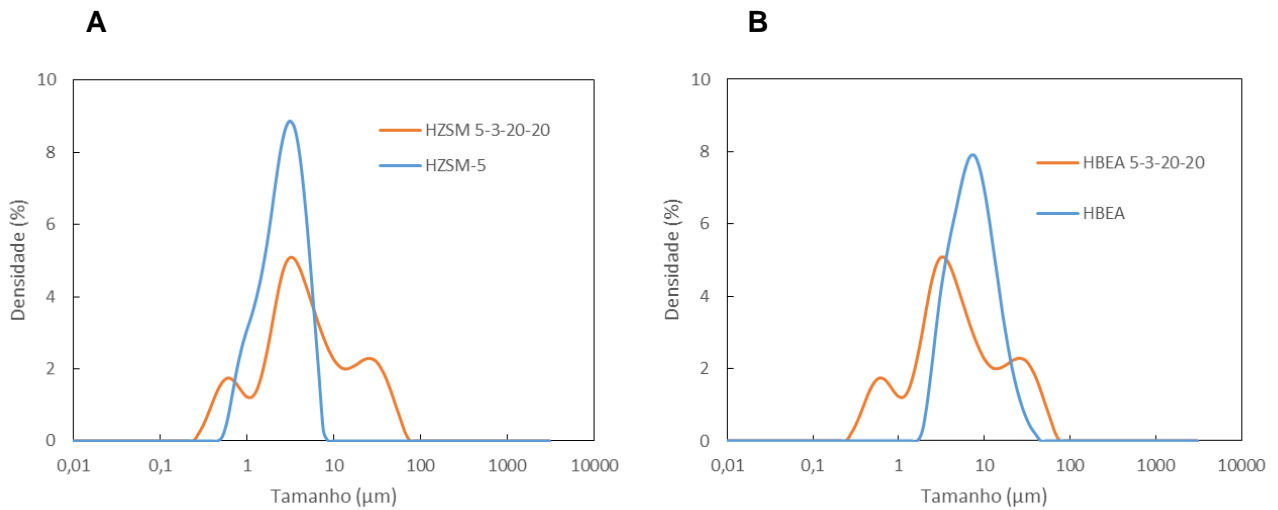


Figura 30 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras para amostras com o tamanho de partícula medio mais baixo. A) Série ZSM-5; B) Série BEA.

Com base no tamanho de partícula e na dispersão do mesmo, opção escolhida foi por optar com a amostra que continha 5 esferas e 3 mm de diâmetro, pois foi a amostra na qual houve um menor tamanho de partícula.

Após otimização do número e diâmetro de esfera, otimizou-se a frequência e o tempo de ensaio. Numa primeira instância aumentou-se a frequência e tempo de ensaio relativamente à série em que se otimizaram-se as condições de número e diâmetro de esfera, porém através da análise da figura 31 será perceptível que a opção não é viável.

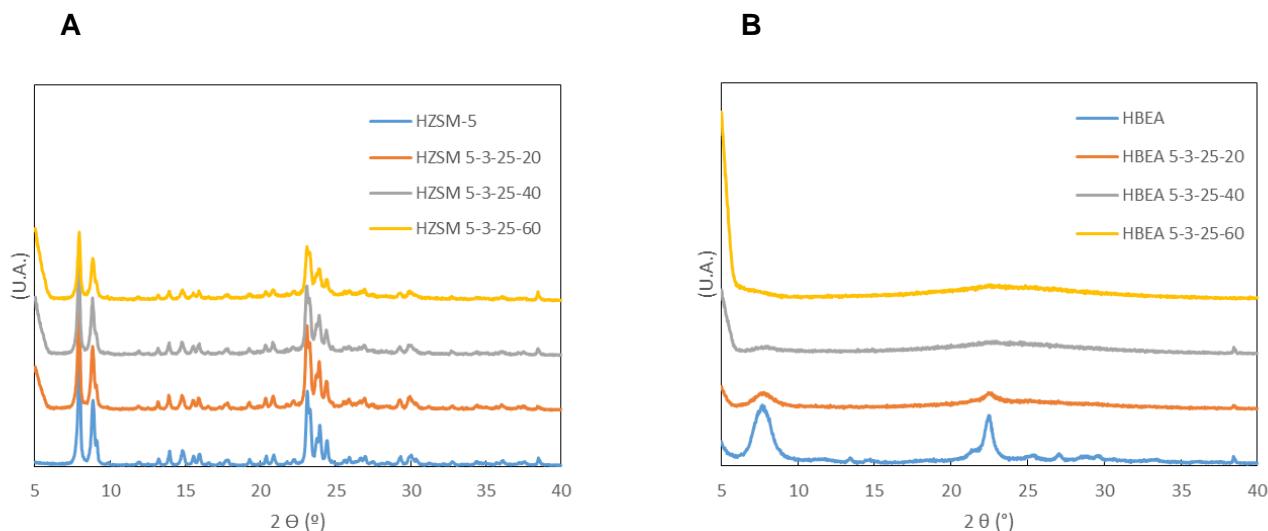


Figura 31 – Difractogramas das amostras com maior frequência e tempo de ensaio. A) Série ZSM-5; B) Série BEA.

Ao aumentar-se tanto a frequência como o tempo de ensaio o difractograma série BEA indica que existe uma amorfização total do zeólito. Na série ZSM-5 o efeito destas condições de ensaio mais agressivas não denota o mesmo impacto que na série BEA, muito possivelmente pela maior rigidez da estrutura ZSM-5, esta opção acabou por ser descartada.

O estudo de otimização da frequência e tempo de ensaio, prosseguiram com a diminuição tanto da frequência do equipamento, como do tempo de ensaio. Numa tentativa de diminuir a agregação registada nas séries anteriores as amostras de partida foram sempre mantidas em estufa antes da sua síntese, devido a hidrofiliidade do zeólito este pode ser capaz de reter humidade atmosférica facilitando assim a agregação das partículas. A designação das amostras passou a ter um S na sua nomenclatura que significa que o zeólito estava “seco” Os resultados do estudo efetuado estão presentes na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades estruturais, propriedades texturais e tamanho de partícula para as amostras em que se variou a frequência e o tempo de ensaio.

Amostra	Cristalinidade (%)	Propriedades texturais				Tamanho de partícula (µm)
		V _{super} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	
HZSM-5	100	0,05	0,10	0,15	0,07	3,51
HZSM 5-3-10-10_S	95	0,04	0,10	0,14	0,07	4,04
HZSM 5-3-10-5_S	96	0,05	0,10	0,15	0,07	4,07
HBEA	100	0.02	0.11	0.13	0.40	7.65
HBEA 5-3-10-10_S	87	0,03	0,12	0,15	0,41	8,63
HBEA 5-3-10-5_S	74	0,03	0,12	0,15	0,41	8,76

A suavização das condições da mecanoquímica demonstram melhor preservação das características iniciais do catalisador. Desde logo os parâmetros texturais das amostras mantém-se relativamente semelhantes às amostras de partida HZSM-5 e HBEA. As altas percentagens de cristalinidade das amostras indicam menor índice de amorfização suportando a hipótese de condições reacionais da mecanoquímica mais suaves serem as mais indicadas para o tratamento de ambas as amostras. O tamanho de partícula revela um ligeiro aumento, sendo mais favorável a utilização de uma frequência a 10 Hz e um tempo de ensaio de 10 minutos.

A figura 32 apresenta os resultados de todas as propriedades estudadas para este série de amostras:

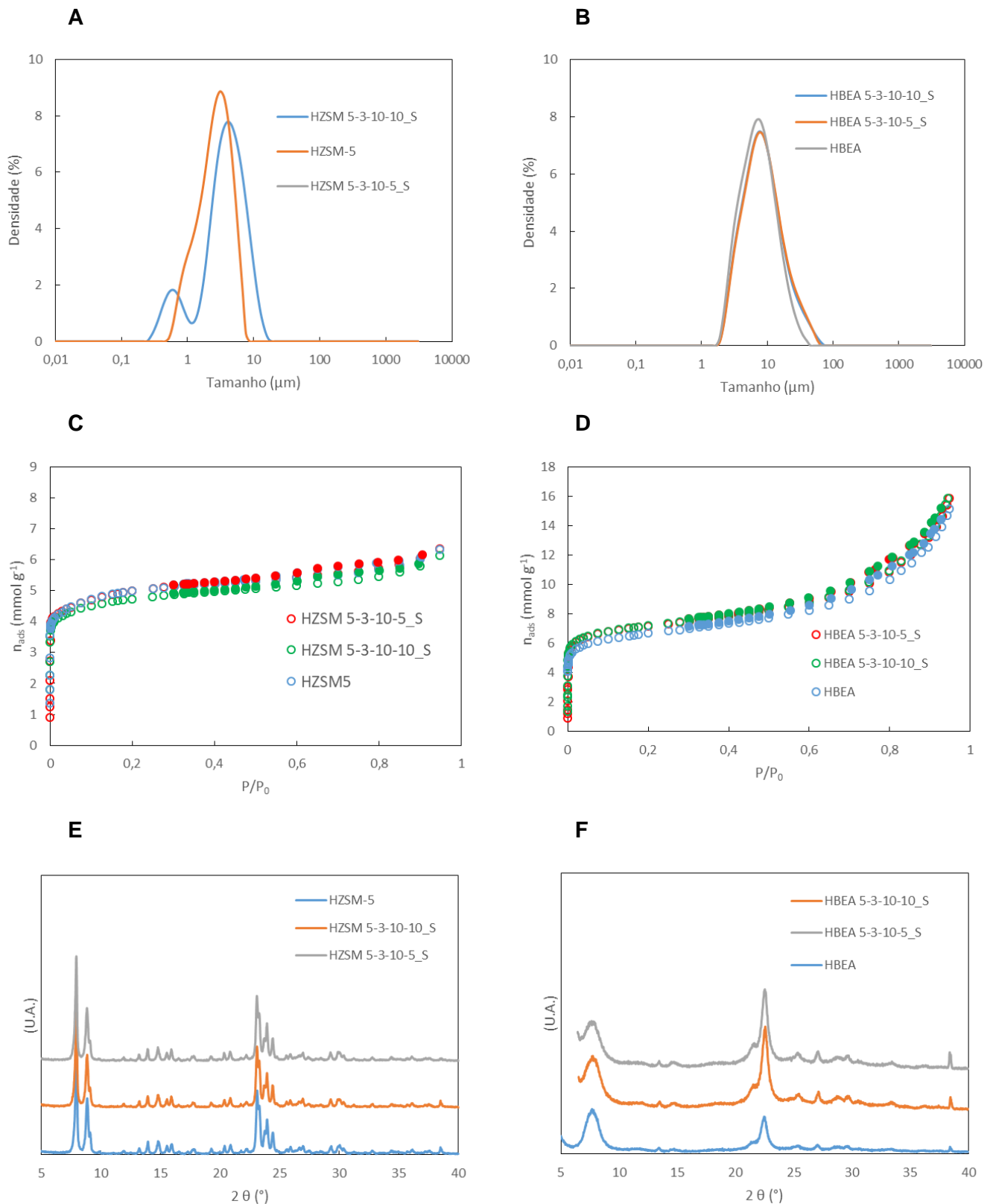


Figura 32 – Resultados de todas as análises realizadas às amostras otimizadas.

As representações gráficas das análises realizadas a este conjunto de amostras vão de encontro ao que se tinha concluído na análise aos valores da tabela 3. Ou seja, para o tratamento mecanoquímico os parâmetros frequência e tempo de ensaio não devem ter

condições reacionais muito agressivas. O seu agravamento origina maior amorfização, perda de porosidade e formação de grandes agregados de partículas.

3.2.2. Quantificação da percentagem de ferro nos catalisadores

A análise elementar dos catalisadores permitiu quantificar o teor de ferro presente nos catalisadores sintetizados pelas duas diferentes vias de inserção do metal. A tabela 4 apresenta a percentagem de ferro determinada nas análises:

Tabela 4 – Índice de ferro presente em cada catalisador.

Catalisador	% de Fe
FeZSM-5_P	0,29
FeZSM-5_M	0,61
FeZSM-5_DAT_P	0,33
FeZSM-5_DAT_M	0,65
FeBEA_P	0,61
FeBEA_M	0,65
FeBEA_DAT_P	0,68
FeBEA_DAT_M	0,77

A percentagem de ferro que se pretendia obter era de 0,7 % (grama de ferro/grama de zeólito), após determinação desta percentagem nas amostras modificadas de permuta iónica caso esta permitisse a total incorporação do ferro na estrutura zeolítica. Na tabela 4 é possível analisar que ambas as vias de inserção do metal são viáveis para a inserção do metal, embora no caso dos catalisadores da série ZSM-5 haja duas exceções uma vez que as percentagens apresentadas não se aproximam do valor pretendido. Muito possivelmente existe uma maior dificuldade no acesso aos centros ativos da estrutura ZSM-5, algo que não ocorre na estrutura BEA que é uma estrutura caracterizada por uma maior mesoporosidade.

As amostras de mecanoquímica demonstram um teor de ferro com valores próximos do que se pretendia, no entanto esta quantificação poderá estar inflacionada por partículas de ferro que não estão devidamente incorporadas estruturas zeolíticas, ficando sobretudo na superfícies externas do catalisadores.

A dessilicação seguida de tratamento ácido acaba por favorecer ligeiramente a eficiência da incorporação do ião metálico comparativamente às amostras comerciais, possivelmente a remoção de Si permite um melhor acesso dos iões metálicos no interior da estrutura zeolítica.

3.2.2. Difração de raios-X

A caracterização das amostras através da difração de raios-X, permite analisar a organização na estrutura cristalina após os processos de síntese do catalisador. Diferentes processos de síntese irão originar maiores ou menores alterações estruturais. Na figura 33, apresentam-se os difratogramas de todos os catalisadores preparados neste trabalho, estando divididos em duas séries de acordo com a estrutura zeolítica de suporte do íon metálico, *i.e.*, série ZSM-5 e série BEA.

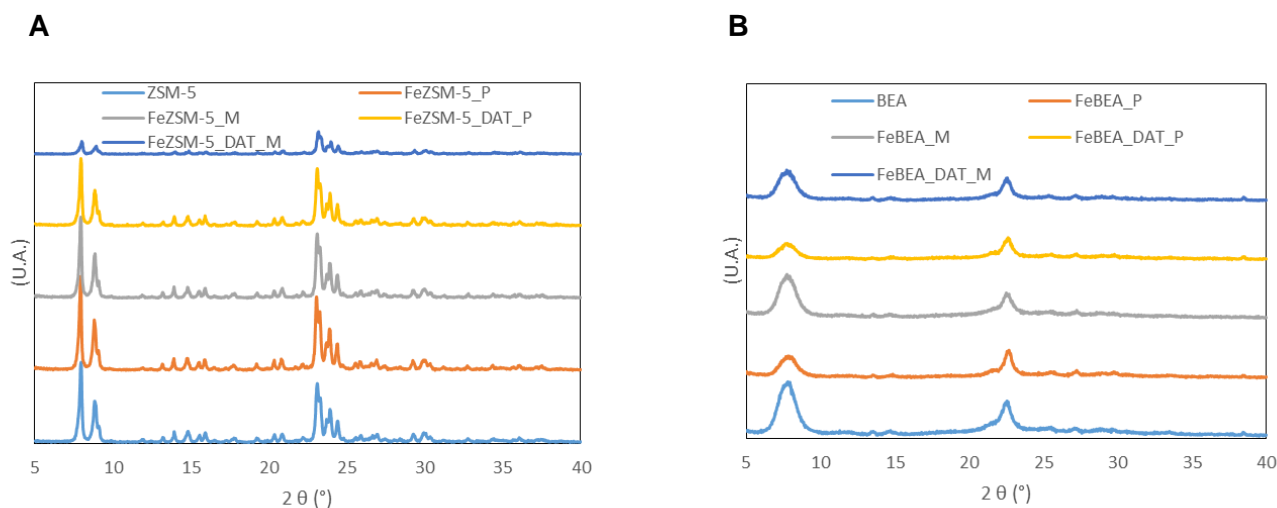


Figura 33 – Difratogramas das séries de catalisadores. A) Série ZSM-5; B) Série BEA

A intensidade dos picos, comparativamente com o difratograma da amostra de partida, reflete o dano sofrido pela estrutura zeolítica durante os vários processos de preparação dos catalisadores, quanto maior for a amorfização menor será a intensidade dos picos e vice-versa. Pela análise da figura 33 A, é possível verificar que na série dos catalisadores com a estrutura zeolítica ZSM-5, com exceção da amostra FeZSM-5_DAT_M (marcada a azul-escuro), todas as amostras não sofreram danos significativos na sua organização estrutural. Na tabela 5, é apresentado o resultado da cristalinidade, onde os resultados demonstram o que já fora constatado na análise dos difratogramas onde a menor percentagem de cristalinidade da amostra FeZSM-5_DAT_M indica que esta sofre maior amorfização. O que pode significar que a formação de maior porosidade pela dessilicação seguida de tratamento ácido poderá resultar na perda de cristalinidade quando o metal é inserido pelo método mecanoquímico. Ou seja, nas condições da amostra de partida ZSM-5_DAT, aparentemente a mecanoquímica é o método mais destrutivo do que a permuta iônica.

A figura 33 B, apresenta os difratogramas dos catalisadores com a estrutura BEA, ao contrário da estrutura ZSM-5 a sua análise via gráfica aparenta não apresentar alterações significativas do efeito dos tratamentos aplicados ao catalisador. Os resultados da

cristalinidade (tabela 5), indicam que das amostras comerciais, a amostra FeBEA_M é aquela que sofre maior amorfização. As amostras que sofreram o tratamento DAT, apresentam cristalinidades semelhantes e ao comparar-se com a amostra BEA_DAT, concluí-se que é o tratamento DAT o responsável pela perda de cristalinidade destas amostras. Tanto a amostra FeBEA_M como FeBEA_DAT_M apresentam cristalinidades na mesma ordem de grandeza, ou seja, o dano aplicado na inserção do metal por mecanoquímica não é aumentado quando a rede cristalina está mais fragilizada.

Tabela 5 – Apresentação das cristalinidades dos catalisadores sintetizados.

Amostra	Cristalinidade (%)
ZSM-5	100
FeZSM-5_P	100
FeZSM-5_M	100
FeZSM-5_DAT_P	94
FeZSM-5_DAT_M	36
BEA	100
FeBEA_P	90
FeBEA_M	70
BEA_DAT ^[52]	71
FeBEA_DAT_P	72
FeBEA_DAT_M	73

3.2.3. Adsorção com N₂ a – 196 °C

Para caracterizar a textura de materiais porosos, recorre-se a isotérmicas de adsorção, as quais indicam os tratamentos resultaram na perda ou oclusão da estrutura porosa das amostras, geralmente quando isso sucede os pontos relativos à curva de adsorção ficam abaixo dos pontos da curva de adsorção da amostra de partida, indicando perda de microporosidade. Na figura 34, são apresentadas ambas as séries de catalisadores das duas estruturas zeolíticas estudadas, divididas pelos dois métodos de inserção do metal no zeólito.

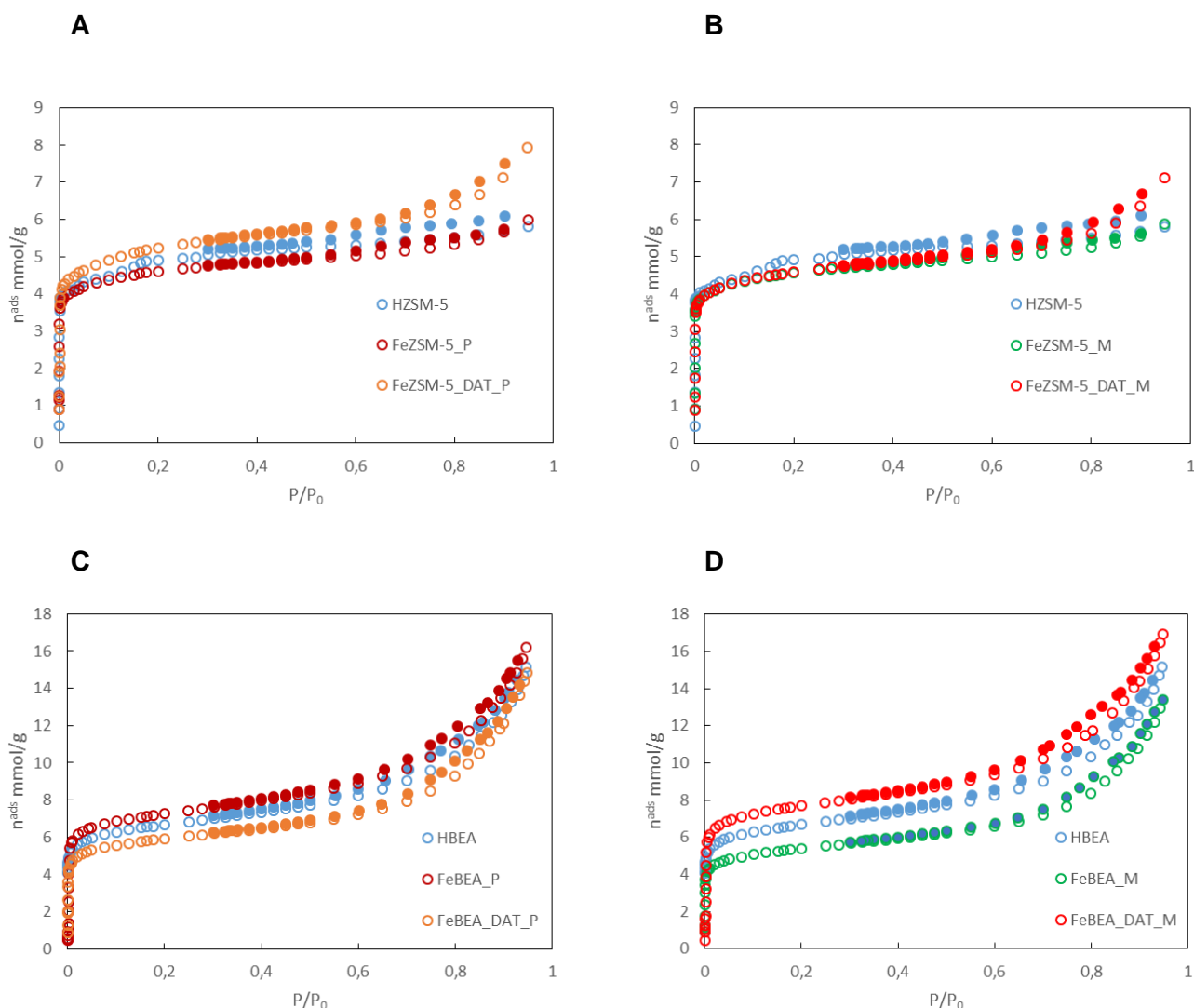


Figura 34 – Isotérmicas de adsorção dos catalisadores sintetizados. Os símbolos com contorno representam pontos de adsorção, enquanto os símbolos a cheio pontos de desadsorção. A) Série ZSM-5 com permuta iónica. B) Série ZSM-5 com mecanoquímica. C) Série BEA com permuta iónica. D) Série BEA com mecanoquímica.

Todas as figuras apresentadas revelam isotérmicas do tipo I + IV. A isotérmica tipo I define que existe um patamar que começa a definir-se a pressões baixas e o tipo de porosidade é essencialmente microporoso. A isotérmica tipo IV apresenta um patamar bem definido a pressões relativas altas, apresentando condensação capilar, o tipo de microporosidade é mesoporoso. As histereses reveladas para todas as isotérmicas indicam histereses do tipo H4, porque os dois ramos da isotérmica apresentam-se praticamente horizontais e paralelos durante um grande intervalo de valores do eixo das abcissas. A figura 34 B demonstra que os catalisadores da série ZSM-5 com método de inserção do metal através da mecanoquímica, para pressões relativas baixas não apresentam perda de microporosidade muito significativa. Em termos de volume mesoporoso na mesma figura é possível afirmar que a amostra FeZSM-

5_DAT_M, tem um ganho relativamente à amostra de partida, algo que já não é verificado pela amostra FeZSM-5_M. Ou seja, poderá haver possibilidade do aumento de volume mesoporoso estar relacionado com o tratamento de dessilicação efetuado na amostra em questão.

A figura 34 A, apresenta a série de catalisadores da série ZSM-5 com método de inserção do metal através de permuta iónica, tal como foi observado na figura 34 B, o volume microporoso não apresenta nenhum ganho ou perda relativamente à amostra de partida. Quando se está perante pressões relativas mais próximas de 1, observa-se um crescimento da histerese da amostra FeZSM-5_DAT_P (marcada a cor de laranja), significando um aumento de volume mesoporoso em relação à amostra ZSM-5. Logo este resultado poderá indicar mais uma vez que a dessilicação poderá ser o fator determinante no ganho de mesoporosidade dos catalisadores preparados com o tratamento DAT. Já em termos de microporosidade, não foi perceptível quaisquer alterações no volume microporoso na série ZSM-5. Para ambos métodos de inserção do metal, também parece ser plausível de concluir que estes não são determinantes na criação de maior ou menor porosidade nos suportes zeolíticos pelo menos para estrutura ZSM-5.

A série de catalisadores BEA, figuras 34 C e 34 D, apresenta diferenças em relação à série ZSM-5, uma vez que em algumas amostras são visíveis diferenças no volume microporoso quando se está perante pressões relativas baixas. Na figura 34 C, a amostra FeBEA_P revela ter um ligeiro aumento de microporosidade, enquanto a amostra FeBEA_DAT_P têm uma pequena perda de volume microporoso, quando se compara com a amostra HBEA. Em relação à mesoporosidade, a amostra FeBEA_P aparenta ser aquela que têm maior quantidade de nitrogénio adsorvido. Por outro lado a amostra FeBEA_DAT_P não apresenta nenhuma diferença significativa em relação à amostra HBEA. Os resultados apresentados poderão indiciar que a dessilicação poderá ter provocado alguma oclusão dos microporos e que o tratamento ácido não foi capaz de os desobstruir.

A figura 34 D, apresenta uma tendência inversa à a apresentada na figura 34 C, uma vez que a amostra FeZSM-5_DAT_M aparenta ser a que beneficia dos tratamentos efetuados, enquanto a amostra FeZSM-5_M apresenta um ligeiro menor volume microporoso e um menor volume mesoporoso (este já mais perceptível). Já amostra FeZSM-5_DAT_M apresenta um ligeiro aumento de volume microporoso e também um ligeiro aumento de volume mesoporoso. Isto pode indicar que a mecanoquímica induz nesta estrutura zeolítica uma maior obstrução dos poros, e que o tratamento DAT pode atenuar os seus efeitos.

Ao contrário do apurado na série ZSM-5, na série BEA a modificação dos volumes microporosos e mesoporosos não advém apenas do tratamento DAT mas também dos métodos de inserção do metal, nomeadamente a mecanoquímica que parece ser o método mais impactante na modificação da textura da estrutura zeolítica de suporte.

De forma a avaliar quantitativamente as propriedades texturais dos catalisadores, os dados da adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram analisados com recurso ao método α_s , usando como padrão a curva (α_s versus P/P_0) obtida numa sílica não porosa [54]. A figura 35 apresenta um exemplo da aplicação do método α_s recorrendo aos dados de adsorção da amostra de partida ZSM-5.

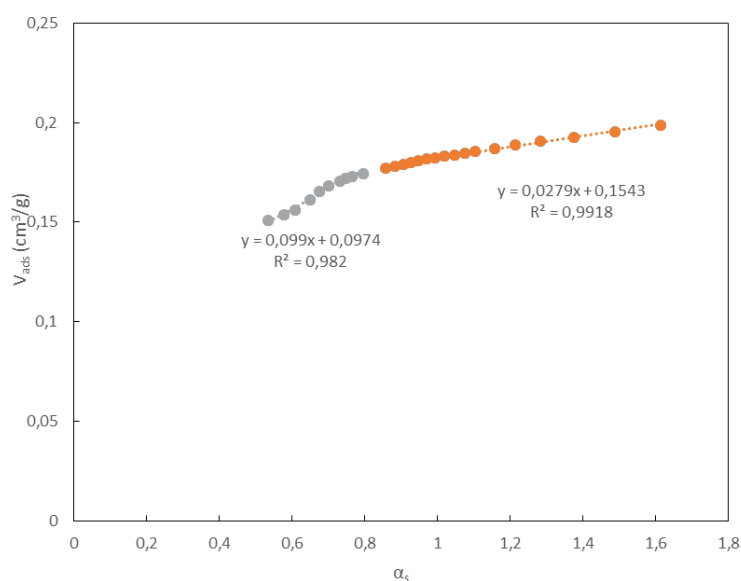


Figura 35 – Gráfico α_s da amostra ZSM-5 – V_{ads} na amostra versus α_s do padrão, para o mesmo valor de P/P_0 .

Tal como foi referido no ponto 2.6. o volume total de microporos e a área externa, foram quantificados pelo método α_s . O volume total de microporos, os poros contabilizados têm uma abertura superior a 2 nm. O V_{micro} corresponde à extrapolação para a origem da região linear do gráfico α_s definido pelos pontos experimentais que correspondem a $\alpha_s > 1$, enquanto a área externa foi obtida usando o declive da reta. O volume de mesoporos, V_{meso} , é quantificado a partir da diferença entre volume poroso total (V_{total}) e V_{micro} , onde V_{total} corresponde ao volume de N_2 adsorvido a uma pressão relativa de 0,95, segundo a regra de Gurvitch. A aplicação do método α_s permitiu ainda distinguir o volume ultramicroporoso, V_{ultra} , correspondente aos poros com uma dimensão inferior a 0,07 nm e o volume supermicroporoso, V_{super} , que corresponde aos poros entre 0,07 e 2 nm. O valor de V_{ultra} foi obtido pela ordenada na origem da reta

definida pelos pontos experimentais obtidos a pressões relativas baixas, mas acima de 0,02. A diferença entre o V_{micro} e o V_{ultra} permitiu obter o valor de V_{super} .

A figura 35 apresenta duas curvas, onde a curva marcada a cinzento está situada a pressões relativas mais baixas entre 0,02 e 0,2; a sua ordenada na origem corresponde ao V_{ultra} . A curva marcada a laranja está situada a pressões relativas entre 0,2 e 0,8; a sua ordenada na origem corresponde ao V_{micro} . Através do declive da reta laranja é possível obter-se a área externa.

A tabela 6, apresenta os resultados do método α_s , podendo confirmar o que foi constatado na observação das representações gráficas apresentadas na figuras 24.

Tabela 6 – Parâmetros texturais dos catalisadores.

Amostras	V_{ultra} (cm^3/g)	V_{super} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Área externa (m^2/g)
ZSM-5	0,10	0,05	0,15	0,07	39
FeZSM-5_P	0,10	0,04	0,14	0,07	43
FeZSM-5_M	0,10	0,04	0,14	0,07	42
FeZSM-5_DAT_P	0,10	0,05	0,15	0,13	67
FeZSM-5_DAT_M	0,10	0,03	0,13	0,12	62
BEA	0,11	0,02	0,13	0,40	189
FeBEA_P	0,13	0,02	0,15	0,42	192
FeBEA_M	0,10	0,01	0,11	0,36	143
BEA_DAT [52]	-	-	0,15	0,44	236
FeBEA_DAT_P	0,11	0,02	0,12	0,40	177
FeBEA_DAT_M	0,14	0,02	0,16	0,43	193

Na tabela acima constata-se de facto que os catalisadores da série ZSM-5 exibem poucas diferenças em relação à amostra referência ZSM-5, de salientar que a grande alteração na textura destes catalisadores é verificada na mesoporosidade e na área externa onde há um acréscimo nas amostras que sofreram dessilicação e tratamento ácido. Ou seja, os resultados demonstram que os houve criação de mesoporos, o que parece demonstrar que a solução de NaOH atua como agente hidrolisante das ligações de silanol (O-Si-O), gerando mesoporosidade a partir da destruição dos microporos nativos da estrutura zeolítica. A área externa para as amostras DAT também revela um aumento o que parece indicar que a mesoporosidade criada é intercrystalina.

Nos catalisadores com a estrutura de suporte BEA desde logo verifica-se a presença de uma mesoporosidade intrínseca. Comprova-se o que já fora dito anteriormente pela análise da configuração das isotérmicas em que a amostra FeBEA_P beneficia com o tratamento realizado. As amostras DAT, comparativamente à amostra BEA_DAT ^[52] apresentam um ligeiro decréscimo no volume mesoporoso. Porém a amostra FeBEA_DAT_P é aquela que revela maior perda de volume mesoporoso, quando comparada com as amostras BEA_DAT e FeBEA_DAT_M, além de apresentar uma ligeira perda de volume microporoso. A área externa da amostra FeBEA_DAT_P, também é consideravelmente mais pequena. Muito possivelmente a amostra FeBEA_DAT_P revela alguma obstrução dos poros. A amostra FeBEA_DAT_M revela um ligeiro aumento de volume microporoso, no entanto a sua área externa é praticamente igual à amostra de partida BEA, ou seja, a mesoporosidade criada nesta amostra foi essencialmente intracristalina. Já a amostra FeBEA_M tal como foi constatado antes apresenta em todos os parâmetros texturais um decréscimo em relação à amostra BEA, reforçando a ideia da obstrução provocada pelo tratamento mecanoquímico.

3.2.4. Análise da razão Si/Al

A razão Si/Al dos zeólitos de partida ZSM-5 e BEA, proveniente da Zeolyst, são 15,0 e 12,5 respetivamente, como já foi referido no capítulo “2.2. Material de partida e identificação das amostras”. Estas análises foram efetuadas para observar o efeito dos tratamentos como dessilicação e mecanoquímica na razão Si/Al, a tabela 7 revela os resultados de algumas das amostras:

Tabela 7 – Determinação da razão Si/Al por análise de espetrometria ICP-OES.

Amostra	Razão Si/Al
ZSM-5	15,0
FeZSM-5_DAT_M	16,3
BEA	12,5
BEA_DAT ^[52]	10,6

A amostra FeZSM-5_DAT_M, foi a única amostra que foi analisada durante a execução do trabalho experimental, esta foi analisada no laboratório de Análise do IST em Lisboa. O resultado da razão Si/Al da amostra BEA_DAT ^[52]. Os resultados demonstram que para a amostra FeZSM-5_DAT_M, existe um aumento da razão Si/Al, logo indica remoção de Al durante a dessilicação. Isto significa perda de centros ácidos e de possíveis locais que o ferro se possa inserir dentro da estrutura zeolítica de suporte. A amostra FeZSM-5_DAT_M têm um

teor de ferro bastante superior ao catalisador FeZSM-5_DAT_P muito possivelmente pelo ferro ficar alocado na superfície do catalisador e não no seu interior.

Na amostra BEA_DAT, esta revela uma menor razão Si/Al, o que indica uma redução no teor em silício. O que evidencia o carácter destruidor do tratamento alcalino nas ligações silanol. Este parece ser o motivo que na série BEA, tanto amostra FeBEA_DAT_P como a amostra FeBEA_DAT_M sejam aquelas que apresentem o maior teor de ferro incorporado na sua estrutura.

3.2.5. Tamanho de partícula

Tal como foi referido a análise do tamanho de partícula foi realizado durante o projeto ZeoMed. Os resultados que se apresentam na tabela 8, são referentes a amostras dos materiais de partida dos catalisadores sintetizados.

Tabela 8 – Resultados do tamanho de partícula mínimo, médio e máximo, de algumas das amostras de partida dos catalisadores sintetizados.

Amostra	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
ZSM-5	0,79	3,88	8,14
ZSM-5_DAT	2,55	5,95	22,10
ZSM-5_M	0,808	4,04	8,63
BEA	4,32	8,99	18,70
BEA_DAT	4,44	8,87	18,70
BEA_M	3,77	8,63	22,9

Desde logo verifica-se que os zeólitos de partida ZSM-5 e BEA são bastante distintos no seu tamanho de partícula, registando-se maior tamanho de partícula por parte do zeólito BEA.

Os tamanhos de partícula para as amostras que sofrem dessilicação seguida de tratamento ácido e para as amostras de mecanoquímica são distintos consoante a estrutura zeolítica. Por um lado, o zeólito ZSM-5 aumenta o seu tamanho de partícula quando é sujeito ao tratamento DAT, algo que também foi verificado na área externa calculada através do método α_s , ou seja, o aumento da mesoporosidade pode ser resultante da agregação do zeólito, o que leva a que a mesoporosidade observada seja intercrystalina. Já na mecanoquímica verifica-se que o zeólito ZSM-5 nas condições impostas de moagem não existem efeitos significativos no tamanho de partícula do zeólito.

O zeólito BEA apresenta a situação inversa, com o tratamento DAT a não originar quaisquer mudanças no tamanho de partícula. Quando este zeólito sofre o tratamento mecanoquímica existe agregação do zeólito o seu tamanho de partícula aumenta. Porém como já foi constatado o zeólito BEA sofre grande amorfização durante este tratamento e a sua mesoporosidade também sofre uma diminuição.

A figura 36 revela a dispersão do tamanho de partícula por parte das amostras analisadas neste capítulo, com todas as amostras comparadas diretamente com a amostra mãe:

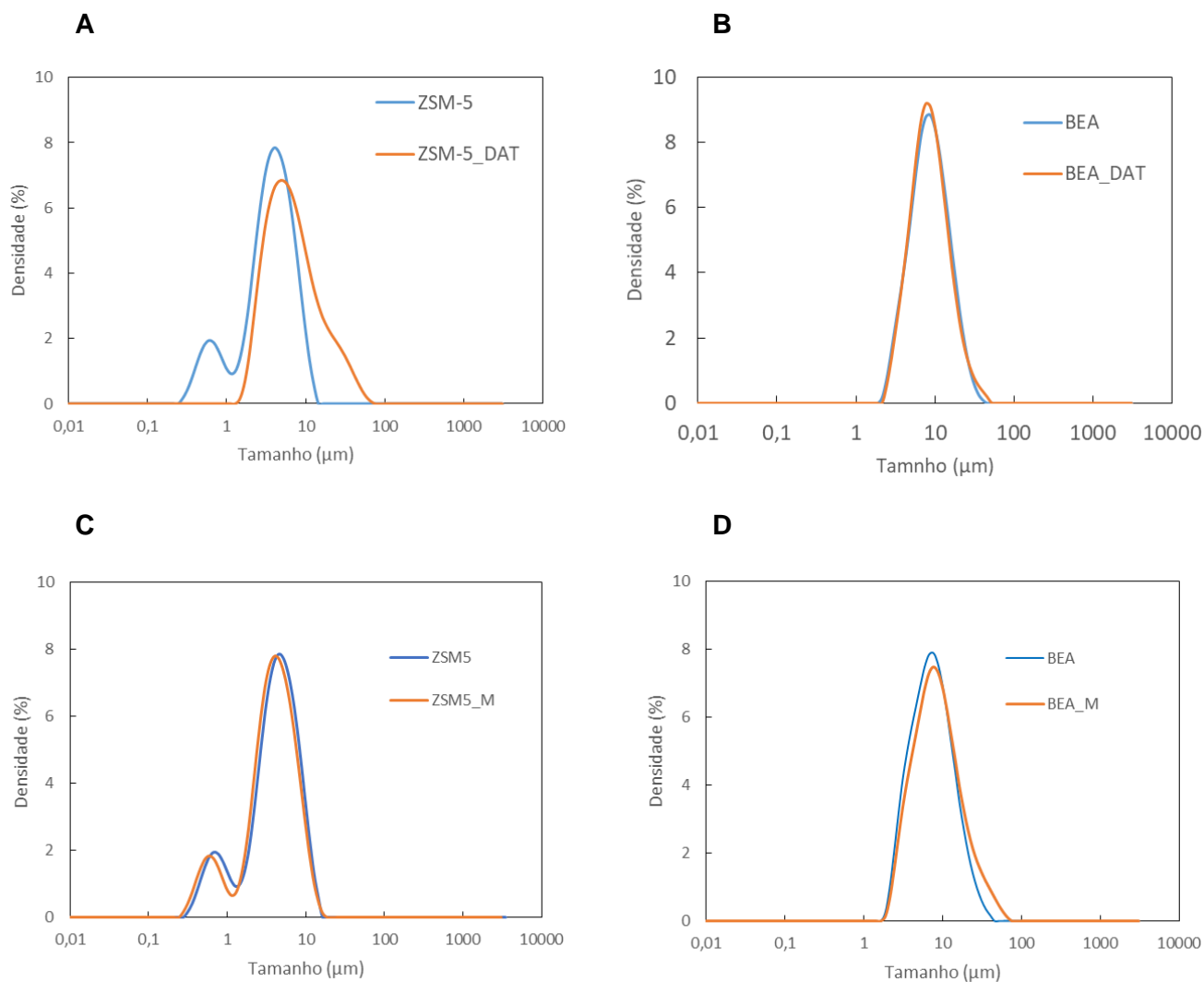


Figura 36 – Dispersão do tamanho de partícula das amostras de partida dos catalisadores.

A dispersão do tamanho de partícula apresentado na figura 36, vai de encontro aos valores apresentados na tabela 8, os tratamentos efetuados tanto DAT como mecanoquímica não parecem alterar o tamanho de partícula. Apenas a amostra ZSM-5_DAT apresenta alguns sinais de um aumento de partícula muito possivelmente proveniente de alguma agregação do zeólito.

3.3. Reações de Fenton

3.3.1. Isotérmicas de adsorção

Durante a realização dos primeiros ensaios da reação de Fenton, foi perceptível que poderiam ocorrer dois fenômenos em simultâneo: a reação e a adsorção. O fenômeno de adsorção é promovido pela estrutura de suporte do ião metálico, só devido à sua inerente capacidade de adsorção, ou seja, o zeólito por si só é capaz de remover da solução parte do corante. A reação só se inicia quando é adicionado ao meio reacional o peróxido de hidrogénio. Desta forma na tentativa de isolar o processo reativo tentou-se garantir que o processo reativo só se iniciava quando o processo de adsorção estava em equilíbrio. Para tal, realizou-se um ensaio para determinar o tempo de equilíbrio, o qual demonstrou que o tempo de equilíbrio associado a estes sistemas foi em média inferior a 60 minutos, sendo este tempo escolhido para garantir o mesmo equilíbrio (figura 28).

Paralelamente a adsorção prévia do corante pelos zeólitos cria um problema experimental adicional. Os diferentes zeólitos têm diferentes capacidades de adsorção o que se traduz antes do processo reacional por diferentes valores de concentração iniciais de corante. Isto implicou a realização de ensaios prévios para determinar qual a concentração inicial de corante que garantisse que o zeólito não acabe por adsorver na sua totalidade o corante em solução e por outro lado que a concentração inicial permita que exista variabilidade suficiente na concentração durante o processo reacional.

Para tal realizou-se isotérmicas nas diferentes estruturas, os resultados dos ensaios de adsorção estão presentes no anexo VI.

A este resultado foi ainda aplicado o modelo de isotérmica de Langmuir que assenta no pressuposto que a adsorção é feita em monocamada. O modelo linearizado aplicada a soluções aquosas pode ser descrito de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{C_{eq}}{y} = \frac{1}{y_m} C_{eq} + \frac{1}{K \times y_m} \quad (11)$$

em que C_{eq} representa a concentração de corante em equilíbrio, y é o número de moles adsorvidas de corante por massa de catalisador. O número de mol adsorvidas é calculado entre a diferença do número de mol iniciais com o número de mol adsorvida no equilíbrio, K é a constante de adsorção, enquanto o y_m é a massa de corante adsorvido na monocamada em (mol/g).

A figura 37 é representação gráfica da aplicação do modelo da isotérmica de Langmuir aos dados de adsorção do azul metileno na estrutura de FeZSM-5_P

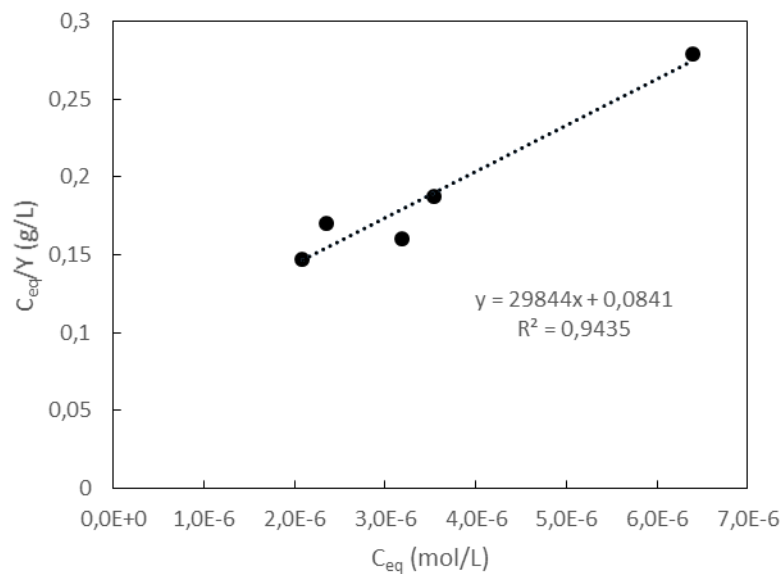


Figura 37 – Linearização da isotérmica de Langmuir para a adsorção do azul de metileno na estrutura FeZSM-5_P.

A partir da linearização é possível estimar o número de moles necessários para preencher uma monocamada e a constante de equilíbrio do processo.

$$\frac{C_{eq}}{y} = 29\,844 C_{eq} + 0,0845 \quad (12)$$

$$y_m = 3,35 \times 10^{-5} \text{ mol/g}; K = 354\,824 \text{ L/mol.}$$

A partir dos valores de y_m é possível ainda estimar a área superficial específica do sólido, através da seguinte expressão:

$$A_{sup} = y_m \times N \times S \quad (13)$$

em que A_{sup} é área superficial específica (m^2/g), y_m a massa de corante adsorvido na monocamada (g/g), S a área ocupada por uma molécula de azul de metileno (m^2 por molécula), N o número de Avogadro. Embora com limitações, pois o azul metileno é uma molécula relativamente volumosa e sem acesso a todos os poros, é possível utilizar os dados deste corante que tem a forma de um paralelepípedo com aproximadamente $1,7 \text{ nm} \times 0,76 \text{ nm} \times 0,33 \text{ nm}$ [55]. Uma vez que a interação pode ser realizada com 3 orientações ($26,06$; $11,32$ e $5,06 \text{ m}^2$) e um valor médio de $14,15 \text{ m}^2$. Segundo os resultados provenientes do método de densidade funcional para a determinação da distribuição do tamanho de poro das isotérmicas de adsorção com N_2 , (vide anexo VII) revelam que a área superficial da amostra

FeZSM-5_P é 505,3 m²/g. Ou seja, as moléculas de azul metileno não são capazes de aceder a todas as cavidades do catalisador, devido ao seu tamanho molecular.

3.3.2. Metodologias de paragem da reação

Outro dos desafios foi encontrar um método eficaz para inativar a reação isto porque, no tempo que medeia a remoção das amostras do banho termostatizado até à medida espectrofotométrica a reação prossegue. Foram testados três agentes inativadores da reação de Fenton: tiosulfato de sódio, etanol e hidróxido de sódio. Realizou-se um ensaio de Fenton com cada um destes três diferentes compostos sendo os resultados mostrados na tabela 9:

Tabela 9 – Concentrações de corante azul de metileno após termino do ensaio de Fenton.

Tempo (min)	Controlo (ppm)	Tiosulfato de sódio (ppm)	Etanol (ppm)	Hidróxido de sódio (ppm)
0	2,57	2,78	2,91	1,71
60	2,15	2,58	2,52	1,51
120	1,68	2,08	2,22	1,00
1260	0,44	1,91	1,70	0,57

Apesar do interesse residir primeiramente no ensaio a tempo zero verificando qual das metodologias permite parar a reação, nestes ensaios foram também determinada as concentrações de corante do meio reacional a 1, 2 e 21 horas após se ter inativado a reação. Como é possível verificar o hidróxido de sódio altera o pH do meio reacional de ácido para básico fazendo com que ocorra precipitação do Fe³⁺, facto que não teve qualquer influência pois ao estarmos perante uma catálise heterogénea o efeito do pH na reação de Fenton não é tão decisivo como acontece na catálise homogénea, logo este foi o primeiro composto a ser descartado.

Em relação ao etanol este consegue inativar a reação visto que ao fim de um dia a concentração de corante manteve-se praticamente inalterada assim como no caso do tiosulfato, ambas os compostos aparentam ser viáveis na inativação da reação. Porém os dois compostos atuam de maneiras diferentes, enquanto o etanol elimina os radicais hidróxido, o tiosulfato inativa atuação do peróxido de hidrogénio não permitindo a formação de novos radicais. A representação gráfica vide figura 38, indica que o etanol é o composto mais eficiente nos instantes iniciais pós paragem da reação, no entanto o etanol pode ligar-se com os radicais hidróxido formando novos poluentes, para além disso sendo um líquido

mesmo em pequena quantidade pode gerar alguma diluição da amostra. Por estas razões optou-se pela utilização do tiosulfato de sódio.

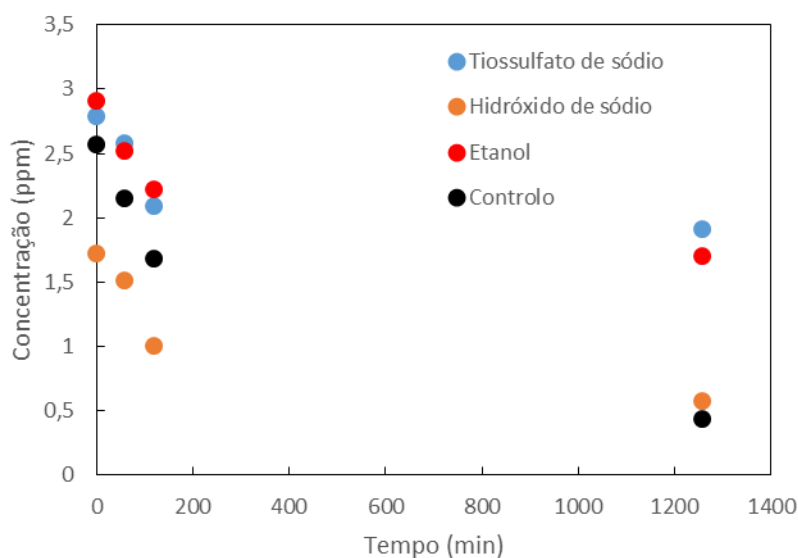


Figura 38 – Concentração de azul metileno após inativação da reação de Fenton com diferentes metodologias.

3.3.3. Ensaio cinéticos

Neste subcapítulo são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos das reações de Fenton utilizando como catalisadores os materiais produzidos de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente. É também apresentado um ensaio de controlo para uma reação de Fenton utilizando apenas o ião metálico Fe^{3+} em solução na forma de sal iónico, para comparação e verificação das vantagens/desvantagens entre utilização do ião em solução ou inserido numa estrutura de suporte.

3.3.3.1. Reações de Fenton com as estruturas zeolíticas

A figura 39 sumariza estão as curvas cinéticas das reações de Fenton nas diferentes estruturas zeolíticas, os dados originais utilizados para construir estes gráficos encontram-se no anexo (VIII –XV). Estes gráficos mostram também o valor da absorvância da solução inicial (menos 60 min), ou seja, ainda do fenómeno de adsorção ocorrer.

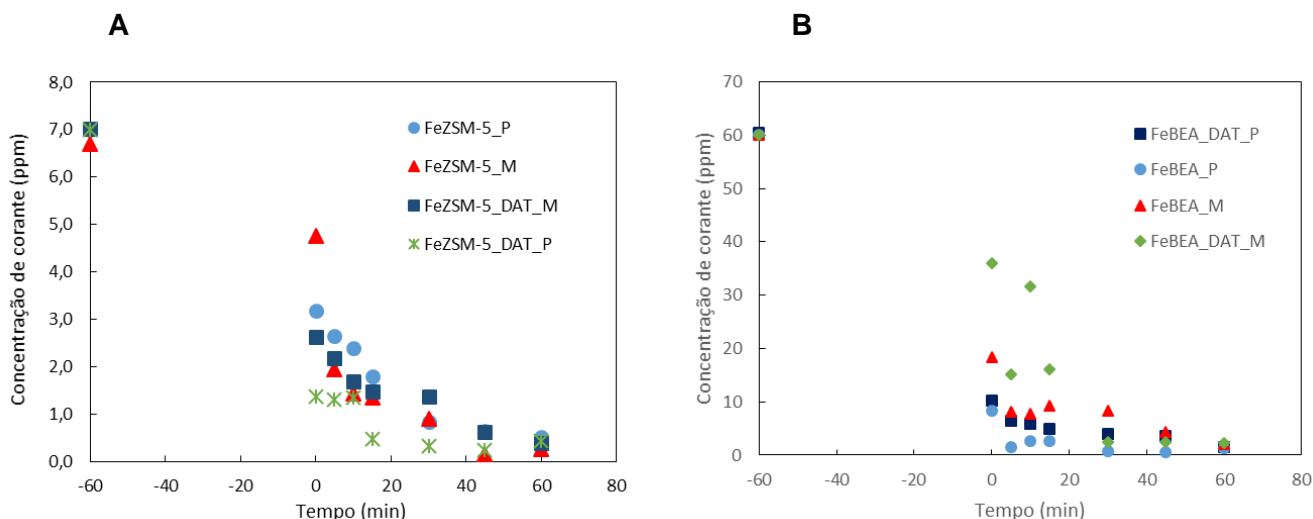


Figura 39 – Curvas cinéticas da reação de Fenton da degradação do azul de metileno nos diferentes catalisadores. A) Série ZSM-5. B) Série BEA.

A diferença na gama de concentrações entre as duas estruturas, (para o ZSM-5 a concentração de corante inicial é de 7 ppm e para a estrutura BEA a concentração é 60 ppm), ocorre, tal como discutido anteriormente, devido à diferença de área superficial e de porosidade, que favorece o zeólito BEA em comparação ao zeólito ZSM-5. Na figura 35 são perceptíveis essas diferenças quando os pontos a tempo zero (que refletem o fim do período de adsorção e início de reação) apresentam maiores desvios em relação ao valor de concentração inicial.

As amostras FeZSM-5_M e FeBEA_DAT_M são aquelas que apresentam menor capacidade de adsorção, podendo se tratar de uma consequência da aplicação do tratamento mecanoquímico que afeta a textura da estrutura do zeólito.

A análise da variação da concentração de corante ao longo do tempo reacional permite verificar que, como esperado, as maiores variações ocorrem nos primeiros 20 minutos. Até se atingir os 60 minutos o ritmo de degradação vai diminuindo e no final dos ensaios é visível que a concentração de corante se mantém praticamente constante.

Para se ter uma melhor percepção da influência da reação de Fenton, foram aplicados modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para obtenção de constantes cinéticas que permitem avaliar os tratamentos induzidos na modificação das estruturas zeolíticas. Tendo em conta a distribuição de pontos apresentada na figura 38, para ambas as séries, optou-se pela aplicação dos modelos cinéticos na forma não linear, desta forma a equação 14, foi a equação utilizada para o modelo de pseudo-primeira ordem foi:

$$[Corante] = e^{-k_{ap1} \times t} \quad (14)$$

onde K_{ap1} é a constante cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto a equação 15, demonstra a equação que foi utilizada para o modelo de pseudo-segunda ordem:

$$[Corante] = \frac{1}{[Corante]_0 \times k_{ap2} \times t} \quad (15)$$

onde K_{ap2} é a constante cinética de pseudo-segunda ordem. Estas constantes cinéticas foram obtidas com recurso do software *Table Curve 2D v5.01*. A figura 40 apresenta o resultado dos modelos cinéticos que melhor se ajustaram para cada um dos catalisadores.

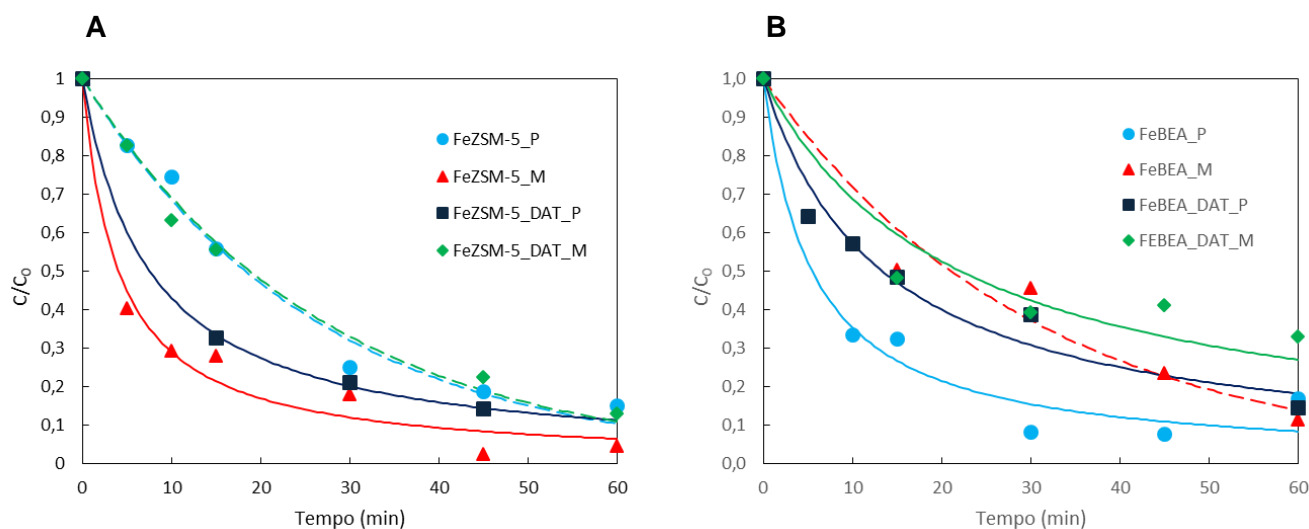


Figura 40 – Curvas cinéticas do modelo de pseudo-primeira ordem (linha tracejada) e modelo de pseudo-segunda ordem (linha contínua) para os diferentes catalisadores. A) Série ZSM-5. B) Série BEA

É possível verificar que o modelo de pseudo-segunda ordem aparenta ser geralmente melhor na descrição das cinéticas realizadas. O que sugere que mesmo em processos em que a reação de Fenton só ocorre após a adsorção do substrato a degradar atingir o equilíbrio, o processo reativo ainda será dependente dos sítios ativos. O modelo de pseudo-segunda ordem refletirá melhor um comprimento reacional que depende de espécies reativas (como os iões hidroxilo) e os sítios ativos (ferro nos zeólitos) [56], [57], [58].

A magnitude relativa das constantes de pseudo-primeira e segunda ordem, e sua inversão ocasional, podem ser influenciadas por fatores como a concentração inicial do corante, a estrutura específica do zeólito e as condições experimentais utilizadas. Estudos mostraram que variar esses fatores, como em processo heterogêneos de Fenton ou foto-Fenton, pode levar a diferenças na cinética da reação, especialmente com moléculas de corante complexas [56], [58], [59].

Os resultados numéricos das constantes de pseudo-primeira e segunda ordem são apresentados na tabela 10. Os valores dos coeficientes de determinação enquanto parâmetro de avaliação da qualidade do ajuste são também mostrados na mesma tabela.

Tabela 10 – Constantes de velocidade (k) para modelos cinéticos pseudo 1ª e 2ª ordem e os seus coeficientes de correlação.

Catalisador	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	k (min ⁻¹)	R ²	Erro	k (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Erro
FeZSM-5_P	0,038	0,984	0,002	0,019	0,940	0,003
FeZSM-5_M	0,12	0,909	0,02	0,052	0,978	0,006
FeZSM-5_DAT_P	0,061	0,970	0,008	0,100	0,999	0,002
FeZSM-5_DAT_M	0,037	0,990	0,002	0,023	0,975	0,003
FeBEA_P	0,09	0,934	0,01	0,023	0,972	0,004
FeBEA_M	0,033	0,958	0,004	0,0034	0,952	0,0006
FeBEA_DAT_P	0,044	0,872	0,007	0,0074	0,962	0,0008
FeBEA_DAT_M	0,025	0,775	0,005	0,0012	0,919	0,0002

Em primeira instância para ambas as séries é importante fazer uma análise dos coeficientes de correlação das constantes de velocidade e o erro associado à constante cinética, uma vez que esta permitem aferir o grau de importância do modelo cinético a que o catalisador mais se ajusta. Como já referido o modelo de pseudo-primeira ordem indicam que a taxa de reação depende de um único reagente, neste caso será a concentração. Já o modelo de pseudo-segunda ordem indica que para além da concentração existem outros fatores como centros ativos ou as espécies reativas (radicais hidroxilo) como determinantes no valor da constante de velocidade.

De um modo geral o modelo que parece ir ao encontro dos resultados experimentais, é o modelo de pseudo-segunda ordem, visto que é este que apresenta para a maioria dos catalisadores, os coeficientes de correlação mais elevados e menores erros associados à constante cinética. Existem exceções, onde para os catalisadores FeZSM-5_P, FeZSM-5_DAT_M e FeBEA_M o modelo cinético de melhor ajuste foi o modelo de pseudo-primeira ordem.

O facto do modelo de pseudo-primeira ordem poder-se ajustar para as amostra da série ZSM-5, pode estar relacionado com a menor variabilidade na concentração de corante, uma vez que para esta estrutura foi utilizada uma concentração de 7 ppm e como é observado na figura 38 A, a capacidade de adsorção da estrutura zeolítica é significativo à exceção da

amostra FeZSM-5_M que é precisamente o catalisador com menor coeficiente de correlação e com maior erro associado à constante cinética.

O modelo de cinético de pseudo-segunda ordem para a série de catalisadores BEA, é aquele melhor se enquadra nos resultados experimentais observados na figura 39 B. Apesar da amostra FeBEA_M ter melhor ajuste com o modelo de pseudo-primeira ordem, os resultados apresentados na tabela 10 indicam que esta diferença é praticamente insignificante entre os coeficientes de correlação. O erro associado à constante cinética acaba por ser 10 vezes menor para o modelo de pseudo-segunda ordem. No anexo XVI, estão presentes outros parâmetros estatísticos que ajudam a suportar as constatações feitas.

Para melhor entendimento dos resultados apresentados na tabela 10, é fundamental o correlacionamento com as propriedades dos zeólitos caracterizadas anteriormente. Portanto resultados do teor de ferro, cristalinidade e parâmetros texturais são importantes para explicação de melhores ou piores resultados cinéticos.

A análise seguinte teve como base os resultados cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem. Na série ZSM-5, as amostras cujo metal foi inserido por permuta iônica apresentam percentagens na ordem dos 0,3%. Porém a amostra FeZSM-5_DAT_P é a amostra que apresenta maior velocidade cinética ($0,100 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e em contraste a amostra FeZSM-5_P é a que apresenta a menor velocidade cinética ($0,019 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$), tendo os resultados das cinéticas de pseudo-segunda ordem. As amostras cujo método de inserção foi a mecanoquímica apresenta percentagens na ordem dos 0,6%, mas não significa que estas sejam as amostras com melhores velocidades cinéticas.

A indução de mesoporosidade nos catalisadores através do tratamento DAT leva a um aumento da área superficial externa, parece fazer com a velocidade cinética das reações aumente. A maior abertura dos poros facilita a difusão no interior das cavidades da estrutura zeolítica possibilitando maior facilidade no encontro das moléculas de corante com os centros ativos, ao contrário do que acontece na amostra FeZSM-5_P, onde os parâmetros texturais não se alteraram em comparação com a amostra de partida ZSM-5. O aumento da área superficial externa facilita uma melhor exposição dos sítios ativos, aumentando a acessibilidade dos reagentes melhorando o contato entre reagentes e os locais com ferro. Este efeito é particularmente importante para os catalisadores com a estrutura ZSM-5, caracterizada por cavidades são mais estreitas, tomando a acessibilidade externa mais crítica.

A amostra FeZSM-5_DAT_M também foi modificada com o tratamento DAT, no entanto a sua cristalinidade é a mais baixa desta série com 36%, estando bastante amorfizada. O que

pode significar, que a perda de cristalinidade por parte da estrutura zeolítica diminui a capacidade deste catalisador ter uma velocidade cinética semelhante ou superior à amostra FeZSM-5_DAT_P.

A diferença de velocidade cinética nas reações com os catalisadores comerciais é explicada pela grande diferença de teor de ferro destas amostras com 0,29% e 0,61% para os catalisadores FeZSM-5_P e FeZSM-5_M respetivamente.

A análise dos catalisadores da série BEA, desde logo realça-se que a reação de Fenton com a amostra FeBEA_P foi a que teve maior constante cinética ($0,023 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Ao contrário da estrutura ZSM-5, a estrutura BEA é caracterizada por ser bastante mesoporosa, o que poderá possibilitar uma maior facilidade da incorporação do ferro na sua estrutura. Portanto, neste conjunto de amostras o teor de ferro e parâmetros texturais são substancialmente semelhantes, não havendo diferenças significativas muito significativas.

A amostra FeBEA_P é a que apresenta menor amorfização da sua estrutura zeolítica, tendo uma percentagem de cristalinidade de 90%. As restantes amostras estão na ordem dos 70% e as suas velocidade cinéticas são 10 vezes inferiores à amostra FeBEA_P, portanto poderá dar-se o caso de a perda de cristalinidade ser a grande responsável pela diferença nos resultados cinéticos entre a amostra FeBEA_P com as restantes da série BEA.

Menciona-se o facto da amostra FeBEA_DAT_P ser o catalisador que proporcionou melhor resultado cinético, quando comparada com as amostras FeBEA_M e FeBEA_DAT_M. É importante realçar novamente o grau de incerteza relativamente à quantidade de ferro que realmente está incorporada nos centros ativos da estrutura zeolítica, havendo a possibilidade de parte do ião metálico ficar disperso no meio reacional durante o desenvolvimento da adsorção e reação de Fenton.

Um último ponto a analisar são as diferenças nas reações de Fenton entre as estruturas BEA e ZSM-5. O ZSM-5 tende a ter um desempenho mais eficiente em termos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sugerindo que sua estrutura de poros estreitos, quando combinada com área de superfície externa, volume mesoporoso e teor de ferro adequados, pode criar um ambiente reativo mais concentrado próximo a sítios de ferro. Outra explicação pode assentar na maior capacidade de adsorção da estrutura BEA e isso pode impactar negativamente a reatividade de diferentes formas:

- Menor quantidade de corantes perto dos sítios ativos. Este efeito de diluição é menos pronunciado no ZSM-5 devido à sua estrutura microporosa mais restrita, que pode concentrar os reagentes mais perto dos sítios ativos.

-A alta capacidade de adsorção do BEA pode levar a uma saturação dos poros com o substrato.

-No BEA, a maior capacidade de adsorção e a estrutura porosa mais aberta favorecem a difusão de substratos grandes, mas também tornam o processo de reação mais dependente da etapa de difusão para garantir o acesso do peróxido de hidrogênio e do substrato aos sítios catalíticos. Isso pode desacelerar a reação caso a distribuição de reagentes dentro da estrutura não seja uniforme.

- Como o BEA tende a adsorver mais substrato, há também um potencial maior para acumular subprodutos que se podem adsorver fortemente aos sítios de ferro.

3.3.3.2. Cinética de Fenton com sal de ferro em solução

Uma das interrogações que se colocaram neste trabalho foi perceber se ação de catálise através do ferro estava a acontecer na estrutura zeolítica ou o ferro passaria para a solução mantendo ação catalítica em solução. Foi realizado um ensaio de controlo com o sal de ferro em solução para posterior comparação, com os resultados cinéticos do ferro inserido na estrutura zeolítica. O ensaio foi efetuado nas condições experimentais já descritas, mas diferentemente do que aconteceu com as estruturas zeolíticas modificadas, a reação iniciou-se quando se introduziu o sal no meio de solução, isto porque o fenómeno de adsorção não ocorre. Na figura 41 é mostrada a cinética correspondente a este ensaio.

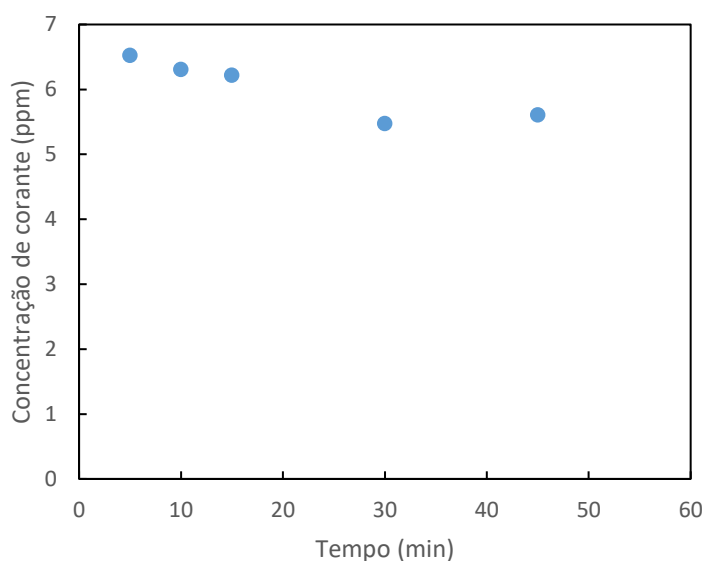


Figura 41 – Cinética da degradação do azul de metileno usando o ferro em solução.

O ensaio foi seguido aproximadamente 60 minutos, porém apenas só se inativou a reação aos 135 minutos quando se observou a degradação completa do corante, para garantir que a reação esteve sempre a ocorrer. Durante o tempo de ensaio habitual a reação evidenciou que o processo de degradação não tinha terminado e a figura 40, demonstra visualmente que a degradação do corante através do sal de ferro em solução é substancialmente mais lenta quando comparada com ferro incorporado no zeólito. Foram ainda testados os modelos cinéticos de pseudo 1ª e 2ª, vide tabela 11.

Tabela 11 – Constantes de velocidade (k) para modelos cinéticos pseudo 1ª e 2ª ordem e os seus coeficientes de correlação.

Catalisador	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Ferro em solução	0,0043	0,8175	0,0007	0,8115

Apesar do baixo valor dos coeficientes de correlação é ainda assim visível que as constantes são cerca de 10 vezes menores quando comparadas com as constantes de velocidade no processo com o ferro incorporado nos zeólitos. Isto reforça a hipótese dos zeólitos atue como o elemento integrador entre os vários elementos reacionais, o corante, o ferro e o peróxido de hidrogénio. Concluindo-se assim que pode ser vantajoso recorrer a uma estrutura de suporte para o ferro ao invés de se introduzir o sal diretamente no meio reacional.

3.3.4. Ensaio de reutilização

A reutilização dos catalisadores foi outro parâmetro estudado, e foi também avaliada o papel da eventual lixiviação de ferro que pudesse ocorrer em diferentes estruturas. Nestes ensaios a massa de catalisador, o volume de solução e o volume de peróxido de hidrogénio foram multiplicados num fator de 10, numa tentativa de se recuperar a maior quantidade de catalisador possível, pois entre ciclos existem sempre perdas inevitáveis. A concentração de corante utilizada foi de 7 ppm e as amostras utilizadas foram FeZSM-5_P e FeZSM-5_M. Nestes ensaios também para evitar perdas e gasto excessivo de catalisador foi utilizado unicamente um frasco reacional registando-se o valor da concentração inicial (tempo zero) e a concentração final (após 60 minutos). A tabela 12 demonstra esta informação assim como a percentagem de ferro presente nos catalisadores nos diferentes ciclos.

Tabela 12 – Concentrações inicial e final do corante nos ciclos de reações de Fenton para os catalisadores FeZSM-5_P e FeZSM-5_M e informação da percentagem de ferro.

Ciclos	Catalisadores	Concentração t = 0 min. (ppm)	Concentração t = 60 min. (ppm)	% de Fe inicial
Ciclo 1	FeZSM-5_P	5,86	0,89	0,29
	FeZSM-5_M	6,03	0,32	0,61
Ciclo 2	FeZSM-5_P	5,32	0,32	0,19
	FeZSM-5_M	5,51	0,29	0,33

Os resultados apresentados demonstram que a reação será eficaz pelo menos durante 2 ciclos iniciais, no entanto o fenómeno da lixiviação revelou-se como um dos pontos fulcrais associados aos ensaios de reutilização. O índice de lixiviação é cerca de 2, ou seja, a percentagem de ciclo para ciclo diminui para metade da percentagem de ferro presente na estrutura do catalisador.

Um dado importante foi constatar que nas estruturas testadas apesar da diminuição do teor de ferro isso não se reflete aparentemente fortemente na capacidade e velocidade de degradação do corante. Isto sugere que eventualmente a percentagem de ferro na estrutura testada FeZSM-5 só poderá a ser relevante se o descer abaixo de um nível mínimo e que acima de desse valor um incremento de ferro terá impacto reduzido. De qualquer forma atendendo ao ritmo lixiviação é expectável que num terceiro ciclo exista uma perda significativa de capacidade de degradação do corante e desta forma que a reutilização se resume a 2 ou 3 ciclos.

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

No presente trabalho foi observado com sucesso a degradação de uma molécula modelo por meio de reações Fenton, recorrendo a modificação de zeólitos. A modificação das estruturas zeolíticas foi efetuada na razão Si/Al através de o tratamento DAT e no método de inserção do ião metálico, o que provocou a obtenção de diferentes resultados cinéticos.

Foram estudados dois modelos cinéticos, para os resultados cinéticos obtidos o modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele que melhor se ajustou. As constantes cinéticas estão dependentes de diferentes fatores, como teor de ferro, cristalinidade e parâmetros texturais. Para os catalisadores da série ZSM-5 a indução de mesoporosidade através do tratamento DAT, possibilita que a área superficial externa também aumente, influenciando positivamente na velocidade cinética. No caso da série BEA, não existe a mesma dificuldade de acessibilidade às cavidades do zeólito como na estrutura ZSM-5, devido à característica mesoporosa do zeólito BEA. A preservação de percentagens de cristalinidades elevadas são bastante importantes nas constantes cinéticas visto que a amostra FeBEA_P é a que apresenta maior velocidade cinética.

A diferença do valor das constantes cinéticas entre as duas estruturas poderá estar relacionada com a diferente capacidade de adsorção de ambas estruturas, uma vez que a maior capacidade de adsorção verificada na série BEA, poderá impactar negativamente a reatividade dos catalisadores desta série.

Por fim realça-se que a utilização deste tipo de material poroso é mais vantajoso na cinética reacional do que adicionar sal de ferro em solução

Além da aplicação explorada na presente dissertação, o estudo efetuado poderá ser utilizado em diferentes substratos, como é o caso dos Princípios Ativos que são poluentes emergentes em que não existem atualmente métodos específicos para a degradação dos mesmos.

A conjugação de 2 metais poderá dar continuidade a este estudo uma vez que existem indicações que a velocidade cinética da reação Fenton poderá ser influenciada positivamente.

5. Referências Bibliográficas

- [1] L. Ayed, K. Chaieb, A. Cheref, e A. Bakhrouf, «Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*», *Desalination*, vol. 260, n.º 1–3, pp. 137–146, set. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.04.052.
- [2] L. Ayed, A. Mahdhi, A. Cheref, e A. Bakhrouf, «Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*: Biototoxicity and metabolites characterization», *Desalination*, vol. 274, n.º 1–3, pp. 272–277, jul. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.02.024.
- [3] L. Ayed, K. Bekir, S. Achour, A. Cheref, e A. Bakhrouf, «Exploring bioaugmentation strategies for azo dye CI Reactive Violet 5 decolourization using bacterial mixture: dye response surface methodology», *Water & Environment J*, vol. 31, n.º 1, pp. 80–89, fev. 2017, doi: 10.1111/wej.12216.
- [4] L. Ayed, B. Harbi, A. Cheref, A. Bakhrouf, e S. Achour, «Application of the mixture design to optimise the formulation of active consortia to decolorize azo-dye methyl red», *Water Science and Technology*, vol. 62, n.º 12, pp. 2837–2845, dez. 2010, doi: 10.2166/wst.2010.709.
- [5] D. R. Waring e G. Hallas, Eds., *The Chemistry and Application of Dyes*. Boston, MA: Springer US, 1990. doi: 10.1007/978-1-4684-7715-3.
- [6] PubChem, «Methylene Blue». Acedido: 7 de outubro de 2024. [Em linha]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099>
- [7] X. Wang, P. Zhang, F. Xu, B. Sun, G. Hong, e L. Bao, «Adsorption of Methylene Blue on Azo Dye Wastewater by Molybdenum Disulfide Nanomaterials», *Sustainability*, vol. 14, n.º 13, p. 7585, jun. 2022, doi: 10.3390/su14137585.
- [8] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, e P. Wang, «A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n.º 1, pp. 762–787, mar. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016.
- [9] R. Ou, G. Aodeng, e J. Ai, «Advancements in the Application of the Fenton Reaction in the Cancer Microenvironment», *Pharmaceutics*, vol. 15, n.º 9, p. 2337, set. 2023, doi: 10.3390/pharmaceutics15092337.
- [10] M. I. Litter e M. Slodowicz, «An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials», *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 20, n.º 1, jan. 2017, doi: 10.1515/jaots-2016-0164.
- [11] F. Rezaei e D. Vione, «Effect of pH on Zero Valent Iron Performance in Heterogeneous Fenton and Fenton-Like Processes: A Review», *Molecules*, vol. 23, n.º 12, p. 3127, nov. 2018, doi: 10.3390/molecules23123127.


- [12] M. Aleksić, H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska, e A. L. Božić, «Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs», *Desalination*, vol. 257, n.º 1–3, pp. 22–29, jul. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.03.016.
- [13] S. Hashemian, «Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study», *Journal of Chemistry*, vol. 2013, n.º 1, p. 809318, jan. 2013, doi: 10.1155/2013/809318.
- [14] J. P. Ribeiro e M. I. Nunes, «Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review», *Environmental Research*, vol. 197, p. 110957, jun. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.110957.
- [15] P. V. Nidheesh, «Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review», *RSC Adv.*, vol. 5, n.º 51, pp. 40552–40577, 2015, doi: 10.1039/C5RA02023A.
- [16] A. V. Vorontsov, «Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 372, pp. 103–112, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.033.
- [17] S. Wang, «A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater», *Dyes and Pigments*, vol. 76, n.º 3, pp. 714–720, jan. 2008, doi: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012.
- [18] A. Babuponnusami e K. Muthukumar, «Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes», *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1–9, fev. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.12.010.
- [19] Y. Chen, Y. Cheng, X. Guan, Y. Liu, J. Nie, e C. Li, «A Rapid Fenton treatment of bio-treated dyeing and finishing wastewater at second-scale intervals: kinetics by stopped-flow technique and application in a full-scale plant», *Sci Rep*, vol. 9, n.º 1, p. 9689, jul. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45948-9.
- [20] J. Čejka, R. Millini, M. Opanasenko, D. P. Serrano, e W. J. Roth, «Advances and challenges in zeolite synthesis and catalysis», *Catalysis Today*, vol. 345, pp. 2–13, abr. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.10.021.
- [21] C. Rios, C. Williams, e M. Fullen, «Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods», *Applied Clay Science*, vol. 42, n.º 3–4, pp. 446–454, jan. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.05.006.
- [22] C.-R. Boruntea, L. F. Lundegaard, A. Corma, e P. N. R. Vennestrøm, «Crystallization of AEI and AFX zeolites through zeolite-to-zeolite transformations», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, pp. 105–114, abr. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.11.002.

- [23] D. Shi *et al.*, «Expanding the Synthesis Field of High-Silica Zeolites», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, n.º 44, pp. 19576–19581, 2020, doi: 10.1002/anie.202007514.
- [24] «Database of Zeolite Structures». Acedido: 20 de outubro de 2024. [Em linha]. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/>
- [25] N. E. R. Zimmermann e M. Haranczyk, «History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective», *Crystal Growth & Design*, vol. 16, n.º 6, pp. 3043–3048, jun. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00272.
- [26] A. F. Masters e T. Maschmeyer, «Zeolites – From curiosity to cornerstone», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, n.º 2–3, pp. 423–438, jul. 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.12.026.
- [27] A. Corma, «State of the art and future challenges of zeolites as catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 216, n.º 1–2, pp. 298–312, mai. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00132-X.
- [28] E. Derouane, «Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves», *Journal of Catalysis*, vol. 110, n.º 1, pp. 58–73, mar. 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90297-7.
- [29] W. J. Mortier e R. A. Schoonheydt, «Surface and solid state chemistry of zeolites», *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 16, n.º 1, pp. 1–125, jan. 1985, doi: 10.1016/0079-6786(85)90002-0.
- [30] A. V. Yakimov, M. Ravi, R. Verel, V. L. Sushkevich, J. A. Van Bokhoven, e C. Copéret, «Structure and Framework Association of Lewis Acid Sites in MOR Zeolite», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, n.º 23, pp. 10377–10385, jun. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c02212.
- [31] T. Maesen e B. Marcus, «Chapter 1 The zeolite scene—An overview», em *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, e J. C. Jansen, Eds., em *Introduction to Zeolite Science and Practice*, vol. 137. , Elsevier, 2001, pp. 1–9. doi: 10.1016/S0167-2991(01)80242-1.
- [32] E. M. Flanigen, «Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective».
- [33] B. Jha e D. N. Singh, «A REVIEW ON SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INDUSTRIAL APPLICATIONS OF FLYASH ZEOLITES».
- [34] J. Zhang *et al.*, «Synthesis, characterization and application of Fe-zeolite: A review», *Applied Catalysis A: General*, vol. 630, p. 118467, jan. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118467.
- [35] M. L. Mignoni, C. Detoni, e S. B. C. Pergher, «Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais», *Quím. Nova*, vol. 30, n.º 1, pp. 45–48, fev. 2007, doi: 10.1590/S0100-40422007000100010.

- [36]O. Bortnovsky e Z. Sobal, «Exchange of Co(II) ions in H-BEA zeolites: identi@cation of aluminum pairs in the zeolite framework», *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001.
- [37]J. Zhu *et al.*, «Ultrafast synthesis of *BEA zeolite without the aid of aging pretreatment», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 268, pp. 1–8, set. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.04.012.
- [38]A. Martins, N. Nunes, A. P. Carvalho, e L. M. D. R. S. Martins, «Zeolites and Related Materials as Catalyst Supports for Hydrocarbon Oxidation Reactions», *Catalysts*, vol. 12, n.º 2, p. 154, jan. 2022, doi: 10.3390/catal12020154.
- [39]M.-C. Silaghi, C. Chizallet, e P. Raybaud, «Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 191, pp. 82–96, jun. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.040.
- [40]J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, e J. Pérez-Ramírez, «Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent», *Chemistry A European J*, vol. 11, n.º 17, pp. 4983–4994, ago. 2005, doi: 10.1002/chem.200500045.
- [41]M. Ogura *et al.*, «Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites», *Applied Catalysis A: General*, vol. 219, n.º 1–2, pp. 33–43, out. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00645-7.
- [42]R. Zhang *et al.*, «Using ultrasound to improve the sequential post-synthesis modification method for making mesoporous Y zeolites», *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 14, n.º 2, pp. 275–287, abr. 2020, doi: 10.1007/s11705-019-1905-1.
- [43]V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, e A. Martins, «Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 131, n.º 1–3, pp. 350–357, jun. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.01.013.
- [44]J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, e S. Abelló, «Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators», *Advanced Functional Materials*, vol. 19, n.º 24, pp. 3972–3979, 2009, doi: 10.1002/adfm.200901394.
- [45]M. S. Holm, «Conversion of Oxygenates over Zeolite Catalysts: Structure-Activity Relations».
- [46]J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, e J. Pérez-Ramírez, «Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 35, pp. 13062–13065, set. 2004, doi: 10.1021/jp047194f.
- [47]F. G. Helfferich, *Ion Exchange*. Courier Corporation, 1995.
- [48]C. E. Harland, *Ion Exchange: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry, 1994.
- [49]R. P. Townsend e E. N. Coker, «Chapter 11 Ion exchange in zeolites», em *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, e


- J. C. Jansen, Eds., em Introduction to Zeolite Science and Practice, vol. 137. , Elsevier, 2001, pp. 467–524. doi: 10.1016/S0167-2991(01)80253-6.
- [50]H. Joshi *et al.*, «Insights into the mechanochemical synthesis of Sn-β: Solid-state metal incorporation in beta zeolite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 309, p. 110566, dez. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110566.
- [51]D. N. Rainer e R. E. Morris, «New avenues for mechanochemistry in zeolite science», *Dalton Trans.*, vol. 50, n.º 26, pp. 8995–9009, 2021, doi: 10.1039/D1DT01440D.
- [52]R. Aleixo *et al.*, «Zooming in with QSPR on Friedel-Crafts acylation reactions over modified BEA zeolites», *Molecular Catalysis*, vol. 476, p. 110495, out. 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110495.
- [53]«Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction». Acedido: 9 de novembro de 2024. [Em linha]. Disponível em: <https://www.astm.org/d5758-01r15.html>
- [54]R. Haul, «S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 86, n.º 10, pp. 957–957, 1982, doi: 10.1002/bbpc.19820861019.
- [55]Y. Xia, Q. Yao, W. Zhang, Y. Zhang, e M. Zhao, «Comparative adsorption of methylene blue by magnetic baker's yeast and EDTAD-modified magnetic baker's yeast: Equilibrium and kinetic study», *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n.º 8, pp. 2448–2456, dez. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.03.010.
- [56]F. Zhang, X. Xue, X. Huang, e H. Yang, «Adsorption and heterogeneous Fenton catalytic performance for magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide aerogel», *J Mater Sci*, vol. 55, n.º 33, pp. 15695–15708, nov. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-05159-4.
- [57]B. L. C. Santos *et al.*, «Fenton-Type Bimetallic Catalysts for Degradation of Dyes in Aqueous Solutions», *Catalysts*, vol. 11, n.º 1, p. 32, dez. 2020, doi: 10.3390/catal11010032.
- [58]W. Plazinski, J. Dziuba, e W. Rudzinski, «Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity», *Adsorption*, vol. 19, n.º 5, pp. 1055–1064, out. 2013, doi: 10.1007/s10450-013-9529-0.
- [59]J. A. S. Ribeiro, J. F. Alves, B. C. B. Salgado, A. C. Oliveira, R. S. Araújo, e E. Rodríguez-Castellón, «Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Azo Dyes over a Magnetite-Based Catalyst: Kinetic and Thermodynamic Studies», *Catalysts*, vol. 14, n.º 9, p. 591, set. 2024, doi: 10.3390/catal14090591.


Anexo I – Poster congresso RIA 43.



ISEL
Instituto Superior Técnico

Modified ZSM-5 and BEA through chemical and mecanochemical methods for Fenton reactions





Ciências ULisboa

A. P. Carvalho ^(1,2), **J. Costa** ⁽³⁾, **A. Martins** ^(2,3), **N. Nunes** ^(2,3)

⁽¹⁾ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.C8, Campo Grande, Lisboa, Portugal.
apcarvalho@ciencias.ulisboa.pt

⁽²⁾ Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Instituto de Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Campo Grande, Lisboa, Portugal

⁽³⁾ Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, Lisboa, Portugal
a46246@alunos.isel.pt; angela.nunes@isel.pt; nelson.nunes@isel.pt

Introduction

The presence of organic pollutants in wastewaters can be mitigated through various processes, namely based on Fenton reactions. These oxidation reactions involve the use of hydrogen peroxide (H₂O₂) as oxidizing agent in the presence of a transition metal, typically iron(II). Recent approaches incorporated a metal transition into zeolites to improve the process efficiency [1].

Zeolites are crystalline microporous materials with a unique combination of properties such as high surface area, and well-defined microporosity, high thermal and mechanical stability. These features make them suitable for a large array of application in separation processes and catalysis. They are commonly used as adsorbents and catalysts. Yet, their use in liquid-phase processes has some restrictions since molecules cannot easily diffuse to the active sites located inside the micropores. To overcome this limitation, several types of modifications have been proposed [2]. For instance, desilication is a chemical treatment that aims to selectively remove Si from the zeolite framework originating hierarchical materials with micro-mesopores. Alternatively, mechanochemical procedures have the purpose of reducing the particle size and, thus, generate additional intercrystalline mesoporosity. In this work ZSM-5 and BEA were modified through chemical alkaline + acid leaching and mechanochemistry. The behavior of zeolites loaded with iron (FeII) were examined as catalysts for degrading methylene blue dye in Fenton reactions.

Experimental

Parent zeolites

ZSM-5 framework (Si/Al = 15) Zeolite

BEA framework (Si/Al = 12.5) Zeolite

Previous treatments

DAT treatment

Desilication (0.8 M NaOH for MFI and 0.1 M for BEA) at 65 °C and 30 mins. Acid treatment 0.1 M HCl, 70 °C for 3 h.

Metal incorporation into zeolite(0.7 % wt. %)

Ion exchange

Zeolite suspension in 3.65 mM Fe(NO₃)₃·9H₂O solution for 24h at room temperature. Drying at 80 °C during 24 h.

Calcination in a muffle at 350 °C for 4h with a temperature ramp of 5 °C min⁻¹

Mechanochemistry

Mechanical mix of zeolite with Fe²⁺ salt in ball mill. Agitation of 3mm diameter steel balls at a frequency of 30 Hz for 10 min.

Samples designation

FeZSM-5_IE - ZSM-5 Commercial zeolite, Fe incorporated by ion exchange.

FeZSM-5_M - ZSM-5 Commercial zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry.

FeZSM-5_DAT_IE - ZSM-5 Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by ion exchange.

FeZSM-5_DAT_M - ZSM-5 Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry.

FeBEA_IE - BEA Commercial zeolite, Fe incorporated by ion exchange.

FeBEA_M - BEA Commercial zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry.

FeBEA_DAT_IE - BEA Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by ion exchange.

FeBEA_DAT_M - BEA Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry.

Fenton reaction

25 mL of dye solution; pH 3-4; MB (7 ppm); 10 mg catalyst; [H₂O₂] = 70 mM; t = 60 min; T = 40 °C

Results

Characterization results

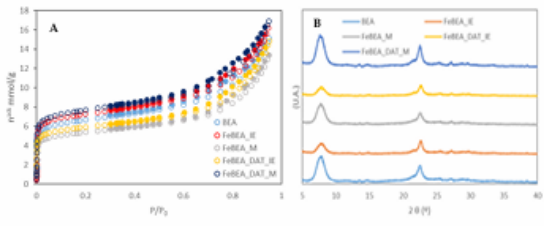


Figure 1 - A - N₂ adsorption isotherms at -196 °C; **B -** X-ray powder diffraction patterns for BEA series

Catalytic results

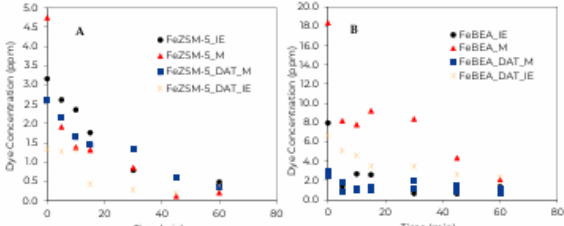


Figure 2 - Kinetic curves of the Fenton reaction of methylene blue degradation in different catalysts [A - ZSM-5 series; B - BEA series]

Table 1 - Rate constants (k) for pseudo 1st and 2nd order kinetic models and their correlation coefficients (R²).

Catalyst	Pseudo 1 st order		Pseudo 2 nd order		C _{xtot} ^a (%)	V _{micro} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^c (cm ³ g ⁻¹)
	k (min ⁻¹)	R ²	k (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ²			
ZSM-5	-	-	-	-	100	0.15	0.07
FeZSM-5_IE	0.0328	0.9817	0.0159	0.9326	100	0.14	0.07
FeZSM-5_M	0.0464	0.9474	0.0788	0.9829	100	0.14	0.17
FeZSM-5_DAT_IE	0.0460	0.9219	0.1048	0.9885	94	0.15	0.13
FeZSM-5_DAT_M	0.0329	0.9960	0.0449	0.9844	36	0.13	0.12
BEA	-	-	-	-	100	0.13	0.40
FeBEA_IE	0.0526	0.9477	0.0342	0.9737	99	0.15	0.42
FeBEA_M	0.0342	0.9580	0.0070	0.9943	37	0.11	0.36
FeBEA_DAT_IE	0.0164	0.9676	0.0050	0.9728	65	0.12	0.40
FeBEA_DAT_M	0.0524	0.9549	0.0080	0.9551	30	0.16	0.43

^a Crystallinity percentage using parent (MFI or BEA) as standard; ^b V_{micro} and V_{meso} quantified through the application of α₁ method; ^c V_{meso} = V_{total} - V_{micro}, where V_{total} corresponds to pores with a dimension smaller than 0.7 nm; ^d V_{meso} = V_{total} - V_{micro}, where V_{micro} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at a p/p₀ < 0.95

Integrated kinetic model equations

	Pseudo 1 st order	ln [dye] = ln [dye] ₀ - k t
	Pseudo 2 nd order	1 / [dye] = 1 / [dye] ₀ + k t

Conclusions

- Diffractograms (figure 1-B) indicate that mechanochemistry have a large effect on catalyst crystallinity especially in BEA or desilicated structures.
- Desilication and subsequent acid treatment led to a significant enhancement (relative to their original values) in the mesoporosity of ZSM-5, whereas this effect was not observed for BEA.
- Most catalysts exhibited a stronger fit to the pseudo second-order kinetic model. The kinetic data suggests that the ZSM-5 framework typically features higher rate constants than BEA structures.
- Generally, higher porosity, when not accompanied by a significant loss in crystallinity, correlates with higher catalytic activity (k values). This is seen in catalysts like FeZSM-5_M and FeBEA_IE.
- When porosity is increased at the cost of crystallinity (as seen in FeZSM-5_DAT_M and FeBEA_DAT_M), there is a decline in catalytic activity and yield, suggesting that too much structural disruption hampers performance.
- There is a balance between maintaining sufficient porosity and crystallinity. Optimizing treatments to enhance porosity without severely compromising crystallinity appears to be key to achieving high catalytic performance.


References

[1] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Appl. Catal., B, 99(1-2), (2010) p. 1.


[2] A. Carvalho, N. Nunes, A. Martins, "Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications", Nova Science Publishers, New York, 2015.

Acknowledgments

This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020, <https://doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020> and LA/P/0056/2020 <https://doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020>



fct
Fundação para a Ciência e a Tecnologia



FEQB

Cinética de reações de Fenton: impacto da dessilicação e método de inserção do Fe no desempenho de ZSM-5

J.T. Costa^{A*}, N. Nunes^{A,B}, A.P. Carvalho^{B,C}, A. Martins^{A,B}

A – DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, Lisboa, Portugal.
 B – Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
 C – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.B, Campo Grande, Lisboa, Portugal.
 * E-mail: a46246@alunos.isel.pt

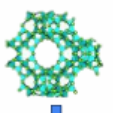
Introdução

A eliminação de poluentes emergentes, tais como corantes ou princípios ativos de medicamentos é uma das preocupações a nível ambiental, estes encontram-se sobretudo nos efluentes de estações de tratamento de águas residuais. As reações de Fenton são uma das estratégias para resolver este problema. Nestas reações formam-se radicais hidróxido devido à presença de peróxido de hidrogénio e Fe²⁺, sendo que os iões ferro podem adicionalmente estar suportados em zeólitos [1].


Neste trabalho estudar-se-á de que forma a modificação dos zeólitos [2] e o modo de incorporação do iões ferro influencia a cinética da degradação do corante azul de metileno.

Procedimento

ZEÓLITO ZSM-5

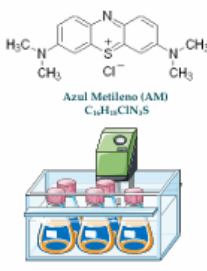


MODIFICAÇÃO DOS ZEÓLITOS



D (Dessilicação) 0,8 M NaOH + AT (Tratamento ácido) HCl 0,1 M

REAÇÃO FENTON



Azul Metileno (AM)
C₁₆H₁₈ClN₅S

25 ml. de solução de corante; pH 3-4; AM (7 ppm); 10 mg catalisador; [H₂O₂] = 70 mM; t = 60 min e T = 40 °C

INTRODUÇÃO DO METAL NO ZEÓLITO (0,7% mássica)

PERMUTA IÓNICA

Mistura do zeólito com Fe(NO₃)₃ 9 H₂O a 3,65 mM durante 24h à temperatura ambiente.

Secagem a 80 °C durante 24 h.

MECANOQUÍMICA

Mistura do ZSM-5 com o sal de Fe²⁺ no moinho de bolas.

Agitação esferas de aço com 3 mm de diâmetro a frequência de 10 Hz durante 10 min.

Calcinação a 350 °C em mufla durante 4h com uma rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹

Resultados

Tabela 1 – Constantes de velocidade (k) dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem e respectivos coeficientes de correlação (R²).

Catalisador	1ª ordem		2ª ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
FeZSM-5_P	0,0328	0,9817	0,0159	0,9326
FeZSM-5_M	0,0464	0,9474	0,0788	0,9829
FeZSM-5_DAT_P	0,0460	0,9219	0,1048	0,9885
FeZSM-5_DAT_M	0,0329	0,9960	0,0449	0,9844

Figura 1 – Curvas cinéticas da reação de Fenton de degradação do azul de metileno em diferentes catalisadores (A - FeZSM-5_P vs FeZSM-5_M; B - FeZSM-5_M vs FeZSM-5_DAT_M; C - FeZSM-5_P vs FeZSM-5_DAT_P; D - FeZSM-5_DAT_P vs FeZSM-5_DAT_M)

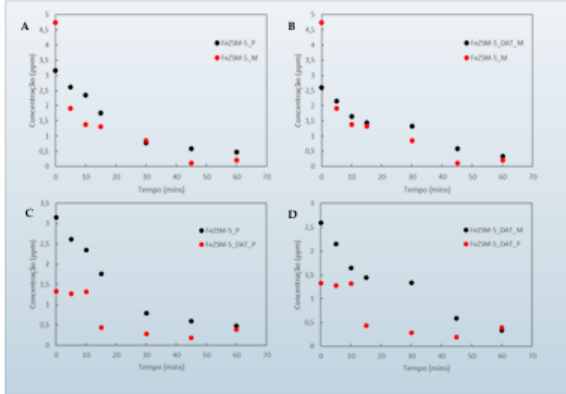
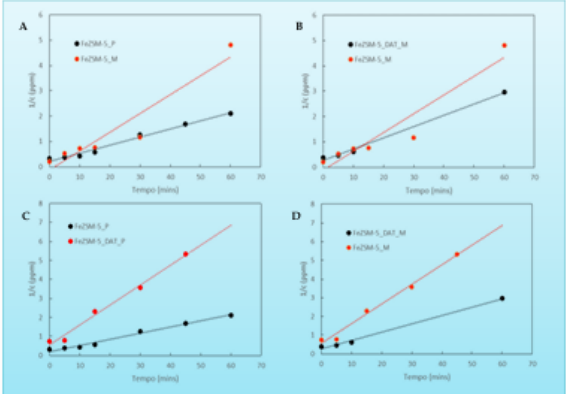


Figura 2 – Aplicação do modelo cinético de segunda ordem às curvas cinéticas da reação de Fenton de degradação do azul de metileno em diferentes catalisadores (A - FeZSM-5_P vs FeZSM-5_M; B - FeZSM-5_M vs FeZSM-5_DAT_M; C - FeZSM-5_P vs FeZSM-5_DAT_P; D - FeZSM-5_DAT_P vs FeZSM-5_DAT_M)



EQUAÇÕES DE VELOCIDADE INTEGRADAS

1ª ordem	$\ln c = \ln c_0 - kt$
2ª ordem	$1/c = 1/c_0 + kt$

Conclusões

- ❑ Na amostra comercial a introdução do metal por via mecanoquímica, FeZSM-5_M, apresenta maior constante de velocidade o que sugere a imobilização de uma maior quantidade do ião Fe²⁺ quando comparado com FeZSM-5_P o que indicia que o método de permuta iónica é menos eficaz.
- ❑ O tratamento de dessilicação + tratamento ácido permite a criação de mesoporos não obstruídos, expondo um maior número de locais de permuta dos iões Fe²⁺. Paralelamente, a difusão do substrato nos mesoporos do catalisador, FeZSM-5_DAT_P, é facilitada.
- ❑ A mecanoquímica quando conjugada com a dessilicação+tratamento ácido, FeZSM-5_DAT_M leva a um decréscimo da constante de velocidade devido, à provável perda de cristalinidade como consequência do tratamento mecânico efetuado numa estrutura já fragilizada.



Referências

- Duarte, F; Madeira, L. M., Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ ZSM-5 Zeolite, Separation Science and Technology, 2010
- Carvalho, A.; Nunes, N.; and Martins, A. Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications, Nova Science Publishers, New York, 2015

Agradecimentos

Fundação para a Ciência e a Tecnologia através dos projetos UIDB/00100/2020. UIDP/00100/2020 e LA/P/0056/2020.

Instituto Politécnico de Lisboa através do Projeto IPL/2022ZeoMed ISEL.

Kinetic study of Fenton oxidation reactions: effect of modified zeolites in dye degradation

Costa, José^A; Nunes, Nelson^{A, B}; Carvalho, Ana Paula^{B, C}; Martins, Angela^{A, B}

A – DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, Lisboa, Portugal.

B – Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

C – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.B, Campo Grande, Lisboa, Portugal.

* E-mail: a46246@alunos.isel.pt

SusChem

- Goals**
- Zeolite modification by chemical treatments¹. Metal incorporation into zeolite structures by ion exchange and mechanochemistry.
 - Degradation of methylene blue dye through Fenton reaction, using the commercial and modified iron doped zeolite materials as catalyst².
 - Comparative study to identify the effect of zeolite structure, modifications and metal incorporation methodology on Fenton reaction kinetics.

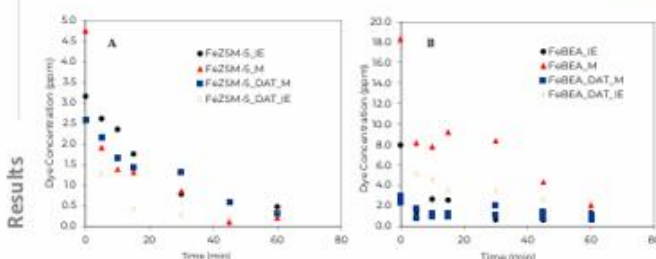
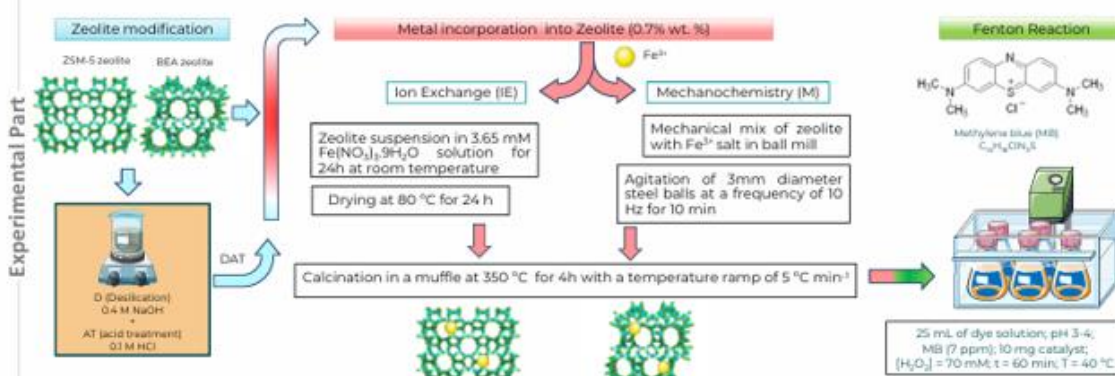


Figure 1 – Kinetic curves of the Fenton reaction of methylene blue degradation in different catalysts [A – ZSM-5 series; B – BEA series.]

Integrated kinetic model equations

Pseudo 1st order $\ln[\text{dye}] = \ln[\text{dye}]_0 - k t$
 Pseudo 2nd order $1/[\text{dye}] = 1/[\text{dye}]_0 + k t$

Table 1 – Rate constants (k) for pseudo 1st and 2nd order kinetic models and their correlation coefficients (R²).

Catalyst	Pseudo 1 st order		Pseudo 2 nd order	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
FeZSM-5_IE	0.0328	0.9817	0.0159	0.9326
FeZSM-5_M	0.0464	0.9474	0.0788	0.9829
FeZSM-5_DAT_IE	0.0460	0.9219	0.1048	0.9885
FeZSM-5_DAT_M	0.0329	0.9960	0.0449	0.9844
FeBEA_IE	0.0526	0.9477	0.0342	0.9737
FeBEA_M	0.0342	0.9580	0.0070	0.9943
FeBEA_DAT_IE	0.0164	0.9676	0.0050	0.9728
FeBEA_DAT_M	0.0206	0.8864	0.0164	0.9656

FeZSM-5_IE – ZSM-5 Commercial zeolite, Fe incorporated by ion exchange
FeZSM-5_M – ZSM-5 Commercial zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry
FeZSM-5_DAT_IE – ZSM-5 Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by ion exchange
FeZSM-5_DAT_M – ZSM-5 Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry
FeBEA_IE – BEA Commercial zeolite, Fe incorporated by ion exchange
FeBEA_M – BEA Commercial zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry
FeBEA_DAT_IE – BEA Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by ion exchange
FeBEA_DAT_M – BEA Desilicated + acid treatment zeolite, Fe incorporated by mechanochemistry

- Conclusions**
- Most catalysts fit a pseudo second-order kinetic model better, the high values of R² of pseudo first-order reaction models suggest a complex reaction mechanism.
 - Mechanochemical incorporation of Fe³⁺ tends to enhance the catalytic activity more effectively than ion exchange.
 - Desilication + acid treatment improves the catalytic activity of ZSM-5 but not necessarily for BEA.
 - ZSM-5-based catalysts generally show higher second-order rate constants than BEA-based catalysts, indicating better performance in the given reactions.

- References**
- Carvalho, A.; Nunes, N.; and Martins, A. Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications, Nova Science Publishers, New York, 2015
 - Duarte, F.; Madeira, L. M., Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ ZSM-5 Zeolite, Separation Science and Technology, 2010

ACKNOWLEDGMENTS

Centro de Química Estrutural is a Research Unit funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through projects UIDB/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020>) and UIDP/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/00100/2020>). Institute of Molecular Sciences is an Associate Laboratory funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through project LA/P/0056/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020>).



Anexo IV – Curva de calibração do azul de metileno

[Azul de metileno] (ppm)	Absorvância	λ (nm)
0	0	-
0,5	0,084615	663
1	0,17988	663
2	0,299685	663
3	0,48289	663
4	0,63897	663
5	0,82468	663
6	0,960515	663
7	1,0829	663
8	1,18392	662

Anexo V – Resultado da quantificação de corante azul de metileno no ensaio cinético de adsorção

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	[Azul de metileno] (ppm)
0	0,92426	663	5,95
5	0,47612	663	3,01
10	0,31183	663	1,93
20	0,43623	663	2,75
35	0,4197	663	2,64
50	0,28575	663	1,76
75	0,34968	663	2,18

Anexo VI – Resultado do ensaio de adsorção para determinação de isotérmicas.

[Azul de metileno] _{inicial} (ppm)	[Azul de metileno] _{final} (ppm)	Tempo (min)	Massa de catalisador (mg)
5	2,04	60	0,0101
4,5	1,02		0,0116
4	1,01		0,0119
3,5	1,13		0,0098
3	0,75		0,0127
2,5	0,67		0,0101

Anexo VII – Resultado da área do poro da amostra FeZSM-5_P.

Micromeritics Instrument Corporation

DFT Plus(R) V2.01 (ASAP 2010 V5.03) Unit 1 Page 1

Sample: FeZSM_S_P_JTC
Operator: ASM
Submitter:
Source File: C:\ASAP2010\DATA\002-476.SMP

Started: 23-05-2024 14:58:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 24-05-2024 0:32:20 Analysis Bath: 77.44 K
Report Time: 06-06-2024 12:02:10 Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0680 g Equil. Interval: 12 secs
Warm Freespace: 15.0819 cm³ Cold Freespace: 44.6521 cm³

Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory
Model: Cylindrical Pores in Pillared Clay
Method: Non-negative Regularization; No Smoothing

Volume in Pores	<	10.58 A	:	0.00000 cm ³ /g
Total Volume in Pores	<=	387.34 A	:	0.19974 cm ³ /g
Area in Pores	>	387.34 A	:	0.000 m ² /g
Total Area in Pores	>=	10.58 A	:	505.358 m ² /g

Anexo VIII – Resultado do ensaio cinético para amostra FeZSM-5_P.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	[Azul metileno] (ppm)
-60	1,08455	662	7,00
0	0,501985	663	3,18
5	0,41965	664	2,64
10	0,38063	662	2,38
15	0,290745	662	1,79
30	0,143725	655	0,83
45	0,114155	629	0,63
60	0,096605	624	0,52

Anexo IX – Resultado do ensaio cinético para amostra FeZSM-5_M.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	[Azul metileno] (ppm)
-60	1,02455	662	6,67
0	0,76261	664	4,75
5	0,31935	663	1,94
10	0,23732	662	1,42
15	0,23096	663	1,36
30	0,14051	660	0,89
45	0,04101	655	0,16
60	0,0554	635	0,25

Anexo X – Resultado do ensaio cinético para amostra FeZSM-5_DAT_P.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	[Azul metileno] (ppm)
-60	1,22583	661	6,67
0	0,22565	663	4,75
5	0,21731	663	1,94
10	0,22422	663	1,42
15	0,09041	660	1,36
30	0,0671	643	0,89
45	0,05323	617	0,16
60	0,08399	617	0,25

Anexo XI – Resultado do ensaio cinético para amostra FeZSM-5_DAT_M.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	[Azul metileno] (ppm)
-60	1,08559	662	7,01
0	0,41726	664	2,62
5	0,34927	664	2,18
10	0,2732	664	1,68
15	0,24307	664	1,48
30	0,22615	663	1,37
45	0,11298	663	0,63
60	0,07673	656	0,38

Anexo XII – Resultado do ensaio cinético para amostra FeBEA_P.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	Fator de diluição	[Azul metileno] (ppm)
-60	0,96828	663	10	60
0	0,14512	664	10	8,36
5	0,23427	664	-	1,42
10	0,42804	664	-	2,69
15	0,41536	664	-	2,61
30	0,12304	663	-	0,69
45	0,1184	663	-	0,66
60	0,22661	663	-	1,37

Anexo XIII – Resultado do ensaio cinético para amostra FeBEA_M.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	Fator de diluição	[Azul metileno] (ppm)
-60	0,76524	663	10	60
0	1,41171	662	2	18,3
5	1,26004	663	-	8,15
10	1,20305	663	-	7,78
15	1,41892	662	-	9,19
30	1,29029	663	-	8,35
45	0,67107	659	-	4,34
60	0,33728	653		2,09

Anexo XIV – Resultado do ensaio cinético para amostra FeBEA_DAT_P.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	Fator de diluição	[Azul metileno] (ppm)
-60	0,93969	663	10	60,5
0	0,79077	664	2	10,1
5	1,00917	663	-	6,51
10	0,90182	663	-	5,80
15	0,76743	663	-	4,92
30	0,62052	662	-	3,95
45	0,57226	663	-	3,64
60	0,24658	657	-	1,50

Anexo XV – Resultado do ensaio cinético para amostra FeBEA_DAT_M.

Tempo (min)	Absorvância	λ (nm)	Fator de diluição	[Azul metileno] (ppm)
-60	0,81988	663	10	60
0	0,56617	664	10	35,9
5	0,24724	664	10	15,1
10	0,49836	664	10	31,5
15	0,26179	664	10	16,0
30	0,38276	664	-	2,40
45	0,40176	664	-	2,52
60	0,35243	664	-	2,20

Anexo XVI – Parâmetros estatísticos obtidos para os modelos cinéticos.

Catalisador	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	N	Erro de ajuste	Valor de F	N	Erro de ajuste	Valor de F
FeZSM-5_P	7	0,043	366	7	0,083	93
FeZSM-5_M	6	0,084	84	7	0,048	276
FeZSM-5_DAT_P	4	0,068	97	4	0,0007	8971
FeZSM-5_DAT_M	6	0,032	529	6	0,053	198
FeBEA_P	6	0,089	70	6	0,058	172
FeBEA_M	5	0,069	92	5	0,074	79
FeBEA_DAT_P	6	0,101	24	6	0,055	127
FeBEA_DAT_M	5	0,129	13	5	0,077	45