



Ana Rita Sá Granja

**Catálise Heterogénea com HPA's suportados
em híbridos O/I à base da celulose**



Universidade de Aveiro
2009

Departamento de Química

Ana Rita Sá Granja

Catálise Heterogénea com HPA's suportados em híbridos O/I à base da celulose

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Carlos Pascoal Neto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victorovich Evtugin

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José António Ferreira Gamelas

Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

agradecimentos

Ao Doutor Dmitry Evtugin e à Doutora Inês Portugal pela orientação científica, por todo apoio e disponibilidade demonstrados ao longo deste trabalho.

Ao Doutor José Gamelas e ao Mestre Rui Duarte pela amabilidade ao doarem as amostras de materiais híbridos necessárias para a execução deste trabalho.

Ao departamento de Ambiente e Ordenamento, em especial ao Doutor Luís Tarelho pela disponibilidade e pelo auxílio prestado durante o uso do analisador de monóxido de carbono.

À Mestre Ana Caço pela simpatia e auxílio prestado no ambiente laboratorial. A todos os colegas de laboratório, em especial à Joana, às Veras e à Sónia pela forma como me acolheram no grupo e pelo apoio nesta última jornada da vida académica. Gostava de vos ter conhecido mais cedo.

Agradeço aos meus amigos por todos os momentos partilhados, por todo o carinho demonstrado e pelos conselhos nos momentos difíceis da vida. À Marlene, uma amiga para a vida, pelas infinitas horas de estudo partilhadas e pelo optimismo transmitido. À Alichandra, à Filipa, à Jeannette, à Sara e à Vânia pela boa disposição, pelos conselhos e pela amizade demonstrada ao longo desta caminhada.

Ao Helder, por me ter feito descobrir o amor verdadeiro, pelo apoio incondicional e pela paciência. Obrigado por seres como és, por me fazeres sentir especial em todos os momentos.

Finalmente quero agradecer aos meus pais e irmão que sempre acreditaram em mim, pelo sacrifício e pelo apoio total e incondicional.

palavras-chave Materiais híbridos orgânico/inorgânico, Compósitos de celulose-sílica, Polioxometalatos, controle de poluição atmosférica, Formaldeído, Monóxido de carbono

resumo

A poluição atmosférica em espaços exteriores (*outdoors*) e interiores (*indoors*) é uma preocupação premente e actual, causadora dos principais problemas ambientais que assolam o globo terrestre incluindo problemas de saúde humana como por exemplo o “Síndrome do Edifício Doente”. O monóxido de carbono e o formaldeído, frequentemente associados à poluição atmosférica de ambientes fechados, podem ser removidos do ar contaminado por reacções de oxidação catalítica.

Os polioxometalatos são compostos inorgânicos acessíveis, económicos e versáteis, com vasta aplicação em áreas tais como medicina, catálise, química analítica e ambiental, etc. Apesar de diversos estudos relacionados com as suas aplicações como catalisadores ácidos e/ou oxidativos, suportados ou não-suportados, são escassos os estudos relativos à sua utilização para o combate da poluição atmosférica. Assim, o objectivo deste trabalho consistiu na avaliação da actividade catalítica de polioxometalatos à base de vanádio (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$), suportados em materiais híbridos de celulose-sílica (CSHs), para a remoção de poluentes atmosféricos nomeadamente monóxido de carbono e o formaldeído.

Os estudos de oxidação do monóxido de carbono foram realizados num reactor tubular de leito fixo acoplado a um analisador de gás multi-componente MIR 9000 para quantificação do monóxido e dióxido de carbono efluente. Realizaram-se três ensaios de oxidação à temperatura ambiente, usando ar com diferentes concentrações iniciais de CO: 48,5ppm, 17,8ppm e 11,1ppm. As conversões obtidas em estado estacionário foram muito baixas, 0,21% para o CSH- PMo_{11}V e 0,62% para o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, correspondendo a velocidades de reacção de $3,6\text{E-}05$ e $7,5\text{E-}05$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$), respectivamente. O equipamento utilizado não permitia reduzir o caudal de alimentação pelo que não foi possível aumentar o tempo de contacto e avaliar rigorosamente a capacidade catalítica destes novos materiais.

Relativamente ao formaldeído começou-se por desenvolver e validar, por métodos analíticos independentes, uma metodologia de quantificação de baixo custo com exactidão adequada ao trabalho experimental desenvolvido. Os testes catalíticos efectuados com ar contendo cerca de 550 ppm de formaldeído revelaram actividade catalítica elevada e selectividade 100% para a formação de CO_2 . As conversões obtidas com o catalisador CSH- PMo_{11}V foram sistematicamente superiores às obtidas com CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, obtendo-se velocidades de reacção de $1,2\text{E-}02$ e $1,0\text{E-}02$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$), respectivamente. A regeneração dos catalisadores foi avaliada, usando ar comprimido à temperatura ambiente, tendo-se obtido velocidades reaccionais após regeneração de $8,8\text{E-}03$ e $5,3\text{E-}03$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$) para CSH- PMo_{11}V e CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, respectivamente. Visto que a ligação dos POMs ao suporte CSH é feita através de grupos propilamino e que estes grupos reagem com o formaldeído realizaram-se ensaios catalíticos com um híbrido CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, tendo-se verificado que a saturação do material é atingida rapidamente e que a sua regeneração é praticamente nula. Deste modo, pode garantir-se que a actividade catalítica dos POMs suportados em híbridos CSH está associada ao polioxometalato.

key-words

Organic/Inorganic hybrid materials, cellulose-silica composites, polyoxometalate, atmospheric pollution control, Formaldehyde, Carbon Monoxide

Abstract

Indoor and outdoor atmospheric pollution is an actual and pressing issue for it causes many environmental problems including public-health problems such as the "Sick Building Syndrome". Carbon monoxide and formaldehyde, frequently associated to indoor environmental pollution, can be removed from contaminated air by catalytic oxidation.

Polyoxometalates are accessible economic and versatile inorganic compounds with a wide range of application in areas such as medicine, catalysis, analytical and environmental chemistry, etc. Various studies related to the acid/oxidative catalytic activity of supported and unsupported polyoxometalates have been reported, however references to the use in atmospheric pollution control are scarce. Therefore the purpose of this work was to evaluate the catalytic activity of vanadium polyoxometalates (PMo_{11}V and $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) supported on cellulose-silica hybrid materials (CSHs) for the removal of atmospheric pollutants, namely carbon monoxide and formaldehyde.

Carbon monoxide oxidation studies were performed in a fixed bed reactor with the outlet connected to a multi-component gas analyzer MIR 9000 for quantification of carbon monoxide and carbon dioxide. Oxidations were performed at room temperature using air with different initial concentration of CO: 48,5ppm, 17,8ppm and 11,1ppm. Carbon monoxide was converted to CO_2 but extent of reaction at steady state was very low, 0.21% for CSH- PMo_{11}V and 0.62% for CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$. The corresponding rates of reaction were $3,6\text{E-}05$ and $7,5\text{E-}05$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) respectively. Because the flow rate of the air feed stream to the gas analyzer was not adjustable the residence time could not be increased. Therefore the rigorous evaluation of the catalytic activity of these new materials was not possible.

Initially an inexpensive and accurate methodology for formaldehyde quantification was developed and certified, using independent analytical methods. Afterwards catalytic tests were performed in a fixed bed reactor using air with aprox. 550 ppm of formaldehyde. The tested materials (CSH- PMo_{11}V and CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) revealed 100% selectivity towards CO_2 and high catalytic activity. Extent of reaction was systematically higher for the CSH- PMo_{11}V catalyst. The corresponding rates of reaction were $1,2\text{E-}02$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- PMo_{11}V and $1,0\text{E-}2$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$. Catalyst regeneration was performed using compressed air at room temperature and the catalysts upon regeneration provided a reaction rate of $8,8\text{E-}03$ and $5,3\text{E-}03$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- PMo_{11}V and CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, respectively. Because POMs are linked to the CSH support through aminopropyl groups that are known to react with formaldehyde a CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ material was prepared and the catalytic activity towards formaldehyde oxidation was tested. This material presented very low activity reaching saturation very quickly and irreversibly. Accordingly catalytic activity of POM supported on CSHs was unambiguously associated with the polyoxometalate.

Índice

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1-Introdução | 1 |
| 2-Polioxometalatos e suas aplicações ambientais | 3 |
| 2.1- Classificação e Estrutura dos Polioxometalatos | 3 |
| 2.2- Utilização de POMs como catalisadores..... | 5 |
| 2.2.1- Catálise homogénea com HPAs..... | 6 |
| 2.2.2- Catálise heterogénea com HPAs..... | 7 |
| 2.3- Utilização de POMs na redução de poluentes atmosféricos | 9 |
| 2.3.1- Poluição atmosférica com CO | 12 |
| 2.3.2- Poluição atmosférica com formaldeído | 13 |
| 2.3.3- Limites legais de CO, H ₂ CO e outros poluentes na atmosfera | 14 |
| 2.3.4-Redução do teor de CO e H ₂ CO na atmosfera..... | 16 |
| 2.3.4 Métodos Analíticas para a detecção e quantificação do CO e H ₂ CO..... | 20 |
| 3-Híbridos celulose-sílica incluindo POMs | 23 |
| 3.1- Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos | 23 |
| 3.2 - Métodos de síntese de Híbridos O/I..... | 24 |
| 3.3- Materiais híbridos à base de celulose..... | 25 |
| 3.3.1- Materiais híbridos O/I baseados em POMs | 26 |
| 4-Materiais e Métodos..... | 29 |
| 4.1- Reagentes e Materiais | 29 |
| 4.1.1-Aferiação da solução aquosa de formaldeído | 30 |
| 4.1.2- Geração de formaldeído no estado gasoso..... | 31 |
| 4.2- Oxidação do CO..... | 32 |
| 4.2.1- Princípio de operação do MIR 9000 | 33 |
| 4.2.2- Procedimento Experimental para a Oxidação do CO | 34 |
| 4.3- Oxidação do H ₂ CO | 35 |
| 4.3.1- Quantificação do H ₂ CO convertido | 36 |
| 4.3.2- Identificação dos produtos de degradação | 37 |
| 5-Resultados e Discussão | 39 |
| 5.1- Materiais e Métodos..... | 39 |
| 5.2- Oxidação do CO..... | 41 |
| 5.2.1- Reações químicas envolvidas na catálise do CO/ POMs..... | 47 |
| 5.3- Oxidação do H ₂ CO | 47 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3.1- Metodologia de análise | 47 |
| 5.3.2- Análise dos resultados..... | 48 |
| 5.3.2.1- Análise dos produtos de degradação..... | 55 |
| 5.3.2.2- Reacções químicas envolvidas na catálise do H ₂ CO/ POM..... | 56 |
| 6-Conclusões e Propostas de trabalho Futuro..... | 59 |
| Bibliografia..... | 63 |
| Cálculo da concentração de H ₂ CO..... | 69 |
| Balanço Material | 71 |
| Tabelas Auxiliares..... | 75 |

Lista de Figuras

- Figura 1:** Representação poliédrica de POMs de estrutura tipo: (a) Keggin e (b) Wells-Dawson (adaptada de [10]). 5
- Figura 2:** Estrutura primária, secundária e terciária do heteropoliácido $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptada de [2]) 7
- Figura 3:** Três tipos de catálise para HPAs sólidos: (a) tipo superfície; (b) pseudo-líquido tipo bulk (I), (c) tipo bulk (II) (adaptado de [15]). 8
- Figura 4:** Classes de híbridos Orgânico-Inorgânicos baseados em POMs (adaptada [7]). 27
- Figura 5:** Representação esquemática de CHS com POM incorporado (adaptado de [80]). 27
- Figura 6:** Materiais híbridos de: (a) celulose-sílica, (b) e (c) celulose-sílica incorporando $PMo_{11}V$ e $PMo_{10}V_2$, respectivamente e (d) celulose-sílica com o grupo amino associado. 30
- Figura 7:** Esquema (a) e Foto (b) da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso. 32
- Figura 8:** Esquema de funcionamento do MIR 9000 (adaptado de [81]). 33
- Figura 9:** Montagem experimental para os ensaios efectuados com CO. 34
- Figura 10:** Esquema (a) e foto (b) da montagem experimental do processo de oxidação do formaldeído. 36
- Figura 11:** Perfis de concentração do CO ao longo do tempo utilizando diferentes amostras de material híbrido (— CSH, — CSH- $PMo_{11}V$, — CSH- $PMo_{10}V_2$) para diferentes concentrações iniciais de CO no saco de recolha. 42
- Figura 12:** Conversão (%) de CO obtida para as diferentes concentrações iniciais de gás (ppm). 46
- Figura 13:** Conversão do formaldeído (%) em função do inverso da concentração (ppm^{-1}). 46

- Figura 14:** Relação entre as conversões de formaldeído obtidas em cada ciclo experimental para diferentes amostras de material híbrido (■-CSH-C₃H₆-NH₂, ■-CSH-PMo₁₁V, ■-CSH-PMo₁₀V₂). 49
- Figura 15:** Percentagem de formaldeído consumido em cada passagem de 5L de gás pelas diferentes amostras de materiais híbridos. 49

Lista de Tabelas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Poluentes e fontes típicas de poluição do ar em ambientes fechados (adaptada de [37]). | 12 |
| Tabela 2: Legislação portuguesa para os valores limite de emissão de poluentes atmosféricos (adaptada de [46]). | 15 |
| Tabela 3: Valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e média ponderada da concentração dos valores limite de exposição (VLE-MP) a alguns agentes químicos | 15 |
| Tabela 4: Reagentes químicos e sua respectiva origem e pureza. | 29 |
| Tabela 5: Massa total de cada catalisador utilizado e respectiva percentagem e massa de material suportado. | 39 |
| Tabela 6: Concentrações médias de formaldeído (g/L e ppm) utilizadas para cada amostra de material híbrido. | 40 |
| Tabela 7: Conversão de CO e concentrações (ppm) de CO e CO ₂ à entrada e saída do reactor* para os diferentes materiais híbridos. | 41 |
| Tabela 8: Velocidades de reacção e respectivas constantes cinéticas para cada catalisador utilizado, no ensaio com concentração inicial de CO de 48,5ppm. | 45 |
| Tabela 9: Quantidade (mg) de H ₂ CO fornecida e consumida em cada ciclo experimental. | 51 |
| Tabela 10: Equações de velocidade de reacção considerando diferentes grandezas do sistema. | 53 |
| Tabela 11: Média das velocidades de reacção e respectiva média das constantes cinéticas, para os catalisadores utilizados. | 53 |
| Tabela 12: Velocidade de reacção, respectiva constante aparente e conversão para os catalisadores CSH-PMO ₁₁ V e CSH-PMO ₁₀ V ₂ . | 54 |
| Tabela 13: Formaldeído fornecido e consumido no ciclo catalítico e CO ₂ formado para os catalisadores CSH-PMO ₁₁ V e CSH-PMO ₁₀ V ₂ . | 55 |

Nomenclatura

| | |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C_{i0} | Concentração inicial de reagente A (mmol/cm^3) |
| C_{if} | Concentração final de reagente A (mmol/cm^3) |
| CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ | Híbrido de celulose-sílica com o grupo amino incorporado |
| CSH- PMo_{11}V | Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato PMo_{11}V incorporado |
| CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ | Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ incorporado |
| CSHs | Híbrido de celulose-sílica |
| d_{interno} | Diâmetro interno do reactor (mm) |
| F_A | Caudal molar de reagente A (mmol/s) |
| HPAs | Heteropoliácidos |
| k_i | Constante cinética de oxidação (s^{-1}) |
| k_i' | Constante cinética aparente de oxidação ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) |
| L_{leito} | Comprimento do leito catalítico (cm) |
| m | Massa de material suportado (mg) |
| m_{total} | Massa total de catalisador (mg) |
| n_v | Número de moles de Vanádio (mol) |
| OIHs | Híbridos orgânico-inorgânicos |
| POMs | Polioxometalatos |
| Q | Caudal volúmico (cm^3/s) |
| Q_0 | Caudal volúmico inicial (cm^3/s) |
| r_{Aw} | Velocidade de reacção de reagente A ($\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$) |
| r_i, r_i', r_i'', r_i''' | Velocidade de reacção expressa por unidade de volume ($\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$), unidade de massa de catalisador ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$), unidade de massa de espécie activa ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{act}}\cdot\text{s}$) e unidade molar de vanádio ($\text{mmo}/\text{mol}_v\cdot\text{s}$), respectivamente. |
| TEOS | Tetraetoxisilano |
| TMOS | Tetrametoxisilano |
| VLE-CD | Valores Limite de exposição de curta duração (ppm) |
| VLE-MP | Concentração média ponderada de exposição (ppm) |
| V_F | Volume de formaldeído (mL) |
| V_{NaOH} | Volume de hidróxido de sódio (mL) |
| V_r | Volume de reactor (cm^3) |
| $W_{\text{cat}}, W_{\text{act}}$ | Massa de catalisador (mg) e massa de catalisador activo (mg) |

| | |
|-----------|--------------------------|
| X_i | Conversão de reagente i |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| τ | Tempo de residência (s) |

onde i define um reagente genérico A, CO e H₂CO

Capítulo 1

Introdução

Os Polioxometalatos (POMs) são uma classe de compostos inorgânicos cujas propriedades estruturais e electrónicas os tornam atractivos em numerosas áreas, nomeadamente em catálise. Possuem estabilidade elevada sob variadas condições e como catalisadores são bastante atractivos tanto a nível económico como ambiental.

Os heteropoliácidos (HPAs) são ácidos inorgânicos e bons agentes oxidantes e por isso são considerados catalisadores eficientes. Estes são bastante atractivos, tanto a nível económico como ambiental e possuem boa estabilidade térmica e química. Os HPAs puros possuem uma área superficial pequena fazendo com que a actividade catalítica seja baixa. No entanto, esta limitação pode ser ultrapassada através da sua impregnação em suportes adequados.

Os híbridos orgânico-inorgânicos (OIHs) à base de celulose-sílica possuem propriedades estruturais melhoradas que advêm da interacção entre as fibras celulósicas e a sílica depositada. Essas propriedades potencializam a sua utilização para diversos fins, podendo destacar-se a sua utilização como suporte de POMs.

A poluição atmosférica é uma das principais causas dos problemas ambientais a nível mundial, traduzindo-se em efeitos nefastos para a saúde humana e dos ecossistemas. A redução das emissões gasosas dos inúmeros poluentes tem vindo a ser estudada e têm sido desenvolvidas várias técnicas nesse âmbito. O monóxido de carbono e o formaldeído são exemplos de poluentes atmosféricos que prejudicam bastante a saúde ambiental. O objectivo desta dissertação é testar a eficiência catalítica de materiais híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos incorporados, PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, na oxidação do formaldeído e do monóxido de carbono à temperatura ambiente.

Esta tese encontra-se dividida em 6 Capítulos. No Capítulo 2 faz-se uma abordagem aos polioxometalatos referindo as suas características peculiares e aplicações, destacando-se as aplicações na catálise heterogénea como catalisadores suportados. Outro assunto focado é a poluição atmosférica, nomeadamente com o monóxido de carbono e o formaldeído, em ambientes fechados e abertos. Relativamente a estes poluentes, faz-se

também uma abordagem aos métodos de detecção, quantificação e redução dos mesmos. No Capítulo 3 apresentam-se os materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de celulose-sílica, o método de síntese e as suas principais aplicações. Refere-se também a incorporação dos POMs em híbridos de celulose-sílica.

O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho experimental, apresentando-se no Capítulo 5 os resultados e discussão relativos à oxidação do monóxido de carbono e do formaldeído.

As conclusões fundamentais do trabalho assim como as recomendações de trabalho futuro encontram-se no Capítulo 6.

Capítulo 2.

Polioxometalatos e suas aplicações ambientais

2.1- Classificação e Estrutura dos Polioxometalatos

Os Polioxometalatos são uma classe de compostos inorgânicos que já fascinam os químicos há quase dois séculos. No entanto, só nas últimas décadas se têm desenvolvido os métodos de síntese e caracterização sistemática desta família de compostos cada vez maior [1]. Os POMs apresentam um conjunto de propriedades estruturais e electrónicas que os tornam muito atractivos em áreas de revestimento de superfícies, catálise, química analítica e ambiental, etc [2, 3].

Os POMs são espécies aniónicas que podem visualizar-se estruturalmente como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigénio, MO_x. Os poliedros podem ser octaédricos, bipirâmides pentagonais ou pirâmides quadrangulares, em que o metal M está deslocado da posição central do poliedro em direcção aos oxigénios partilhados (devido às ligações π entre M-O) [4, 5].

Nos POMs podem considerar-se duas famílias consoante a sua composição química: os isopolianiões e os heteropolianiões. Os isopolianiões de fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$ são compostos mais simples pois contêm apenas dois elementos diferentes, o oxigénio e um elemento metálico M, em estado de oxidação elevado, como por exemplo Mo, W, V, Nb ou Ta. Os heteropolianiões de fórmula geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$ incorporam um outro elemento, o heteroátomo X, podendo haver mais do que um heteroátomo. O heteroátomo primário, que é imprescindível para a manutenção da estrutura básica do heteropolianião, não pode ser removido ou substituído quimicamente. O heteroátomo secundário pode ser libertado do heteropolianião originando uma lacuna na estrutura do polioxometalato [1, 4].

Para além da classificação baseada na composição química podem diferenciar-se as famílias de POMs tendo em conta a sua estrutura. Existe um grande número de estruturas

de polioxometalatos sendo as principais do tipo Keggin e Wells- Dawson, que a seguir se descrevem.

➤ Estrutura Tipo Keggin

Entre os polioxometalatos mais estudados incluem-se os aniões de Keggin que formam uma ampla e importante classe de heteropolianiões. Estes aniões possuem geometria tetraédrica e apresentam a fórmula geral $[X\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, onde X é o denominado heteroátomo e os átomos M designam-se por átomos do metal [2]. A representação poliédrica de uma estrutura do tipo Keggin pode visualizar-se na **Figura 1 (a)**. Nesta estrutura o grupo central XO_4 encontra-se rodeado por doze octaedros MO_6 , que formam quatro grupos de três octaedros cada (M_3O_{13}). Quando um ou mais dos grupos M_3O_{13} sofre uma rotação de 60° , as estruturas do tipo Keggin apresentam diferentes isómeros [4].

Estes polioxometalatos têm estruturas que podem ser descritas em termos de subunidades baseadas em fragmentos lacunares do anião de Keggin. Estes fragmentos obtêm-se por remoção de um ou mais octaedros $[\text{MO}_6]$ da estrutura original. A remoção de apenas um octaedro origina um derivado monolacunar e a remoção de três octaedros permite obter heteropolianiões designados por derivados trilacunares [6, 7]

Geralmente, os POMs do tipo Keggin são estáveis em água, na presença do oxigénio molecular e sob temperaturas relativamente elevadas. Este facto constitui uma vantagem no uso destes heteropolianiões face a outros que possuem diferentes tipos de estrutura.

➤ Estrutura Wells-Dawson

Um tipo de heteropolianiões que apresenta uma estrutura mais complexa são os aniões do tipo Wells-Dawson, cuja fórmula geral é $[X_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ (**Figura 1 (b)**). A estrutura destes aniões pode ser considerada como uma combinação de fragmentos de dois aniões Keggin [1]. Por este motivo, consoante o isómero do anião de Keggin que os originou, estes aniões também exibem vários isómeros. De forma análoga a muitos heteropolianiões, os aniões com estrutura tipo Wells-Dawson podem ser quimicamente manipulados a fim de originarem compostos não saturados. Estes compostos, também designados por espécies lacunares, são formados através da remoção de até seis unidades de MO_6 (de $X_2\text{M}_{18}$ para $X_2\text{M}_{12}$) sob condições básicas controladas [8].

Os heteropoliácidos provenientes de aniões tipo Wells-Dawson são considerados super-ácidos, uma vez que possuem uma força de acidez muito superior à do H_2SO_4 [8].

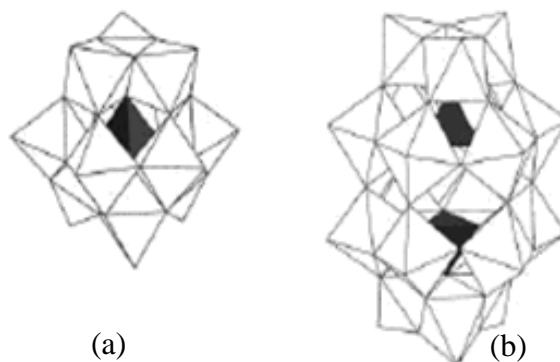


Figura 1: Representação poliédrica de POMs de estrutura tipo: (a) Keggin e (b) Wells-Dawson (adaptada de [9]).

2.2- Utilização de POMs como catalisadores

Sendo uma classe única de agregados de metal-oxigênio (MO_x), os polioxometalatos têm muitas propriedades que os tornam úteis em campos tão vastos como química analítica, revestimento de superfícies metálicas, medicina, obtenção de pigmentos para tintas, preparação de eléctrodos selectivos e também na preparação de materiais com propriedades ópticas [3, 10-12]. No entanto, entre as numerosas aplicações dos POMs a catálise é sem dúvida a mais importante, pois cerca de 80% das patentes registadas referentes a POMs dizem respeito à sua aplicação em catálise [2]. Estas aplicações resultam da sua capacidade para doar e aceitar electrões e da sua estabilidade sob variadas condições. Por outro lado são económica e ambientalmente atractivos como catalisadores ácidos e/ou oxidativos, em várias reacções orgânicas em ambas as áreas académica e industrial [2].

Os POMs com estrutura tipo Keggin são os mais utilizados em catálise ácida e oxidativa porque as suas propriedades redox e ácido-base podem ser modificadas por escolha de diferentes heteroátomos, átomos metálicos ou substituindo os átomos do metal por átomos com características superiores [13]. Por este motivo diz-se que as suas propriedades catalíticas são controláveis ao nível molecular [2].

➤ Heteropoliácidos como catalisadores

Os heteropoliácidos (HPAs) são estruturas hidrogenadas de heteropolianiões de fórmula geral $H_nX_zM_xO_y$, onde X representa o heteroátomo e M o metal no seu maior estado de oxidação. Os HPAs são produzidos pela condensação de mais do que dois tipos de oxoaniões [14].

Os HPAs são ácidos inorgânicos e bons agentes oxidantes, o que os torna catalisadores eficientes com bastante importância na indústria farmacêutica, alimentar e de química fina, entre outras [15, 16]. Tal como para os POMs a sua ampla aplicação prende-se com o facto das suas propriedades catalíticas poderem ser controladas a nível atómico e molecular de uma forma sistemática, trocando os prótons com os cations metálicos e/ou por mudança do heteroátomo [16-18]. São compostos também bastante atractivos do ponto de vista económico e ambiental, caracterizados por possuírem grande estabilidade térmica e química sob condições extremas de reacção e por serem altamente solúveis em solventes polares [19].

Entre os diferentes tipos de estruturas de HPAs, as do tipo Keggin são as mais utilizadas como catalisadores em processos comerciais devido às suas características especiais, como por exemplo a sua natureza ácida [17, 20]. Os ácidos de politungsténio são os HPAs mais utilizados devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica [18].

Os HPAs são usados tanto em sistemas homogéneos como heterogéneos como a seguir se descreve.

2.2.1- Catálise homogénea com HPAs

O mecanismo da catálise homogénea com heteropoliácidos é similar ao mecanismo da catálise com soluções de ácidos inorgânicos [21]. No entanto, as propriedades peculiares dos HPAs tais como baixa volatilidade, acidez elevada, flexibilidade, etc, torna a sua utilização vantajosa face aos ácidos inorgânicos convencionais [22]. Em fase orgânica estas vantagens são particularmente notórias, uma vez que a actividade catalítica molar dos HPAs é aproximadamente uma ordem de grandeza superior à do ácido sulfúrico, tornando possível a realização do processo a temperaturas moderadas e com utilização de baixas concentrações de catalisador [19].

Os HPAs têm sido utilizados numa grande variedade de reacções, em sistemas homogéneos de fase líquida, possibilitando processos mais eficientes, “limpos” e menos

corrosivos. O factor limitante para a sua utilização é a dificuldade em recuperar, purificar e reciclar o catalisador. O uso de sistemas bifásicos ou de HPAs no estado sólido permite superar estas dificuldades [19].

2.2.2- Catálise heterogénea com HPAs

Para uma melhor compreensão das funções desempenhadas pelos HPAs em catálise heterogénea é necessária uma boa compreensão da sua estrutura hierárquica. A estrutura primária é a estrutura do próprio heteropolianião, ou seja, a molécula agregada de octaedros MO_6 . A estrutura secundária é o arranjo tridimensional dos heteropolianíons, contra-catiões e moléculas adicionais. Finalmente, a estrutura terciária representa o modo como a estrutura secundária se reúne nas partículas sólidas e refere-se a propriedades como tamanho da partícula, área superficial e estrutura do poro. Na **Figura 2**, a título de exemplo, encontra-se esquematizada a estrutura hierárquica do $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$.

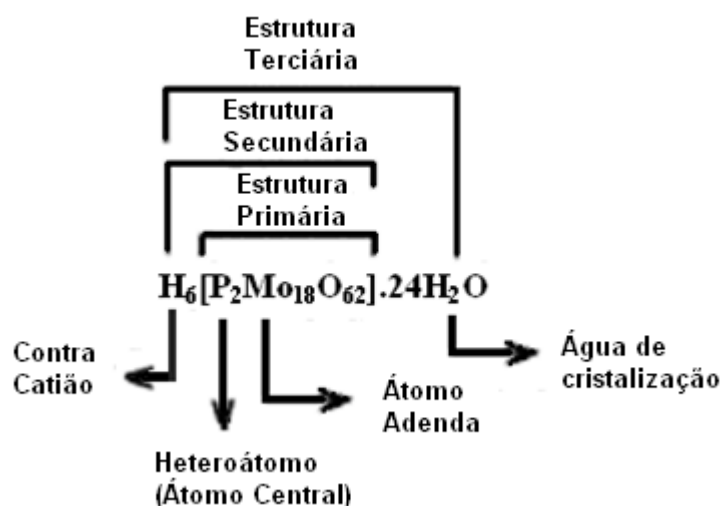


Figura 2: Estrutura primária, secundária e terciária do heteropolianião $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptada de [2]).

Existem três modos totalmente diferentes de catálise com heteropolianíons sólidos (**Figura 3**). A catálise tipo superfície é uma catálise heterogénea simples, dá-se somente à superfície do sólido (**Figura 3 (a)**). Na catálise tipo bulk (I), a difusão das moléculas de reagente no sólido é mais rápida do que a reacção, formando-se no bulk sólido uma fase pseudo-líquida sobre a qual a reacção catalítica prossegue (**Figura 3 (b)**). Nesta fase pseudo-líquida o catalisador continua a ser sólido mas comporta-se como líquido

(solvente). As moléculas de reagente, que se encontram na fase líquida ou gasosa, penetram entre os HPAs, por vezes expandindo a distância entre eles, e reagem nos centros activos dentro do bulk sólido onde se verifica uma elevada actividade catalítica. O terceiro modo de catálise designa-se catálise tipo bulk (II) (**Figura 3 (c)**) e utiliza-se para oxidação catalítica a elevadas temperaturas quando a difusão de agentes redox é rápida no bulk sólido e todo o bulk participa no ciclo de oxidação-redução [2, 14, 23].

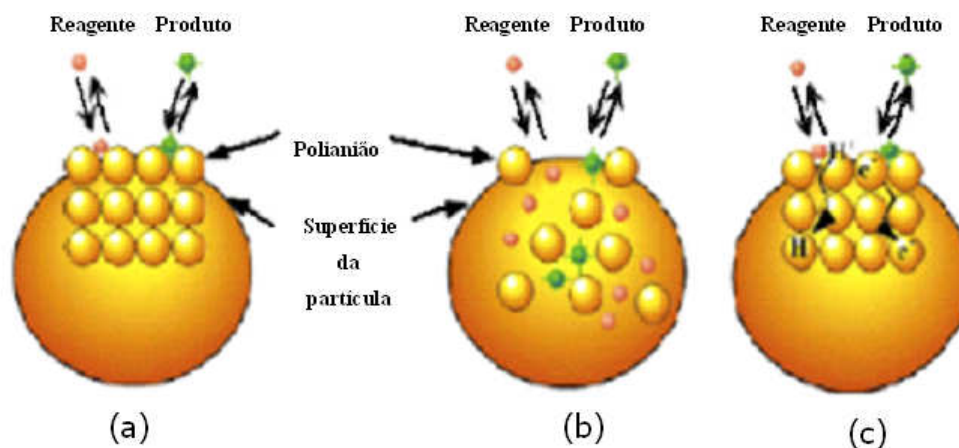


Figura 3: Três tipos de catálise para HPAs sólidos: (a) tipo superfície; (b) pseudo-líquido tipo bulk (I), (c) tipo bulk (II) (adaptado de [14]).

O tipo de catálise dominante depende da polaridade e do tamanho dos reagentes e também das condições a que ocorrem as reacções. Por exemplo, pequenas moléculas polares como água e etanol tendem a ser adsorvidas dentro do HPA sólido e por isso a reacção catalítica processa-se segundo o modo de catálise tipo-bulk. Por outro lado, quando numa reacção catalítica há intervenção de moléculas apolares, a reacção dá-se à superfície do bulk e por isso o modo de catálise é do tipo superfície.

Os HPAs puros geralmente possuem baixa actividade catalítica devido à sua pequena área superficial [17], e elevada solubilidade em solventes polares tais como água, álcoois, éteres e cetonas. Estas características constituem uma desvantagem, para a sua utilização em determinados processos catalíticos, que pode ser superada impregnando os HPAs em suportes adequados [14, 24].

➤ Catalisadores de HPAs suportados

Devido ao facto dos heteropolíácidos puros possuírem uma pequena área superficial (<10m²/g) [17] e a velocidade das reacções heterógenas ser proporcional à área superficial

do catalisador é vantajoso imobilizá-los em suportes sólidos de elevada área superficial, insolúveis e facilmente separáveis [23, 24]. A imobilização de HPAs melhora a sua performance catalítica, em reacções heterogéneas de superfície líquido-sólido e gás-sólido, sendo a actividade catalítica dependente principalmente da quantidade de HPA utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte [18, 24]. Embora a estrutura e a composição dos HPAs suportados seja por vezes incerta, actividades catalíticas elevadas são frequentemente observadas e a sua separação é quase garantida [14].

Os HPAs podem ser ancorados em suportes ácidos ou neutros tais como sílica, carvão activado, resina ácida de troca iónica, entre outros, ou em suportes com propriedades básicas, tais como Al_2O_3 e MgO , desde que se utilizem condições adequadas de preparação porque estes compostos tendem a decompor os HPAs [14, 24-26]. Os suportes de sílica funcionalizada são frequentemente utilizados proporcionando elevadas áreas superficiais, grande volume poroso e propriedades texturais controláveis [3, 4, 17, 25]. Outro suporte bastante utilizado é o carvão activado devido à sua excelente estabilidade térmica, à elevada área superficial, ao grande volume poroso e à distribuição uniforme do tamanho dos poros [17].

Neste trabalho utilizaram-se heteropoliácidos tipo Keggin à base de vanádio e molibdénio, denominados fosfovanadomolibdatos ($\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$), suportados em híbridos à base de celulose-sílica. No capítulo 3 será feita uma introdução a este tipo de materiais.

2.3- Utilização de POMs na redução de poluentes atmosféricos

Nas últimas décadas, os problemas da qualidade do ar têm assumido uma importância acrescida em virtude da diversidade e da magnitude dos efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente. O motivo mais provável para os problemas de qualidade do ar é a excessiva exploração dos recursos não renováveis, combinado com o crescimento da população em zonas urbanas [27].

Devido ao célere movimento da atmosfera, esta tornou-se um dos lugares mais convenientes para o depósito de poluentes, causando inúmeros problemas ambientais [28]. Existem dois tipos de emissões de poluentes atmosféricos: naturais e antropogénicos. As emissões naturais provêm de fenómenos do próprio meio ambiente, como por exemplo: o pólen das plantas, as erupções vulcânicas e a auto ignição das florestas. Quando existe intervenção humana na origem da poluição do ar o tipo de emissão designa-se

antropogénico, sendo os principais exemplos o tráfego automóvel, a indústria, a agricultura e os combustíveis domésticos e industriais [27, 29]. As fontes do tipo antropogénico podem ainda subdividir-se em fixas ou móveis. Como fonte fixa podem salientar-se as indústrias, porque as áreas de emissão e de impacto encontram-se geograficamente estabelecidas. Relativamente às fontes móveis pode salientar-se o tráfego automóvel, devido à impossibilidade de o restringir a uma determinada área geográfica [27, 29].

Um poluente atmosférico é geralmente definido como qualquer substância sólida ou gasosa presente no ar em concentrações excessivas, que prejudica os humanos, os ecossistemas (animais e vegetação) ou os materiais de construção (como edifícios e monumentos). Actualmente são inúmeros os poluentes atmosféricos sendo as fontes que os originam e os seus efeitos muito diversificados. Consoante a forma como foram originados podem distinguir-se dois tipos de poluentes: primários e secundários. Os poluentes primários são emitidos directamente da fonte para a atmosfera, enquanto que os secundários resultam de reacções químicas que ocorrem na atmosfera e onde participam alguns poluentes primários. O monóxido de carbono (CO), os óxidos de azoto (NO_x), o dióxido de enxofre (SO₂), os compostos orgânicos voláteis (VOC's) e as partículas em suspensão são alguns exemplos de poluentes primários. O ozono troposférico (O₃), que resulta de reacções fotoquímicas entre óxidos de azoto, monóxido de carbono ou VOC's, é um exemplo característico de um poluente secundário [30].

Os poluentes gasosos como o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto, exibem propriedades de difusão e são normalmente fluidos amorfos que mudam para o estado líquido ou sólido pela combinação dos efeitos de aumento de pressão e diminuição de temperatura. Por outro lado, os poluentes particulados representam qualquer matéria dispersa (sólida ou líquida) na qual os agregados individuais são maiores do que pequenas moléculas únicas (cerca de 0,0002 µm de diâmetro) mas menores do que 500µm [29].

Os sistemas concebidos para eliminar os poluentes atmosféricos dependem da natureza do poluente podendo citar-se sistemas baseados em adsorção física, degradação fotocatalítica ou oxidativa [31]. Nos sistemas de adsorção física é inevitável a ocorrência de poluição secundária durante a regeneração dos adsorventes, por isso torna-se desvantajoso. Para a degradação fotocatalítica é necessária elevada energia para a luz ultravioleta, o que acarreta elevados custos tornando-se impraticável para os ambientes domésticos comuns. Actualmente, a redução de poluentes por reacção de oxidação tem tido particular ênfase devido ao desenvolvimento de catalisadores novos e mais eficazes para estas reacções [31].

➤ Poluição “indoor” e “outdoor”

Os seres humanos estão constantemente expostos a vários tipos de poluição, principalmente atmosférica, tanto em ambientes fechados (“indoor”) como em abertos (“outdoor”), o que provoca efeitos nocivos para a sua saúde e para o ambiente que os rodeia. Embora a poluição atmosférica seja um fenómeno à escala mundial, a sua intensidade e efeitos nefastos restringem-se aos grandes centros urbanos.

A poluição em ambientes abertos deve-se principalmente à queima de combustíveis fósseis que produz quantidades consideráveis de poluentes, tais como CO₂, CO, NO_x, SO_x, VOC's e partículas, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenómenos atmosféricos indesejáveis (por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida) [32]. No entanto, os poluentes exteriores geralmente sofrem processos de dispersão ao longo do dia que reduzem o seu impacto. Contrariamente, em ambientes fechados, o homem pode estar exposto a concentrações de poluentes reduzidas mas aproximadamente constantes durante períodos relativamente longos [33]. A baixa qualidade do “ar interior” tem sido relacionada com inúmeros efeitos adversos à saúde humana, o que levou a organização Mundial de Saúde a classificar o “Síndrome do Edifício Doente” como um problema de saúde pública [34]. A causa da poluição em ambientes fechados é uma combinação de factores físicos, químicos e biológicos salientando-se a adequação da ventilação do ambiente [33, 35]. Os principais poluentes de espaços fechados e as principais fontes de emissão apresentam-se na **Tabela 1**.

O estudo da qualidade do ar de interiores é uma ciência que surgiu na década de 70, aquando do movimento mundial para a conservação de energia, desencadeado pela crise do petróleo e conseqüente escassez de energia nos países desenvolvidos. Nessa altura a economia de energia passou a ser prioritária e, de forma a minimizar o consumo energético, construíram-se edifícios com um isolamento térmico mais eficiente e reduziu-se a ventilação dos edifícios. A diversidade de novos produtos de revestimento e acabamento para a construção e mobiliário disponíveis para os consumidores aumentou significativamente. Contudo estes novos produtos continham substâncias químicas, principalmente VOC's, susceptíveis de serem dispersas no ar, constituindo assim uma potencial fonte de poluição “indoor”[33, 34, 36].

Tabela 1: Poluentes e fontes típicas de poluição do ar em ambientes fechados (adaptada de [36]).

| <i>Poluentes</i> | <i>Fontes de Emissão</i> |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dióxido de carbono | <i>Actividade metabólica, actividades de combustão para aquecimento, veículos de motor de combustão em garagens fechadas.</i> |
| Monóxido de carbono | <i>Queima de combustível para aquecimento ou confecção de alimentos, fumo de cigarro.</i> |
| Formaldeído | <i>Materiais de construção e mobiliário.</i> |
| Compostos orgânicos voláteis | <i>Materiais de construção e limpeza, actividades de combustão e fumo de cigarro; móveis e revestimentos Fotocopiadoras e impressoras a laser</i> |
| <i>Partículas</i> | <i>Actividades de combustão e de limpeza, fumo de cigarro, recirculação interna do ar.</i> |

Normalmente são sugeridos três métodos para aumentar a qualidade do ar em ambientes fechados, nomeadamente o controlo da origem dos poluentes, o aumento da ventilação e a filtração do ar. O controlo da origem dos poluentes é frequentemente ingovernável nos grandes centros urbanos e o aumento da ventilação pode facilitar o transporte de mais poluentes provenientes do exterior, pelo que a filtração do ar continua a ser a opção mais fiável para aumentar a qualidade do ar em ambientes fechados [37]. A filtração pode ser realizada com adsorventes inertes ou catalíticos conforme referido adiante no ponto 2.3.4.

2.3.1- Poluição atmosférica com CO

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico, insípido, inodoro, incolor e não irritante produzido por combustão incompleta de materiais orgânicos. A nível global as principais fontes são os processos de combustão para transporte (veículos motorizados) e produção de energia (queima da biomassa e carvão). Em ambientes fechados a sua origem deve-se principalmente a aplicações com queimadores de gás, aquecedores de querosene não ventilados e ambientes com fumo de tabaco [38].

O envenenamento por CO é um dos maiores problemas de saúde pública, sendo responsável por uma percentagem significativa das mortes por envenenamento [39]. A

toxicidade do CO no ser humano resulta da sua aptidão para minorar a capacidade de ligação entre a hemoglobina e o O₂, prejudicando deste modo a oxigenação das células. Existem alguns efeitos secundários resultantes da exposição ao CO que podem servir de diagnóstico para uma intoxicação, nomeadamente náuseas, fadiga, desalento, vertigens e dores de cabeça. No caso de uma exposição prolongada a concentrações elevadas, a intoxicação pode levar ao coma e posteriormente à morte [39]. Mundialmente, o limite de CO recomendado para uma exposição ocupacional situa-se entre 25 e 50 ppm (30-60 mg/m³) com o propósito de proteger os trabalhadores dos efeitos adversos do CO durante um dia típico de trabalho com 8 horas de duração [39].

2.3.2- Poluição atmosférica com formaldeído

O formaldeído (H₂CO) é o aldeído mais simples sendo frequentemente designado por composto de carbonilo [40]. O grupo carbonilo confere-lhe natureza polar, o que faz com que possua ponto de ebulição mais elevado do que outros compostos apolares de peso molecular semelhante. O formaldeído é um gás à temperatura ambiente (ponto de ebulição -21°C) com elevada solubilidade em água. Normalmente é comercializado sob a forma de solução aquosa (37-50% p/p) sendo utilizado como solvente, agente esterilizante, na produção de resinas, etc [40-42].

Os compostos de carbonilo desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica. Estes compostos são emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogénicas, podendo ser formados *in situ* a partir da fotólise e foto-oxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos [33].

O formaldeído é o composto de carbonilo mais poluente de ambientes abertos devido à sua ampla utilização na indústria (química, têxtil, farmacêutica, agro-alimentar, entre outras) e à sua presença nos gases de exaustão dos veículos automóveis [43]. Em ambientes fechados, quando a ventilação é inadequada, compostos de carbonilo como o formaldeído, podem estagnar no ambiente provocando efeitos adversos aos frequentadores desses ambientes. A presença de formaldeído em ambientes fechados está associado à sua utilização como matéria-prima para a produção de resinas sintéticas do tipo ureia ou do tipo fenol, ambas utilizadas frequentemente como agentes colantes no fabrico de contraplacados, soalhos e placas. Por outro lado, as resinas de ureia formaldeído são também usadas no fabrico de vestuário, como agente protector do papel e como isolante

térmico (espumas). Para além disso, o formaldeído é muitas vezes adicionado para a obtenção de produtos como papel de parede, detergentes e fungicidas [44].

Relativamente à saúde humana, o formaldeído atmosférico e seus derivados afectam principalmente as vias respiratórias e os olhos causando irritações oculares e nasais agudas. O grau de irritação provocado é directamente proporcional à concentração e duração da exposição ao formaldeído e seus derivados. Para além disto, o formaldeído apresenta actividade cancerígena e favorece o aparecimento de alergias cutâneas que se manifestam por equizemas de contacto ou urticárias. Em ambientes fechados, a organização mundial de saúde recomenda uma concentração máxima de formaldeído de 0,08 ppm, para que não se verifiquem efeitos nefastos para a saúde humana [43, 44].

Em áreas urbanas, onde o quotidiano das pessoas é quase exclusivamente realizado em ambientes fechados, é necessário monitorizar e controlar a quantidade dos poluentes presentes nesses ambientes para garantir uma qualidade do ar adequada a um ambiente saudável.

2.3.3- Limites legais de CO, H₂CO e outros poluentes na atmosfera

O homem é frequentemente exposto a determinados poluentes que podem afectar nefastamente a sua saúde. O conhecimento da natureza e concentrações desses poluentes, em ambientes fechados e abertos, é necessário para implementar medidas de protecção para os indivíduos expostos. Além disso, o conhecimento das concentrações dos poluentes é necessário para garantir níveis inferiores às concentrações máximas admissíveis por lei. Na **Tabela 2** encontram-se sumarizados os valores limite para alguns dos poluentes mais nefastos para a atmosfera terrestre, e conseqüentemente para a saúde pública, de acordo com a legislação nacional sobre emissão de poluentes.

Relativamente aos ambientes fechados destaca-se a norma portuguesa NP 1796 de 2007 que fixa os valores limite de exposição a agentes químicos existentes no ar em locais de trabalho[45]. Na **Tabela 3** apresentam-se os valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e a concentração média ponderada de exposição (VLE-MP) aos poluentes mais comuns. O último valor foi determinado considerando que os trabalhadores podem estar expostos por curtos períodos de tempo (15min.), repetidamente, sem efeitos adversos para a saúde.

Tabela 2: Legislação portuguesa para os valores limite de emissão de poluentes atmosféricos [46].

| <i>Poluente</i> | <i>Período de Medição</i> | <i>Valores Limite Emissão*</i> | <i>Legislação</i> |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | Uma hora | 350 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil) | Decreto-Lei n.º 111/2002 (16 de Abril) |
| Dióxido de azoto (NO ₂) | Uma hora | 200 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 18 vezes em cada ano civil). | |
| Chumbo (Pb) | Um ano civil | 0,5 µg/m ³ | |
| Partículas em suspensão | Vinte e quatro horas | 50 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil). | |
| Monóxido de carbono (CO) | Um dia | 10000 µg/m ³ (máximo diário das médias de oito horas) | |
| Ozono (O ₃) | Um dia | 120 µg/m ³ (valor máximo da média diária octo-horária num ano civil) | Decreto-Lei n.º 320/2003 (20 de Dezembro) |

*[Os valores encontram-se expressos em microgramas por metro cúbico, normalizados à temperatura de 293K e à pressão de 101,3kPa.]

Tabela 3: Valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e média ponderada da concentração dos valores limite de exposição (VLE-MP) a alguns agentes químicos [45].

| <i>Poluente</i> | <i>VLE-MP</i> | <i>VLE-CD</i> |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | 2 ppm | 5 ppm |
| Dióxido de azoto (NO ₂) | 3 ppm | 5 ppm |
| Formaldeído (H ₂ CO) | — | 0,3 ppm |
| Ozono (O ₃) | 0,20 ppm * | — |
| Monóxido de carbono (CO) | 25 ppm | — |
| Dióxido de Carbono (CO ₂) | 5000 ppm | 30000 ppm |

* Considerando uma exposição menor ou igual a 2h.

2.3.4-Redução do teor de CO e H₂CO na atmosfera

De modo a garantir que os níveis de emissão dos poluentes atmosféricos se encontram abaixo dos valores legislados é necessária uma monitorização contínua e um plano de controlo e redução de emissões. Estes aspectos serão detalhados seguidamente para o CO e o H₂CO.

➤ Redução do CO atmosférico

A redução de emissões de monóxido de carbono é de extrema necessidade, para garantir a saúde humana e a qualidade ambiental. Neste sentido, nos últimos anos tem-se investido no desenvolvimento de novos catalisadores para o tratamento de efluentes gasosos contendo CO, através de reacções de oxidação.

O ouro é um metal nobre conhecido pela sua inércia, tendo sido considerado cataliticamente inactivo durante muito tempo. No entanto, no final dos anos oitenta verificou-se que nanopartículas de ouro, dispersas em suportes de óxidos, exibem uma actividade catalítica elevada em muitas reacções particularmente na oxidação do CO a baixas temperaturas [47]. As propriedades catalíticas devem-se às propriedades de superfície das nanopartículas estando relacionadas com o método de preparação, o tipo de suporte, a existência de eventuais contaminantes e também com o tamanho das nanopartículas do ouro [47, 48]. As nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos redutíveis (ex: Fe₂O₃, CeO₂ e TiO₂) exibem uma actividade reforçada para a oxidação do CO devido à capacidade do suporte para fornecer oxigénio reactivo. No caso de suportes de óxidos metálicos não-redutíveis (ex: MgO, Al₂O₃ e SiO₂) o catalisador de ouro fica intrinsecamente menos activo devido à inércia do suporte. [48, 49].

A tecnologia da oxidação do CO com catalisadores à base de nanopartículas de ouro ainda não está disponível comercialmente, por razões económicas, preferindo-se catalisadores à base de Cério ou óxidos metálicos.

Quando se pretende reduzir a concentração de CO a valores inferiores a 10ppm, recorre-se à oxidação preferencial do CO na presença de um excesso de hidrogénio usando metais nobres tais como Pt, Pd, Rh e Ru, suportados em alumina, sílica, zeólitos ou noutros suportes [50, 51]. Neste processo a actividade catalítica depende do metal e do próprio suporte. Por exemplo, catalisadores de Ru e Rh suportados em alumina permitem obter a conversão quase total do CO a baixas temperaturas (até cerca de 100 °C), enquanto que

para os catalisadores de Pt são necessárias temperaturas da ordem dos 200 °C para atingir conversão elevada. No caso do catalisador à base de Pd a conversão máxima atingida é de 85% e só para temperaturas superiores a 350 °C [50].

Apesar das características únicas e sublimes que apresentam, os metais nobres são economicamente desvantajosos preferindo-se a utilização de catalisadores baseados em óxidos de metais de transição, espinelas, perovskites e ligas [51]. Os óxidos de metais que possuem Ag e Mn são conhecidos pela elevada actividade catalítica na oxidação do monóxido de carbono[51].

Relativamente à utilização de polioxometalatos para oxidação do CO, há apenas referência à sua utilização em células de combustível. Um processo para a produção de energia eléctrica à temperatura ambiente utiliza uma célula de combustível contendo um ânodo de carbono e uma solução aquosa de polioxometalato que é reduzido com CO puro através de catalisadores de nanotubos de ouro [52]. Durante o processo ocorre a reacção do CO com água líquida e com um POM reduzível, tal como o $H_3PMo_{12}O_{40}$, que serve como um agente oxidante da reacção e como um agente de armazenamento de electrões. A utilização de nanotubos de ouro com elevada actividade catalítica para a oxidação do CO, especialmente na presença de água líquida, e a constante regeneração do POM ao seu estado de oxidação inicial são as principais vantagens deste processo [52, 53].

Não há referência à utilização de POMs para a remoção do CO da atmosfera em ambientes fechados ou abertos.

➤ Redução do formaldeído da atmosfera

O formaldeído é considerado o maior poluente em ambientes fechados, sendo emitido a partir dos materiais de construção e decoração em edifícios que podem ter grande ocupação e locais mal ventilados.

Alguns estudos referem a remoção do formaldeído atmosférico por adsorventes, entre os quais se encontram o carvão activado, materiais cerâmicos porosos, aminas poliméricas orgânicas, entre outros [54]. Contudo, a eficácia destes materiais não se revelou prometedora, preferindo-se o uso de catálise heterogénea para a oxidação completa do formaldeído. A conversão em produtos inócuos, como CO_2 e H_2O , pode ser realizada à temperatura ambiente usando metais nobres suportados como catalisadores, mas o custo elevado torna-os economicamente desfavoráveis [54, 55].

Os catalisadores de óxidos de metais de transição, tais como Co_3O_4 , MnO_x e CeO_2 , são mais económicos e também apresentam elevada actividade catalítica para a oxidação completa do H_2CO a baixas temperaturas. Além disso possuem elevada resistência à adsorção de água o que é vantajoso porque o formaldeído de ambientes fechados é frequentemente enriquecido com vapor de água, que pode reduzir a actividade catalítica através da adsorção nos centros activos [54].

Alguns autores referem o uso de óxido de manganês suportado em carvão ativado como material de limpeza do ar [55]. Estes materiais foram testados em edifícios habitacionais recentemente construídos, reduzindo com sucesso as concentrações de H_2CO “indoor” por mais de 7 meses. O óxido de manganês mostrou-se eficaz na oxidação selectiva do formaldeído gasoso a dióxido de carbono, mesmo à temperatura ambiente, sem geração de sub-produtos nocivos. Assim estes óxidos de metal podem ser considerados catalisadores eficientes para a remoção do H_2CO “indoor” sem a necessidade de fontes de energia eléctrica ou térmica [55].

A utilização de catalisadores de óxidos mistos, à base de MnO_x - CeO_2 , é vantajosa relativamente ao uso de catalisadores de óxidos puros, uma vez que evidenciaram maior actividade catalítica. A actividade catalítica destes óxidos mistos está intimamente relacionada com o método de preparação e com a capacidade dos iões manganês para aumentar a capacidade do óxido de Cério em armazenar oxigénio na sua rede e também à mobilidade do oxigénio na superfície dos óxidos mistos [54]. Segundo os autores o catalisador (MnO_x - CeO_2), preparado por um método de coprecipitação redox e calcinação a 773K é mais eficiente do que o catalisador obtido por coprecipitação convencional convertendo 100% do formaldeído a 373K [54].

A oxidação fotocatalítica heterogénea é uma tecnologia de purificação do ar promissora. Converte uma ampla gama de contaminantes do ar, especialmente VOC's, em produtos inócuos, tais como H_2O e CO_2 , a baixa temperatura ou à temperatura ambiente. Geralmente, na oxidação fotocatalítica usam-se óxidos metálicos semi-condutores (TiO_2 , ZnO , CdS , etc), puros ou impregnados como fotocatalisadores. O TiO_2 é o óxido mais utilizado devido ao baixo custo e elevada estabilidade e eficiência fotocatalítica [37, 56]. A velocidade da reacção de oxidação do formaldeído depende do nível de humidade no meio reaccional, da intensidade da luz UV utilizada, do tipo de reactor e da presença de contaminantes [37, 56].

Os catalisadores de óxido de vanádio suportado em anatase (mineral de dióxido de titânio) são conhecidos pela elevada actividade e selectividade na oxidação de vários

hidrocarbonetos, incluindo o formaldeído [57]. Na gama de temperaturas 120 a 140°C o catalisador suportado de vanádio/TiO₂ exibe selectividade elevada na oxidação do formaldeído a ácido fórmico. Por exemplo, a 120 °C a selectividade em relação ao ácido fórmico é de 85-95% e a conversão do formaldeído 35-85% [57]. Os autores referem que a deposição de vanádio em TiO₂ aumenta substancialmente a velocidade de oxidação do formaldeído [57].

Uma outra abordagem para a remoção de formaldeído do ar é a sua adsorção em hidrocarbonetos contendo grupos amino que podem reagir com aldeídos [58]. Testes de adsorção realizados com grafite contendo 3-aminopropiletoxisilanos para a remoção de concentrações elevadas de formaldeído, revelaram ser mais eficaz do que carvão activado [58]. Estes materiais contêm 3,8 mmol/g de grupos amino, disponíveis para a adsorção química das moléculas de formaldeído, o que é indicativo da sua promissora utilização como adsorventes [58].

Finalmente, devido às propriedades peculiares dos polioxometalatos é expectável que a sua imobilização em diferentes suportes proporcione catalisadores eficientes para a purificação do meio ambiente. Efectivamente há referência à utilização de polioxometalatos como catalisadores heterogéneos para a oxidação do formaldeído com oxigénio à temperatura ambiente [31]. Numa avaliação de vários complexos contendo POMs, como catalisadores para a oxidação do formaldeído a ácido fórmico, destacou-se o polioxometalato de Ce(IV)-monosubstituído, NaH₃[SiW₁₁CeO₃₉] (**NaH₃1**) [59]. Este composto apresentou actividade catalítica e selectividade elevada para a oxidação de soluções de formaldeído a ácido fórmico devido, em parte, à sinergia entre o metal activo redox e os protões [59].

O catalisador Ce(SO₄)₂ revelou actividade catalítica para a oxidação aeróbia de H₂CO, mas apenas na presença de um excesso de H₂SO₄, pois na ausência de ácido o catalisador é insolúvel em água e a conversão do formaldeído torna-se muito baixa. Outros compostos derivados do Cério, tais como os dímeros Ce-POMs, Na₁₀(Na₄)₂[(SiW₁₁O₃₉)₂Ce] e H₁₀[(PW₁₁O₃₉)₂Ce], demonstraram actividade catalítica muito baixa na oxidação do formaldeído, provavelmente devido à sua saturação e à não adaptabilidade dos centros de Ce nestes polioxometalatos [59].

Por último, compostos de cobalto, tais como Co-POMs, têm sido referenciados como catalisadores eficientes para a oxidação aeróbia homogénea dos aldeídos. A elevada actividade do Co nestas oxidações provém da sua capacidade para iniciar processos de

oxidação radicalar via interacção com a molécula de formaldeído e da sua participação na cadeia ramificada através da interacção com o intermediário H_2O_2 [60].

2.3.5 Métodos Analíticas para a detecção e quantificação do CO e H_2CO

➤ Métodos de quantificação do CO

A análise quantitativa e qualitativa do monóxido de carbono pode ser realizada por diversos métodos como por exemplo: por espectroscopia IV não dispersiva, através de células electroquímicas, com sensores calorimétricos e pelo método de LaMotte, entre outros [61-63].

A espectroscopia de infravermelho não dispersiva baseia-se na selectividade que o gás possui para absorver a radiação infravermelha, a um comprimento de onda específico. Este método é pouco sensível a variações do caudal, tem velocidade de resposta elevada, sofre pouca interferência de outros compostos e oferece a possibilidade de quantificação de baixas concentrações de CO. No entanto, o equipamento utilizado é dispendioso e a sua utilização tem consumos elevados de energia [61, 62].

O uso de células electroquímicas permite quantificar o monóxido de carbono, uma vez que a corrente eléctrica produzida é função da concentração do gás. Dentro da célula ocorre uma reacção electroquímica entre o CO e o ânodo com a produção de electrões e por conseguinte, a corrente de saída depende da concentração do poluente. O tempo de vida das células electroquímicas é curto (1 a 2 anos) e não é possível operar a temperaturas superiores a 50 °C. No entanto, o baixo custo das células e a facilidade de transporte do equipamento tornam o método vantajoso [62].

O sensor de oxidação catalítica ou sensor calorimétrico baseia-se na medição do calor libertado por oxidação catalítica do gás que é directamente proporcional à concentração do CO. Os aparelhos que utilizam este tipo de sensores são robustos, baratos e simples de usar, embora possuam baixa sensibilidade (a concentração mínima de gás mensurável é 500 ppm) e pouca precisão para concentrações elevadas do CO. Outra desvantagem é o facto do catalisador usado ser susceptível a contaminação por um grande número de substâncias, nomeadamente compostos que contenham silício, fósforo, chumbo ou enxofre [62].

No método LaMotte para a determinação de monóxido de carbono o ar contendo CO o monóxido de carbono tem que ser borbulhado através de uma solução absorvente, a

um caudal constante durante um tempo bem definido, tipicamente 1.0L/min durante 30 min. A solução adquire uma coloração amarela cuja intensidade é proporcional à concentração de CO adsorvido. Por comparação da cor da solução para a amostra desconhecida com um conjunto de cores padrão determina-se um índice numérico que permite determinar a concentração de CO em ppms [63].

➤ Métodos de quantificação do H₂CO

Os métodos para a determinação da concentração de aldeídos atmosféricos são, essencialmente, métodos espectrométricos.

O método principal baseia-se na quantificação indirecta do H₂CO, uma vez que este é primeiro derivatizado e posteriormente os produtos derivatizados são quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detector de UV a um comprimento de onda específico. O reagente mais utilizado na derivatização do formaldeído é o 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) que reage rapidamente em condições ácidas para formar o derivativo 2,4-dinitrofenilhidrazona [64]. Este método possui algumas desvantagens, nomeadamente a possibilidade de outros compostos absorverem no comprimento de onda seleccionado e desta forma interferirem com a quantificação, o tempo de análise é longo e o equipamento analítico é caro [64, 65]. Alternativamente usa-se cromatografia gasosa (GC) com detector FID ou técnicas hifenadas como GC/MS [66].

A quantificação de formaldeído é também realizada pelo método do ácido cromotrópico. O método baseia-se na reacção entre o aldeído e o ácido sulfúrico cromotrópico que forma uma solução corada (roxa), sendo a absorvância da solução a 580 nm proporcional à concentração de formaldeído. Este método é bastante sensível, o que permite quantificar concentrações de formaldeído bastante baixas (0.1-2.0 µg/mL) [67].

Outro método bastante usado para a quantificação do formaldeído em solução aquosa é baseado na reacção do formaldeído com acetilacetona (reagente de Nash) na presença de sais de amónia (reacção de Hantzsch) [68]. O procedimento baseia-se na adição de quantidades iguais de acetato de amónia (2 M), acetilacetona (0.02 M) e ácido acético (0.05 M) à solução de formaldeído. A mistura resultante é submetida a um processo de aquecimento/arrefecimento, sendo depois submetida a análise espectrofotométrica de UV/Visível para a medição da absorvância para um comprimento de onda específico λ (nm)[68,69].

Capítulo 3

Híbridos celulose-sílica incluindo POMs

3.1- Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Materiais híbridos ou compósitos são constituídos por dois ou mais materiais diferentes que podem pertencer à mesma classe ou a classes diferentes, como por exemplo dois metais ou um metal e um cerâmico, respectivamente. Os híbridos orgânico-inorgânicos (OIHs) são constituídos tipicamente por uma matriz de um polímero orgânico e compostos inorgânicos impregnados [70]. Estes híbridos são um tipo relativamente novo de compósitos com propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e térmicas interessantes. A combinação adequada dos componentes orgânicos e inorgânicos leva à formação de materiais que apresentam propriedades complementares e distintas, que não são encontradas nos materiais de partida. Este tipo de materiais envolve conhecimento nas áreas de química inorgânica, química de polímeros, química orgânica, física e biologia [6]. O progresso recente neste campo deve-se largamente à especialização dos químicos de materiais e exemplifica a importância da química no desenvolvimento de materiais avançados com desempenho sem precedentes.

Os materiais híbridos podem ser preparados e modificados com uma grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico [71]. Esta versatilidade confere grande interesse comercial aos materiais híbridos. Além disso estes materiais combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a facilidade de processamento e flexibilidade dos polímeros orgânicos. No conjunto as propriedades ópticas, químicas e termo-mecânicas fazem com que estes materiais apresentem um grande potencial em diferentes aplicações, tais como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos [71, 72].

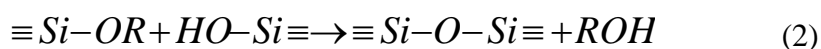
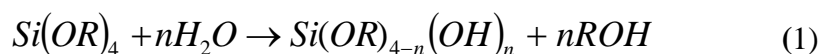
Uma vez que a interacção dos componentes O/I ocorre à escala molecular, a natureza da interface influencia significativamente o material final. Assim, uma abordagem mais detalhada permite classificar os materiais híbridos consoante o tipo de ligações entre as espécies orgânica e inorgânica, resultando duas classes distintas de materiais híbridos. A classe I abrange os materiais híbridos cujas ligações entre os seus componentes sejam do tipo forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio e ainda fracas interacções electrostáticas. Os materiais híbridos cujos componentes se liguem por forças covalentes ou iónico-covalentes inserem-se na classe II [71, 73].

3.2 - Métodos de síntese de Híbridos O/I

Uma percentagem significativa de materiais híbridos orgânico-inorgânicos descritos recentemente é sintetizada usando o processo sol-gel – uma técnica particularmente flexível e versátil. Neste tipo de processo uma suspensão coloidal (sol) transforma-se numa rede sólida tridimensional que imobiliza uma fase líquida nos seus interstícios (gel) através de ligações estabelecidas entre espécies moleculares [74]. O processo sol-gel é relativamente complexo envolvendo diversas variáveis, tais como tempo e temperatura da reacção, natureza do catalisador e sua quantidade, concentração dos reagentes, pH, presença de grupos orgânicos, entre outras. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais [75].

Normalmente, os materiais de partida para um processo sol-gel são polímeros naturais ou sintéticos, alcóxidos de metal- $M(OR)_n$ (onde, M é Si, Ti, Al, etc., e R é CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , etc.) e uma pequena quantidade de catalisador ácido ou básico [72]. O processo é iniciado por precursores moleculares, que podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, usando-se mais frequentemente estes últimos uma vez que possuem uma constituição simples. Os alcóxidos mais utilizados são os de silício, denominados tetraalcóxidos e representados pela fórmula geral $(Si(OR)_4)$ como por exemplo TMOS (tetrametoxisilano) e TEOS (tetraetoxisilano). Ambos têm ampla aplicação na síntese de novos materiais por processos sol-gel, possibilitando a formação de redes inorgânicas de sílica baseadas em ligações do tipo Si-O-Si [71, 76].

As reacções do processo sol-gel podem ser divididas em duas etapas principais, representadas pelas equações 1 e 2.



onde R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo.

Na primeira reacção ocorre a hidrólise do grupo alcóxido com formação de grupos reactivos do tipo silanol, seguindo-se a policondensação desses grupos, que leva à formação do sol e, eventualmente, à formação do gel [75, 77].

A natureza ácida ou básica do catalisador influencia fortemente a cinética da reacção bem como a estrutura final do gel [76]. Se a hidrólise for catalisada por um ácido a velocidade da reacção de hidrólise será maior que a de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas. Pelo contrário, se se utilizar um catalisador básico a velocidade da reacção de condensação será maior que a de hidrólise e as cadeias formadas serão mais longas e menos ramificadas [71].

Além da hidrólise primária e da policondensação dos precursores uma síntese sol-gel envolve outros passos importantes tais como gelificação (acompanhada por um aumento intenso na viscosidade), envelhecimento, secagem, estabilização (térmica ou química) e densificação [72].

3.3- Materiais híbridos à base de celulose

A indústria mundial da pasta produz anualmente mais que 200 milhões de toneladas de pasta de celulose branqueada/não branqueada, sendo a maior parte utilizada para a produção de papel [72]. No entanto, devido às propriedades mecânicas, térmicas e de sorção, as pastas têm vindo progressivamente a ser solicitadas para a produção de fibras modificadas, filmes, revestimentos farmacêuticos, entre outras aplicações [72, 78].

Por outro lado o crescimento dos problemas ambientais, associados à eliminação de diversas matrizes poliméricas orgânicas em fim de vida, e o aumento das necessidades de reciclagem e sustentabilidade são responsáveis pela substituição dos polímeros sintéticos por polímeros orgânicos naturais. A celulose, sendo um polímero natural abundante, biodegradável e regenerável é considerada um suporte orgânico interessante para materiais híbridos orgânico-inorgânicos [79, 80].

Os materiais celulósicos possuem baixas temperaturas de degradação e apresentam grande perda das propriedades mecânicas quando humedecidos. Estas adversidades podem ser superadas pela modificação da superfície com um componente inorgânico como por exemplo sílica. Para os derivados da sílica e celulose, verificou-se que a sílica melhora a estabilidade térmica do polímero original, o seu comportamento lipofílico e a sua afinidade para substratos específicos [72, 80]. Estes híbridos de celulose/sílica (CSHs) foram sintetizados pelo método sol-gel, usando pasta kraft branqueada de eucalipto como fonte de celulose e tetraetoxissilano como precursor de sílica, na presença de um catalisador heteropoliácido [80]. A forte interação das fibras celulósicas com a sílica depositada manifestou uma série de mudanças vantajosas nas suas propriedades. Assim, os híbridos de celulose/sílica mostraram maior hidrofobicidade e estabilidade dimensional na água quando comparados com os materiais celulósicos iniciais, o que se atribuiu à presença da fase inorgânica. Além disso, a incorporação da sílica nos materiais celulósicos aumenta a estabilidade térmica, diminui consideravelmente a condutividade térmica e aumenta a resistência mecânica e a resistência ao fogo dos materiais híbridos [79].

No seu conjunto, estas características potenciam o uso dos híbridos de celulose/sílica para diversos fins tais como, materiais de isolamento térmico ou de empacotamento, podendo assim competir vantajosamente com os materiais convencionais [79].

3.3.1- Materiais híbridos O/I baseados em POMs

Os Polioxometalatos, uma classe única de agregados metal-óxido, têm propriedades que os tornam atractivos para diversas aplicações como por exemplo em catálise, medicina e em ciências dos materiais. Têm sido estudadas várias estratégias que permitam modificar os POMs mantendo a sua integridade estrutural, as suas propriedades intrínsecas e que facilitem a sua implementação em suportes. Uma das estratégias bem sucedidas consiste na combinação de POMs e componentes orgânicos resultando na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POMs [10].

Existem duas classes de materiais híbridos baseados em POMs, classe I e II. Os materiais de classe I originam-se através de fracas interações resultantes da carga aniónica carregada pelo POM. O carácter aniónico do POM permite a sua incorporação em materiais que possuam grupos catiónicos. Por outro lado, a obtenção de materiais híbridos de classe II requer funcionalização covalente das espécies de POM, permitindo o

ancoramento do grupo funcional orgânico através de ligações covalentes[6]. As duas classes de híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POMs estão esquematizadas na **Figura 4**.

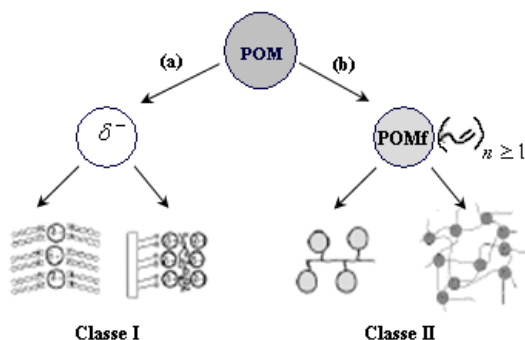


Figura 4: Classes de híbridos Orgânico-Inorgânicos baseados em POMs (adaptada de [6]).

Ao introduzir-se nos materiais híbridos de celulose-sílica diferentes estruturas funcionais, como por exemplo POMs, confere-se-lhes propriedades catalíticas ácidas ou oxidativas [80].

Os novos materiais que são baseados em fibras celulósicas nos quais os oligômeros de sílica formados *in situ* suportam um grupo amino, foram depositados na superfície da celulose. Esses grupos amino protonados permitiram a união do híbrido celulose-sílica com os POMs através de ligações iônicas

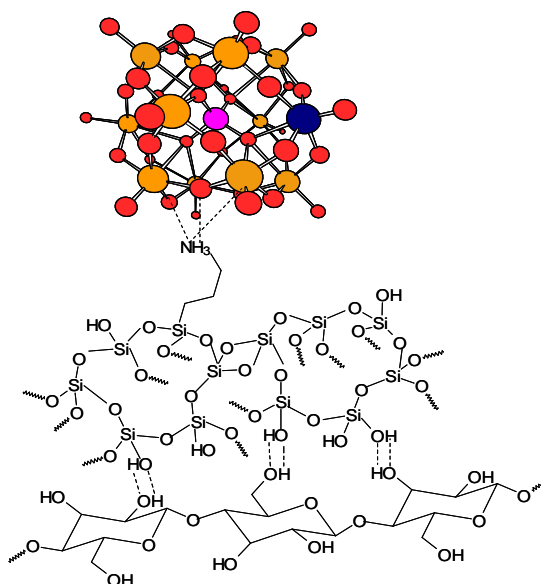


Figura 5: Representação esquemática de CHS com POM incorporado (adaptado de [80]).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os materiais e os reagentes químicos usados. São igualmente descritos os métodos experimentais utilizados para a determinação da capacidade dos catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ na oxidação de monóxido de carbono e formaldeído atmosférico.

4.1- Reagentes e Materiais

Na **Tabela 4** apresentam-se o nome e nº de registo CAS (Chemical Abstract Service) dos reagentes usados neste trabalho experimental, assim como a sua Marca e pureza. Os materiais híbridos utilizados foram: um híbrido de celulose-sílica (CSH), um híbrido de celulose-sílica com o um grupo amino associado (CSH-C₃H₆-NH₂) e dois híbridos de celulose-sílica com os polioxometalatos, PMo₁₁V (CSH-PMo₁₁V) e PMo₁₀V₂ (CSH-PMo₁₀V₂). Estes materiais foram preparados pelo Eng^o Rui Duarte e o Dr^o José Gamelas e fornecidos prontos a serem utilizados.

Tabela 4: Reagentes químicos e sua respectiva Marca e pureza.

| <i>Composto</i> | <i>CAS</i> | <i>Marca</i> | <i>Pureza (%)</i> |
|-----------------------------------------------------------------|------------|----------------|-------------------|
| Formaldeído (HCOH)- sol. aquosa | 50-00-0 | Panreac | 37-38 |
| Hidróxido de sódio (NaOH) | 1310-73-2 | Riedel-de Haën | 98,5 |
| Sulfito de Sódio (Na₂SO₃) | 7757-83-7 | Panreac | PA |
| Ácido Clorídrico (HCl) | 7647-01-0 | Acros Organics | 37 |
| Hidrocloreto Hidroxilamina (NH₂OH.HCl) | 5470-11-1 | Panreac | 99,5 |
| Perclorato de Magnésio [Mg(ClO₄)₂] | 10034-81-8 | Riedel-de Haën | >83 |
| Ascarite | 1310-73-2 | Merk | PA |

Para o procedimento experimental colocaram-se cerca de 200 a 300 mg em tubos de teflon de comprimento semelhante, com diâmetro interno igual a 4 mm (ver Figura 6). Estes tubos foram pesados numa balança analítica ($\pm 0,0001$ g) antes e após o enchimento e devidamente identificados. Nas extremidades dos tubos colocou-se lã de vidro e mediu-se a altura do leito catalítico (~ 10 cm).

Os tubos foram preparados em duplicado, para testar a oxidação de CO e H₂CO, à excepção da amostra CSH-C₃H₆-NH₂ uma vez que esta amostra foi utilizada somente na experiência com o formaldeído.



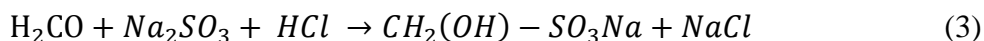
Figura 6: Materiais híbridos de: **(a)** celulose-sílica, **(b)** e **(c)** celulose-sílica incorporando PMO₁₁V e PMO₁₀V₂, respectivamente e **(d)** celulose-sílica com o grupo amino associado.

Do mesmo modo prepararam-se dois tubos de teflon com Perclorato de Magnésio [Mg(ClO₄)₂] e Ascarite, respectivamente, para detecção dos produtos de degradação do formaldeído.

Preparou-se e aferiu-se uma solução de NaOH 0,1 M e uma solução de HCl 0,1 M.

4.1.1-Aferiação da solução aquosa de formaldeído

Diluiu-se 1 mL da solução aquosa de H₂CO (37%, p/p) num balão volumétrico de 100 mL. Num balão de Erlenmeyer de 250 mL adicionaram-se 10 mL desta solução, 20 mL de HCl 0,10 M, 50 mL de Na₂SO₃ 15% e 50 mL de água. A mistura reage segundo a equação (3):



Procedendo-se à titulação do excesso de HCl com alíquotas (10 mL) usando a solução de NaOH 0,1 M e a timolftaleína como indicador. Efectuaram-se quatro titulações, sendo a média de volume de titulante gasto igual a 10,65 mL. No ensaio em branco (i.e sem H₂CO) gastou-se 21,5 mL de NaOH 0,10 M.

Tendo em conta a estequiometria da reacção no ponto de equivalência o número de moles de formaldeído que reagiram é igual à diferença entre o número de moles de NaOH gastos nas duas titulações. Pelo que o cálculo da concentração da solução de formaldeído a 37% é determinado pela Eq.4.

$$[H_2CO] = \frac{[OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-})}{V_F} \cdot f_F \quad (4)$$

onde $[H_2CO]$ e V_F representam a concentração e o volume de formaldeído, respectivamente, $f_F = 100 \text{ mL}^{-1}$ é um factor relativo à diluição da solução de formaldeído e $[OH^-]$ e V_{NaOH} a concentração e o volume da solução de NaOH, respectivamente. O cálculo da concentração efectiva do formaldeído encontra-se especificado no Anexo A.

4.1.2- Geração de formaldeído no estado gasoso

Como o formaldeído é um potencial agente cancerígeno humano, este procedimento foi efectuado na sua totalidade dentro da hotte e com os devidos cuidados de protecção individual (luvas, bata e óculos). O esquema e uma foto da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso são apresentados na **Figura 7**. O procedimento consistiu em pipetar 50 mL da solução aquosa de formaldeído a 37% para um frasco de lavagem, ligar a fonte de ar comprimido ao orifício de entrada do frasco de lavagem e ligar o orifício de saída do frasco ao saco de recolha de gás com 25 dm³ de capacidade máxima. Borbulhou-se ar comprimido no frasco de lavagem, utilizando um caudal reduzido a fim de promover um maior contacto entre as duas fases, permitindo dessa forma obter uma concentração mais elevada de formaldeído no saco de recolha.

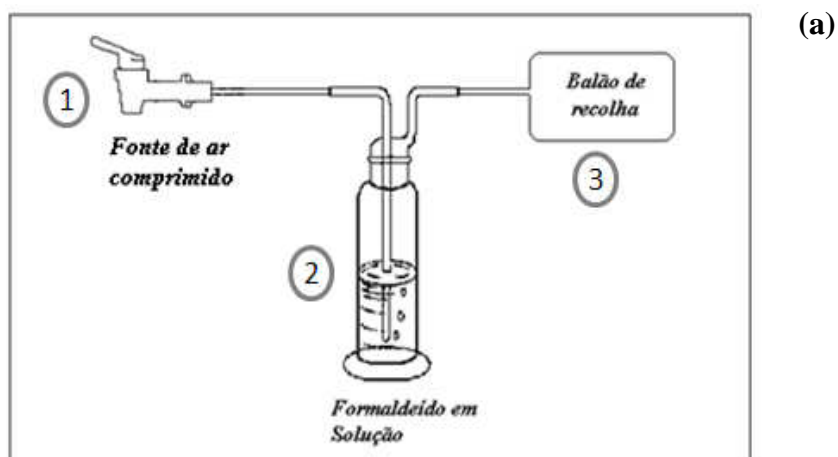


Figura 7- Esquema (a) e Foto (b) da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso.

4.2- Oxidação do CO

Para o estudo do efeito dos catalisadores na oxidação do CO utilizou-se o analisador espectroscópico de gás multi-componente MIR 9000 (environment-sa)[81], do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

4.2.1- Princípio de operação do MIR 9000

O MIR 9000 é um analisador multi-componente que recorre a uma fonte de luz infra-vermelha (IV) não dispersiva e que usa a técnica de correlação gás/filtro (CGF). Esta técnica utiliza a absorção do comprimento de onda IV característico de cada gás para o detectar. Um raio de luz IV atravessa uma câmara contendo a amostra de uma mistura de gases desconhecida. Antes de atingir o detector de IV, o raio atravessa um ou mais filtros ópticos para seleccionar um determinado comprimento de onda. O MIR 9000 utiliza uma roda de correlação rotativa de 16 posições, onde as células de gás e os filtros de interferência são colocados, permitindo assim que vários gases sejam simultaneamente analisados. Variações na claridade óptica tal como sujidade nas janelas da célula, potência da fonte de IV e outras causas não relacionadas com as linhas espectrais seleccionadas, não têm qualquer efeito no resultado da detecção do gás, fazendo da CGF uma técnica analítica extremamente sensível e selectiva [81, 82].

O esquema de funcionamento deste analisador encontra-se representado na **Figura 8**.

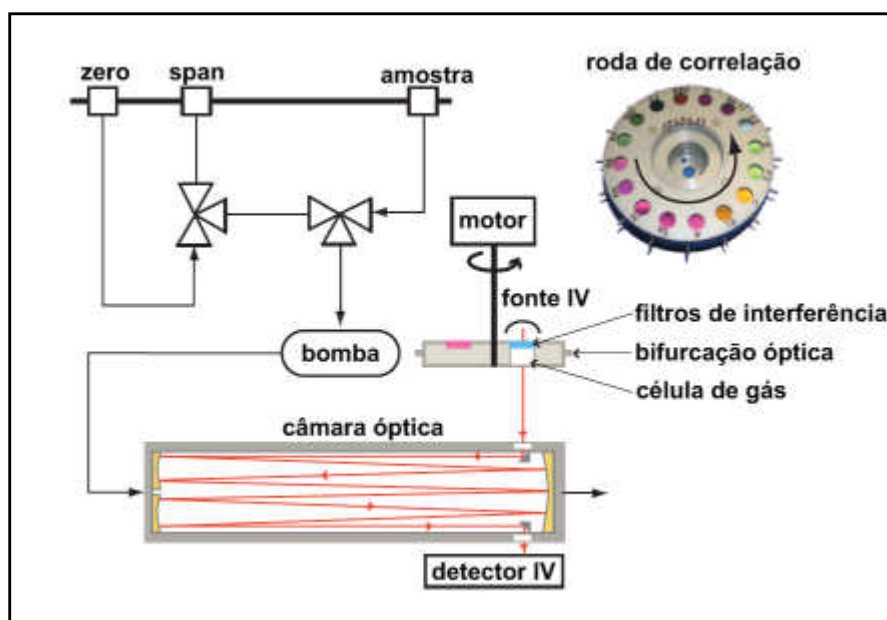


Figura 8- Esquema de funcionamento do MIR 9000 (adaptado de [81]).

4.2.2- Procedimento Experimental para a Oxidação do CO

Primeiro procedeu-se à calibração do analisador MIR 9000 com Azoto, depois alimentou-se CO proveniente de uma garrafa padrão contendo 2000 ppm de CO (span do analisador).

Num saco de recolha de gases de capacidade 25 dm³ (SKC/6400-7D8-205) misturou-se uma pequena fracção de CO com ar purificado. Mediu-se a concentração efectiva de CO no saco de recolha, alimentando a mistura de gases directamente ao analisador.

Posteriormente, para determinar a eficiência catalítica dos materiais em estudo, entre o analisador e o saco de recolha com a mistura de gases foi colocado o tubo contendo o material CHS. Abrindo a válvula do saco, o gás flui para o analisador sendo registada a sua concentração ao longo do tempo. O caudal foi também medido com auxílio de um medidor de caudal.

Repetiu-se o procedimento anterior usando os materiais CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂. Foi preparada nova mistura de gases com diferente teor de CO e repetiu-se o procedimento para o material CSH e para os materiais catalíticos CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂.

A montagem experimental encontra-se ilustrada na **Figura 9**.



Figura 9- Montagem experimental para os ensaios efectuados com CO.

4.3- Oxidação do H_2CO

A montagem experimental utilizada para testar os materiais híbridos na oxidação do formaldeído está ilustrada na **Figura 10**. O gasómetro foi utilizado para garantir que a quantidade de gás usada foi idêntica em todos os ensaios, o que se conseguiu retirando 5 L de água em cada ensaio efectuado.

O procedimento experimental iniciou-se com a calibração do gasómetro (identificado na **Figura 10**), com água e com o seu isolamento do modo a torná-lo hermeticamente fechado.

Os ensaios efectuados com os materiais híbridos foram precedidos de um ensaio de controlo (branco) para determinar a concentração efectiva de formaldeído no saco de recolha. No ensaio em branco ligou-se o balão que continha o formaldeído em estado gasoso directamente à entrada do frasco de lavagem contendo uma solução de 20 mL de Hidroclorato Hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) em 100 mL de água. Estabeleceu-se a ligação entre o frasco de lavagem e o gasómetro e abriram-se as torneiras de entrada de ar e saída de água do gasómetro e também da válvula do saco de recolha (ver **Figura 10**). O fluxo de gás entre as duas extremidades do processo manteve-se aproximadamente constante durante o processo e, quando o nível de água no gasómetro baixou 5 L, fecharam-se as torneiras e registou-se o tempo final.

O procedimento para testar o CSH foi idêntico, tendo-se colocado o tubo com o material a testar (**Figura 10**) entre a saída da fonte de formaldeído e a entrada do frasco lavador.

Finalizada esta sequência (branco+amostra) procedeu-se a uma nova recolha de formaldeído no estado gasoso, uma vez que a quantidade ainda existente no saco de recolha era insuficiente para efectuar novo ensaio. Repetiu-se o procedimento anterior para os materiais híbridos em estudo (CSH- $C_3H_6-NH_2$, CSH- $PMO_{11}V$, CSH- $PMO_{10}V_2$).

Após a realização dos ensaios testou-se a capacidade de regeneração dos materiais híbridos (CSH- $C_3H_6-NH_2$, CSH- $PMO_{11}V$, CSH- $PMO_{10}V_2$). Para isso, fez-se passar simultaneamente pelos três tubos uma corrente de ar comprimido durante um período de 3h, usando um caudal de gás baixo de modo a permitir um bom contacto entre as fases.

Após esta etapa repetiu-se o procedimento descrito anteriormente, efectuou-se uma sequência de ensaios (branco e amostra) para cada material híbrido regenerado.

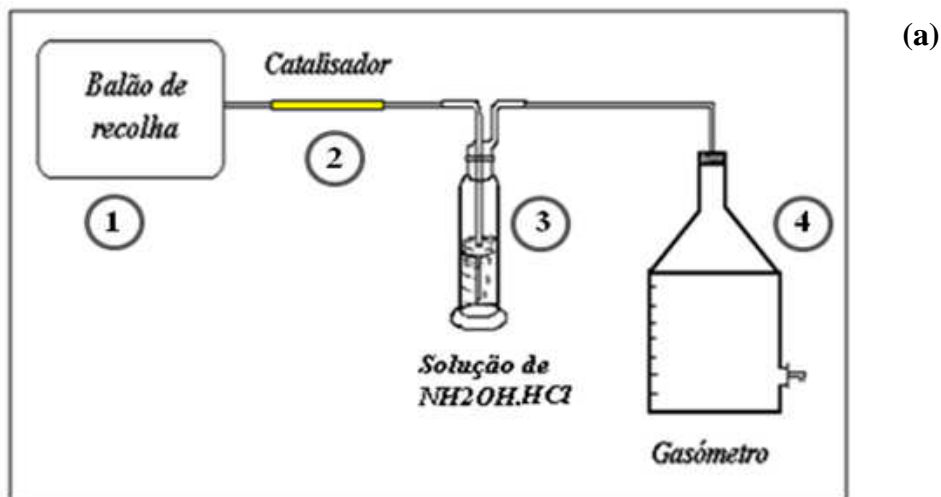
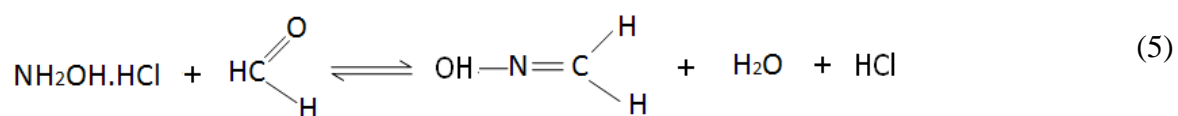


Figura 10- Esquema (a) e foto (b) da montagem experimental do processo de oxidação do formaldeído.

4.3.1- Quantificação do H_2CO convertido

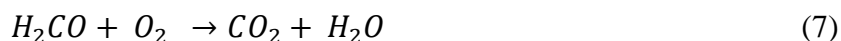
A ISO 11402:2004 [83] especifica três métodos para a determinação do formaldeído livre contido em diferentes tipos de resinas. O “método da hidroxilamina”, padronizado para a determinação do formaldeído livre nas resinas fenólicas [42], baseia-se na reacção do formaldeído com o hidrocloreto de hidroxilamina segundo a Equação 5.



Neste trabalho, adaptou-se o método da hidroxilamina para quantificar o formaldeído existente no frasco de lavagem (identificado na **Figura 10**) em todos os ensaios efectuados. O formaldeído, ao ser borbulhado na solução de Hidroclorato de Hidroxilamina reage segundo a Eq.5, formando HCl na proporção 1:1. Realizaram-se três titulações de alíquotas (25 mL) da solução contida no frasco de lavagem. Utilizando como titulante solução de NaOH 0,01 M e como indicador alaranjado de metilo (o ponto de viragem situa-se a um pH 3,5-4,0). A diferença entre o volume de NaOH gasto nos ensaios de controlo (branco) e o volume gasto nos ensaios com os materiais híbridos correspondentes, permite calcular o consumo de formaldeído.

4.3.2- Identificação dos produtos de degradação

Esta parte experimental teve como objectivo identificar os produtos da degradação do formaldeído. Visto que a oxidação do formaldeído pode originar como produtos ácido fórmico e/ou dióxido de carbono, consoante a oxidação é parcial ou total, tal como se representa nas equações 6 e 7.



O procedimento seguido foi similar ao descrito anteriormente (4.3) tendo-se realizado em primeiro lugar um ensaio branco (sem amostra). Para isso, conectou-se o balão de formaldeído gasoso à entrada de um frasco de lavagem contendo 100 mL de água e a saída deste frasco foi ligada a um segundo frasco contendo a solução aquosa de Hidroclorato de Hidroxilamina [20 mL (NH₂OH.HCl) em 100 mL de água]. À saída deste colocaram-se em série dois tubos previamente pesados, o primeiro tubo contendo [Mg(ClO₄)₂] e o segundo Ascarite. A extremidade do último tubo foi ligada ao gasómetro. O fluxo de gás entre as duas extremidades do processo foi controlado abrindo as torneiras de entrada de ar e saída de água do gasómetro e também a válvula do saco de recolha. No decorrer do ensaio contabilizou-se o tempo decorrido até o volume de água no gasómetro descer 5 L. Após o ensaio efectuou-se a pesagem dos tubos de Perclorato de Magnésio e Ascarite, e contabilizou-se a diferença de massas.

O procedimento foi repetido inserindo um tubo com a amostra de catalisador CSH-PMo₁₁V entre o saco de recolha do formaldeído e o primeiro tubo de lavagem.

Repetiu-se a sequência (branco + amostra) para a amostra de catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

Para a identificação dos produtos de degradação do formaldeído usa-se um segundo frasco de lavagem com 100 mL de água para absorver o ácido fórmico eventualmente formado. A escolha da água como solvente deve-se à elevada solubilidade do ácido fórmico em água garantindo-se assim que todo o ácido formado fica em solução aquosa. Para quantificar o ácido fórmico produzido efectuaram-se três titulações de alíquotas (25 mL) da solução contida no frasco de lavagem, utilizando a solução de NaOH 0,01 M como titulante e o alaranjado de metilo como indicador. A diferença entre os volumes de NaOH gastos nos ensaios de controlo e os volumes gastos para os ensaios com os catalisadores correspondentes, permitiu o cálculo da concentração de ácido fórmico não convertido.

A utilização de um tubo de [Mg(ClO₄)₂] seguido de um com Ascarite teve como objectivo quantificar o CO₂ produzido pela oxidação total do. O [Mg(ClO₄)₂] é um sal higroscópico, absorvendo a humidade presente na corrente gasosa, permitindo desta forma que a Ascarite absorvesse somente o CO₂ presente no gás. A pesagem do tubo de Ascarite foi sempre pesado antes e depois dos ensaios permitiu quantificar o CO₂ gerado.

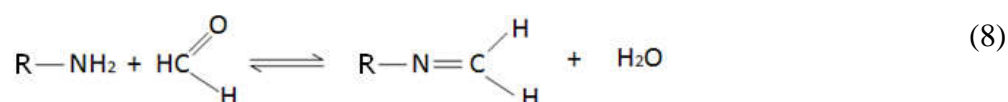
Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1- Materiais e Métodos

Na **Tabela 5** encontram-se especificadas as massas de catalisador utilizadas nas duas reacções de oxidação, a percentagem de material suportado existente na massa total de catalisador e a massa a que corresponde essa percentagem.

As quantidades de POMs (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) suportados em CSH foram retiradas da bibliografia referente à sua síntese e caracterização [80]. A reacção entre os grupos amino suportados e o formaldeído está representada pela Equação 8 [40]. Tendo em conta que uma massa de 272,3 mg de $\text{CSH-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ consumiu, na totalidade dos ensaios efectuados, 3,34 mg de formaldeído calculou-se a percentagem de grupos amino presentes na massa total da amostra a partir da estequiometria da reacção:



onde R, no caso específico da reacção em estudo representa $\text{CSH-C}_3\text{H}_6$.

Tabela 5: Massa total de cada catalisador utilizado e respectiva percentagem e massa de material suportado.

| | <i>Catalisador</i> | <i>m_{total} (mg)</i> | <i>Material suportado</i> | |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------|
| | | | (%) | <i>m (mg)</i> |
| Formaldeído | CSH-PMo11V | 254,6 | 1,8 | 4,583 |
| | CSH-PMo10V2 | 239,6 | 2,6 | 6,230 |
| | CSH-Pr-NH2 | 272,3 | 3,5 | 1,715 |
| | CSH | 283,9 | ---- | ---- |
| CO | CSH-PMo11V | 228,0 | 1,8 | 4,104 |
| | CSH-PMo10V2 | 217,9 | 2,6 | 5,665 |
| | CSH | 250,8 | ---- | ---- |

Na oxidação do CO, a mistura gasosa preparada foi suficiente para realizar todos os ensaios pelo que a concentração inicial de gás foi a mesma para todos os materiais testados. Para cada um dos materiais foram efectuados três ciclos catalíticos consecutivos com concentrações iniciais de CO de 48,5 ppm, 17,8 ppm e 11,1 ppm.

No caso da oxidação do formaldeído a quantidade preparada não foi suficiente, a concentração variou em cada ciclo efectuado, garantindo-se que o ensaio em branco e o de teste tinham a mesma concentração inicial. Assim, para ter a noção das concentrações utilizadas para cada catalisador ao longo dos vários ciclos catalíticos, apresentam-se na **Tabela 6** as gamas das concentrações iniciais de H₂CO para cada material híbrido.

Tabela 6: Gama de concentrações iniciais de formaldeído (g/L e ppm) utilizadas para cada amostra de material híbrido.

| <i>CSH-</i> | $[H_2CO]*10^4$ (g/L) | $[H_2CO]$ (ppm) |
|--------------------------------------------------|----------------------|-----------------|
| <i>PMo₁₁V</i> | 6,78-7,26 | 565-605 |
| <i>PMo₁₀V₂</i> | 6,68-8,41 | 557-701 |
| <i>C₃H₆-NH₂</i> | 6,73-6,92 | 561-577 |

Em estudos de catálise a forma mais usual de expressar os resultados experimentais é através da velocidade de reacção (*r*). A velocidade de reacção depende das características do sistema em estudo, nomeadamente da concentração inicial dos componentes e das condições de Pressão e Temperatura em que a reacção é realizada. Enquanto que em catálise homogénea as velocidades reaccionais são normalmente expressas por unidade de volume de reactor, *r* [mol/(dm³.s)] no caso das reacções heterogéneas, as velocidades de reacção geralmente são expressas em função da massa de catalisador utilizada, *r*_{cat} [mol/(g_{cat}.s)][84].

Neste trabalho as velocidades de reacção vão ser apresentadas de três formas distintas devido às características específicas dos materiais utilizados. Primeiro, como se está perante um mecanismo catalítico heterogéneo, vão ser expressas em função da massa de catalisador, isto é de material híbrido, *r*' [mmol/(mg_{cat}.s)]. No entanto, como nem todo o catalisador é fase activa pode expressar-se a velocidade em termos da massa de fase activa (neste caso POM), *r*'' [mmol/(mg_{POM}.s)]/[mmol/(mmol_{POM}.s)]. Por último, uma vez que os centros activos se encontram no vanádio, a velocidade pode ser expressa ficar em função do número de moles de vanádio, *r*''' [mmol/(mmol_V.s)].

5.2- Oxidação do CO

A eficiência catalítica dos materiais híbridos contendo PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, para a oxidação do CO, foi testada utilizando o analisador MIR 9000. Apesar da versatilidade e tecnologia avançada que utiliza, este analisador não se revelou adequado para os estudos pretendidos devido à impossibilidade em regular o caudal de gás. A gama de caudais de operação do equipamento situa-se entre 1 a 1,5 L/min, sendo o caudal auto-regulado pelo analisador consoante a concentração da amostra. Assim recorreu-se a um medidor de caudal externo para medir o caudal exacto de gás no leito catalítico, sendo o valor obtido 1,2 L/min. Os resultados obtidos com os materiais híbridos: CSH, CSH- PMo_{11}V e CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ são apresentados sob a forma de curvas de concentração de CO ao longo do tempo na **Figura 11 (a), (b) e (c)** para concentração de CO na alimentação de 48,5 ppm, 17,8 ppm e 11,1 ppm, respectivamente.

Os resultados medidos pelo analisador MIR 9000 em cada ciclo catalítico, isto é concentrações à entrada e à saída do leito catalítico para os diferentes catalisadores utilizados encontram-se na **Tabela 7**. Os valores calculados das conversões de CO em cada ciclo catalítico apresentam-se também na **Tabela 7**.

Tabela 7: Conversão de CO e concentrações de CO e CO_2 na alimentação e na corrente de saída do reactor* para os diferentes materiais híbridos.

| | <i>Catalisador</i> | <i>CSH</i> | | <i>CSH-PMo₁₁V</i> | | <i>CSH-PMo₁₀V₂</i> | |
|---------------------------|---------------------|------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------------|
| | | CO | CO ₂ | CO | CO ₂ | CO | CO ₂ |
| Ciclo Catalítico 1 | entrada (ppm) | 48,5 | 2,0 | 48,5 | 2,0 | 48,5 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 48,5 | 2,0 | 48,4 | 3,0 | 48,2 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,21 | ---- | 0,62 | ---- |
| Ciclo Catalítico 2 | entrada (ppm) | 17,8 | 2,0 | 17,8 | 2,0 | 17,8 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 17,8 | 2,0 | 17,7 | 3,0 | 17,6 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,56 | ---- | 1,12 | ---- |
| Ciclo Catalítico 3 | entrada (ppm) | 11,1 | 2,0 | 11,1 | 2,0 | 11,1 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 11,1 | 3,0 | 11,0 | 3,0 | 10,9 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,90 | ---- | 1,80 | ---- |

*em estado estacionário.

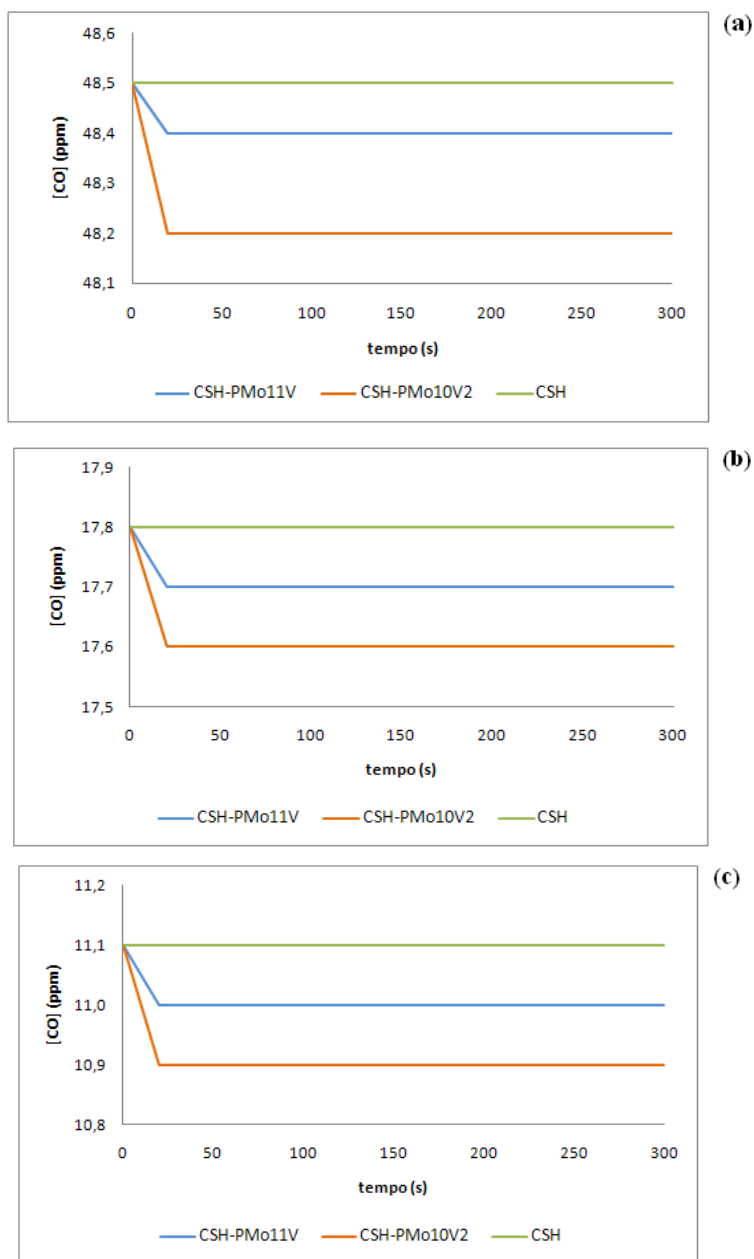


Figura 11: Perfis de concentração do CO ao longo do tempo utilizando diferentes amostras de material híbrido (— CSH, — CSH-PMo11V, — CSH-PMo₁₀V₂) para diferentes concentrações iniciais de CO no saco de recolha.

Analisando os resultados da **Figura 11**, pode observar-se que a concentração de CO diminui nos primeiros 20 s e depois permanece constante até ao final da experiência (330 s). Estes perfis de concentração indicam que durante os primeiros 20 s de experiência o reactor encontrava-se em estado não estacionário e que a partir daí se atingiu o estado estacionário.

Os resultados obtidos indicam que o material híbrido CSH é inerte, uma vez que a concentração de monóxido de carbono se mantém constante ao longo do tempo. Os

materiais híbridos CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ evidenciaram alguma actividade catalítica reduzindo a concentração de CO em 0,1 e 0,3 ppm, respectivamente. Esta diferença poderá indicar que o CSH-PMo₁₀V₂ possui actividade catalítica superior ao CSH-PMo₁₁V e poderá estar relacionada com as diferentes quantidades de POM e de vanádio em cada catalisador, uma vez que este foi identificado como centro activo neste tipo de materiais [85]. Assim, no caso específico da oxidação do CO é de esperar que o aumento do número de vanádios do POM amplie satisfatoriamente a actividade catalítica do catalisador.

Atendendo a que a variação da concentração de CO entre a entrada e a saída do reactor foi muito reduzida e que não é possível reduzir o caudal optou-se por verificar a influência da concentração inicial de CO na actividade catalítica dos catalisadores. Efectuaram-se mais dois ensaios com teores menores de CO, 17,8 ppm e 11,1 ppm, respectivamente. Na **Figura 11 (b) e (c)** podem visualizar-se os resultados obtidos.

Analisando os resultados da **Figura 11** verifica-se que a variação da concentração inicial de CO não influencia os resultados obtidos em termos de variação de concentrações. O CSH-PMo₁₁V reduziu em todos os ensaios 0,1 ppm de CO face à concentração inicial. O CSH-PMo₁₀V₂ no primeiro ensaio reduziu de 0,3 ppm a concentração inicial de CO, diminuindo posteriormente essa capacidade para 0,2 ppm nos restantes ensaios.

Em todos os ensaios efectuados para os materiais catalíticos CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ verifica-se que após 20 s de reacção é atingido o estado estacionário durante o qual os catalisadores não desactivam. Este patamar traduz o equilíbrio entre os processos de oxidação do CO e redução dos catalisadores.

O volume pequeno do leito catalítico (1,26E-03 dm³) aliado com o caudal elevado de gás utilizado (1,2 L/min) originou um tempo de residência no reactor de 0,063 s. O tempo de residência dos reagentes no reactor influencia directamente as conversões obtidas, neste caso um tempo de residência tão pequeno originou conversões inferiores a 2% (ver **Tabela 7**). As soluções possíveis para aumentar o tempo de residência seriam diminuir o caudal volumico de gás alimentado ao reactor e/ou aumentar a massa de catalisador. A primeira solução não foi possível uma vez que o caudal era auto-regulado pelo analisador, quanto ao aumento da massa também não foi efectuado porque não disponhamos de material híbrido suficiente e o objectivo do trabalho era a realização de ensaios catalíticos preliminares.

De acordo com as medições efectuadas pelo analisador de CO, todo o monóxido de carbono foi convertido em dióxido de carbono. Analisando os valores das concentrações de CO e CO₂ para todos os ensaios catalíticos efectuados (**Tabela 7**) pode constatar-se que

não há uma relação estequiométrica entre o aumento da quantidade de CO₂ e a diminuição da concentração de CO. A formação de CO₂ é superior o que é indicativo da existência de CO₂ no ar purificado e/ou de reacções secundárias entre os POMs e outros contaminantes existentes no ar purificado.

➤ Estudo Cinético

A reacção formal que traduz a oxidação do CO a CO₂, na presença dos catalisadores em estudo, encontra-se representada pela Equação 9.



onde Cat representa o catalisador utilizado (CSH-PMo₁₁V ou CSH-PMo₁₀V₂).

Considerando que a reacção de oxidação do gás decorreu num reactor de leito fixo com escoamento pistão (geralmente designado por PFR-Plug Flow Reactor), efectuou-se um balanço material ao reactor (Anexo B). Procedeu-se ao cálculo da velocidade da reacção (r_{CO}') e também da constante aparente (k_{CO}') considerando a reacção de pseudo ordem zero. Esta aproximação, baseada na existência de grande excesso de reagente no meio reaccional, encontra-se explicitada através das Equações 10, 11 e 12.

$$r_{CO}' = k_{CO} \cdot \underbrace{[CO]}_{excesso} \quad (10)$$

$$k_{CO}' = k_{CO} \cdot [CO] \quad (11)$$

$$r_{CO}' = k_{CO}' \quad (12)$$

onde [CO] representa a concentração de monóxido de carbono, k_{CO} e k_{CO}' representam a constante real e aparente da reacção, respectivamente e r_{CO}' (mmol/mg_{cat}.s) representa a velocidade da reacção expressa por unidade de massa de catalisador (isto é material híbrido).

As velocidades de reacção foram calculadas de três formas diferentes, para o primeiro ensaio ($[\text{CO}]_0=48,5$ ppm), tendo em conta as grandezas do sistema consideradas. Assim calculou-se relativamente à massa de catalisador utilizada (CSH-POMs), em relação à massa e número de moles de catalisador activo (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) e em relação ao número de moles de vanádio existentes em cada catalisador. Os resultados obtidos para as velocidades de reacção encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8- Velocidades de reacção para cada catalisador utilizado, no ensaio com concentração inicial de CO de 48,5ppm.

| | <i>Catalisador</i> | |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | CSH- PMo_{11}V | CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ |
| r_{CO}' mmol/(mg _{cat} .s)* | 3,6E-10 | 1,1E-09 |
| r_{CO}'' mmol/(mg _{POM} .s)* | 2,0E-08 | 4,3E-08 |
| r_{CO}''' mmol/(mmol _{POM} .s)* | 3,6E-05 | 7,5E-05 |
| r_{CO}'''' mmol/(mmol _v .s)* | 1,6E-09 | 2,4E-09 |

* k_{CO} aparente é igual a r_{CO} de acordo com a Eq. 12

Analisando os valores obtidos observa-se que consoante a grandeza extensiva considerada, os valores de velocidade de reacção modificam-se. Das três grandezas consideradas, a velocidade mais elevada obteve-se quando se expressou por massa de POM indicando que os POMs são as espécies catalíticamente activas e por isso incrementam a velocidade de reacção.

O suporte é inerte e por isso a discussão deve centrar-se nas velocidades calculadas em relação à massa e/ou mol de POM (r_{CO}'') e em relação ao numero de moles de vanádio existentes em cada catalisador (r_{CO}''''). Verifica-se que a velocidade de reacção depende da quantidade de vanádio. As velocidades calculadas em relação à massa/mol de POM (r_{CO}'') para cada catalisador indicam que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ é catalíticamente mais activo que o CSH- PMo_{11}V , uma vez que para o primeiro obtêm-se velocidades superiores. Os valores obtidos para as velocidades de reacção são coerentes com o que se tem constatado ao longo de toda a discussão, ou seja, as velocidades de reacção mostram que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ é mais eficiente que o CSH- PMo_{11}V .

De modo a compreender o efeito da concentração inicial de CO na conversão efectuou-se a representação desses dados (**Figura 12**).

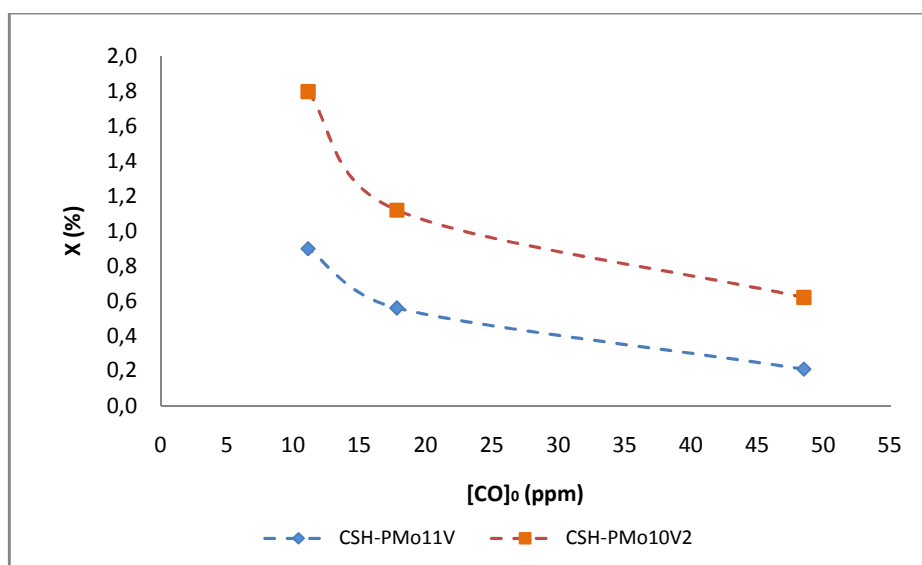


Figura 12- Conversão (%) de CO obtida para as diferentes concentrações iniciais de gás (ppm).

Analisando figura nota-se uma tendência de diminuição da conversão com o aumento da concentração inicial de CO. A gama de conversões obtida foi muito reduzida, situando-se abaixo dos 2% e por isso não se pode afirmar que o comportamento observado é conclusivo. Serão necessários estudos mais pormenorizados para confirmar os resultados.

No entanto representando a conversão em função do inverso da concentração inicial de reagente para os catalisadores utilizados (**Figura 13**) verifica-se uma relação linear que confirma a ordem zero da reacção em relação ao CO.

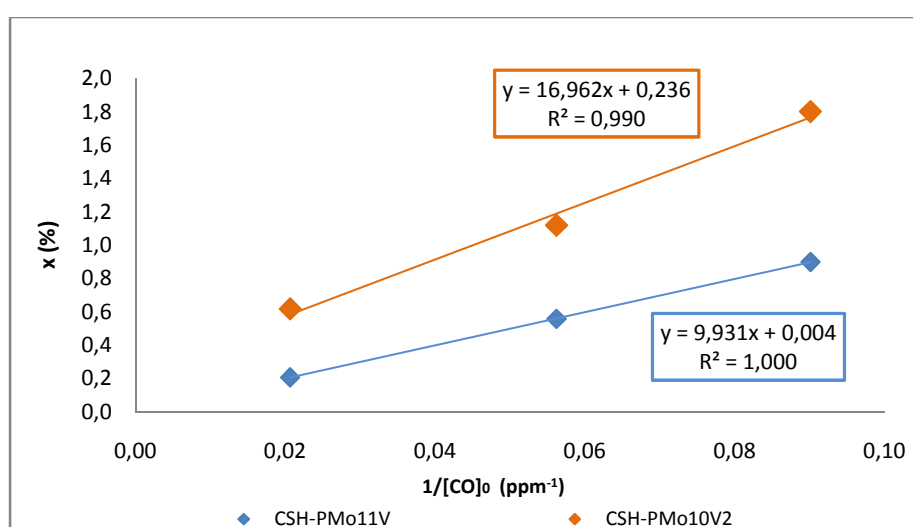
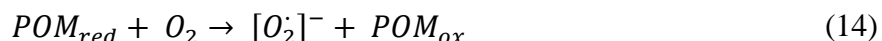


Figura 13: Conversão do CO (%) em função do inverso da concentração inicial (ppm⁻¹).

Nota: A relação entre a conversão e a concentração inicial de reagente varia consoante a ordem da reacção, como se pode constatar pelas equações apresentadas na tabela A.1.

5.2.1- Reacções químicas envolvidas na catálise do CO/ POMs

A oxidação do monóxido de carbono pode ocorrer segundo um mecanismo radicalar, onde o catalisador na forma reduzida (Eq 13) favorece formação de espécies radicais de oxigénio altamente reactivas (Eq 14). O POM ao entrar em contacto com a mistura alimentada (alguns componentes oxidáveis – **Sub**) ao reactor oxida o **Sub** e consequentemente reduz-se. A sua forma reduzida activa o oxigénio transformando-o em radicais activos que depois serão os principais responsáveis pela oxidação do monóxido de carbono ao longo do tempo de reacção. O mecanismo reaccional proposto encontra-se descrito pelas Equações 13, 14 e 15.



onde Sub pode ser qualquer componente oxidável do sistema, incluindo o CO.

5.3- Oxidação do H₂CO

5.3.1- Metodologia de análise

Os métodos existentes na literatura referentes à quantificação do formaldeído utilizam essencialmente técnicas espectrofotométricas, no entanto apesar de usarem uma tecnologia avançada e precisa possuem como principais desvantagens o custo económico elevado e o facto da não adequabilidade à fase gasosa [64,65]. O método proposto contorna essas desvantagens, uma vez que para além de utilizar equipamento versátil e de baixo custo, também permite quantificar quantidades elevadas de formaldeído gasoso, mesmo a baixas temperaturas e em situações em que as reacções são extremamente rápidas.

Numa primeira abordagem, aferiu-se a solução de formaldeído através do método de referência baseado na equação 3, tendo-se obtido uma concentração de 324 g/L. Esta

quantificação permitiu conhecer a concentração inicial de formaldeído, que estaria na base de todo o procedimento experimental.

Posteriormente tentou ajustar-se o método de referência ao “método da hidroxilamina”. De modo a aumentar o rigor do método utilizou-se menor quantidade de reagente (1 mL) e efectuaram-se as titulações com uma solução de titulante mais diluída (0,01 M). Assim, por tentativas, foram utilizadas diferentes proporções de hidrocloreto de hidroxilamina até que se obteve exactamente a mesma concentração obtida pelo método de referência, 324 g/L. As proporções de reagentes que permitiram obter uma concentração de formaldeído igual à aferida pelo método de referência foram: 1mL de formaldeído (1%), 10 mL de água e 20 mL de hidrocloreto de hidroxilamina (1%).

Para quantificar o formaldeído proveniente do saco de recolha utilizou-se um processo titulométrico, que se baseou na quantificação do HCl formado por reacção (Eq.5) através da utilização de uma solução titulante de NaOH 0,01 M utilizando o indicador alaranjado de metilo. Deste modo, conseguiu otimizar-se a quantidade necessária de reagente na mistura reaccional que permitisse um consumo total de formaldeído gasoso. A composição da mistura reaccional que permitiu o consumo total do gás era constituída por 20 mL de hidrocloreto de hidroxilamina (10%) e 100 mL de água, e o volume gasto de titulante situou-se entre 2-3 mL em todas as titulações efectuadas.

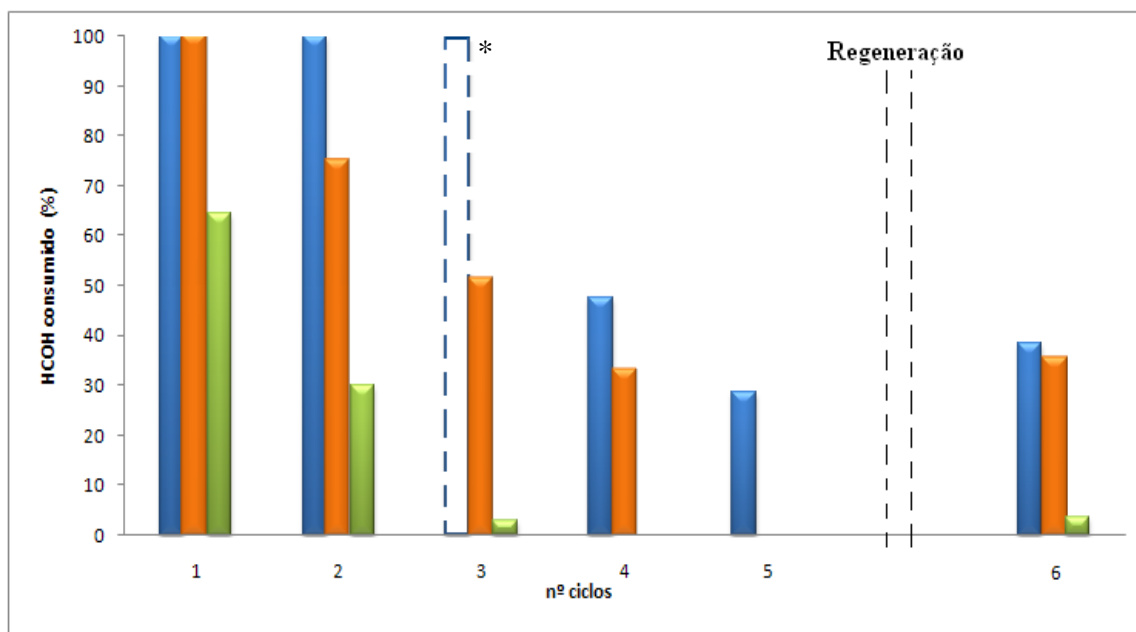
Deste modo conseguiu validar-se, por métodos analíticos independentes, uma metodologia de quantificação para o formaldeído que se revelou exacta, de baixo custo associado e perfeitamente adequada ao trabalho experimental desenvolvido no âmbito da elaboração desta dissertação.

5.3.2- Análise dos resultados

Realizou-se um ciclo experimental para o material CSH, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4, tendo-se verificado a sua inércia relativamente ao consumo de formaldeído. Para os restantes materiais calculou-se a conversão de formaldeído em cada ciclo através de um balanço mássico efectuado ao reactor catalítico (ver Anexo B). Na **Figura 14** apresentam-se as conversões do H₂CO em cada ciclo para as três amostras utilizadas: CSH-PMO₁₁V, CSH-PMO₁₀V₂ e CSH-C₃H₆-NH₂.

Outra forma de apresentar os resultados obtidos pode visualizar-se na **Figura 15**, onde se representa a percentagem de formaldeído consumido para cada material híbrido ao longo do volume de gás alimentado ao reactor. No Anexo C encontram-se as tabelas com

os dados que permitiram o cálculo da conversão de formaldeído ao longo dos vários ciclos catalíticos.



* Este ciclo pode estar afectado de erro uma vez que a titulação só foi possível realizar no dia seguinte à execução da experiência.

Figura 14: Relação entre as conversões de formaldeído obtidas em cada ciclo experimental para diferentes amostras de material híbrido (■-CSH-PMo₁₁V, ■-CSH-PMo₁₀V₂, ▲-CSH-C₃H₆-NH₂).

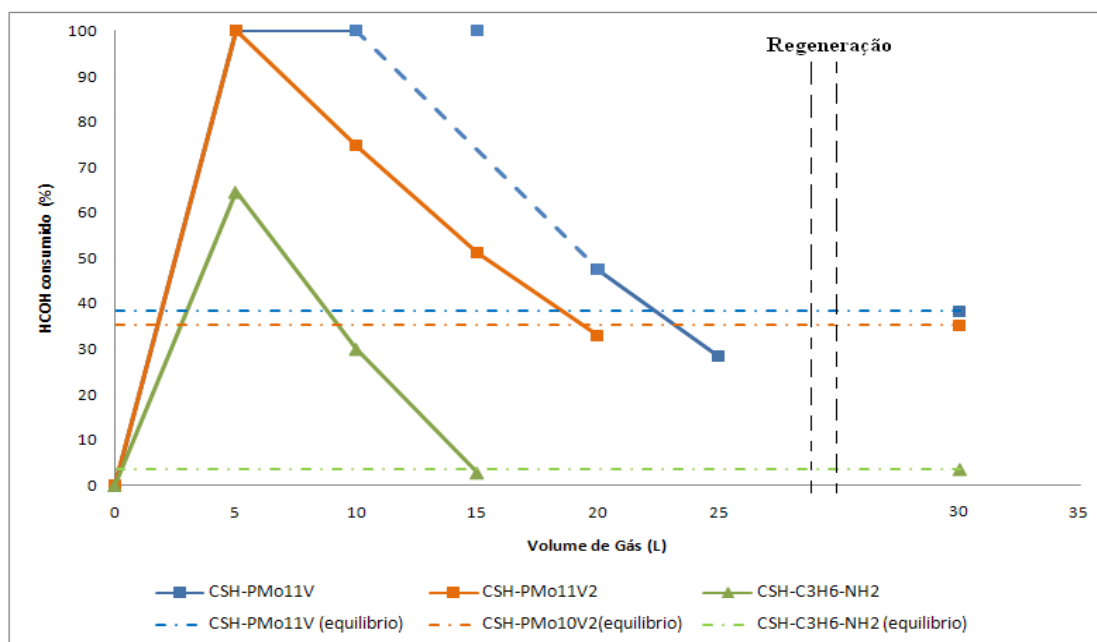


Figura 15: Percentagem de formaldeído consumido em cada passagem de 5 L de gás pelas diferentes amostras de materiais híbridos.

Analisando a **Figura 14**, verifica-se que o catalisador CSH-PMo₁₁V possui actividade catalítica elevada, uma vez que consegue converter todo o formaldeído durante dois ciclos consecutivos. No 4º ciclo a sua actividade diminui para cerca de metade e baixa mais um pouco no 5º ciclo. A diminuição verificada deve-se à saturação do catalisador com H₂CO, porque a velocidade de reoxidação do catalisador é inferior à velocidade de oxidação do formaldeído. O valor obtido experimentalmente para 20 L de gás alimentado ao reactor (3º ciclo) está representado na **Figura 15** como um ponto isolado porque não se considera um valor fidedigno, uma vez que a titulação só foi possível realizar no dia seguinte ao ensaio. Analisando o comportamento dos restantes catalisadores ao longo do volume total de gás fluido no reactor (ver **Figura 15**), por analogia, era de prever que o CSH-PMo₁₁V exibisse um comportamento semelhante aos restantes. Como tal não sucedeu representou-se a tracejado o comportamento esperado para o catalisador entre os volumes totais de gás fluidos no reactor de 15 e 25 L.

Para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂, observa-se actividade catalítica máxima só no 1º ciclo. Nos três ciclos seguintes a actividade reduz-se gradualmente com a mesma proporção em cada ciclo. Uma vez que o objectivo do trabalho não se centrava na obtenção da saturação total dos catalisadores, mas sim no estudo do seu comportamento catalítico ao longo de alguns ciclos consecutivos, não se efectuaram mais ciclos catalíticos após o 4º, visto que a conversão atingida já era inferior a 40%.

Para o catalisador contendo grupos amino verifica-se uma conversão de H₂CO muito baixa relativamente aos híbridos com POMs, atingindo-se uma saturação praticamente total logo após o 3º ciclo. Isto acontece porque não estamos perante um fenómeno catalítico mas sim de quimissorção, por isso os grupos amino perante concentrações tão elevadas de H₂CO saturam.

A superioridade catalítica do CSH-PMo₁₁V relativamente ao CSH-PMo₁₀V₂ é notória embora estudos preliminares com este tipo de POMs levasse a crer que a actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂ fosse ligeiramente superior à do CSH-PMo₁₁V, uma vez que os centros activos dos catalisadores são as espécies vanádio. Nesta experiência verificou-se exactamente o oposto o que poderá ser explicado com base no potencial redox dos catalisadores, pois sabe-se que quanto maior o potencial maior a actividade catalítica observada. No caso específico dos catalisadores em estudo, a espécie activa PMo₁₁V possui potencial redox um pouco superior à espécie activa PMo₁₀V₂, por isso depende-se que no caso da oxidação do formaldeído o factor determinante na actividade catalítica foi o potencial redox dos POMs [86].

Neste trabalho a facilidade de reoxidação dos catalisadores ao longo dos vários ciclos catalíticos não se mostrou muito evidente, porque foram utilizadas concentrações elevadíssimas de formaldeído (**Tabela 6**). No entanto, considerando que uma das potenciais vantagens deste tipo de catalisadores é a possibilidade de reoxidação, procedeu-se a um teste catalítico após regeneração com uma corrente de ar comprido durante três horas consecutivas. O 6º ciclo representado na **Figura 14** corresponde a este ensaio. Para os catalisadores à base de POMs observa-se, tal como esperado, um aumento de actividade catalítica embora não muito significativo. Mais uma vez, após regeneração o catalisador CSH-PMO₁₁V mostrou-se mais eficiente do que o CSH-PMO₁₀V₂.

Em relação ao CSH-C₃H₆-NH₂, após regeneração observou-se um aumento insignificante (cerca de 1%) na sua capacidade remoção de H₂CO.

O patamar, representado na **Figura 15** a tracejado, indica a actividade catalítica real dos POMs, nas condições específicas em que este trabalho experimental foi elaborado. Pode dizer-se que este patamar corresponde ao estado estacionário dos catalisadores, o que é indicativo do equilíbrio entre os processos de redução e oxidação dos catalisadores e do formaldeído, respectivamente.

Na **Tabela 9** encontram-se os valores da quantidade de formaldeído fornecida e consumida em cada ciclo experimental. Idealmente, a quantidade de formaldeído fornecida deveria ser constante em cada ciclo experimental. No entanto tal não possível obter devido à dificuldade de controlo do caudal de arraste de formaldeído para o estado gasoso.

Tabela 9: Quantidade (mg) de H₂CO fornecida e consumida em cada ciclo experimental.

| Ciclos | CSH- PMO ₁₁ V | | CSH- PMO ₁₀ V ₂ | | CSH- C ₃ H ₆ -NH ₂ | |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) |
| 1º | 3,39 | 3,39 | 3,96 | 3,96 | 3,46 | 2,23 |
| 2º | 3,34 | 3,34 | 4,20 | 3,15 | 3,36 | 1,01 |
| 3º | 3,53 | 3,53 | 3,34 | 1,71 | 3,46 | 0,10 |
| 4º | 3,39 | 1,61 | 3,58 | 1,18 | ---- | ---- |
| 5º | 3,63 | 1,03 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Reg. | 3,58 | 1,37 | 3,41 | 1,27 | 3,36 | 0,12 |
| Total | 20,85 | 14,27 | 18,50 | 11,27 | 13,65 | 3,46 |

O consumo total de formaldeído face ao total fornecido para os catalisadores CSH-PMO₁₁V e CSH-PMO₁₀V₂ foi de 6,58E-03 g e 7,23E-03 g, respectivamente. Isto significa que o CSH-PMO₁₀V₂, apesar de ter apresentado uma perda de actividade catalítica mais

acentuada que o CSH-PMo₁₁V (ver **Figura 14**) ao longo dos vários ciclos, conseguiu na totalidade consumir maior quantidade de formaldeído. A explicação para a diminuição precoce de actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂ face ao CSH-PMo₁₁V pode ser explicada, em parte, pela diferença de quantidades fornecidas de gás para cada catalisador, mais especificamente nos dois primeiros ciclos catalíticos. Nestes dois primeiros ensaios, forneceram-se mais 1,44E-03 g de formaldeído para o CSH-PMo₁₀V₂ que para o CSH-PMo₁₁V, o que correspondeu a uma diferença de cerca de 100 ppm em cada um destes ciclos. Perante concentrações tão elevadas, esta variação de aproximadamente 100 ppm pode ter originado antecipadamente uma perda de actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂.

Para o grupo amino, o consumo total de formaldeído face ao total fornecido foi muito pequeno, de um total de 13,65E-03 g fornecidos apenas 3,46E-03 g foram consumidos.

➤ Velocidades e constantes Cinéticas de Reacção

Os cálculos das velocidades de reacção e das respectivas constantes cinéticas foram realizados somente para o ciclo catalítico efectuado após a regeneração dos catalisadores. Através de um balanço material ao reactor catalítico (Anexo B), calculou-se a velocidade de reacção para cada catalisador. Efectuou-se também o cálculo da constante aparente (k_F') considerando a reacção de pseudo ordem zero. Esta aproximação teve em conta a concentração em excesso de reagente no meio reaccional, o raciocínio efectuado encontra-se explicitado através das Equações 16, 17 e 18.

$$r_F' = k_F \cdot \underbrace{[H_2CO]}_{\text{excesso}} \quad (16)$$

$$k_F' = k_F \cdot [H_2CO] \quad (17)$$

$$r_F' = k_F' \quad (18)$$

onde $[H_2CO]$ representa a concentração de formaldeído, k_F e k_F' representam a constante real e aparente da reacção, respectivamente e r_F' representa a velocidade da reacção (mmol/mg_{cat}.s).

Tal como para o CO, no caso do H₂CO também se efectuou o cálculo das velocidades de reacção relativamente à massa de catalisador utilizada (CSH-POMs), em

relação à massa/número de moles de catalisador activo (PMo_{11}V , $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e NH_2) e em relação ao número de moles de vanádio existentes em cada catalisador.

A partir de um balanço de massa ao reactor catalítico (Anexo B) e tendo em conta as grandezas consideradas, deduziram-se as equações para o cálculo das velocidades de reacção. Na **Tabela 10** encontram-se explicitadas as equações utilizadas no cálculo das velocidades de reacção para a oxidação do H_2CO . Na **Tabela 11** apresenta-se a média das velocidades de reacção, para cada catalisador, referente aos ciclos catalíticos anteriores à regeneração dos catalisadores.

Tabela 10: Equações de velocidade de reacção considerando diferentes grandezas do sistema.

| <i>Unidades</i> | <i>Equações</i> |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$ | $r'_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{W_{\text{cat}}} \quad (19)$ |
| $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{Act}}\cdot\text{s})$ | $r''_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{W_{\text{Act}}} \quad (20)$ |
| $\text{mmol}/(\text{mmol}_V\cdot\text{s})$ | $r'''_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{n_V} \quad (21)$ |

Tabela 11: Média das velocidades de reacção para os catalisadores utilizados.

| | <i>Catalisador</i> | | |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|
| | CSH- PMo_{11}V | CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ | CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2^{**}$ |
| r'_F $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})^*$ | 1,6E-07 | 1,5E-07 | 6,4E-08 |
| r''_F $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{POM}}\cdot\text{s})^*$ | 8,9E-06 | 5,8E-06 | 1,8E-06 |
| r'''_F $\text{mmol}/(\text{mmol}_{\text{POM}}\cdot\text{s})^*$ | 1,2E-02 | 1,0E-02 | 2,9E-05 |
| r_F $\text{mmol}/(\text{mmol}_V\cdot\text{s})^*$ | 8,0E-07 | 3,6E-07 | ---- |

* k_F aparente é igual a r_F de acordo com a Eq. 18.

** no caso do CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, a velocidade de reacção r_F''' é expressa em relação à massa e ao número de moles dos grupos amino.

Os valores obtidos das velocidades de reacção nos vários ciclos catalíticos para cada catalisador utilizado encontram-se tabelados no Anexo C.

Analisando os valores obtidos observa-se que consoante a grandeza do sistema considerada, os valores de velocidade de reacção modificam-se. Neste caso, contrariamente ao verificado para o CO, as velocidades obtidas em relação ao número de

moles de vanádio foram diferentes indicando que no caso da oxidação do H_2CO , a quantidade de vanádio não influencia a velocidade de reacção.

Das três grandezas consideradas, a velocidade mais elevada obteve-se quando se expressou por massa de catalisador activo (r_F'') indicando que os POMs são as espécies catalíticamente activas no caso dos catalisadores CSH- PMo_{11}V e CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e que o grupo amino é o responsável pelo aumento da velocidade de reacção no caso do material híbrido CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$.

Todas as velocidades calculadas indicam que o CSH- PMo_{11}V é catalíticamente mais activo que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, uma vez que para o primeiro obtêm-se velocidades superiores. Os valores obtidos para as velocidades de reacção são coerentes com o que se tem constatado ao longo de toda a discussão, ou seja, as velocidades de reacção mostram que o CSH- PMo_{11}V é mais eficiente que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, no caso da oxidação do formaldeído.

Na **Tabela 12** apresentam-se as velocidades de reacção de oxidação do formaldeído expressas em função do número de moles de catalisador activo e as conversões obtidas para os catalisadores CSH- PMo_{11}V , CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, para o ciclo catalítico efectuado após regeneração dos catalisadores.

Tabela 12: Velocidade de reacção e conversão para os catalisadores CSH- PMo_{11}V , CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$.

| <i>Catalisador</i> | <i>r_F'' mmol/(mmol_{POM}·s)*</i> | <i>Conversão(%)</i> |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|
| CSH-PMo_{11}V | 8,8E-03 | 38,3 |
| CSH-$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ | 5,3E-03 | 35,2 |
| CSH-$\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$** | 3,1E-06 | 3,6 |

* k_F aparente é igual de acordo com a Eq. 18.

** no caso do CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, a velocidade de reacção r_F'' é expressa em relação à massa e ao número de moles dos grupos amino.

Analisando os valores obtidos de velocidade de reacção e conversão para cada catalisador, pode concluir-se que quanto maior a velocidade de reacção, maior a conversão do reagente.

Em catálise, a constante cinética de reacção é directamente proporcional à actividade do catalisador utilizado. A reacção de oxidação do H_2CO realizada na presença de CSH- PMo_{11}V possui uma constante cinética aparente da mesma ordem de grandeza, mas ligeiramente superior à obtida para a mesma reacção na presença de CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, o que

é indicativo que também após regeneração o CSH-PMo₁₁V foi cataliticamente mais activo que o CSH-PMo₁₀V₂.

Nas **Tabelas 8 e 12** encontram-se os valores obtidos das velocidades de reacção para o CO e para o H₂CO, respectivamente. Analisando os valores, observa-se que os catalisadores em estudo foram cerca de 100 vezes cataliticamente mais activos na reacção de oxidação do formaldeído. Assim, nestas condições experimentais específicas, o formaldeído reagiu cerca de 100 vezes mais rápido com os POMs de que o monóxido de carbono, o que pode verificar-se pela diferença de conversões obtidas. Esta diferença significativa deve-se ao caudal de gás utilizado em cada experiência, pois enquanto que na oxidação do formaldeído o caudal volúmico médio de gás foi aproximadamente 2,4 mL/s, no caso da oxidação do monóxido de carbono o caudal volúmico utilizado foi bastante superior, 20 mL/s.

5.3.2.1- Análise dos produtos de degradação

A oxidação do formaldeído pode originar como produtos ácido fórmico (Eq.6) e/ou dióxido de carbono (Eq.7), consoante a oxidação é parcial ou total.

No caso da oxidação do formaldeído com os catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ apenas se verificou a formação de dióxido de carbono como produto da reacção.

A variação da massa de ascarite, antes e após cada ensaio com catalisador, permitiu quantificar o CO₂ formado durante a oxidação do formaldeído na presença de CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂.

Na **Tabela 13** estão registados os valores de formaldeído fornecido e consumido e da quantidade de CO₂ formado para cada catalisador utilizado, no ciclo catalítico efectuado.

Tabela 13: Formaldeído fornecido e consumido no ciclo catalítico e CO₂ formado para os catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂.

| <i>Catalisador</i> | <i>HCOH fornecido/5L (mg)</i> | <i>HCOH consumido/5L (mg)</i> | <i>CO₂ formado (mg)</i> |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| PMo₁₁V | 3,24 | 1,13 | 8,00 |
| PMo₁₀V₂ | 3,48 | 0,98 | 7,60 |

Este ensaio corresponde ao segundo ciclo catalítico efectuado após regeneração dos catalisadores. Verifica-se novamente a actividade catalítica superior do CSH-PMo₁₁V, pois

perante uma quantidade de formaldeído fornecida inferior (3,24 mg) à do CSH-PMo₁₀V₂ (3,48 mg), conseguiu ainda assim converter uma quantidade maior de formaldeído.

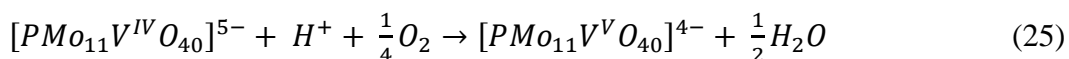
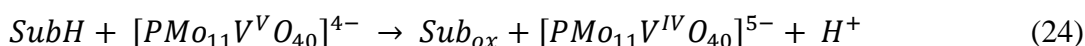
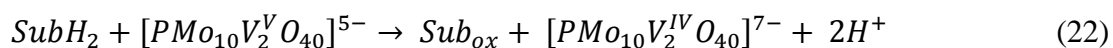
Os valores obtidos para o consumo de H₂CO decresceram em relação ao ciclo catalítico efectuado após a regeneração, no entanto efectuando-se nova regeneração espera-se que a actividade catalítica alcance o patamar anteriormente definido como estado estacionário dos catalisadores.

Relativamente à quantidade formada de CO₂, esta apresenta-se coerente quando comparada directamente com o consumo de gás, isto é o catalisador que consumiu uma percentagem maior de formaldeído foi também o que originou maior quantidade de CO₂. No entanto, tendo em conta a estequiometria da reacção de oxidação total H₂CO (Eq.7) dever-se-ia ter formado 1,78 mg e 1,54 mg para o CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, respectivamente, em vez dos valores obtidos (**Tabela 11**), que são cerca de 6 mg superiores.

Uma vez que o valor excedentário de CO₂ formado é tão elevado, será necessário efectuar ensaios para avaliar a concentração de CO₂ na corrente de ar comprimido.

5.3.2.2- Reacções químicas envolvidas na catálise do H₂CO/ POM's

Relativamente ao mecanismo reaccional do processo de catálise redox com os POMs em estudo a literatura é muito restrita, havendo somente referência às reacções envolvidas na oxidação aeróbia do [PMo₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ em solução [87]. Por analogia é proposto a seguinte sequência de reacções para a oxidação do formaldeído em fase gasosa para o [PMo₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ (Eqs. 22 e 23) e para o [PMo₁₁VO₄₀]⁵⁻ (Eqs. 24 e 25).



Verifica-se que as reacções se processam segundo um mecanismo redox de transferência electrónica e que ocorrem fundamentalmente em dois passos. No primeiro passo o POM oxida o substrato (SubH_x) orgânico ou inorgânico, reduzindo-se, através de uma série de transferência de electrões e protões acoplados. No segundo passo o POM é reoxidado através da introdução de oxigénio molecular.

Esta sequência de reacções proposta para o H_2CO não pode ser extrapolada para o CO, uma vez que este não é um substrato dador de protões.

Capítulo 6

Conclusões e Propostas de trabalho Futuro

O objectivo deste trabalho consistiu em testar a eficiência catalítica de materiais híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos incorporados, CSH-PMo₁₁V e CHS-PMo₁₀V₂, na oxidação do monóxido de carbono e do formaldeído à temperatura ambiente.

Para o estudo do efeito dos catalisadores, CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, na oxidação do CO utilizou-se o analisador espectroscópico de gás multi-componente MIR 9000. Foram efectuados três ensaios catalíticos para teores diferentes de CO no balão de recolha (48,50 ppm, 17,80 ppm e 11,10 ppm). Os resultados obtidos foram idênticos nos três ensaios e evidenciam a actividade catalítica superior do CSH-PMo₁₀V₂ face ao CSH-PMo₁₁V. Apesar dos catalisadores se mostrarem cataliticamente activos, as conversões atingidas foram muito baixas, 0,21% e 0,62% para CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ respectivamente, no ensaio de [CO]₀=48,50 ppm, o que permite concluir que a técnica utilizada funciona mas não é a mais adequada para as condições experimentais existentes. A maior limitação desta técnica deveu-se ao facto de não permitir escolher um caudal que possibilitasse uma interacção gás/catalisador eficiente, o que pode ser verificado pelo valor obtido de tempo de residência que foi 0,063 s.

Relativamente ao estudo da oxidação do formaldeído, analisando as conversões obtidas nos vários ciclos catalíticos efectuados para os dois catalisadores em estudo pode constatar-se que o CSH-PMo₁₁V consegue atingir a conversão máxima durante mais ciclos consecutivos que o CSH-PMo₁₀V₂. Este facto permite concluir que, contrariamente ao que inicialmente se previa, o CSH-PMo₁₁V exhibe uma performance catalítica superior à do CSH-PMo₁₀V₂.

Uma das características destes catalisadores é a facilidade de se reoxidarem instantaneamente aquando a reacção. A análise dos resultados permitiu concluir que nesta experiência essa característica não se evidenciou, uma vez que a saturação dos catalisadores foi aumentando no decorrer dos ciclos catalíticos. A principal causa associada foi o facto de se terem utilizado concentrações elevadíssimas de formaldeído (acima dos

500 ppm), não permitido que a velocidade de reoxidação acompanhasse a de reacção. No entanto, após um processo de regeneração os catalisadores recuperaram alguma actividade. Este aumento demonstra que, mesmo perante situações desfavoráveis, é possível efectuar a reciclagem dos catalisadores.

Do estudo efectuado sobre a interacção do material CSH-C₃H₆-NH₂ na oxidação do formaldeído pode concluir-se que a influência, quando comparada com a dos catalisadores, é mínima pois foi atingida a saturação praticamente total deste material logo nos primeiros ciclos catalíticos.

Os ensaios experimentais com o material CSH efectuados para o CO e H₂CO revelaram que este suporte catalítico é inerte para os dois gases, ou seja toda a actividade catalítica exibida pelos materiais testados se deve exclusivamente aos catalisadores impregnados.

As reacções de oxidação de CO e H₂CO originaram um único produto, o CO₂. Tal já era esperado em relação ao monóxido de carbono, mas no caso do formaldeído havia ainda a possibilidade de formação de ácido fórmico, o que não se verificou. Neste caso, a formação exclusiva de CO₂ indica que os catalisadores da reacção de oxidação do formaldeído possuem selectividade elevada para o dióxido de carbono.

As velocidades de reacção (r) obtidas na oxidação do CO foram 3,6E-05 mmol/mmol_{POM.S} e 7,5E-05 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMo₁₁V e o CSH-PMo₁₀V₂, respectivamente. No caso do formaldeído a velocidade de reacção (r) obtida após regeneração dos catalisadores foi de 8,8E-03 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMo₁₁V e de 5,3E-03 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMo₁₀V₂. Observando os valores de velocidade de reacção, apreende-se de imediato que existe uma proporcionalidade directa entre esta grandeza e a actividade catalítica dos materiais estudados, ou seja os catalisadores mais eficientes possuem velocidades de reacção mais elevadas.

Tendo ainda em conta as velocidades de reacção verifica-se que estas foram cerca de 100 vezes superiores para o formaldeído que para o CO, não sendo por isso de admirar que perante a utilização dos mesmos catalisadores se tenha verificado discrepância nos resultados obtidos para a conversão.

Tendo em conta todo o trabalho efectuado pode assegurar-se que os materiais em estudo demonstraram ser catalisadores promissores para a redução do formaldeído atmosférico, permitindo criar expectativas de utilização destes materiais como filtros de ar em ambientes fechados.

Relativamente ao CO, apesar da actividade catalítica evidenciada pelos POMs será necessário desenvolver uma metodologia mais adequada de detecção e quantificação do CO que permita tirar conclusões mais precisas.

➤ *Propostas de Trabalho Futuro*

Uma vez que os resultados obtidos neste estudo preliminar sobre a eficiência catalítica do CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, revelaram-se promissores torna-se necessário um estudo mais aprofundado de todo o processo. São extremamente necessários estudos para a determinação de parâmetros cinéticos a diferentes temperaturas e que permitam a compreensão exacta das reacções envolvidas e dos respectivos mecanismos.

Futuramente seria interessante e extremamente útil o desenvolvimento de nova metodologia mais sofisticada de detecção e análise do monóxido de carbono que permita efectuar estudos precisos e obter resultados concretos relativamente à performance catalítica dos materiais utilizados. Uma vez que na oxidação do CO o aumento do número de vanádios incrementou a eficiência catalítica dos materiais, dever-se-ia sintetizar e testar catalisadores com maior número de vanádios incorporados, assim como efectuar os testes com outros tipos de polioxometalatos.

Depois das técnicas optimizadas e de efectuados todos os estudos químicos necessários, seria útil testar os catalisadores em condições ambientais para posterior comparação com outro tipo de processos de filtração já comercializados.

Bibliografia

- [1] Hasenknopf B. Polyoxometalates: Introduction to a class of Inorganic compounds and their biomedical applications. *Frontiers in Bioscience*, **10**: 275-287, 2005.
- [2] Li G., Ding Y., Wang J., Wang X., Suo J. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Journal of Molecular Catalysis A*, **262**: 67-76, 2007.
- [3] Gamelas J. A. F., Evtuguin D. V., Esculcas A. P. Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized sílica. *Transition Metal Chemistry*, **32**: 1061-1067, 2007.
- [4] Gamelas J., Cavaleiro A., Santos I., Balula M. S. Os Polioxometalatos. Do Anião de Keggin às Nanocápsulas. In *Boletim da sociedade portuguesa de Química* **90**, 2003.
- [5] Müller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets. *Chemical Reviews*, **98**: 239-271, 1998.
- [6] Sanchez C., Soler-Illia G. J. de A. A., Ribot F., Lalot T., Mayer C. R., Cabuil V. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chemistry of Materials* **13**: 3061-3083, 2001.
- [7] Johnson B. J. S., and Stein A. Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters. *Inorganic Chemistr.*, **40**: 801-808, 2001.
- [8] Briand L. E., Baronetti G. T., Thomas H. J. The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds. A review of their properties and applications. *Applied Catalysis A: General*, **256**: 37-50, 2003.
- [9] López X., Fernández J. A., and Poblet J. M. Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect. *Dalton Transactions*, **9** : 1162-1167, 2006.
- [10] Lan Y., Li S., Shao K., Wang X., Su Z. Constructions of different dimensional inorganic-organic hybrid materials based on polyoxometalates and metal-organic units via changing metal ions: from non-covalent interactions to covalent connections. *Dalton Transactions*, **29** : 3824-3835, 2008.
- [11] Nicoara A., Patrut a., Margineanu d., Müller A. Electrochemical investigation of molecular growth of the {Mo₅₇V₆} polyoxometalate cluster. *Electrochemistry Communications*, **5**: 511-518, 2003.
- [12] Gao S., Cao R., Yang C. Dye-polyoxometalate composite films: Self-assembly, thermal and photochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **324**: 156-166, 2008.
- [13] Mao X., Yin Y., Zhong B., Wang H., Li X. Partial reduced heteropoly compound catalysts for the selective oxidation of propene. *Journal of Molecular Catalysis*, **169**: 199-205, 2001.
- [14] Misono M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*: 1141-1152, 2001.
- [15] Molchanov V. V., Maksimov G. M., Maksimovskaya R. I., Goidin V. V., Buyanov R. A. Synthesis of heteropoly Acids and Their Salts Using Mechanochemical Activation. *Inorganic Materials*, **39** (7): 812-819, 2003.

- [16] Lee W. Y., Song I. K., Koog J., Park G. I., Lim S. S. Design of heteropoly compound-embedded polymer film catalysts and their application. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **14** (6): 432-440, 1997.
- [17] Kim H., Jung J. C., Song I. K. Chemical Immobilization of Heteropolyacid Catalyst on Inorganic Mesoporous Material for use as an Oxidation Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, **11**: 114-122, 2007.
- [18] Yang S., Du X., He L., Sun J., Synthesis of acetals and ketals catalyzed by tungstosilicic acid supported on active carbon. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, **6B** (5): 373-377, 2005.
- [19] Kozhevnikov I. V. Catalysis by Heteropoly Acids Multicomponent Polyoxometalates in Liquid- Phase Reactions. *Chemical Reviews*, **98**: 171-198, 1998.
- [20] Vázquez P. G., Blanco M. N., Cáceres C. V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid. *Catalysis Letters*, **60**: 205-215, 1999.
- [21] Timofeeva M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, **256**: 19-35, 2003.
- [22] Yadav G. D. Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potencial industrial applications. *Catalysis Surveys from Asia*, **9** (2): 117-137, 2005.
- [23] Kamiya Y., Okuhara T., Misono M., Miyaji A., Tsuji K., Nakajo T. Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes. *Catalysis Surveys from Asia*, **12**: 101-113, 2008.
- [24] Kim H., Shul Y., Han H. Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nanoparticles and their catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, **299**: 46-51, 2006.
- [25] Rayalu S. S., Dubey N., Chatti R. V., Joshi M. V., Labhsetwar N. K., Devotta S. Effect of heteropolyacid and its route of incorporation on the photocatalytic properties of zeolite-based materials. *Current Science*, **93** (10): 1376-1382, 2007.
- [26] Mizuno N., Misono M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, **98**: 199-217, 1998.
- [27] Mayer H. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment*, **33** (24-25): 4029-4037, 1999.
- [28] Rangel M. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. *Química Nova*. **26**(2): 265-277, 2003.
- [29] Liu H. F., Lipták B. G. Air Pollution. CRC Press, 2000.
- [30] National Research Council: Air quality management in the United States. National Academies Press, 2004.
- [31] Zhou Y., Yue B., Bau R., Liu S., He H. Catalytic Aerobic Oxidation of Acetaldehyde over Keggin-type Molybdovanadophosphoric Acid/SBA-15 under Ambient Condition. *Chinese Journal of Chemistry*, **24**: 1001-1005, 2006.
- [32] Spinacé E., Neto A. O., Franco E. G., Linardi M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*. **27** (4): 648-654, 2004.
- [33] Sodré E. D., Corrêa S. M., Arbilla G., Marques M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. *Química Nova*. **31** (2): 249-253, 2008.
- [34] Brickus L. R., Neto F. A. A qualidade do ar de interiores e a química. *Química Nova*. **22** (1): 65-73, 1999.
- [35] Lee S. C., Chang M. Indoor and outdoor air quality investigation at schools in Hong Kong. *Chemosphere*. **41**: 109-113, 2000.

- [36] Gioda A., neto F. A., Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. *Química Nova*. **26 (3)**: 359-365, 2003.
- [37] Wang S., Ang H. M., Tade M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*. **33**: 694-705, 2007.
- [38] Curtis L., Rea W., Smith-Willis P., Fenyves E., Pan Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*. **32**: 815-830, 2006.
- [39] Raub J. A., Mathieu-Nolf M., Hampson N. B., Thom S. R. Carbon monoxide poisoning - a public health perspective. *Toxicology* **145**: 1-14, 2000.
- [40] Morrison R., Boyd R. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [41] Sociedade Portuguesa de Alergologia Imunologia Clínica, Dermatite de contacto alérgica. *Manual Educacional do doente* **2**: 2008.
- [42] Oliva-Teles, M.T., Paíga P., Delerue-Matos C. M., Alvim-Ferraz M. C. M. Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **467**: 97-103, 2002.
- [43] Pons-Lebeau F. Hipersensibilidade au formaldéhyde: mécanisme d' action. In *Revue Française d'Allergologie et d' Immunologie clinique*, pp. 139-143, 2007.
- [44] Sakamoto T., Doi S., Torii S. Effects of formaldehyde, as an indoor air pollutant, on the airway. *Allergology International*. **48**: 151-160, 1999.
- [45] Ministério da Economia e Inovação, NP 1796: Segurança e Saúde do Trabalho. Valores limite de exposição profissional a agentes químicos. http://www.ipq.pt/backFiles/prNP001796_2007.pdf, consultado (12-04-09).
- [46] Diário da República Electrónico, <http://dre.pt/sug/1s/diplomas.asp>. consultado em (12-04-09).
- [47] Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M. Au/TiO₂ nanostructured catalyst: effects of gold particle sizes on CO oxidation at 90K. *Materials Science and Engineering (C)* **15**: 215-217, 2001.
- [48] Fierro-Gonzalez J. C., Gates B. C. Evidence of active species in CO oxidation catalyzed by highly dispersed supported gold. *Catalysis Today*. **122**: 201-210, 2007.
- [49] Schubert M. M., Hackenberg S., Veen A. C., Muhler M., Plazak V., Behm R. J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts - "Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, **197**: 113-122, 2001.
- [50] Bion N., Epron F., Moreno M., Mariño F., Duprez D. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks. *Topics in Catalysis*. **51**: 76-88, 2008.
- [51] Song K., Kang S., Kim S. D. Preparation and characterization of Ag /MnO_x / perovskite catalysts for CO oxidation. *Catalysis Letters*, **49**: 65-68, 1997.
- [52] Kim W. B., Voithl T., Rodriguez-Rivera G. J., Evans S. T., Dumesic J. A. Preferential Oxidation of CO in H₂ by Aqueous Polyoxometalates over Metal Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. **44**: 778-782, 2005.
- [53] Kim W., Rodriguez-Rivera G. J., Evans S. T., Voithl T., Einspahr J. J., Voyles P. M., Dumesic J. A. Catalytic oxidation of CO by aqueous polyoxometalates on carbon-supported gold nanoparticles. *Journal of Catalysis*, **235**: 327-332, 2005.
- [54] Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation

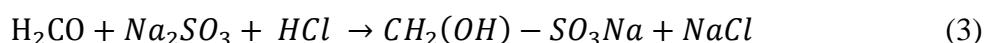
- method and calcination temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*. **62**: 265-273, 2006.
- [55] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmospheric Environment*. **36**: 5543-5547, 2002.
- [56] Zhao J., Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*. **38**: 645-654, 2003.
- [57] Popova G. Y., Andrushkevich T. V., Semionova E. V., Chesalov A. Y., Dovlitova L. S., Rogov V. A., Parmo V. N. Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **283**: 146-152, 2008.
- [58] Matsuo Y., Nishino Y., Fukutsuka T., Sugie Y., Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups. *Carbon*. **46**: 1162-1163, 2008.
- [59] Kholdeeva O. A., Timofeeva M. N., Maksimov G. M., Maksimovskaya R. I., Neiwert W. A., Hill C. G. Aerobic Oxidation of Formaldehyde Mediated by a Ce-Containing Polyoxometalates under mild conditions. *Inorganic Chemistry*. **44** (3): 666-672, 2005.
- [60] Kholdeeva O. A., Vanina M. P., Timofeeva M. N., Maksimovskaya R. I., Trubitsina T. A., Melgunov M. S., Burgina E. B., Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A. B., Hill C. L. Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions. *Journal of Catalysis*. **226**: 363-371, 2004.
- [61] Manahan S. E. Environmental Chemistry. CRC Press, 2000.
- [62] Morris A. S. ISO 14000 environmental management standards: engineering and financial aspects. John Wiley and Sons, 2004.
- [63] Drum D. A., Bauman S. L., Shugar G. J. Environmental field testing and analysis ready reference handbook. cap 4.22. McGraw-Hill Professional, 2000.
- [64] Jones F. E. Toxic organic vapors in the workplace. CRC Press, 1994.
- [65] JenKins R. A., Guerin M. R., Tomkins B. A. The Chemistry of Environmental Tobacco Smoke: Composition and Measurement. CRC Press, 2000.
- [66] Patnaik P. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances. Wiley-Interscience, 2007
- [67] James P. Lodge J. P. Intersociety Committee: Methods of air sampling and analysis. CRC Press, 1989.
- [68] Pizzi A. Wood adhesives: chemistry and technology. CRC Press, 1989.
- [69] Que Z., Furuno T., Katoh S., Nishino Y. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. *Building and Environment*. **42**: 1242-1249, 2007.
- [70] Sequeira S., Evtuguin D., Portugal I. (2007): Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis. In *Materials Chemicals and Energy from Forest Biomass*, Argyropoulos D. S, Cap 8 pp 121-136, American Chemical Society, Washington DC, 2007.
- [71] José N. M., Prado L. S. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas Aplicações. *Química Nova*. **28** (2): 281-288, 2005.
- [72] Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Esculcas A.P. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process. *Materials Science and Engineering C* (27): 172-179, 2007.
- [73] KICKELBICK G: Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. Wiley-VCH, 2007.

- [74] Satoshi R., Santilli C. V., Pulcinelli S. H. O processo sol-gel: Uma visão Físico-Química. *Química Nova*. **18 (2)**: 171-180, 1995.
- [75] Alfaya A. S., Kubota L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*. **25 (5)**: 835-841, 2002.
- [76] Airoidi C., Farias R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*. **27 (1)**: 84-88, 2004.
- [77] Haas K., Rose K. Hybrid Inorganic/Organic Polymers with nanoscale building blocks: Precursors, Processing, Properties and Applications. *Reviews on Advanced Materials Science*. **5**: 47-52, 2003.
- [78] Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. **44**: 3338-3393, 2005.
- [79] Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites. *Polymer Composites*. Inpress 2009.
- [80] Gamelas J. A. F., Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I. Novel Functionalised Cellulose/Silica Hybrid Materials Incorporating Polyoxometalates. *Proceedings of Italic 4- "Science & Technology of Biomass: Advantages and Challenges"*, May 8-10, Italy, Rome, pp. 86-89, 2007.
- [81] Multi-gas infrared GFC analyser-MIR 9000 LCD
http://www.firmafrance.com/Documents_Produits/Produit487.pdf. consultado em (17-04-2009).
- [82] Abreu G. C., Melo G. B. Metodologia para definição de uma rede de monitoramento contínuo de efluentes atmosféricos em uma indústria siderúrgica. *ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental* **VI-059**: 2552-2567, 1997.
- [83] International Organization for Standardization ISO 11402:2004.
http://www.iso.org/iso/isso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm, consultado em (07-05-2009).
- [84] Santos A. M. N. Reactores Químicos. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [85] Sadakane M., Steckhan E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chemical Reviews*, **98**: 219-237, 1998.
- [86] Kuznetsova L. I., Maksimovskaya R. I., Matveev K. I., Mechanism of redox-conversions of Tungstovanadophosphoric heteropolyanion. *Inorganica Chimica Acta* **121**: 137-145, 1986.
- [87] Hirao H., Kumar D., Chen H., Neumann R., Shaik S., The Electronic Structure of Reduced Phosphovanadomolybdates and the implications on Their Use in Catalytic Oxidation Initiated by Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **111 (21)**: 7711-7719, 2007.

Anexo A

Cálculo da Concentração de H₂CO

Para calcular a concentração efectiva de formaldeído na solução mãe efectuou-se a seguinte reacção:



Seguidamente titulou-se o excesso de ácido (HCl) com uma solução NaOH 0,1 M. No ponto de equivalência o número de moles de formaldeído que reagiram é igual à diferença entre o número de moles de NaOH gastos nas duas titulações (Eq. A.1).

$$N_{F0} = N_{OH^-}^{branco} - N_{OH^-} \quad (A.1)$$

Sabendo que o número de moles é o produto da concentração pelo volume:

$$N_{F0} = [OH^-] \cdot V_{OH^-}^{branco} \cdot [OH^-] \cdot V_{OH^-} \quad (A.2)$$

$$N_{F0} = [OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-}) \quad (A.3)$$

Por outro lado,

$$N_{F0} = \frac{[H_2CO] \cdot V_F}{f_F} \quad (A.4)$$

Substituindo a equação A.3 na equação A.4 obtém-se a expressão para o cálculo da concentração de formaldeído:

$$[H_2CO] = \frac{[OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-})}{V_F} \cdot f_F \quad (A.5)$$

onde:

$[H_2CO]$: concentração de formaldeído (M);

$[OH^-]$: concentração de NaOH (M);

N_{F0} : número de moles de formaldeído (mol);

N_{OH^-} : número de moles de NaOH (mol);

V_F : volume de formaldeído (mL);

V_{OH^-} : volume de NaOH (mL);

Anexo B

Balanço Material

Para o cálculo das velocidades de reacção de oxidação dos poluentes efectuou-se um balanço material ao reactor tubular de leito fixo em estado estacionário, que se encontra esquematizado na Figura A.1.

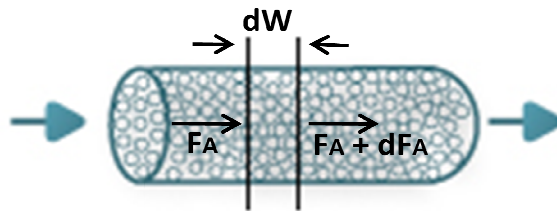


Figura A.1- Esquema do reactor tubular de leito fixo

➤ Balanço material

(B.1)

Sabendo que:

Substituindo em A.1 temos:

(B.2)

Quando o reagente se encontra em excesso, a sua velocidade de reacção é independente da sua concentração. Assim a expressão do balanço mássico reduz-se a:

(B.3)

A expressão para o cálculo da velocidade de reacção fica:

$$r_{Aw} = \frac{Q_0 \cdot (C_{AF} - C_{A0})}{W_{cat}} \quad (\text{B.4})$$

onde:

A- reagente (H₂CO ou CO);

F_A- caudal molar de reagente (mmol/s);

r_{Aw}- velocidade de reacção de A (mmol/mg_{cat}·s);

Q₀- caudal volúmico inicial (cm³/s);

W_{cat}- massa de catalisador (mg_{cat});

C_{A0}- concentração inicial de reagente (mmol/mL);

C_{AF}- concentração final de reagente (mmol/mL);

Sabendo que:

$$C_A = C_{A0} - x_A$$

onde x_A representa a conversão do reagente.

Substituindo na equação de velocidade de reacção obtém-se a expressão para o cálculo da conversão dos reagentes:

$$x_A = - \frac{r_{Aw} \cdot W_{cat}}{Q_0 \cdot C_{A0}} \quad (\text{B.5})$$

O tempo de residência do reagente no reactor (τ) depende de duas variáveis: do volume de reactor e do caudal volúmico de reagente. Ao expressar-se a velocidade de reacção em termos de volume de reactor, obtém-se a sua dependência com o tempo de residência.

$$\tau = \frac{V_r}{Q} \quad (\text{B.6})$$

$$r_{Aw} = \frac{C_{AF} - C_{A0}}{\tau} \quad (\text{B.7})$$

onde:

τ - tempo de residência (s);

V_r - volume de reactor (cm^3);

Q - caudal volúmico (cm^3/s);

r_A - velocidade de reacção de A ($\text{mmol}/\text{cm}^3.\text{s}$);

O cálculo da concentração e respectiva conversão de reagente depende da ordem da reacção (n). Assim, consoante n têm-se diferentes expressões para o cálculo da concentração e conversão de reagente. Na tabela A.1 encontram-se as equações para o cálculo da velocidade de reacção, concentração e conversão de reagente para algumas ordens de reacção.

Tabela B.1- Equações de velocidade de reacção ($-r_A$), concentração (C_A) e e conversão (x_A) para diferentes ordens de reacção ($n=0,1$ e 2)

| Ordem de Reacção (n) | $-r_A$ ($\text{mmol}/\text{cm}^3.\text{s}$) | C_A (mmol/cm^3) | x_A |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | $-r_A = k$ | $C_A = C_{A0} + k\tau$ | $x_A = \frac{k\tau}{C_{A0}}$ |
| 1 | $-r_A = k \cdot C_A$ | $C_A = C_{A0} \cdot e^{-k\tau}$ | $x_A = 1 - e^{-k\tau}$ |
| 2 | $-r_A = k \cdot C_A^2$ | $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}\tau}$ | $x_A = 1 - \frac{1}{1 + kC_{A0}\tau}$ |

Anexo C

Tabelas Auxiliares

Tabela C.1- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-PMo₁₁V.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | | Ciclo Catalítico 4 | | Ciclo Catalítico 5 | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V |
| 2,40 | | 2,35 | | 2,50 | | 2,20 | 1,20 | 2,60 | 1,80 |
| 2,20 | 0 | 2,30 | 0 | 2,40 | 0 | 2,35 | 1,30 | 2,40 | 1,75 |
| 2,45 | | 2,30 | | 2,45 | | 2,50 | 1,20 | 2,55 | 1,85 |
| 2,35 | 0 | 2,32 | 0 | 2,45 | 0 | 2,35 | 1,23 | 2,52 | 1,80 |

Tabela C.2- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | | Ciclo Catalítico 4 | |
|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ |
| 2,90 | | 2,85 | 0,80 | 2,20 | 1,00 | 2,45 | 1,70 |
| 2,60 | 0 | 3,00 | 0,70 | 2,40 | 1,20 | 2,50 | 1,70 |
| 2,75 | | 2,90 | 0,70 | 2,35 | 1,20 | 2,50 | 1,60 |
| 2,75 | 0 | 2,92 | 0,73 | 2,32 | 1,13 | 2,48 | 1,67 |

Tabela C.3- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-C₃H₆-NH₂.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | |
|---------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | C₃H₆-NH₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ |
| 2,30 | 0,85 | 2,40 | 1,50 | 2,60 | 2,35 |
| 2,50 | 1,00 | 2,30 | 1,70 | 2,40 | 2,25 |
| 2,40 | 0,70 | 2,30 | 1,70 | 2,20 | 2,40 |
| 2,40 | 0,85 | 2,33 | 1,63 | 2,40 | 2,33 |

Tabela C.4- Resultados das titulações para os três catalisadores, efectuadas após regeneração.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ |
| 2,50 | 1,50 | 2,30 | 1,40 | 2,30 | 2,30 |
| 2,40 | 1,60 | 2,40 | 1,50 | 2,30 | 2,20 |
| 2,55 | 1,50 | 2,40 | 1,55 | 2,40 | 2,25 |
| 2,48 | 1,53 | 2,37 | 1,48 | 2,33 | 2,25 |

Tabela C.5- Volume de reactor, caudal volúmico e tempo de residência gás em cada ciclo catalítico para os três catalisadores utilizados.

| Ciclo Catalítico | V_r cm³ | CSH-PMo11V | | CSH-PMo10V2 | | CSH-C3H6-NH2 | |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|--------------------|--------------|---------------------|--------------|
| | | Q (mL/s) | τ (s) | Q (mL/s) | τ (s) | Q (mL/s) | τ (s) |
| 1 | 1,257 | 2,40 | 0,52 | 2,42 | 0,52 | 2,30 | 0,55 |
| 2 | | 2,29 | 0,55 | 2,33 | 0,54 | 2,46 | 0,51 |
| 3 | | 2,36 | 0,53 | 2,41 | 0,52 | 2,31 | 0,54 |
| 4 | | 2,41 | 0,52 | 2,29 | 0,55 | ---- | ---- |
| 5 | | 2,44 | 0,52 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Regeneração | | 2,49 | 0,50 | 2,38 | 0,53 | 2,34 | 0,54 |

Tabela C.6- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-PMo₁₁V.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}·s) | r_F'' (mmol/mg_{POM}·s) | r_F''' (mmol/mol_v·s) |
|-------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1 | 2,13E-07 | 1,18E-05 | 1,06E-06 |
| 2 | 2,00E-07 | 1,11E-05 | 1,00E-06 |
| 3 | 2,18E-07 | 1,21E-05 | 1,09E-06 |
| 4 | 1,01E-07 | 5,64E-06 | 5,07E-07 |
| 5 | 6,59E-08 | 3,66E-06 | 3,30E-07 |

Tabela C.7- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}.s) | r_F'' (mmol/mg_{POM}.s) | r_F''' (mmol/mol_v.s) |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 2,67E-07 | 1,03E-05 | 6,27E-07 |
| 2 | 2,04E-07 | 7,84E-06 | 4,79E-07 |
| 3 | 1,14E-07 | 4,39E-06 | 2,69E-07 |
| 4 | 1,99E-08 | 7,65E-07 | 4,67E-08 |

Tabela C.8- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-C₃H₆-NH₂.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}.s) | r_F'' (mmol/mg_{NH2}.s) |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 1,26E-07 | 1,93E-05 |
| 2 | 6,07E-08 | 9,34E-06 |
| 3 | 5,43E-09 | 8,36E-07 |



Ana Rita Sá Granja

**Catálise Heterogénea com HPA's suportados
em híbridos O/I à base da celulose**



Universidade de Aveiro
2009

Departamento de Química

Ana Rita Sá Granja

Catálise Heterogénea com HPA's suportados em híbridos O/I à base da celulose

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Carlos Pascoal Neto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victorovich Evtugin

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José António Ferreira Gamelas

Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

agradecimentos

Ao Doutor Dmitry Evtugin e à Doutora Inês Portugal pela orientação científica, por todo apoio e disponibilidade demonstrados ao longo deste trabalho.

Ao Doutor José Gamelas e ao Mestre Rui Duarte pela amabilidade ao doarem as amostras de materiais híbridos necessárias para a execução deste trabalho.

Ao departamento de Ambiente e Ordenamento, em especial ao Doutor Luís Tarelho pela disponibilidade e pelo auxílio prestado durante o uso do analisador de monóxido de carbono.

À Mestre Ana Caço pela simpatia e auxílio prestado no ambiente laboratorial. A todos os colegas de laboratório, em especial à Joana, às Veras e à Sónia pela forma como me acolheram no grupo e pelo apoio nesta última jornada da vida académica. Gostava de vos ter conhecido mais cedo.

Agradeço aos meus amigos por todos os momentos partilhados, por todo o carinho demonstrado e pelos conselhos nos momentos difíceis da vida. À Marlene, uma amiga para a vida, pelas infinitas horas de estudo partilhadas e pelo optimismo transmitido. À Alichandra, à Filipa, à Jeannette, à Sara e à Vânia pela boa disposição, pelos conselhos e pela amizade demonstrada ao longo desta caminhada.

Ao Helder, por me ter feito descobrir o amor verdadeiro, pelo apoio incondicional e pela paciência. Obrigado por seres como és, por me fazeres sentir especial em todos os momentos.

Finalmente quero agradecer aos meus pais e irmão que sempre acreditaram em mim, pelo sacrifício e pelo apoio total e incondicional.

palavras-chave Materiais híbridos orgânico/inorgânico, Compósitos de celulose-sílica, Polioxometalatos, controle de poluição atmosférica, Formaldeído, Monóxido de carbono

resumo

A poluição atmosférica em espaços exteriores (*outdoors*) e interiores (*indoors*) é uma preocupação premente e actual, causadora dos principais problemas ambientais que assolam o globo terrestre incluindo problemas de saúde humana como por exemplo o “Síndrome do Edifício Doente”. O monóxido de carbono e o formaldeído, frequentemente associados à poluição atmosférica de ambientes fechados, podem ser removidos do ar contaminado por reacções de oxidação catalítica.

Os polioxometalatos são compostos inorgânicos acessíveis, económicos e versáteis, com vasta aplicação em áreas tais como medicina, catálise, química analítica e ambiental, etc. Apesar de diversos estudos relacionados com as suas aplicações como catalisadores ácidos e/ou oxidativos, suportados ou não-suportados, são escassos os estudos relativos à sua utilização para o combate da poluição atmosférica. Assim, o objectivo deste trabalho consistiu na avaliação da actividade catalítica de polioxometalatos à base de vanádio (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$), suportados em materiais híbridos de celulose-sílica (CSHs), para a remoção de poluentes atmosféricos nomeadamente monóxido de carbono e o formaldeído.

Os estudos de oxidação do monóxido de carbono foram realizados num reactor tubular de leito fixo acoplado a um analisador de gás multi-componente MIR 9000 para quantificação do monóxido e dióxido de carbono efluente. Realizaram-se três ensaios de oxidação à temperatura ambiente, usando ar com diferentes concentrações iniciais de CO: 48,5ppm, 17,8ppm e 11,1ppm. As conversões obtidas em estado estacionário foram muito baixas, 0,21% para o CSH- PMo_{11}V e 0,62% para o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, correspondendo a velocidades de reacção de $3,6\text{E-}05$ e $7,5\text{E-}05$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$), respectivamente. O equipamento utilizado não permitia reduzir o caudal de alimentação pelo que não foi possível aumentar o tempo de contacto e avaliar rigorosamente a capacidade catalítica destes novos materiais.

Relativamente ao formaldeído começou-se por desenvolver e validar, por métodos analíticos independentes, uma metodologia de quantificação de baixo custo com exactidão adequada ao trabalho experimental desenvolvido. Os testes catalíticos efectuados com ar contendo cerca de 550 ppm de formaldeído revelaram actividade catalítica elevada e selectividade 100% para a formação de CO_2 . As conversões obtidas com o catalisador CSH- PMo_{11}V foram sistematicamente superiores às obtidas com CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, obtendo-se velocidades de reacção de $1,2\text{E-}02$ e $1,0\text{E-}02$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$), respectivamente. A regeneração dos catalisadores foi avaliada, usando ar comprimido à temperatura ambiente, tendo-se obtido velocidades reaccionais após regeneração de $8,8\text{E-}03$ e $5,3\text{E-}03$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM.s}}$) para CSH- PMo_{11}V e CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, respectivamente. Visto que a ligação dos POMs ao suporte CSH é feita através de grupos propilamino e que estes grupos reagem com o formaldeído realizaram-se ensaios catalíticos com um híbrido CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, tendo-se verificado que a saturação do material é atingida rapidamente e que a sua regeneração é praticamente nula. Deste modo, pode garantir-se que a actividade catalítica dos POMs suportados em híbridos CSH está associada ao polioxometalato.

key-words

Organic/Inorganic hybrid materials, cellulose-silica composites, polyoxometalate, atmospheric pollution control, Formaldehyde, Carbon Monoxide

Abstract

Indoor and outdoor atmospheric pollution is an actual and pressing issue for it causes many environmental problems including public-health problems such as the "Sick Building Syndrome". Carbon monoxide and formaldehyde, frequently associated to indoor environmental pollution, can be removed from contaminated air by catalytic oxidation.

Polyoxometalates are accessible economic and versatile inorganic compounds with a wide range of application in areas such as medicine, catalysis, analytical and environmental chemistry, etc. Various studies related to the acid/oxidative catalytic activity of supported and unsupported polyoxometalates have been reported, however references to the use in atmospheric pollution control are scarce. Therefore the purpose of this work was to evaluate the catalytic activity of vanadium polyoxometalates (PMo_{11}V and $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) supported on cellulose-silica hybrid materials (CSHs) for the removal of atmospheric pollutants, namely carbon monoxide and formaldehyde.

Carbon monoxide oxidation studies were performed in a fixed bed reactor with the outlet connected to a multi-component gas analyzer MIR 9000 for quantification of carbon monoxide and carbon dioxide. Oxidations were performed at room temperature using air with different initial concentration of CO: 48,5ppm, 17,8ppm and 11,1ppm. Carbon monoxide was converted to CO_2 but extent of reaction at steady state was very low, 0.21% for CSH- PMo_{11}V and 0.62% for CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$. The corresponding rates of reaction were $3,6\text{E-}05$ and $7,5\text{E-}05$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) respectively. Because the flow rate of the air feed stream to the gas analyzer was not adjustable the residence time could not be increased. Therefore the rigorous evaluation of the catalytic activity of these new materials was not possible.

Initially an inexpensive and accurate methodology for formaldehyde quantification was developed and certified, using independent analytical methods. Afterwards catalytic tests were performed in a fixed bed reactor using air with aprox. 550 ppm of formaldehyde. The tested materials (CSH- PMo_{11}V and CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) revealed 100% selectivity towards CO_2 and high catalytic activity. Extent of reaction was systematically higher for the CSH- PMo_{11}V catalyst. The corresponding rates of reaction were $1,2\text{E-}02$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- PMo_{11}V and $1,0\text{E-}2$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$. Catalyst regeneration was performed using compressed air at room temperature and the catalysts upon regeneration provided a reaction rate of $8,8\text{E-}03$ and $5,3\text{E-}03$ ($\text{mol/mol}_{\text{POM}}\cdot\text{s}$) for CSH- PMo_{11}V and CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, respectively. Because POMs are linked to the CSH support through aminopropyl groups that are known to react with formaldehyde a CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ material was prepared and the catalytic activity towards formaldehyde oxidation was tested. This material presented very low activity reaching saturation very quickly and irreversibly. Accordingly catalytic activity of POM supported on CSHs was unambiguously associated with the polyoxometalate.

Índice

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1-Introdução | 1 |
| 2-Polioxometalatos e suas aplicações ambientais | 3 |
| 2.1- Classificação e Estrutura dos Polioxometalatos | 3 |
| 2.2- Utilização de POMs como catalisadores..... | 5 |
| 2.2.1- Catálise homogénea com HPAs..... | 6 |
| 2.2.2- Catálise heterogénea com HPAs..... | 7 |
| 2.3- Utilização de POMs na redução de poluentes atmosféricos | 9 |
| 2.3.1- Poluição atmosférica com CO | 12 |
| 2.3.2- Poluição atmosférica com formaldeído | 13 |
| 2.3.3- Limites legais de CO, H ₂ CO e outros poluentes na atmosfera | 14 |
| 2.3.4-Redução do teor de CO e H ₂ CO na atmosfera..... | 16 |
| 2.3.4 Métodos Analíticas para a detecção e quantificação do CO e H ₂ CO..... | 20 |
| 3-Híbridos celulose-sílica incluindo POMs | 23 |
| 3.1- Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos | 23 |
| 3.2 - Métodos de síntese de Híbridos O/I..... | 24 |
| 3.3- Materiais híbridos à base de celulose..... | 25 |
| 3.3.1- Materiais híbridos O/I baseados em POMs | 26 |
| 4-Materiais e Métodos..... | 29 |
| 4.1- Reagentes e Materiais | 29 |
| 4.1.1-Aferiação da solução aquosa de formaldeído | 30 |
| 4.1.2- Geração de formaldeído no estado gasoso..... | 31 |
| 4.2- Oxidação do CO..... | 32 |
| 4.2.1- Princípio de operação do MIR 9000 | 33 |
| 4.2.2- Procedimento Experimental para a Oxidação do CO | 34 |
| 4.3- Oxidação do H ₂ CO | 35 |
| 4.3.1- Quantificação do H ₂ CO convertido | 36 |
| 4.3.2- Identificação dos produtos de degradação | 37 |
| 5-Resultados e Discussão | 39 |
| 5.1- Materiais e Métodos..... | 39 |
| 5.2- Oxidação do CO..... | 41 |
| 5.2.1- Reações químicas envolvidas na catálise do CO/ POMs..... | 47 |
| 5.3- Oxidação do H ₂ CO | 47 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3.1- Metodologia de análise | 47 |
| 5.3.2- Análise dos resultados..... | 48 |
| 5.3.2.1- Análise dos produtos de degradação..... | 55 |
| 5.3.2.2- Reacções químicas envolvidas na catálise do H ₂ CO/ POM..... | 56 |
| 6-Conclusões e Propostas de trabalho Futuro..... | 59 |
| Bibliografia..... | 63 |
| Cálculo da concentração de H ₂ CO..... | 69 |
| Balanço Material | 71 |
| Tabelas Auxiliares..... | 75 |

Lista de Figuras

- Figura 1:** Representação poliédrica de POMs de estrutura tipo: (a) Keggin e (b) Wells-Dawson (adaptada de [10]). 5
- Figura 2:** Estrutura primária, secundária e terciária do heteropoliácido $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptada de [2]) 7
- Figura 3:** Três tipos de catálise para HPAs sólidos: (a) tipo superfície; (b) pseudo-líquido tipo bulk (I), (c) tipo bulk (II) (adaptado de [15]). 8
- Figura 4:** Classes de híbridos Orgânico-Inorgânicos baseados em POMs (adaptada [7]). 27
- Figura 5:** Representação esquemática de CHS com POM incorporado (adaptado de [80]). 27
- Figura 6:** Materiais híbridos de: (a) celulose-sílica, (b) e (c) celulose-sílica incorporando $PMo_{11}V$ e $PMo_{10}V_2$, respectivamente e (d) celulose-sílica com o grupo amino associado. 30
- Figura 7:** Esquema (a) e Foto (b) da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso. 32
- Figura 8:** Esquema de funcionamento do MIR 9000 (adaptado de [81]). 33
- Figura 9:** Montagem experimental para os ensaios efectuados com CO. 34
- Figura 10:** Esquema (a) e foto (b) da montagem experimental do processo de oxidação do formaldeído. 36
- Figura 11:** Perfis de concentração do CO ao longo do tempo utilizando diferentes amostras de material híbrido (— CSH, — CSH- $PMo_{11}V$, — CSH- $PMo_{10}V_2$) para diferentes concentrações iniciais de CO no saco de recolha. 42
- Figura 12:** Conversão (%) de CO obtida para as diferentes concentrações iniciais de gás (ppm). 46
- Figura 13:** Conversão do formaldeído (%) em função do inverso da concentração (ppm^{-1}). 46

- Figura 14:** Relação entre as conversões de formaldeído obtidas em cada ciclo experimental para diferentes amostras de material híbrido (■-CSH-C₃H₆-NH₂, ■-CSH-PMo₁₁V, ■-CSH-PMo₁₀V₂). 49
- Figura 15:** Percentagem de formaldeído consumido em cada passagem de 5L de gás pelas diferentes amostras de materiais híbridos. 49

Lista de Tabelas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Poluentes e fontes típicas de poluição do ar em ambientes fechados (adaptada de [37]). | 12 |
| Tabela 2: Legislação portuguesa para os valores limite de emissão de poluentes atmosféricos (adaptada de [46]). | 15 |
| Tabela 3: Valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e média ponderada da concentração dos valores limite de exposição (VLE-MP) a alguns agentes químicos | 15 |
| Tabela 4: Reagentes químicos e sua respectiva origem e pureza. | 29 |
| Tabela 5: Massa total de cada catalisador utilizado e respectiva percentagem e massa de material suportado. | 39 |
| Tabela 6: Concentrações médias de formaldeído (g/L e ppm) utilizadas para cada amostra de material híbrido. | 40 |
| Tabela 7: Conversão de CO e concentrações (ppm) de CO e CO ₂ à entrada e saída do reactor* para os diferentes materiais híbridos. | 41 |
| Tabela 8: Velocidades de reacção e respectivas constantes cinéticas para cada catalisador utilizado, no ensaio com concentração inicial de CO de 48,5ppm. | 45 |
| Tabela 9: Quantidade (mg) de H ₂ CO fornecida e consumida em cada ciclo experimental. | 51 |
| Tabela 10: Equações de velocidade de reacção considerando diferentes grandezas do sistema. | 53 |
| Tabela 11: Média das velocidades de reacção e respectiva média das constantes cinéticas, para os catalisadores utilizados. | 53 |
| Tabela 12: Velocidade de reacção, respectiva constante aparente e conversão para os catalisadores CSH-PMO ₁₁ V e CSH-PMO ₁₀ V ₂ . | 54 |
| Tabela 13: Formaldeído fornecido e consumido no ciclo catalítico e CO ₂ formado para os catalisadores CSH-PMO ₁₁ V e CSH-PMO ₁₀ V ₂ . | 55 |

Nomenclatura

| | |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C_{i0} | Concentração inicial de reagente A (mmol/cm^3) |
| C_{if} | Concentração final de reagente A (mmol/cm^3) |
| CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ | Híbrido de celulose-sílica com o grupo amino incorporado |
| CSH- PMo_{11}V | Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato PMo_{11}V incorporado |
| CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ | Híbrido de celulose-sílica com o polioxometalato $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ incorporado |
| CSHs | Híbrido de celulose-sílica |
| d_{interno} | Diâmetro interno do reactor (mm) |
| F_A | Caudal molar de reagente A (mmol/s) |
| HPAs | Heteropoliácidos |
| k_i | Constante cinética de oxidação (s^{-1}) |
| k_i' | Constante cinética aparente de oxidação ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) |
| L_{leito} | Comprimento do leito catalítico (cm) |
| m | Massa de material suportado (mg) |
| m_{total} | Massa total de catalisador (mg) |
| n_v | Número de moles de Vanádio (mol) |
| OIHs | Híbridos orgânico-inorgânicos |
| POMs | Polioxometalatos |
| Q | Caudal volúmico (cm^3/s) |
| Q_0 | Caudal volúmico inicial (cm^3/s) |
| r_{Aw} | Velocidade de reacção de reagente A ($\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$) |
| r_i, r_i', r_i'', r_i''' | Velocidade de reacção expressa por unidade de volume ($\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$), unidade de massa de catalisador ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$), unidade de massa de espécie activa ($\text{mmol}/\text{mg}_{\text{act}}\cdot\text{s}$) e unidade molar de vanádio ($\text{mmo}/\text{mol}_v\cdot\text{s}$), respectivamente. |
| TEOS | Tetraetoxisilano |
| TMOS | Tetrametoxisilano |
| VLE-CD | Valores Limite de exposição de curta duração (ppm) |
| VLE-MP | Concentração média ponderada de exposição (ppm) |
| V_F | Volume de formaldeído (mL) |
| V_{NaOH} | Volume de hidróxido de sódio (mL) |
| V_r | Volume de reactor (cm^3) |
| $W_{\text{cat}}, W_{\text{act}}$ | Massa de catalisador (mg) e massa de catalisador activo (mg) |

| | |
|-----------|--------------------------|
| X_i | Conversão de reagente i |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| τ | Tempo de residência (s) |

onde i define um reagente genérico A, CO e H₂CO

Capítulo 1

Introdução

Os Polioxometalatos (POMs) são uma classe de compostos inorgânicos cujas propriedades estruturais e electrónicas os tornam atractivos em numerosas áreas, nomeadamente em catálise. Possuem estabilidade elevada sob variadas condições e como catalisadores são bastante atractivos tanto a nível económico como ambiental.

Os heteropoliácidos (HPAs) são ácidos inorgânicos e bons agentes oxidantes e por isso são considerados catalisadores eficientes. Estes são bastante atractivos, tanto a nível económico como ambiental e possuem boa estabilidade térmica e química. Os HPAs puros possuem uma área superficial pequena fazendo com que a actividade catalítica seja baixa. No entanto, esta limitação pode ser ultrapassada através da sua impregnação em suportes adequados.

Os híbridos orgânico-inorgânicos (OIHs) à base de celulose-sílica possuem propriedades estruturais melhoradas que advêm da interacção entre as fibras celulósicas e a sílica depositada. Essas propriedades potencializam a sua utilização para diversos fins, podendo destacar-se a sua utilização como suporte de POMs.

A poluição atmosférica é uma das principais causas dos problemas ambientais a nível mundial, traduzindo-se em efeitos nefastos para a saúde humana e dos ecossistemas. A redução das emissões gasosas dos inúmeros poluentes tem vindo a ser estudada e têm sido desenvolvidas várias técnicas nesse âmbito. O monóxido de carbono e o formaldeído são exemplos de poluentes atmosféricos que prejudicam bastante a saúde ambiental. O objectivo desta dissertação é testar a eficiência catalítica de materiais híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos incorporados, PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, na oxidação do formaldeído e do monóxido de carbono à temperatura ambiente.

Esta tese encontra-se dividida em 6 Capítulos. No Capítulo 2 faz-se uma abordagem aos polioxometalatos referindo as suas características peculiares e aplicações, destacando-se as aplicações na catálise heterogénea como catalisadores suportados. Outro assunto focado é a poluição atmosférica, nomeadamente com o monóxido de carbono e o formaldeído, em ambientes fechados e abertos. Relativamente a estes poluentes, faz-se

também uma abordagem aos métodos de detecção, quantificação e redução dos mesmos. No Capítulo 3 apresentam-se os materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de celulose-sílica, o método de síntese e as suas principais aplicações. Refere-se também a incorporação dos POMs em híbridos de celulose-sílica.

O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho experimental, apresentando-se no Capítulo 5 os resultados e discussão relativos à oxidação do monóxido de carbono e do formaldeído.

As conclusões fundamentais do trabalho assim como as recomendações de trabalho futuro encontram-se no Capítulo 6.

Capítulo 2.

Polioxometalatos e suas aplicações ambientais

2.1- Classificação e Estrutura dos Polioxometalatos

Os Polioxometalatos são uma classe de compostos inorgânicos que já fascinam os químicos há quase dois séculos. No entanto, só nas últimas décadas se têm desenvolvido os métodos de síntese e caracterização sistemática desta família de compostos cada vez maior [1]. Os POMs apresentam um conjunto de propriedades estruturais e electrónicas que os tornam muito atractivos em áreas de revestimento de superfícies, catálise, química analítica e ambiental, etc [2, 3].

Os POMs são espécies aniónicas que podem visualizar-se estruturalmente como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigénio, MO_x. Os poliedros podem ser octaédricos, bipirâmides pentagonais ou pirâmides quadrangulares, em que o metal M está deslocado da posição central do poliedro em direcção aos oxigénios partilhados (devido às ligações π entre M-O) [4, 5].

Nos POMs podem considerar-se duas famílias consoante a sua composição química: os isopolianiões e os heteropolianiões. Os isopolianiões de fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$ são compostos mais simples pois contêm apenas dois elementos diferentes, o oxigénio e um elemento metálico M, em estado de oxidação elevado, como por exemplo Mo, W, V, Nb ou Ta. Os heteropolianiões de fórmula geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$ incorporam um outro elemento, o heteroátomo X, podendo haver mais do que um heteroátomo. O heteroátomo primário, que é imprescindível para a manutenção da estrutura básica do heteropolianião, não pode ser removido ou substituído quimicamente. O heteroátomo secundário pode ser libertado do heteropolianião originando uma lacuna na estrutura do polioxometalato [1, 4].

Para além da classificação baseada na composição química podem diferenciar-se as famílias de POMs tendo em conta a sua estrutura. Existe um grande número de estruturas

de polioxometalatos sendo as principais do tipo Keggin e Wells- Dawson, que a seguir se descrevem.

➤ Estrutura Tipo Keggin

Entre os polioxometalatos mais estudados incluem-se os aniões de Keggin que formam uma ampla e importante classe de heteropolianiões. Estes aniões possuem geometria tetraédrica e apresentam a fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, onde X é o denominado heteroátomo e os átomos M designam-se por átomos do metal [2]. A representação poliédrica de uma estrutura do tipo Keggin pode visualizar-se na **Figura 1 (a)**. Nesta estrutura o grupo central XO_4 encontra-se rodeado por doze octaedros MO_6 , que formam quatro grupos de três octaedros cada (M_3O_{13}). Quando um ou mais dos grupos M_3O_{13} sofre uma rotação de 60° , as estruturas do tipo Keggin apresentam diferentes isómeros [4].

Estes polioxometalatos têm estruturas que podem ser descritas em termos de subunidades baseadas em fragmentos lacunares do anião de Keggin. Estes fragmentos obtêm-se por remoção de um ou mais octaedros $[MO_6]$ da estrutura original. A remoção de apenas um octaedro origina um derivado monolacunar e a remoção de três octaedros permite obter heteropolianiões designados por derivados trilacunares [6, 7]

Geralmente, os POMs do tipo Keggin são estáveis em água, na presença do oxigénio molecular e sob temperaturas relativamente elevadas. Este facto constitui uma vantagem no uso destes heteropolianiões face a outros que possuem diferentes tipos de estrutura.

➤ Estrutura Wells-Dawson

Um tipo de heteropolianiões que apresenta uma estrutura mais complexa são os aniões do tipo Wells-Dawson, cuja fórmula geral é $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (**Figura 1 (b)**). A estrutura destes aniões pode ser considerada como uma combinação de fragmentos de dois aniões Keggin [1]. Por este motivo, consoante o isómero do anião de Keggin que os originou, estes aniões também exibem vários isómeros. De forma análoga a muitos heteropolianiões, os aniões com estrutura tipo Wells-Dawson podem ser quimicamente manipulados a fim de originarem compostos não saturados. Estes compostos, também designados por espécies lacunares, são formados através da remoção de até seis unidades de MO_6 (de X_2M_{18} para X_2M_{12}) sob condições básicas controladas [8].

Os heteropoliácidos provenientes de aniões tipo Wells-Dawson são considerados super-ácidos, uma vez que possuem uma força de acidez muito superior à do H_2SO_4 [8].

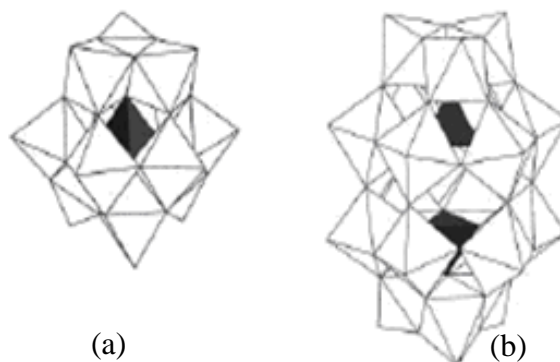


Figura 1: Representação poliédrica de POMs de estrutura tipo: (a) Keggin e (b) Wells-Dawson (adaptada de [9]).

2.2- Utilização de POMs como catalisadores

Sendo uma classe única de agregados de metal-oxigênio (MO_x), os polioxometalatos têm muitas propriedades que os tornam úteis em campos tão vastos como química analítica, revestimento de superfícies metálicas, medicina, obtenção de pigmentos para tintas, preparação de eléctrodos selectivos e também na preparação de materiais com propriedades ópticas [3, 10-12]. No entanto, entre as numerosas aplicações dos POMs a catálise é sem dúvida a mais importante, pois cerca de 80% das patentes registadas referentes a POMs dizem respeito à sua aplicação em catálise [2]. Estas aplicações resultam da sua capacidade para doar e aceitar electrões e da sua estabilidade sob variadas condições. Por outro lado são económica e ambientalmente atractivos como catalisadores ácidos e/ou oxidativos, em várias reacções orgânicas em ambas as áreas académica e industrial [2].

Os POMs com estrutura tipo Keggin são os mais utilizados em catálise ácida e oxidativa porque as suas propriedades redox e ácido-base podem ser modificadas por escolha de diferentes heteroátomos, átomos metálicos ou substituindo os átomos do metal por átomos com características superiores [13]. Por este motivo diz-se que as suas propriedades catalíticas são controláveis ao nível molecular [2].

➤ Heteropoliácidos como catalisadores

Os heteropoliácidos (HPAs) são estruturas hidrogenadas de heteropolianiões de fórmula geral $H_nX_zM_xO_y$, onde X representa o heteroátomo e M o metal no seu maior estado de oxidação. Os HPAs são produzidos pela condensação de mais do que dois tipos de oxoaniões [14].

Os HPAs são ácidos inorgânicos e bons agentes oxidantes, o que os torna catalisadores eficientes com bastante importância na indústria farmacêutica, alimentar e de química fina, entre outras [15, 16]. Tal como para os POMs a sua ampla aplicação prende-se com o facto das suas propriedades catalíticas poderem ser controladas a nível atómico e molecular de uma forma sistemática, trocando os prótons com os cations metálicos e/ou por mudança do heteroátomo [16-18]. São compostos também bastante atractivos do ponto de vista económico e ambiental, caracterizados por possuírem grande estabilidade térmica e química sob condições extremas de reacção e por serem altamente solúveis em solventes polares [19].

Entre os diferentes tipos de estruturas de HPAs, as do tipo Keggin são as mais utilizadas como catalisadores em processos comerciais devido às suas características especiais, como por exemplo a sua natureza ácida [17, 20]. Os ácidos de politungsténio são os HPAs mais utilizados devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica [18].

Os HPAs são usados tanto em sistemas homogéneos como heterogéneos como a seguir se descreve.

2.2.1- Catálise homogénea com HPAs

O mecanismo da catálise homogénea com heteropoliácidos é similar ao mecanismo da catálise com soluções de ácidos inorgânicos [21]. No entanto, as propriedades peculiares dos HPAs tais como baixa volatilidade, acidez elevada, flexibilidade, etc, torna a sua utilização vantajosa face aos ácidos inorgânicos convencionais [22]. Em fase orgânica estas vantagens são particularmente notórias, uma vez que a actividade catalítica molar dos HPAs é aproximadamente uma ordem de grandeza superior à do ácido sulfúrico, tornando possível a realização do processo a temperaturas moderadas e com utilização de baixas concentrações de catalisador [19].

Os HPAs têm sido utilizados numa grande variedade de reacções, em sistemas homogéneos de fase líquida, possibilitando processos mais eficientes, “limpos” e menos

corrosivos. O factor limitante para a sua utilização é a dificuldade em recuperar, purificar e reciclar o catalisador. O uso de sistemas bifásicos ou de HPAs no estado sólido permite superar estas dificuldades [19].

2.2.2- Catálise heterogénea com HPAs

Para uma melhor compreensão das funções desempenhadas pelos HPAs em catálise heterogénea é necessária uma boa compreensão da sua estrutura hierárquica. A estrutura primária é a estrutura do próprio heteropolianião, ou seja, a molécula agregada de octaedros MO_6 . A estrutura secundária é o arranjo tridimensional dos heteropolianíons, contra-catiões e moléculas adicionais. Finalmente, a estrutura terciária representa o modo como a estrutura secundária se reúne nas partículas sólidas e refere-se a propriedades como tamanho da partícula, área superficial e estrutura do poro. Na **Figura 2**, a título de exemplo, encontra-se esquematizada a estrutura hierárquica do $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$.

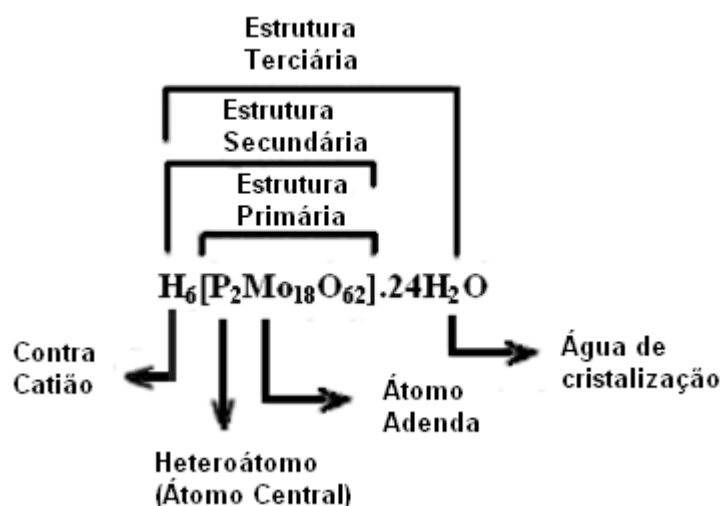


Figura 2: Estrutura primária, secundária e terciária do heteropolianião $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}].24H_2O$ (adaptada de [2]).

Existem três modos totalmente diferentes de catálise com heteropolianíons sólidos (**Figura 3**). A catálise tipo superfície é uma catálise heterogénea simples, dá-se somente à superfície do sólido (**Figura 3 (a)**). Na catálise tipo bulk (I), a difusão das moléculas de reagente no sólido é mais rápida do que a reacção, formando-se no bulk sólido uma fase pseudo-líquida sobre a qual a reacção catalítica prossegue (**Figura 3 (b)**). Nesta fase pseudo-líquida o catalisador continua a ser sólido mas comporta-se como líquido

(solvente). As moléculas de reagente, que se encontram na fase líquida ou gasosa, penetram entre os HPAs, por vezes expandindo a distância entre eles, e reagem nos centros activos dentro do bulk sólido onde se verifica uma elevada actividade catalítica. O terceiro modo de catálise designa-se catálise tipo bulk (II) (**Figura 3 (c)**) e utiliza-se para oxidação catalítica a elevadas temperaturas quando a difusão de agentes redox é rápida no bulk sólido e todo o bulk participa no ciclo de oxidação-redução [2, 14, 23].

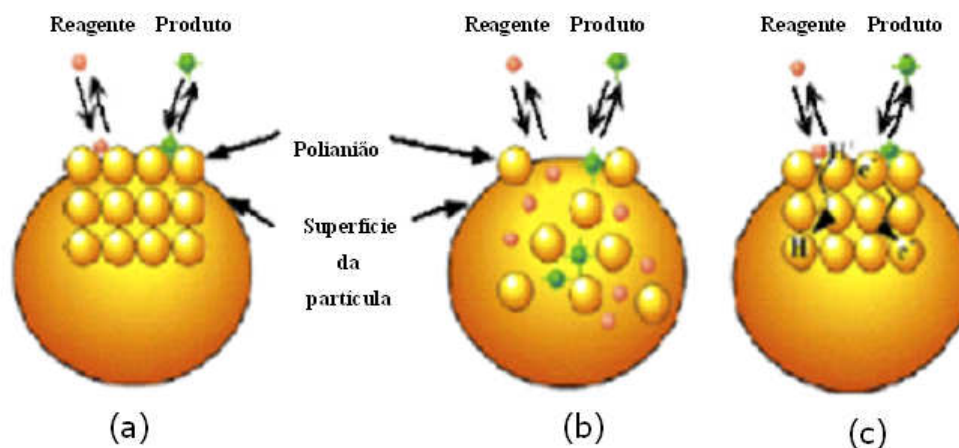


Figura 3: Três tipos de catálise para HPAs sólidos: (a) tipo superfície; (b) pseudo-líquido tipo bulk (I), (c) tipo bulk (II) (adaptado de [14]).

O tipo de catálise dominante depende da polaridade e do tamanho dos reagentes e também das condições a que ocorrem as reacções. Por exemplo, pequenas moléculas polares como água e etanol tendem a ser adsorvidas dentro do HPA sólido e por isso a reacção catalítica processa-se segundo o modo de catálise tipo-bulk. Por outro lado, quando numa reacção catalítica há intervenção de moléculas apolares, a reacção dá-se à superfície do bulk e por isso o modo de catálise é do tipo superfície.

Os HPAs puros geralmente possuem baixa actividade catalítica devido à sua pequena área superficial [17], e elevada solubilidade em solventes polares tais como água, álcoois, éteres e cetonas. Estas características constituem uma desvantagem, para a sua utilização em determinados processos catalíticos, que pode ser superada impregnando os HPAs em suportes adequados [14, 24].

➤ Catalisadores de HPAs suportados

Devido ao facto dos heteropolíácidos puros possuírem uma pequena área superficial (<10m²/g) [17] e a velocidade das reacções heterógenas ser proporcional à área superficial

do catalisador é vantajoso imobilizá-los em suportes sólidos de elevada área superficial, insolúveis e facilmente separáveis [23, 24]. A imobilização de HPAs melhora a sua performance catalítica, em reacções heterogéneas de superfície líquido-sólido e gás-sólido, sendo a actividade catalítica dependente principalmente da quantidade de HPA utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte [18, 24]. Embora a estrutura e a composição dos HPAs suportados seja por vezes incerta, actividades catalíticas elevadas são frequentemente observadas e a sua separação é quase garantida [14].

Os HPAs podem ser ancorados em suportes ácidos ou neutros tais como sílica, carvão activado, resina ácida de troca iónica, entre outros, ou em suportes com propriedades básicas, tais como Al_2O_3 e MgO , desde que se utilizem condições adequadas de preparação porque estes compostos tendem a decompor os HPAs [14, 24-26]. Os suportes de sílica funcionalizada são frequentemente utilizados proporcionando elevadas áreas superficiais, grande volume poroso e propriedades texturais controláveis [3, 4, 17, 25]. Outro suporte bastante utilizado é o carvão activado devido à sua excelente estabilidade térmica, à elevada área superficial, ao grande volume poroso e à distribuição uniforme do tamanho dos poros [17].

Neste trabalho utilizaram-se heteropoliácidos tipo Keggin à base de vanádio e molibdénio, denominados fosfovanadomolibdatos ($\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$), suportados em híbridos à base de celulose-sílica. No capítulo 3 será feita uma introdução a este tipo de materiais.

2.3- Utilização de POMs na redução de poluentes atmosféricos

Nas últimas décadas, os problemas da qualidade do ar têm assumido uma importância acrescida em virtude da diversidade e da magnitude dos efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente. O motivo mais provável para os problemas de qualidade do ar é a excessiva exploração dos recursos não renováveis, combinado com o crescimento da população em zonas urbanas [27].

Devido ao célere movimento da atmosfera, esta tornou-se um dos lugares mais convenientes para o depósito de poluentes, causando inúmeros problemas ambientais [28]. Existem dois tipos de emissões de poluentes atmosféricos: naturais e antropogénicos. As emissões naturais provêm de fenómenos do próprio meio ambiente, como por exemplo: o pólen das plantas, as erupções vulcânicas e a auto ignição das florestas. Quando existe intervenção humana na origem da poluição do ar o tipo de emissão designa-se

antropogénico, sendo os principais exemplos o tráfego automóvel, a indústria, a agricultura e os combustíveis domésticos e industriais [27, 29]. As fontes do tipo antropogénico podem ainda subdividir-se em fixas ou móveis. Como fonte fixa podem salientar-se as indústrias, porque as áreas de emissão e de impacto encontram-se geograficamente estabelecidas. Relativamente às fontes móveis pode salientar-se o tráfego automóvel, devido à impossibilidade de o restringir a uma determinada área geográfica [27, 29].

Um poluente atmosférico é geralmente definido como qualquer substância sólida ou gasosa presente no ar em concentrações excessivas, que prejudica os humanos, os ecossistemas (animais e vegetação) ou os materiais de construção (como edifícios e monumentos). Actualmente são inúmeros os poluentes atmosféricos sendo as fontes que os originam e os seus efeitos muito diversificados. Consoante a forma como foram originados podem distinguir-se dois tipos de poluentes: primários e secundários. Os poluentes primários são emitidos directamente da fonte para a atmosfera, enquanto que os secundários resultam de reacções químicas que ocorrem na atmosfera e onde participam alguns poluentes primários. O monóxido de carbono (CO), os óxidos de azoto (NO_x), o dióxido de enxofre (SO₂), os compostos orgânicos voláteis (VOC's) e as partículas em suspensão são alguns exemplos de poluentes primários. O ozono troposférico (O₃), que resulta de reacções fotoquímicas entre óxidos de azoto, monóxido de carbono ou VOC's, é um exemplo característico de um poluente secundário [30].

Os poluentes gasosos como o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto, exibem propriedades de difusão e são normalmente fluidos amorfos que mudam para o estado líquido ou sólido pela combinação dos efeitos de aumento de pressão e diminuição de temperatura. Por outro lado, os poluentes particulados representam qualquer matéria dispersa (sólida ou líquida) na qual os agregados individuais são maiores do que pequenas moléculas únicas (cerca de 0,0002 µm de diâmetro) mas menores do que 500µm [29].

Os sistemas concebidos para eliminar os poluentes atmosféricos dependem da natureza do poluente podendo citar-se sistemas baseados em adsorção física, degradação fotocatalítica ou oxidativa [31]. Nos sistemas de adsorção física é inevitável a ocorrência de poluição secundária durante a regeneração dos adsorventes, por isso torna-se desvantajoso. Para a degradação fotocatalítica é necessária elevada energia para a luz ultravioleta, o que acarreta elevados custos tornando-se impraticável para os ambientes domésticos comuns. Actualmente, a redução de poluentes por reacção de oxidação tem tido particular ênfase devido ao desenvolvimento de catalisadores novos e mais eficazes para estas reacções [31].

➤ Poluição “indoor” e “outdoor”

Os seres humanos estão constantemente expostos a vários tipos de poluição, principalmente atmosférica, tanto em ambientes fechados (“indoor”) como em abertos (“outdoor”), o que provoca efeitos nocivos para a sua saúde e para o ambiente que os rodeia. Embora a poluição atmosférica seja um fenómeno à escala mundial, a sua intensidade e efeitos nefastos restringem-se aos grandes centros urbanos.

A poluição em ambientes abertos deve-se principalmente à queima de combustíveis fósseis que produz quantidades consideráveis de poluentes, tais como CO₂, CO, NO_x, SO_x, VOC's e partículas, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenómenos atmosféricos indesejáveis (por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida) [32]. No entanto, os poluentes exteriores geralmente sofrem processos de dispersão ao longo do dia que reduzem o seu impacto. Contrariamente, em ambientes fechados, o homem pode estar exposto a concentrações de poluentes reduzidas mas aproximadamente constantes durante períodos relativamente longos [33]. A baixa qualidade do “ar interior” tem sido relacionada com inúmeros efeitos adversos à saúde humana, o que levou a organização Mundial de Saúde a classificar o “Síndrome do Edifício Doente” como um problema de saúde pública [34]. A causa da poluição em ambientes fechados é uma combinação de factores físicos, químicos e biológicos salientando-se a adequação da ventilação do ambiente [33, 35]. Os principais poluentes de espaços fechados e as principais fontes de emissão apresentam-se na **Tabela 1**.

O estudo da qualidade do ar de interiores é uma ciência que surgiu na década de 70, aquando do movimento mundial para a conservação de energia, desencadeado pela crise do petróleo e conseqüente escassez de energia nos países desenvolvidos. Nessa altura a economia de energia passou a ser prioritária e, de forma a minimizar o consumo energético, construíram-se edifícios com um isolamento térmico mais eficiente e reduziu-se a ventilação dos edifícios. A diversidade de novos produtos de revestimento e acabamento para a construção e mobiliário disponíveis para os consumidores aumentou significativamente. Contudo estes novos produtos continham substâncias químicas, principalmente VOC's, susceptíveis de serem dispersas no ar, constituindo assim uma potencial fonte de poluição “indoor”[33, 34, 36].

Tabela 1: Poluentes e fontes típicas de poluição do ar em ambientes fechados (adaptada de [36]).

| <i>Poluentes</i> | <i>Fontes de Emissão</i> |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dióxido de carbono | <i>Actividade metabólica, actividades de combustão para aquecimento, veículos de motor de combustão em garagens fechadas.</i> |
| Monóxido de carbono | <i>Queima de combustível para aquecimento ou confecção de alimentos, fumo de cigarro.</i> |
| Formaldeído | <i>Materiais de construção e mobiliário.</i> |
| Compostos orgânicos voláteis | <i>Materiais de construção e limpeza, actividades de combustão e fumo de cigarro; móveis e revestimentos Fotocopiadoras e impressoras a laser</i> |
| <i>Partículas</i> | <i>Actividades de combustão e de limpeza, fumo de cigarro, recirculação interna do ar.</i> |

Normalmente são sugeridos três métodos para aumentar a qualidade do ar em ambientes fechados, nomeadamente o controlo da origem dos poluentes, o aumento da ventilação e a filtração do ar. O controlo da origem dos poluentes é frequentemente ingovernável nos grandes centros urbanos e o aumento da ventilação pode facilitar o transporte de mais poluentes provenientes do exterior, pelo que a filtração do ar continua a ser a opção mais fiável para aumentar a qualidade do ar em ambientes fechados [37]. A filtração pode ser realizada com adsorventes inertes ou catalíticos conforme referido adiante no ponto 2.3.4.

2.3.1- Poluição atmosférica com CO

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico, insípido, inodoro, incolor e não irritante produzido por combustão incompleta de materiais orgânicos. A nível global as principais fontes são os processos de combustão para transporte (veículos motorizados) e produção de energia (queima da biomassa e carvão). Em ambientes fechados a sua origem deve-se principalmente a aplicações com queimadores de gás, aquecedores de querosene não ventilados e ambientes com fumo de tabaco [38].

O envenenamento por CO é um dos maiores problemas de saúde pública, sendo responsável por uma percentagem significativa das mortes por envenenamento [39]. A

toxicidade do CO no ser humano resulta da sua aptidão para minorar a capacidade de ligação entre a hemoglobina e o O₂, prejudicando deste modo a oxigenação das células. Existem alguns efeitos secundários resultantes da exposição ao CO que podem servir de diagnóstico para uma intoxicação, nomeadamente náuseas, fadiga, desalento, vertigens e dores de cabeça. No caso de uma exposição prolongada a concentrações elevadas, a intoxicação pode levar ao coma e posteriormente à morte [39]. Mundialmente, o limite de CO recomendado para uma exposição ocupacional situa-se entre 25 e 50 ppm (30-60 mg/m³) com o propósito de proteger os trabalhadores dos efeitos adversos do CO durante um dia típico de trabalho com 8 horas de duração [39].

2.3.2- Poluição atmosférica com formaldeído

O formaldeído (H₂CO) é o aldeído mais simples sendo frequentemente designado por composto de carbonilo [40]. O grupo carbonilo confere-lhe natureza polar, o que faz com que possua ponto de ebulição mais elevado do que outros compostos apolares de peso molecular semelhante. O formaldeído é um gás à temperatura ambiente (ponto de ebulição -21°C) com elevada solubilidade em água. Normalmente é comercializado sob a forma de solução aquosa (37-50% p/p) sendo utilizado como solvente, agente esterilizante, na produção de resinas, etc [40-42].

Os compostos de carbonilo desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica. Estes compostos são emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogénicas, podendo ser formados *in situ* a partir da fotólise e foto-oxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos [33].

O formaldeído é o composto de carbonilo mais poluente de ambientes abertos devido à sua ampla utilização na indústria (química, têxtil, farmacêutica, agro-alimentar, entre outras) e à sua presença nos gases de exaustão dos veículos automóveis [43]. Em ambientes fechados, quando a ventilação é inadequada, compostos de carbonilo como o formaldeído, podem estagnar no ambiente provocando efeitos adversos aos frequentadores desses ambientes. A presença de formaldeído em ambientes fechados está associado à sua utilização como matéria-prima para a produção de resinas sintéticas do tipo ureia ou do tipo fenol, ambas utilizadas frequentemente como agentes colantes no fabrico de contraplacados, soalhos e placas. Por outro lado, as resinas de ureia formaldeído são também usadas no fabrico de vestuário, como agente protector do papel e como isolante

térmico (espumas). Para além disso, o formaldeído é muitas vezes adicionado para a obtenção de produtos como papel de parede, detergentes e fungicidas [44].

Relativamente à saúde humana, o formaldeído atmosférico e seus derivados afectam principalmente as vias respiratórias e os olhos causando irritações oculares e nasais agudas. O grau de irritação provocado é directamente proporcional à concentração e duração da exposição ao formaldeído e seus derivados. Para além disto, o formaldeído apresenta actividade cancerígena e favorece o aparecimento de alergias cutâneas que se manifestam por equizemas de contacto ou urticárias. Em ambientes fechados, a organização mundial de saúde recomenda uma concentração máxima de formaldeído de 0,08 ppm, para que não se verifiquem efeitos nefastos para a saúde humana [43, 44].

Em áreas urbanas, onde o quotidiano das pessoas é quase exclusivamente realizado em ambientes fechados, é necessário monitorizar e controlar a quantidade dos poluentes presentes nesses ambientes para garantir uma qualidade do ar adequada a um ambiente saudável.

2.3.3- Limites legais de CO, H₂CO e outros poluentes na atmosfera

O homem é frequentemente exposto a determinados poluentes que podem afectar nefastamente a sua saúde. O conhecimento da natureza e concentrações desses poluentes, em ambientes fechados e abertos, é necessário para implementar medidas de protecção para os indivíduos expostos. Além disso, o conhecimento das concentrações dos poluentes é necessário para garantir níveis inferiores às concentrações máximas admissíveis por lei. Na **Tabela 2** encontram-se sumarizados os valores limite para alguns dos poluentes mais nefastos para a atmosfera terrestre, e consequentemente para a saúde pública, de acordo com a legislação nacional sobre emissão de poluentes.

Relativamente aos ambientes fechados destaca-se a norma portuguesa NP 1796 de 2007 que fixa os valores limite de exposição a agentes químicos existentes no ar em locais de trabalho[45]. Na **Tabela 3** apresentam-se os valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e a concentração média ponderada de exposição (VLE-MP) aos poluentes mais comuns. O último valor foi determinado considerando que os trabalhadores podem estar expostos por curtos períodos de tempo (15min.), repetidamente, sem efeitos adversos para a saúde.

Tabela 2: Legislação portuguesa para os valores limite de emissão de poluentes atmosféricos [46].

| <i>Poluente</i> | <i>Período de Medição</i> | <i>Valores Limite Emissão*</i> | <i>Legislação</i> |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | Uma hora | 350 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil) | Decreto-Lei n.º 111/2002 (16 de Abril) |
| Dióxido de azoto (NO ₂) | Uma hora | 200 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 18 vezes em cada ano civil). | |
| Chumbo (Pb) | Um ano civil | 0,5 µg/m ³ | |
| Partículas em suspensão | Vinte e quatro horas | 50 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil). | |
| Monóxido de carbono (CO) | Um dia | 10000 µg/m ³ (máximo diário das médias de oito horas) | |
| Ozono (O ₃) | Um dia | 120 µg/m ³ (valor máximo da média diária octo-horária num ano civil) | Decreto-Lei n.º 320/2003 (20 de Dezembro) |

*[Os valores encontram-se expressos em microgramas por metro cúbico, normalizados à temperatura de 293K e à pressão de 101,3kPa.]

Tabela 3: Valores limite de exposição de curta duração (VLE-CD) e média ponderada da concentração dos valores limite de exposição (VLE-MP) a alguns agentes químicos [45].

| <i>Poluente</i> | <i>VLE-MP</i> | <i>VLE-CD</i> |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | 2 ppm | 5 ppm |
| Dióxido de azoto (NO ₂) | 3 ppm | 5 ppm |
| Formaldeído (H ₂ CO) | — | 0,3 ppm |
| Ozono (O ₃) | 0,20 ppm * | — |
| Monóxido de carbono (CO) | 25 ppm | — |
| Dióxido de Carbono (CO ₂) | 5000 ppm | 30000 ppm |

* Considerando uma exposição menor ou igual a 2h.

2.3.4-Redução do teor de CO e H₂CO na atmosfera

De modo a garantir que os níveis de emissão dos poluentes atmosféricos se encontram abaixo dos valores legislados é necessária uma monitorização contínua e um plano de controlo e redução de emissões. Estes aspectos serão detalhados seguidamente para o CO e o H₂CO.

➤ Redução do CO atmosférico

A redução de emissões de monóxido de carbono é de extrema necessidade, para garantir a saúde humana e a qualidade ambiental. Neste sentido, nos últimos anos tem-se investido no desenvolvimento de novos catalisadores para o tratamento de efluentes gasosos contendo CO, através de reacções de oxidação.

O ouro é um metal nobre conhecido pela sua inércia, tendo sido considerado cataliticamente inactivo durante muito tempo. No entanto, no final dos anos oitenta verificou-se que nanopartículas de ouro, dispersas em suportes de óxidos, exibem uma actividade catalítica elevada em muitas reacções particularmente na oxidação do CO a baixas temperaturas [47]. As propriedades catalíticas devem-se às propriedades de superfície das nanopartículas estando relacionadas com o método de preparação, o tipo de suporte, a existência de eventuais contaminantes e também com o tamanho das nanopartículas do ouro [47, 48]. As nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos redutíveis (ex: Fe₂O₃, CeO₂ e TiO₂) exibem uma actividade reforçada para a oxidação do CO devido à capacidade do suporte para fornecer oxigénio reactivo. No caso de suportes de óxidos metálicos não-redutíveis (ex: MgO, Al₂O₃ e SiO₂) o catalisador de ouro fica intrinsecamente menos activo devido à inércia do suporte. [48, 49].

A tecnologia da oxidação do CO com catalisadores à base de nanopartículas de ouro ainda não está disponível comercialmente, por razões económicas, preferindo-se catalisadores à base de Cério ou óxidos metálicos.

Quando se pretende reduzir a concentração de CO a valores inferiores a 10ppm, recorre-se à oxidação preferencial do CO na presença de um excesso de hidrogénio usando metais nobres tais como Pt, Pd, Rh e Ru, suportados em alumina, sílica, zeólitos ou noutros suportes [50, 51]. Neste processo a actividade catalítica depende do metal e do próprio suporte. Por exemplo, catalisadores de Ru e Rh suportados em alumina permitem obter a conversão quase total do CO a baixas temperaturas (até cerca de 100 °C), enquanto que

para os catalisadores de Pt são necessárias temperaturas da ordem dos 200 °C para atingir conversão elevada. No caso do catalisador à base de Pd a conversão máxima atingida é de 85% e só para temperaturas superiores a 350 °C [50].

Apesar das características únicas e sublimes que apresentam, os metais nobres são economicamente desvantajosos preferindo-se a utilização de catalisadores baseados em óxidos de metais de transição, espinelas, perovskites e ligas [51]. Os óxidos de metais que possuem Ag e Mn são conhecidos pela elevada actividade catalítica na oxidação do monóxido de carbono[51].

Relativamente à utilização de polioxometalatos para oxidação do CO, há apenas referência à sua utilização em células de combustível. Um processo para a produção de energia eléctrica à temperatura ambiente utiliza uma célula de combustível contendo um ânodo de carbono e uma solução aquosa de polioxometalato que é reduzido com CO puro através de catalisadores de nanotubos de ouro [52]. Durante o processo ocorre a reacção do CO com água líquida e com um POM reduzível, tal como o $H_3PMo_{12}O_{40}$, que serve como um agente oxidante da reacção e como um agente de armazenamento de electrões. A utilização de nanotubos de ouro com elevada actividade catalítica para a oxidação do CO, especialmente na presença de água líquida, e a constante regeneração do POM ao seu estado de oxidação inicial são as principais vantagens deste processo [52, 53].

Não há referência à utilização de POMs para a remoção do CO da atmosfera em ambientes fechados ou abertos.

➤ Redução do formaldeído da atmosfera

O formaldeído é considerado o maior poluente em ambientes fechados, sendo emitido a partir dos materiais de construção e decoração em edifícios que podem ter grande ocupação e locais mal ventilados.

Alguns estudos referem a remoção do formaldeído atmosférico por adsorventes, entre os quais se encontram o carvão activado, materiais cerâmicos porosos, aminas poliméricas orgânicas, entre outros [54]. Contudo, a eficácia destes materiais não se revelou prometedora, preferindo-se o uso de catálise heterogénea para a oxidação completa do formaldeído. A conversão em produtos inócuos, como CO_2 e H_2O , pode ser realizada à temperatura ambiente usando metais nobres suportados como catalisadores, mas o custo elevado torna-os economicamente desfavoráveis [54, 55].

Os catalisadores de óxidos de metais de transição, tais como Co_3O_4 , MnO_x e CeO_2 , são mais económicos e também apresentam elevada actividade catalítica para a oxidação completa do H_2CO a baixas temperaturas. Além disso possuem elevada resistência à adsorção de água o que é vantajoso porque o formaldeído de ambientes fechados é frequentemente enriquecido com vapor de água, que pode reduzir a actividade catalítica através da adsorção nos centros activos [54].

Alguns autores referem o uso de óxido de manganês suportado em carvão ativado como material de limpeza do ar [55]. Estes materiais foram testados em edifícios habitacionais recentemente construídos, reduzindo com sucesso as concentrações de H_2CO “indoor” por mais de 7 meses. O óxido de manganês mostrou-se eficaz na oxidação selectiva do formaldeído gasoso a dióxido de carbono, mesmo à temperatura ambiente, sem geração de sub-produtos nocivos. Assim estes óxidos de metal podem ser considerados catalisadores eficientes para a remoção do H_2CO “indoor” sem a necessidade de fontes de energia eléctrica ou térmica [55].

A utilização de catalisadores de óxidos mistos, à base de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, é vantajosa relativamente ao uso de catalisadores de óxidos puros, uma vez que evidenciaram maior actividade catalítica. A actividade catalítica destes óxidos mistos está intimamente relacionada com o método de preparação e com a capacidade dos iões manganês para aumentar a capacidade do óxido de Cério em armazenar oxigénio na sua rede e também à mobilidade do oxigénio na superfície dos óxidos mistos [54]. Segundo os autores o catalisador ($\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$), preparado por um método de coprecipitação redox e calcinação a 773K é mais eficiente do que o catalisador obtido por coprecipitação convencional convertendo 100% do formaldeído a 373K [54].

A oxidação fotocatalítica heterogénea é uma tecnologia de purificação do ar promissora. Converte uma ampla gama de contaminantes do ar, especialmente VOC's, em produtos inócuos, tais como H_2O e CO_2 , a baixa temperatura ou à temperatura ambiente. Geralmente, na oxidação fotocatalítica usam-se óxidos metálicos semi-condutores (TiO_2 , ZnO , CdS , etc), puros ou impregnados como fotocatalisadores. O TiO_2 é o óxido mais utilizado devido ao baixo custo e elevada estabilidade e eficiência fotocatalítica [37, 56]. A velocidade da reacção de oxidação do formaldeído depende do nível de humidade no meio reaccional, da intensidade da luz UV utilizada, do tipo de reactor e da presença de contaminantes [37, 56].

Os catalisadores de óxido de vanádio suportado em anatase (mineral de dióxido de titânio) são conhecidos pela elevada actividade e selectividade na oxidação de vários

hidrocarbonetos, incluindo o formaldeído [57]. Na gama de temperaturas 120 a 140°C o catalisador suportado de vanádio/TiO₂ exibe selectividade elevada na oxidação do formaldeído a ácido fórmico. Por exemplo, a 120 °C a selectividade em relação ao ácido fórmico é de 85-95% e a conversão do formaldeído 35-85% [57]. Os autores referem que a deposição de vanádio em TiO₂ aumenta substancialmente a velocidade de oxidação do formaldeído [57].

Uma outra abordagem para a remoção de formaldeído do ar é a sua adsorção em hidrocarbonetos contendo grupos amino que podem reagir com aldeídos [58]. Testes de adsorção realizados com grafite contendo 3-aminopropiletosisilanos para a remoção de concentrações elevadas de formaldeído, revelaram ser mais eficaz do que carvão activado [58]. Estes materiais contêm 3,8 mmol/g de grupos amino, disponíveis para a adsorção química das moléculas de formaldeído, o que é indicativo da sua promissora utilização como adsorventes [58].

Finalmente, devido às propriedades peculiares dos polioxometalatos é expectável que a sua imobilização em diferentes suportes proporcione catalisadores eficientes para a purificação do meio ambiente. Efectivamente há referência à utilização de polioxometalatos como catalisadores heterogéneos para a oxidação do formaldeído com oxigénio à temperatura ambiente [31]. Numa avaliação de vários complexos contendo POMs, como catalisadores para a oxidação do formaldeído a ácido fórmico, destacou-se o polioxometalato de Ce(IV)-monosubstituído, NaH₃[SiW₁₁CeO₃₉] (**NaH₃1**) [59]. Este composto apresentou actividade catalítica e selectividade elevada para a oxidação de soluções de formaldeído a ácido fórmico devido, em parte, à sinergia entre o metal activo redox e os protões [59].

O catalisador Ce(SO₄)₂ revelou actividade catalítica para a oxidação aeróbia de H₂CO, mas apenas na presença de um excesso de H₂SO₄, pois na ausência de ácido o catalisador é insolúvel em água e a conversão do formaldeído torna-se muito baixa. Outros compostos derivados do Cério, tais como os dímeros Ce-POMs, Na₁₀(Na₄)₂[(SiW₁₁O₃₉)₂Ce] e H₁₀[(PW₁₁O₃₉)₂Ce], demonstraram actividade catalítica muito baixa na oxidação do formaldeído, provavelmente devido à sua saturação e à não adaptabilidade dos centros de Ce nestes polioxometalatos [59].

Por último, compostos de cobalto, tais como Co-POMs, têm sido referenciados como catalisadores eficientes para a oxidação aeróbia homogénea dos aldeídos. A elevada actividade do Co nestas oxidações provém da sua capacidade para iniciar processos de

oxidação radicalar via interacção com a molécula de formaldeído e da sua participação na cadeia ramificada através da interacção com o intermediário H_2O_2 [60].

2.3.5 Métodos Analíticas para a detecção e quantificação do CO e H_2CO

➤ Métodos de quantificação do CO

A análise quantitativa e qualitativa do monóxido de carbono pode ser realizada por diversos métodos como por exemplo: por espectroscopia IV não dispersiva, através de células electroquímicas, com sensores calorimétricos e pelo método de LaMotte, entre outros [61-63].

A espectroscopia de infravermelho não dispersiva baseia-se na selectividade que o gás possui para absorver a radiação infravermelha, a um comprimento de onda específico. Este método é pouco sensível a variações do caudal, tem velocidade de resposta elevada, sofre pouca interferência de outros compostos e oferece a possibilidade de quantificação de baixas concentrações de CO. No entanto, o equipamento utilizado é dispendioso e a sua utilização tem consumos elevados de energia [61, 62].

O uso de células electroquímicas permite quantificar o monóxido de carbono, uma vez que a corrente eléctrica produzida é função da concentração do gás. Dentro da célula ocorre uma reacção electroquímica entre o CO e o ânodo com a produção de electrões e por conseguinte, a corrente de saída depende da concentração do poluente. O tempo de vida das células electroquímicas é curto (1 a 2 anos) e não é possível operar a temperaturas superiores a 50 °C. No entanto, o baixo custo das células e a facilidade de transporte do equipamento tornam o método vantajoso [62].

O sensor de oxidação catalítica ou sensor calorimétrico baseia-se na medição do calor libertado por oxidação catalítica do gás que é directamente proporcional à concentração do CO. Os aparelhos que utilizam este tipo de sensores são robustos, baratos e simples de usar, embora possuam baixa sensibilidade (a concentração mínima de gás mensurável é 500 ppm) e pouca precisão para concentrações elevadas do CO. Outra desvantagem é o facto do catalisador usado ser susceptível a contaminação por um grande número de substâncias, nomeadamente compostos que contenham silício, fósforo, chumbo ou enxofre [62].

No método LaMotte para a determinação de monóxido de carbono o ar contendo CO o monóxido de carbono tem que ser borbulhado através de uma solução absorvente, a

um caudal constante durante um tempo bem definido, tipicamente 1.0L/min durante 30 min. A solução adquire uma coloração amarela cuja intensidade é proporcional à concentração de CO adsorvido. Por comparação da cor da solução para a amostra desconhecida com um conjunto de cores padrão determina-se um índice numérico que permite determinar a concentração de CO em ppms [63].

➤ Métodos de quantificação do H₂CO

Os métodos para a determinação da concentração de aldeídos atmosféricos são, essencialmente, métodos espectrométricos.

O método principal baseia-se na quantificação indirecta do H₂CO, uma vez que este é primeiro derivatizado e posteriormente os produtos derivatizados são quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detector de UV a um comprimento de onda específico. O reagente mais utilizado na derivatização do formaldeído é o 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) que reage rapidamente em condições ácidas para formar o derivativo 2,4-dinitrofenilhidrazona [64]. Este método possui algumas desvantagens, nomeadamente a possibilidade de outros compostos absorverem no comprimento de onda seleccionado e desta forma interferirem com a quantificação, o tempo de análise é longo e o equipamento analítico é caro [64, 65]. Alternativamente usa-se cromatografia gasosa (GC) com detector FID ou técnicas hifenadas como GC/MS [66].

A quantificação de formaldeído é também realizada pelo método do ácido cromotrópico. O método baseia-se na reacção entre o aldeído e o ácido sulfúrico cromotrópico que forma uma solução corada (roxa), sendo a absorvância da solução a 580 nm proporcional à concentração de formaldeído. Este método é bastante sensível, o que permite quantificar concentrações de formaldeído bastante baixas (0.1-2.0 µg/mL) [67].

Outro método bastante usado para a quantificação do formaldeído em solução aquosa é baseado na reacção do formaldeído com acetilacetona (reagente de Nash) na presença de sais de amónia (reacção de Hantzsch) [68]. O procedimento baseia-se na adição de quantidades iguais de acetato de amónia (2 M), acetilacetona (0.02 M) e ácido acético (0.05 M) à solução de formaldeído. A mistura resultante é submetida a um processo de aquecimento/arrefecimento, sendo depois submetida a análise espectrofotométrica de UV/Visível para a medição da absorvância para um comprimento de onda específico λ (nm)[68,69].

Capítulo 3

Híbridos celulose-sílica incluindo POMs

3.1- Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Materiais híbridos ou compósitos são constituídos por dois ou mais materiais diferentes que podem pertencer à mesma classe ou a classes diferentes, como por exemplo dois metais ou um metal e um cerâmico, respectivamente. Os híbridos orgânico-inorgânicos (OIHs) são constituídos tipicamente por uma matriz de um polímero orgânico e compostos inorgânicos impregnados [70]. Estes híbridos são um tipo relativamente novo de compósitos com propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e térmicas interessantes. A combinação adequada dos componentes orgânicos e inorgânicos leva à formação de materiais que apresentam propriedades complementares e distintas, que não são encontradas nos materiais de partida. Este tipo de materiais envolve conhecimento nas áreas de química inorgânica, química de polímeros, química orgânica, física e biologia [6]. O progresso recente neste campo deve-se largamente à especialização dos químicos de materiais e exemplifica a importância da química no desenvolvimento de materiais avançados com desempenho sem precedentes.

Os materiais híbridos podem ser preparados e modificados com uma grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico [71]. Esta versatilidade confere grande interesse comercial aos materiais híbridos. Além disso estes materiais combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a facilidade de processamento e flexibilidade dos polímeros orgânicos. No conjunto as propriedades ópticas, químicas e termo-mecânicas fazem com que estes materiais apresentem um grande potencial em diferentes aplicações, tais como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos [71, 72].

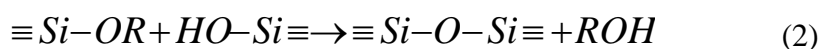
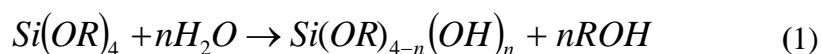
Uma vez que a interacção dos componentes O/I ocorre à escala molecular, a natureza da interface influencia significativamente o material final. Assim, uma abordagem mais detalhada permite classificar os materiais híbridos consoante o tipo de ligações entre as espécies orgânica e inorgânica, resultando duas classes distintas de materiais híbridos. A classe I abrange os materiais híbridos cujas ligações entre os seus componentes sejam do tipo forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio e ainda fracas interacções electrostáticas. Os materiais híbridos cujos componentes se liguem por forças covalentes ou iónico-covalentes inserem-se na classe II [71, 73].

3.2 - Métodos de síntese de Híbridos O/I

Uma percentagem significativa de materiais híbridos orgânico-inorgânicos descritos recentemente é sintetizada usando o processo sol-gel – uma técnica particularmente flexível e versátil. Neste tipo de processo uma suspensão coloidal (sol) transforma-se numa rede sólida tridimensional que imobiliza uma fase líquida nos seus interstícios (gel) através de ligações estabelecidas entre espécies moleculares [74]. O processo sol-gel é relativamente complexo envolvendo diversas variáveis, tais como tempo e temperatura da reacção, natureza do catalisador e sua quantidade, concentração dos reagentes, pH, presença de grupos orgânicos, entre outras. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais [75].

Normalmente, os materiais de partida para um processo sol-gel são polímeros naturais ou sintéticos, alcóxidos de metal- $M(OR)_n$ (onde, M é Si, Ti, Al, etc., e R é CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , etc.) e uma pequena quantidade de catalisador ácido ou básico [72]. O processo é iniciado por precursores moleculares, que podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, usando-se mais frequentemente estes últimos uma vez que possuem uma constituição simples. Os alcóxidos mais utilizados são os de silício, denominados tetraalcóxidos e representados pela fórmula geral $(Si(OR)_4)$ como por exemplo TMOS (tetrametoxisilano) e TEOS (tetraetoxisilano). Ambos têm ampla aplicação na síntese de novos materiais por processos sol-gel, possibilitando a formação de redes inorgânicas de sílica baseadas em ligações do tipo Si-O-Si [71, 76].

As reacções do processo sol-gel podem ser divididas em duas etapas principais, representadas pelas equações 1 e 2.



onde R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo.

Na primeira reacção ocorre a hidrólise do grupo alcóxido com formação de grupos reactivos do tipo silanol, seguindo-se a policondensação desses grupos, que leva à formação do sol e, eventualmente, à formação do gel [75, 77].

A natureza ácida ou básica do catalisador influencia fortemente a cinética da reacção bem como a estrutura final do gel [76]. Se a hidrólise for catalisada por um ácido a velocidade da reacção de hidrólise será maior que a de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas. Pelo contrário, se se utilizar um catalisador básico a velocidade da reacção de condensação será maior que a de hidrólise e as cadeias formadas serão mais longas e menos ramificadas [71].

Além da hidrólise primária e da policondensação dos precursores uma síntese sol-gel envolve outros passos importantes tais como gelificação (acompanhada por um aumento intenso na viscosidade), envelhecimento, secagem, estabilização (térmica ou química) e densificação [72].

3.3- Materiais híbridos à base de celulose

A indústria mundial da pasta produz anualmente mais que 200 milhões de toneladas de pasta de celulose branqueada/não branqueada, sendo a maior parte utilizada para a produção de papel [72]. No entanto, devido às propriedades mecânicas, térmicas e de sorção, as pastas têm vindo progressivamente a ser solicitadas para a produção de fibras modificadas, filmes, revestimentos farmacêuticos, entre outras aplicações [72, 78].

Por outro lado o crescimento dos problemas ambientais, associados à eliminação de diversas matrizes poliméricas orgânicas em fim de vida, e o aumento das necessidades de reciclagem e sustentabilidade são responsáveis pela substituição dos polímeros sintéticos por polímeros orgânicos naturais. A celulose, sendo um polímero natural abundante, biodegradável e regenerável é considerada um suporte orgânico interessante para materiais híbridos orgânico-inorgânicos [79, 80].

Os materiais celulósicos possuem baixas temperaturas de degradação e apresentam grande perda das propriedades mecânicas quando humedecidos. Estas adversidades podem ser superadas pela modificação da superfície com um componente inorgânico como por exemplo sílica. Para os derivados da sílica e celulose, verificou-se que a sílica melhora a estabilidade térmica do polímero original, o seu comportamento lipofílico e a sua afinidade para substratos específicos [72, 80]. Estes híbridos de celulose/sílica (CSHs) foram sintetizados pelo método sol-gel, usando pasta kraft branqueada de eucalipto como fonte de celulose e tetraetoxissilano como precursor de sílica, na presença de um catalisador heteropoliácido [80]. A forte interação das fibras celulósicas com a sílica depositada manifestou uma série de mudanças vantajosas nas suas propriedades. Assim, os híbridos de celulose/sílica mostraram maior hidrofobicidade e estabilidade dimensional na água quando comparados com os materiais celulósicos iniciais, o que se atribuiu à presença da fase inorgânica. Além disso, a incorporação da sílica nos materiais celulósicos aumenta a estabilidade térmica, diminui consideravelmente a condutividade térmica e aumenta a resistência mecânica e a resistência ao fogo dos materiais híbridos [79].

No seu conjunto, estas características potenciam o uso dos híbridos de celulose/sílica para diversos fins tais como, materiais de isolamento térmico ou de empacotamento, podendo assim competir vantajosamente com os materiais convencionais [79].

3.3.1- Materiais híbridos O/I baseados em POMs

Os Polioxometalatos, uma classe única de agregados metal-óxido, têm propriedades que os tornam atractivos para diversas aplicações como por exemplo em catálise, medicina e em ciências dos materiais. Têm sido estudadas várias estratégias que permitam modificar os POMs mantendo a sua integridade estrutural, as suas propriedades intrínsecas e que facilitem a sua implementação em suportes. Uma das estratégias bem sucedidas consiste na combinação de POMs e componentes orgânicos resultando na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POMs [10].

Existem duas classes de materiais híbridos baseados em POMs, classe I e II. Os materiais de classe I originam-se através de fracas interações resultantes da carga aniónica carregada pelo POM. O carácter aniónico do POM permite a sua incorporação em materiais que possuam grupos catiónicos. Por outro lado, a obtenção de materiais híbridos de classe II requer funcionalização covalente das espécies de POM, permitindo o

ancoramento do grupo funcional orgânico através de ligações covalentes[6]. As duas classes de híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POMs estão esquematizadas na **Figura 4**.

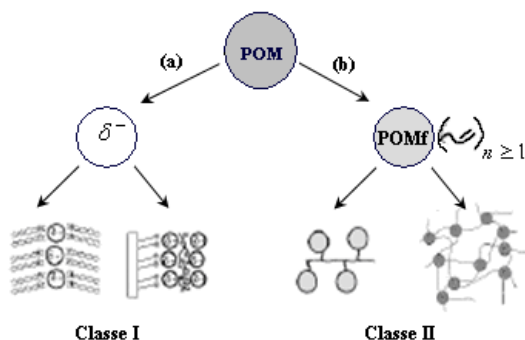


Figura 4: Classes de híbridos Orgânico-Inorgânicos baseados em POMs (adaptada de [6]).

Ao introduzir-se nos materiais híbridos de celulose-sílica diferentes estruturas funcionais, como por exemplo POMs, confere-se-lhes propriedades catalíticas ácidas ou oxidativas [80].

Os novos materiais que são baseados em fibras celulósicas nos quais os oligômeros de sílica formados *in situ* suportam um grupo amino, foram depositados na superfície da celulose. Esses grupos amino protonados permitiram a união do híbrido celulose-sílica com os POMs através de ligações iônicas

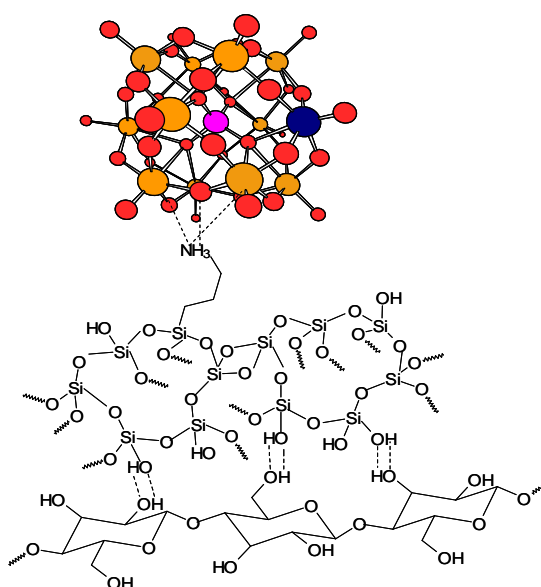


Figura 5: Representação esquemática de CHS com POM incorporado (adaptado de [80]).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os materiais e os reagentes químicos usados. São igualmente descritos os métodos experimentais utilizados para a determinação da capacidade dos catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ na oxidação de monóxido de carbono e formaldeído atmosférico.

4.1- Reagentes e Materiais

Na **Tabela 4** apresentam-se o nome e nº de registo CAS (Chemical Abstract Service) dos reagentes usados neste trabalho experimental, assim como a sua Marca e pureza. Os materiais híbridos utilizados foram: um híbrido de celulose-sílica (CSH), um híbrido de celulose-sílica com o um grupo amino associado (CSH-C₃H₆-NH₂) e dois híbridos de celulose-sílica com os polioxometalatos, PMo₁₁V (CSH-PMo₁₁V) e PMo₁₀V₂ (CSH-PMo₁₀V₂). Estes materiais foram preparados pelo Eng^o Rui Duarte e o Dr^o José Gamelas e fornecidos prontos a serem utilizados.

Tabela 4: Reagentes químicos e sua respectiva Marca e pureza.

| <i>Composto</i> | <i>CAS</i> | <i>Marca</i> | <i>Pureza (%)</i> |
|-----------------------------------------------------------------|------------|----------------|-------------------|
| Formaldeído (HCOH)- sol. aquosa | 50-00-0 | Panreac | 37-38 |
| Hidróxido de sódio (NaOH) | 1310-73-2 | Riedel-de Haën | 98,5 |
| Sulfito de Sódio (Na₂SO₃) | 7757-83-7 | Panreac | PA |
| Ácido Clorídrico (HCl) | 7647-01-0 | Acros Organics | 37 |
| Hidrocloreto Hidroxilamina (NH₂OH.HCl) | 5470-11-1 | Panreac | 99,5 |
| Perclorato de Magnésio [Mg(ClO₄)₂] | 10034-81-8 | Riedel-de Haën | >83 |
| Ascarite | 1310-73-2 | Merk | PA |

Para o procedimento experimental colocaram-se cerca de 200 a 300 mg em tubos de teflon de comprimento semelhante, com diâmetro interno igual a 4 mm (ver Figura 6). Estes tubos foram pesados numa balança analítica ($\pm 0,0001$ g) antes e após o enchimento e devidamente identificados. Nas extremidades dos tubos colocou-se lã de vidro e mediu-se a altura do leito catalítico (~ 10 cm).

Os tubos foram preparados em duplicado, para testar a oxidação de CO e H₂CO, à excepção da amostra CSH-C₃H₆-NH₂ uma vez que esta amostra foi utilizada somente na experiência com o formaldeído.



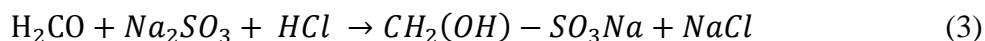
Figura 6: Materiais híbridos de: **(a)** celulose-sílica, **(b)** e **(c)** celulose-sílica incorporando PMO₁₁V e PMO₁₀V₂, respectivamente e **(d)** celulose-sílica com o grupo amino associado.

Do mesmo modo prepararam-se dois tubos de teflon com Perclorato de Magnésio [Mg(ClO₄)₂] e Ascarite, respectivamente, para detecção dos produtos de degradação do formaldeído.

Preparou-se e aferiu-se uma solução de NaOH 0,1 M e uma solução de HCl 0,1 M.

4.1.1-Aferiação da solução aquosa de formaldeído

Diluiu-se 1 mL da solução aquosa de H₂CO (37%, p/p) num balão volumétrico de 100 mL. Num balão de Erlenmeyer de 250 mL adicionaram-se 10 mL desta solução, 20 mL de HCl 0,10 M, 50 mL de Na₂SO₃ 15% e 50 mL de água. A mistura reage segundo a equação (3):



Procedendo-se à titulação do excesso de HCl com alíquotas (10 mL) usando a solução de NaOH 0,1 M e a timolftaleína como indicador. Efectuaram-se quatro titulações, sendo a média de volume de titulante gasto igual a 10,65 mL. No ensaio em branco (i.e sem H₂CO) gastou-se 21,5 mL de NaOH 0,10 M.

Tendo em conta a estequiometria da reacção no ponto de equivalência o número de moles de formaldeído que reagiram é igual à diferença entre o número de moles de NaOH gastos nas duas titulações. Pelo que o cálculo da concentração da solução de formaldeído a 37% é determinado pela Eq.4.

$$[H_2CO] = \frac{[OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-})}{V_F} \cdot f_F \quad (4)$$

onde $[H_2CO]$ e V_F representam a concentração e o volume de formaldeído, respectivamente, $f_F = 100 \text{ mL}^{-1}$ é um factor relativo à diluição da solução de formaldeído e $[OH^-]$ e V_{NaOH} a concentração e o volume da solução de NaOH, respectivamente. O cálculo da concentração efectiva do formaldeído encontra-se especificado no Anexo A.

4.1.2- Geração de formaldeído no estado gasoso

Como o formaldeído é um potencial agente cancerígeno humano, este procedimento foi efectuado na sua totalidade dentro da hotte e com os devidos cuidados de protecção individual (luvas, bata e óculos). O esquema e uma foto da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso são apresentados na **Figura 7**. O procedimento consistiu em pipetar 50 mL da solução aquosa de formaldeído a 37% para um frasco de lavagem, ligar a fonte de ar comprimido ao orifício de entrada do frasco de lavagem e ligar o orifício de saída do frasco ao saco de recolha de gás com 25 dm³ de capacidade máxima. Borbulhou-se ar comprimido no frasco de lavagem, utilizando um caudal reduzido a fim de promover um maior contacto entre as duas fases, permitindo dessa forma obter uma concentração mais elevada de formaldeído no saco de recolha.

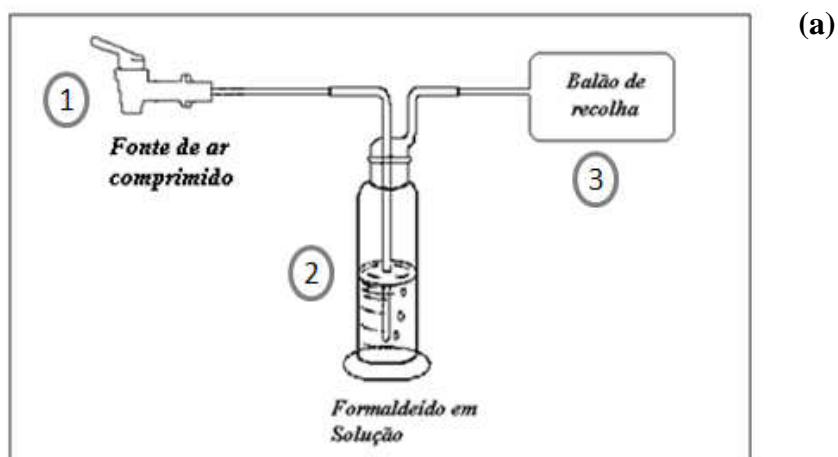


Figura 7- Esquema (a) e Foto (b) da montagem experimental para a obtenção de formaldeído no estado gasoso.

4.2- Oxidação do CO

Para o estudo do efeito dos catalisadores na oxidação do CO utilizou-se o analisador espectroscópico de gás multi-componente MIR 9000 (environment-sa)[81], do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

4.2.1- Princípio de operação do MIR 9000

O MIR 9000 é um analisador multi-componente que recorre a uma fonte de luz infra-vermelha (IV) não dispersiva e que usa a técnica de correlação gás/filtro (CGF). Esta técnica utiliza a absorção do comprimento de onda IV característico de cada gás para o detectar. Um raio de luz IV atravessa uma câmara contendo a amostra de uma mistura de gases desconhecida. Antes de atingir o detector de IV, o raio atravessa um ou mais filtros ópticos para seleccionar um determinado comprimento de onda. O MIR 9000 utiliza uma roda de correlação rotativa de 16 posições, onde as células de gás e os filtros de interferência são colocados, permitindo assim que vários gases sejam simultaneamente analisados. Variações na claridade óptica tal como sujidade nas janelas da célula, potência da fonte de IV e outras causas não relacionadas com as linhas espectrais seleccionadas, não têm qualquer efeito no resultado da detecção do gás, fazendo da CGF uma técnica analítica extremamente sensível e selectiva [81, 82].

O esquema de funcionamento deste analisador encontra-se representado na **Figura 8**.

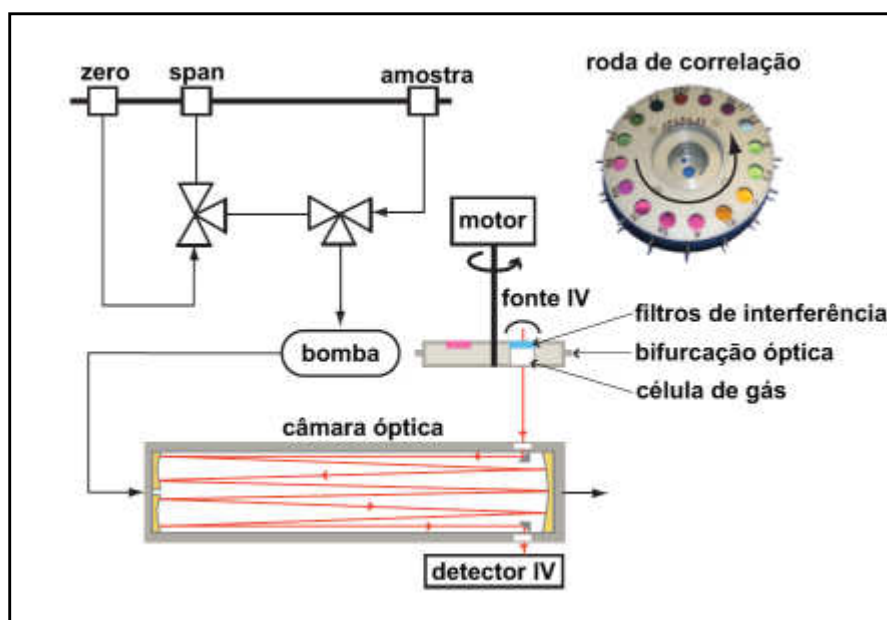


Figura 8- Esquema de funcionamento do MIR 9000 (adaptado de [81]).

4.2.2- Procedimento Experimental para a Oxidação do CO

Primeiro procedeu-se à calibração do analisador MIR 9000 com Azoto, depois alimentou-se CO proveniente de uma garrafa padrão contendo 2000 ppm de CO (span do analisador).

Num saco de recolha de gases de capacidade 25 dm³ (SKC/6400-7D8-205) misturou-se uma pequena fracção de CO com ar purificado. Mediu-se a concentração efectiva de CO no saco de recolha, alimentando a mistura de gases directamente ao analisador.

Posteriormente, para determinar a eficiência catalítica dos materiais em estudo, entre o analisador e o saco de recolha com a mistura de gases foi colocado o tubo contendo o material CHS. Abrindo a válvula do saco, o gás flui para o analisador sendo registada a sua concentração ao longo do tempo. O caudal foi também medido com auxílio de um medidor de caudal.

Repetiu-se o procedimento anterior usando os materiais CSH-PMO₁₁V e CSH-PMO₁₀V₂. Foi preparada nova mistura de gases com diferente teor de CO e repetiu-se o procedimento para o material CSH e para os materiais catalíticos CSH-PMO₁₁V e CSH-PMO₁₀V₂.

A montagem experimental encontra-se ilustrada na **Figura 9**.



Figura 9- Montagem experimental para os ensaios efectuados com CO.

4.3- Oxidação do H_2CO

A montagem experimental utilizada para testar os materiais híbridos na oxidação do formaldeído está ilustrada na **Figura 10**. O gasómetro foi utilizado para garantir que a quantidade de gás usada foi idêntica em todos os ensaios, o que se conseguiu retirando 5 L de água em cada ensaio efectuado.

O procedimento experimental iniciou-se com a calibração do gasómetro (identificado na **Figura 10**), com água e com o seu isolamento do modo a torná-lo hermeticamente fechado.

Os ensaios efectuados com os materiais híbridos foram precedidos de um ensaio de controlo (branco) para determinar a concentração efectiva de formaldeído no saco de recolha. No ensaio em branco ligou-se o balão que continha o formaldeído em estado gasoso directamente à entrada do frasco de lavagem contendo uma solução de 20 mL de Hidroclorato Hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) em 100 mL de água. Estabeleceu-se a ligação entre o frasco de lavagem e o gasómetro e abriram-se as torneiras de entrada de ar e saída de água do gasómetro e também da válvula do saco de recolha (ver **Figura 10**). O fluxo de gás entre as duas extremidades do processo manteve-se aproximadamente constante durante o processo e, quando o nível de água no gasómetro baixou 5 L, fecharam-se as torneiras e registou-se o tempo final.

O procedimento para testar o CSH foi idêntico, tendo-se colocado o tubo com o material a testar (**Figura 10**) entre a saída da fonte de formaldeído e a entrada do frasco lavador.

Finalizada esta sequência (branco+amostra) procedeu-se a uma nova recolha de formaldeído no estado gasoso, uma vez que a quantidade ainda existente no saco de recolha era insuficiente para efectuar novo ensaio. Repetiu-se o procedimento anterior para os materiais híbridos em estudo (CSH- $C_3H_6-NH_2$, CSH- $PMO_{11}V$, CSH- $PMO_{10}V_2$).

Após a realização dos ensaios testou-se a capacidade de regeneração dos materiais híbridos (CSH- $C_3H_6-NH_2$, CSH- $PMO_{11}V$, CSH- $PMO_{10}V_2$). Para isso, fez-se passar simultaneamente pelos três tubos uma corrente de ar comprimido durante um período de 3h, usando um caudal de gás baixo de modo a permitir um bom contacto entre as fases.

Após esta etapa repetiu-se o procedimento descrito anteriormente, efectuou-se uma sequência de ensaios (branco e amostra) para cada material híbrido regenerado.

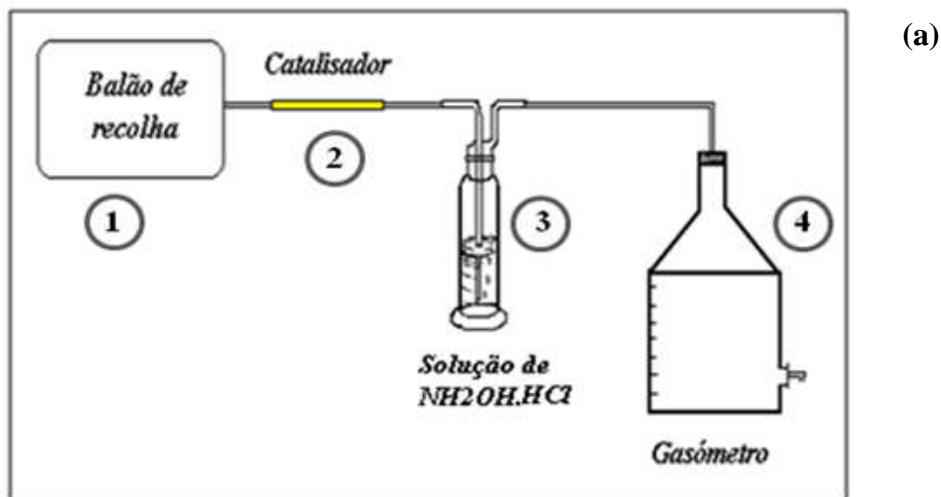
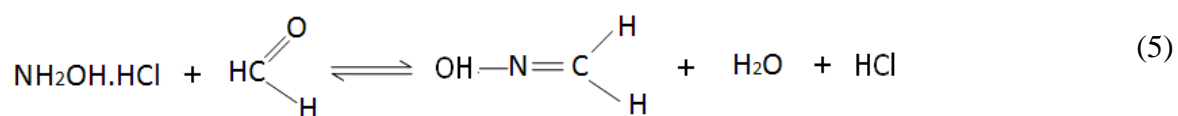


Figura 10- Esquema (a) e foto (b) da montagem experimental do processo de oxidação do formaldeído.

4.3.1- Quantificação do H_2CO convertido

A ISO 11402:2004 [83] especifica três métodos para a determinação do formaldeído livre contido em diferentes tipos de resinas. O “método da hidroxilamina”, padronizado para a determinação do formaldeído livre nas resinas fenólicas [42], baseia-se na reacção do formaldeído com o hidrocloreto de hidroxilamina segundo a Equação 5.



Neste trabalho, adaptou-se o método da hidroxilamina para quantificar o formaldeído existente no frasco de lavagem (identificado na **Figura 10**) em todos os ensaios efectuados. O formaldeído, ao ser borbuhlado na solução de Hidroclorato de Hidroxilamina reage segundo a Eq.5, formando HCl na proporção 1:1. Realizaram-se três titulações de alíquotas (25 mL) da solução contida no frasco de lavagem. Utilizando como titulante solução de NaOH 0,01 M e como indicador alaranjado de metilo (o ponto de viragem situa-se a um pH 3,5-4,0). A diferença entre o volume de NaOH gasto nos ensaios de controlo (branco) e o volume gasto nos ensaios com os materiais híbridos correspondentes, permite calcular o consumo de formaldeído.

4.3.2- Identificação dos produtos de degradação

Esta parte experimental teve como objectivo identificar os produtos da degradação do formaldeído. Visto que a oxidação do formaldeído pode originar como produtos ácido fórmico e/ou dióxido de carbono, consoante a oxidação é parcial ou total, tal como se representa nas equações 6 e 7.



O procedimento seguido foi similar ao descrito anteriormente (4.3) tendo-se realizado em primeiro lugar um ensaio branco (sem amostra). Para isso, conectou-se o balão de formaldeído gasoso à entrada de um frasco de lavagem contendo 100 mL de água e a saída deste frasco foi ligada a um segundo frasco contendo a solução aquosa de Hidroclorato de Hidroxilamina [20 mL (NH₂OH.HCl) em 100 mL de água]. À saída deste colocaram-se em série dois tubos previamente pesados, o primeiro tubo contendo [Mg(ClO₄)₂] e o segundo Ascarite. A extremidade do último tubo foi ligada ao gasómetro. O fluxo de gás entre as duas extremidades do processo foi controlado abrindo as torneiras de entrada de ar e saída de água do gasómetro e também a válvula do saco de recolha. No decorrer do ensaio contabilizou-se o tempo decorrido até o volume de água no gasómetro descer 5 L. Após o ensaio efectuou-se a pesagem dos tubos de Perclorato de Magnésio e Ascarite, e contabilizou-se a diferença de massas.

O procedimento foi repetido inserindo um tubo com a amostra de catalisador CSH-PMo₁₁V entre o saco de recolha do formaldeído e o primeiro tubo de lavagem.

Repetiu-se a sequência (branco + amostra) para a amostra de catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

Para a identificação dos produtos de degradação do formaldeído usa-se um segundo frasco de lavagem com 100 mL de água para absorver o ácido fórmico eventualmente formado. A escolha da água como solvente deve-se à elevada solubilidade do ácido fórmico em água garantindo-se assim que todo o ácido formado fica em solução aquosa. Para quantificar o ácido fórmico produzido efectuaram-se três titulações de alíquotas (25 mL) da solução contida no frasco de lavagem, utilizando a solução de NaOH 0,01 M como titulante e o alaranjado de metilo como indicador. A diferença entre os volumes de NaOH gastos nos ensaios de controlo e os volumes gastos para os ensaios com os catalisadores correspondentes, permitiu o cálculo da concentração de ácido fórmico não convertido.

A utilização de um tubo de [Mg(ClO₄)₂] seguido de um com Ascarite teve como objectivo quantificar o CO₂ produzido pela oxidação total do. O [Mg(ClO₄)₂] é um sal higroscópico, absorvendo a humidade presente na corrente gasosa, permitindo desta forma que a Ascarite absorvesse somente o CO₂ presente no gás. A pesagem do tubo de Ascarite foi sempre pesado antes e depois dos ensaios permitiu quantificar o CO₂ gerado.

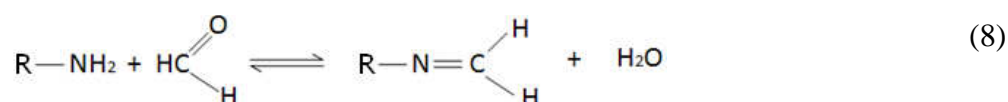
Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1- Materiais e Métodos

Na **Tabela 5** encontram-se especificadas as massas de catalisador utilizadas nas duas reacções de oxidação, a percentagem de material suportado existente na massa total de catalisador e a massa a que corresponde essa percentagem.

As quantidades de POMs (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) suportados em CSH foram retiradas da bibliografia referente à sua síntese e caracterização [80]. A reacção entre os grupos amino suportados e o formaldeído está representada pela Equação 8 [40]. Tendo em conta que uma massa de 272,3 mg de $\text{CSH-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ consumiu, na totalidade dos ensaios efectuados, 3,34 mg de formaldeído calculou-se a percentagem de grupos amino presentes na massa total da amostra a partir da estequiometria da reacção:



onde R, no caso específico da reacção em estudo representa $\text{CSH-C}_3\text{H}_6$.

Tabela 5: Massa total de cada catalisador utilizado e respectiva percentagem e massa de material suportado.

| | <i>Catalisador</i> | <i>m_{total} (mg)</i> | <i>Material suportado</i> | |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------|
| | | | (%) | <i>m (mg)</i> |
| Formaldeído | CSH-PMo11V | 254,6 | 1,8 | 4,583 |
| | CSH-PMo10V2 | 239,6 | 2,6 | 6,230 |
| | CSH-Pr-NH2 | 272,3 | 3,5 | 1,715 |
| | CSH | 283,9 | ---- | ---- |
| CO | CSH-PMo11V | 228,0 | 1,8 | 4,104 |
| | CSH-PMo10V2 | 217,9 | 2,6 | 5,665 |
| | CSH | 250,8 | ---- | ---- |

Na oxidação do CO, a mistura gasosa preparada foi suficiente para realizar todos os ensaios pelo que a concentração inicial de gás foi a mesma para todos os materiais testados. Para cada um dos materiais foram efectuados três ciclos catalíticos consecutivos com concentrações iniciais de CO de 48,5 ppm, 17,8 ppm e 11,1 ppm.

No caso da oxidação do formaldeído a quantidade preparada não foi suficiente, a concentração variou em cada ciclo efectuado, garantindo-se que o ensaio em branco e o de teste tinham a mesma concentração inicial. Assim, para ter a noção das concentrações utilizadas para cada catalisador ao longo dos vários ciclos catalíticos, apresentam-se na **Tabela 6** as gamas das concentrações iniciais de H₂CO para cada material híbrido.

Tabela 6: Gama de concentrações iniciais de formaldeído (g/L e ppm) utilizadas para cada amostra de material híbrido.

| <i>CSH-</i> | $[H_2CO]*10^4$ (g/L) | $[H_2CO]$ (ppm) |
|--------------------------------------------------|----------------------|-----------------|
| <i>PMo₁₁V</i> | 6,78-7,26 | 565-605 |
| <i>PMo₁₀V₂</i> | 6,68-8,41 | 557-701 |
| <i>C₃H₆-NH₂</i> | 6,73-6,92 | 561-577 |

Em estudos de catálise a forma mais usual de expressar os resultados experimentais é através da velocidade de reacção (*r*). A velocidade de reacção depende das características do sistema em estudo, nomeadamente da concentração inicial dos componentes e das condições de Pressão e Temperatura em que a reacção é realizada. Enquanto que em catálise homogénea as velocidades reaccionais são normalmente expressas por unidade de volume de reactor, *r* [mol/(dm³.s)] no caso das reacções heterogéneas, as velocidades de reacção geralmente são expressas em função da massa de catalisador utilizada, *r*_{cat} [mol/(g_{cat}.s)][84].

Neste trabalho as velocidades de reacção vão ser apresentadas de três formas distintas devido às características específicas dos materiais utilizados. Primeiro, como se está perante um mecanismo catalítico heterogéneo, vão ser expressas em função da massa de catalisador, isto é de material híbrido, *r*' [mmol/(mg_{cat}.s)]. No entanto, como nem todo o catalisador é fase activa pode expressar-se a velocidade em termos da massa de fase activa (neste caso POM), *r*'' [mmol/(mg_{POM}.s)]/[mmol/(mmol_{POM}.s)]. Por último, uma vez que os centros activos se encontram no vanádio, a velocidade pode ser expressa ficar em função do número de moles de vanádio, *r*''' [mmol/(mmol_V.s)].

5.2- Oxidação do CO

A eficiência catalítica dos materiais híbridos contendo PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, para a oxidação do CO, foi testada utilizando o analisador MIR 9000. Apesar da versatilidade e tecnologia avançada que utiliza, este analisador não se revelou adequado para os estudos pretendidos devido à impossibilidade em regular o caudal de gás. A gama de caudais de operação do equipamento situa-se entre 1 a 1,5 L/min, sendo o caudal auto-regulado pelo analisador consoante a concentração da amostra. Assim recorreu-se a um medidor de caudal externo para medir o caudal exacto de gás no leito catalítico, sendo o valor obtido 1,2 L/min. Os resultados obtidos com os materiais híbridos: CSH, CSH- PMo_{11}V e CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ são apresentados sob a forma de curvas de concentração de CO ao longo do tempo na **Figura 11 (a), (b) e (c)** para concentração de CO na alimentação de 48,5 ppm, 17,8 ppm e 11,1 ppm, respectivamente.

Os resultados medidos pelo analisador MIR 9000 em cada ciclo catalítico, isto é concentrações à entrada e à saída do leito catalítico para os diferentes catalisadores utilizados encontram-se na **Tabela 7**. Os valores calculados das conversões de CO em cada ciclo catalítico apresentam-se também na **Tabela 7**.

Tabela 7: Conversão de CO e concentrações de CO e CO_2 na alimentação e na corrente de saída do reactor* para os diferentes materiais híbridos.

| | <i>Catalisador</i> | <i>CSH</i> | | <i>CSH-PMo₁₁V</i> | | <i>CSH-PMo₁₀V₂</i> | |
|---------------------------|---------------------|------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------------|
| | | CO | CO ₂ | CO | CO ₂ | CO | CO ₂ |
| Ciclo Catalítico 1 | entrada (ppm) | 48,5 | 2,0 | 48,5 | 2,0 | 48,5 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 48,5 | 2,0 | 48,4 | 3,0 | 48,2 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,21 | ---- | 0,62 | ---- |
| Ciclo Catalítico 2 | entrada (ppm) | 17,8 | 2,0 | 17,8 | 2,0 | 17,8 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 17,8 | 2,0 | 17,7 | 3,0 | 17,6 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,56 | ---- | 1,12 | ---- |
| Ciclo Catalítico 3 | entrada (ppm) | 11,1 | 2,0 | 11,1 | 2,0 | 11,1 | 2,0 |
| | saída (ppm)* | 11,1 | 3,0 | 11,0 | 3,0 | 10,9 | 3,0 |
| | x_{CO} (%) | 0 | ---- | 0,90 | ---- | 1,80 | ---- |

*em estado estacionário.

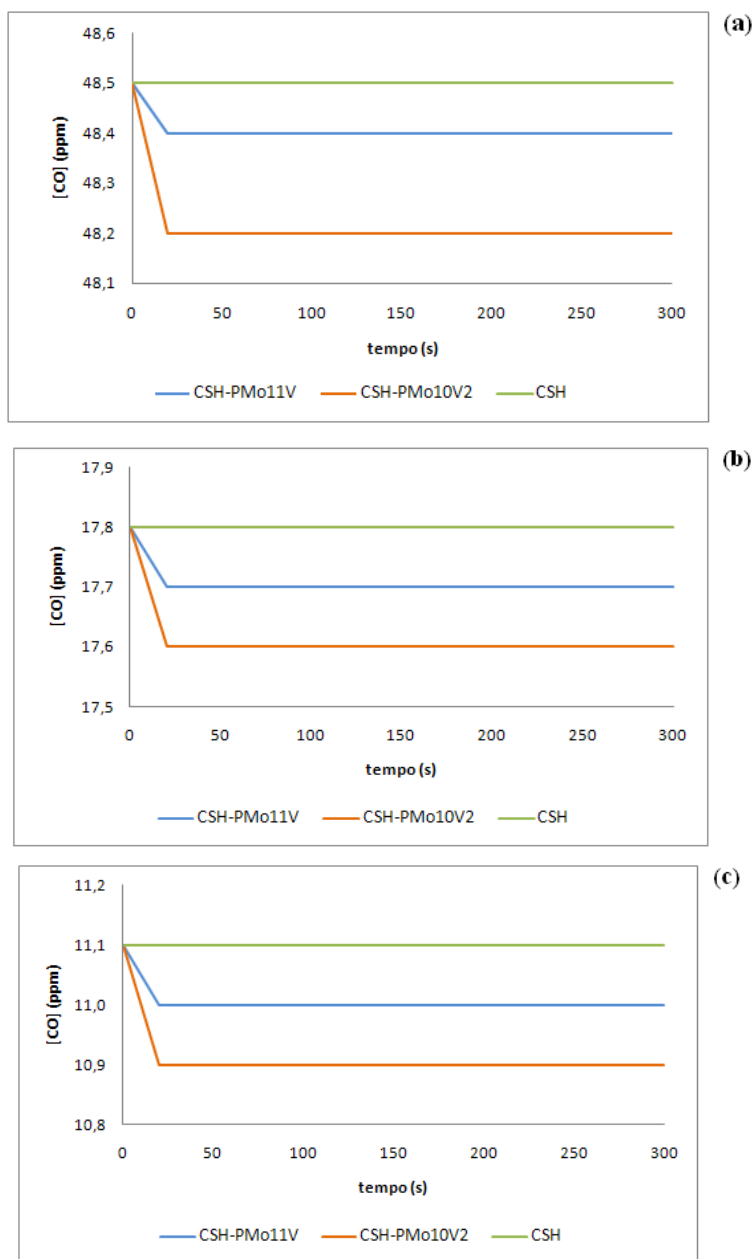


Figura 11: Perfis de concentração do CO ao longo do tempo utilizando diferentes amostras de material híbrido (— CSH, — CSH-PMo11V, — CSH-PMo₁₀V₂) para diferentes concentrações iniciais de CO no saco de recolha.

Analisando os resultados da **Figura 11**, pode observar-se que a concentração de CO diminui nos primeiros 20 s e depois permanece constante até ao final da experiência (330 s). Estes perfis de concentração indicam que durante os primeiros 20 s de experiência o reactor encontrava-se em estado não estacionário e que a partir daí se atingiu o estado estacionário.

Os resultados obtidos indicam que o material híbrido CSH é inerte, uma vez que a concentração de monóxido de carbono se mantém constante ao longo do tempo. Os

materiais híbridos CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ evidenciaram alguma actividade catalítica reduzindo a concentração de CO em 0,1 e 0,3 ppm, respectivamente. Esta diferença poderá indicar que o CSH-PMo₁₀V₂ possui actividade catalítica superior ao CSH-PMo₁₁V e poderá estar relacionada com as diferentes quantidades de POM e de vanádio em cada catalisador, uma vez que este foi identificado como centro activo neste tipo de materiais [85]. Assim, no caso específico da oxidação do CO é de esperar que o aumento do número de vanádios do POM amplie satisfatoriamente a actividade catalítica do catalisador.

Atendendo a que a variação da concentração de CO entre a entrada e a saída do reactor foi muito reduzida e que não é possível reduzir o caudal optou-se por verificar a influência da concentração inicial de CO na actividade catalítica dos catalisadores. Efectuaram-se mais dois ensaios com teores menores de CO, 17,8 ppm e 11,1 ppm, respectivamente. Na **Figura 11 (b) e (c)** podem visualizar-se os resultados obtidos.

Analisando os resultados da **Figura 11** verifica-se que a variação da concentração inicial de CO não influencia os resultados obtidos em termos de variação de concentrações. O CSH-PMo₁₁V reduziu em todos os ensaios 0,1 ppm de CO face à concentração inicial. O CSH-PMo₁₀V₂ no primeiro ensaio reduziu de 0,3 ppm a concentração inicial de CO, diminuindo posteriormente essa capacidade para 0,2 ppm nos restantes ensaios.

Em todos os ensaios efectuados para os materiais catalíticos CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ verifica-se que após 20 s de reacção é atingido o estado estacionário durante o qual os catalisadores não desactivam. Este patamar traduz o equilíbrio entre os processos de oxidação do CO e redução dos catalisadores.

O volume pequeno do leito catalítico (1,26E-03 dm³) aliado com o caudal elevado de gás utilizado (1,2 L/min) originou um tempo de residência no reactor de 0,063 s. O tempo de residência dos reagentes no reactor influencia directamente as conversões obtidas, neste caso um tempo de residência tão pequeno originou conversões inferiores a 2% (ver **Tabela 7**). As soluções possíveis para aumentar o tempo de residência seriam diminuir o caudal volumico de gás alimentado ao reactor e/ou aumentar a massa de catalisador. A primeira solução não foi possível uma vez que o caudal era auto-regulado pelo analisador, quanto ao aumento da massa também não foi efectuado porque não disponhamos de material híbrido suficiente e o objectivo do trabalho era a realização de ensaios catalíticos preliminares.

De acordo com as medições efectuadas pelo analisador de CO, todo o monóxido de carbono foi convertido em dióxido de carbono. Analisando os valores das concentrações de CO e CO₂ para todos os ensaios catalíticos efectuados (**Tabela 7**) pode constatar-se que

não há uma relação estequiométrica entre o aumento da quantidade de CO₂ e a diminuição da concentração de CO. A formação de CO₂ é superior o que é indicativo da existência de CO₂ no ar purificado e/ou de reacções secundárias entre os POMs e outros contaminantes existentes no ar purificado.

➤ Estudo Cinético

A reacção formal que traduz a oxidação do CO a CO₂, na presença dos catalisadores em estudo, encontra-se representada pela Equação 9.



onde Cat representa o catalisador utilizado (CSH-PMo₁₁V ou CSH-PMo₁₀V₂).

Considerando que a reacção de oxidação do gás decorreu num reactor de leito fixo com escoamento pistão (geralmente designado por PFR-Plug Flow Reactor), efectuou-se um balanço material ao reactor (Anexo B). Procedeu-se ao cálculo da velocidade da reacção (r_{CO}') e também da constante aparente (k_{CO}') considerando a reacção de pseudo ordem zero. Esta aproximação, baseada na existência de grande excesso de reagente no meio reaccional, encontra-se explicitada através das Equações 10, 11 e 12.

$$r_{CO}' = k_{CO} \cdot \underbrace{[CO]}_{excesso} \quad (10)$$

$$k_{CO}' = k_{CO} \cdot [CO] \quad (11)$$

$$r_{CO}' = k_{CO}' \quad (12)$$

onde [CO] representa a concentração de monóxido de carbono, k_{CO} e k_{CO}' representam a constante real e aparente da reacção, respectivamente e r_{CO}' (mmol/mg_{cat}.s) representa a velocidade da reacção expressa por unidade de massa de catalisador (isto é material híbrido).

As velocidades de reacção foram calculadas de três formas diferentes, para o primeiro ensaio ($[\text{CO}]_0=48,5$ ppm), tendo em conta as grandezas do sistema consideradas. Assim calculou-se relativamente à massa de catalisador utilizada (CSH-POMs), em relação à massa e número de moles de catalisador activo (PMo_{11}V e $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) e em relação ao número de moles de vanádio existentes em cada catalisador. Os resultados obtidos para as velocidades de reacção encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8- Velocidades de reacção para cada catalisador utilizado, no ensaio com concentração inicial de CO de 48,5ppm.

| | <i>Catalisador</i> | |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | CSH- PMo_{11}V | CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ |
| r_{CO}' mmol/(mg _{cat} .s)* | 3,6E-10 | 1,1E-09 |
| r_{CO}'' mmol/(mg _{POM} .s)* | 2,0E-08 | 4,3E-08 |
| r_{CO}''' mmol/(mmol _{POM} .s)* | 3,6E-05 | 7,5E-05 |
| r_{CO}'''' mmol/(mmol _v .s)* | 1,6E-09 | 2,4E-09 |

* k_{CO} aparente é igual a r_{CO} de acordo com a Eq. 12

Analisando os valores obtidos observa-se que consoante a grandeza extensiva considerada, os valores de velocidade de reacção modificam-se. Das três grandezas consideradas, a velocidade mais elevada obteve-se quando se expressou por massa de POM indicando que os POMs são as espécies catalíticamente activas e por isso incrementam a velocidade de reacção.

O suporte é inerte e por isso a discussão deve centrar-se nas velocidades calculadas em relação à massa e/ou mol de POM (r_{CO}'') e em relação ao numero de moles de vanádio existentes em cada catalisador (r_{CO}''''). Verifica-se que a velocidade de reacção depende da quantidade de vanádio. As velocidades calculadas em relação à massa/mol de POM (r_{CO}'') para cada catalisador indicam que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ é catalíticamente mais activo que o CSH- PMo_{11}V , uma vez que para o primeiro obtêm-se velocidades superiores. Os valores obtidos para as velocidades de reacção são coerentes com o que se tem constatado ao longo de toda a discussão, ou seja, as velocidades de reacção mostram que o CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ é mais eficiente que o CSH- PMo_{11}V .

De modo a compreender o efeito da concentração inicial de CO na conversão efectuou-se a representação desses dados (**Figura 12**).

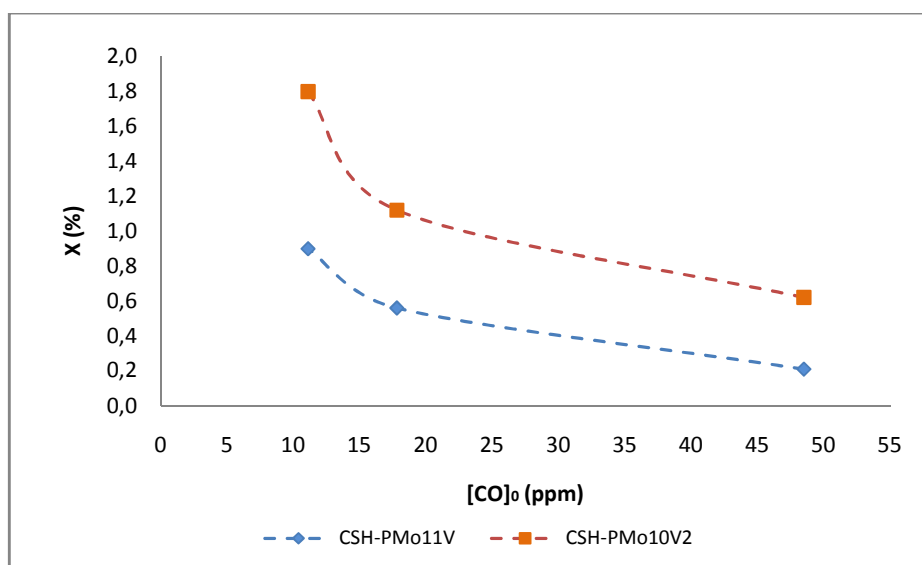


Figura 12- Conversão (%) de CO obtida para as diferentes concentrações iniciais de gás (ppm).

Analisando figura nota-se uma tendência de diminuição da conversão com o aumento da concentração inicial de CO. A gama de conversões obtida foi muito reduzida, situando-se abaixo dos 2% e por isso não se pode afirmar que o comportamento observado é conclusivo. Serão necessários estudos mais pormenorizados para confirmar os resultados.

No entanto representando a conversão em função do inverso da concentração inicial de reagente para os catalisadores utilizados (**Figura 13**) verifica-se uma relação linear que confirma a ordem zero da reacção em relação ao CO.

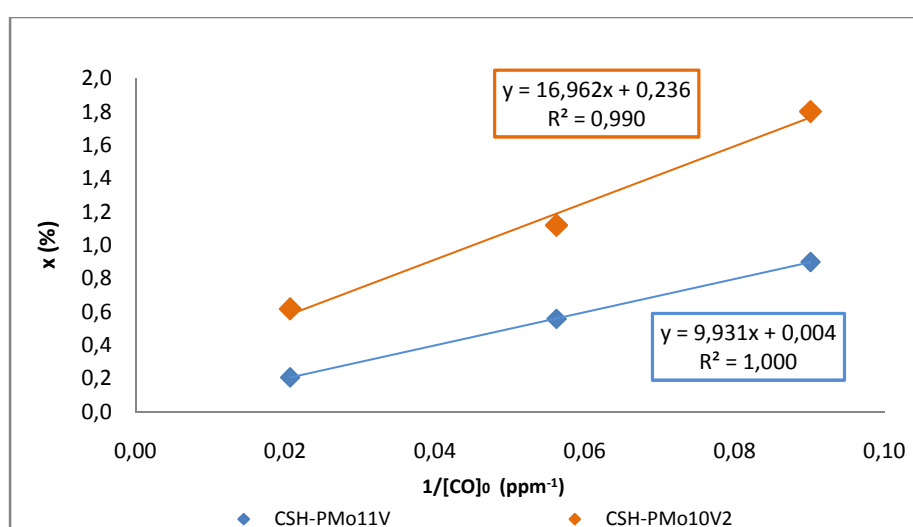
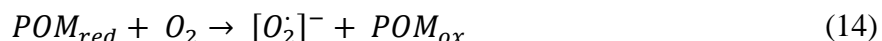


Figura 13: Conversão do CO (%) em função do inverso da concentração inicial (ppm⁻¹).

Nota: A relação entre a conversão e a concentração inicial de reagente varia consoante a ordem da reacção, como se pode constatar pelas equações apresentadas na tabela A.1.

5.2.1- Reacções químicas envolvidas na catálise do CO/ POMs

A oxidação do monóxido de carbono pode ocorrer segundo um mecanismo radicalar, onde o catalisador na forma reduzida (Eq 13) favorece formação de espécies radicais de oxigénio altamente reactivas (Eq 14). O POM ao entrar em contacto com a mistura alimentada (alguns componentes oxidáveis – **Sub**) ao reactor oxida o **Sub** e consequentemente reduz-se. A sua forma reduzida activa o oxigénio transformando-o em radicais activos que depois serão os principais responsáveis pela oxidação do monóxido de carbono ao longo do tempo de reacção. O mecanismo reaccional proposto encontra-se descrito pelas Equações 13, 14 e 15.



onde Sub pode ser qualquer componente oxidável do sistema, incluindo o CO.

5.3- Oxidação do H₂CO

5.3.1- Metodologia de análise

Os métodos existentes na literatura referentes à quantificação do formaldeído utilizam essencialmente técnicas espectrofotométricas, no entanto apesar de usarem uma tecnologia avançada e precisa possuem como principais desvantagens o custo económico elevado e o facto da não adequabilidade à fase gasosa [64,65]. O método proposto contorna essas desvantagens, uma vez que para além de utilizar equipamento versátil e de baixo custo, também permite quantificar quantidades elevadas de formaldeído gasoso, mesmo a baixas temperaturas e em situações em que as reacções são extremamente rápidas.

Numa primeira abordagem, aferiu-se a solução de formaldeído através do método de referência baseado na equação 3, tendo-se obtido uma concentração de 324 g/L. Esta

quantificação permitiu conhecer a concentração inicial de formaldeído, que estaria na base de todo o procedimento experimental.

Posteriormente tentou ajustar-se o método de referência ao “método da hidroxilamina”. De modo a aumentar o rigor do método utilizou-se menor quantidade de reagente (1 mL) e efectuaram-se as titulações com uma solução de titulante mais diluída (0,01 M). Assim, por tentativas, foram utilizadas diferentes proporções de hidrocloreto de hidroxilamina até que se obteve exactamente a mesma concentração obtida pelo método de referência, 324 g/L. As proporções de reagentes que permitiram obter uma concentração de formaldeído igual à aferida pelo método de referência foram: 1mL de formaldeído (1%), 10 mL de água e 20 mL de hidrocloreto de hidroxilamina (1%).

Para quantificar o formaldeído proveniente do saco de recolha utilizou-se um processo titulométrico, que se baseou na quantificação do HCl formado por reacção (Eq.5) através da utilização de uma solução titulante de NaOH 0,01 M utilizando o indicador alaranjado de metilo. Deste modo, conseguiu otimizar-se a quantidade necessária de reagente na mistura reaccional que permitisse um consumo total de formaldeído gasoso. A composição da mistura reaccional que permitiu o consumo total do gás era constituída por 20 mL de hidrocloreto de hidroxilamina (10%) e 100 mL de água, e o volume gasto de titulante situou-se entre 2-3 mL em todas as titulações efectuadas.

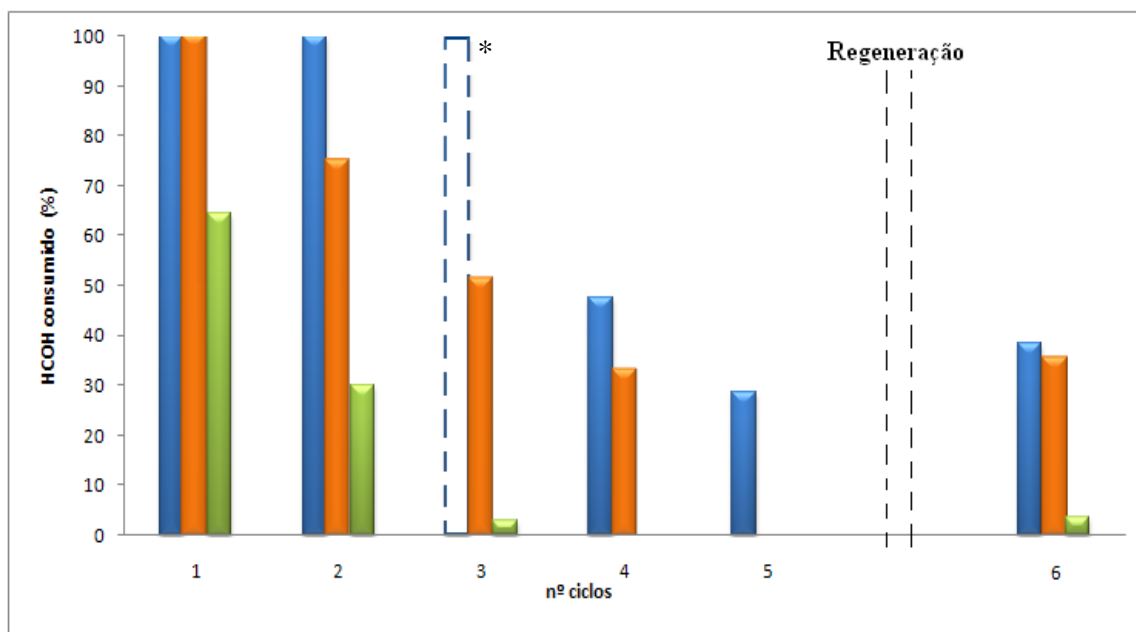
Deste modo conseguiu validar-se, por métodos analíticos independentes, uma metodologia de quantificação para o formaldeído que se revelou exacta, de baixo custo associado e perfeitamente adequada ao trabalho experimental desenvolvido no âmbito da elaboração desta dissertação.

5.3.2- Análise dos resultados

Realizou-se um ciclo experimental para o material CSH, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4, tendo-se verificado a sua inércia relativamente ao consumo de formaldeído. Para os restantes materiais calculou-se a conversão de formaldeído em cada ciclo através de um balanço mássico efectuado ao reactor catalítico (ver Anexo B). Na **Figura 14** apresentam-se as conversões do H_2CO em cada ciclo para as três amostras utilizadas: CSH- $PMo_{11}V$, CSH- $PMo_{10}V_2$ e CSH- $C_3H_6-NH_2$.

Outra forma de apresentar os resultados obtidos pode visualizar-se na **Figura 15**, onde se representa a percentagem de formaldeído consumido para cada material híbrido ao longo do volume de gás alimentado ao reactor. No Anexo C encontram-se as tabelas com

os dados que permitiram o cálculo da conversão de formaldeído ao longo dos vários ciclos catalíticos.



* Este ciclo pode estar afectado de erro uma vez que a titulação só foi possível realizar no dia seguinte à execução da experiência.

Figura 14: Relação entre as conversões de formaldeído obtidas em cada ciclo experimental para diferentes amostras de material híbrido (■-CSH-PMo₁₁V, ■-CSH-PMo₁₀V₂, ▲-CSH-C₃H₆-NH₂).

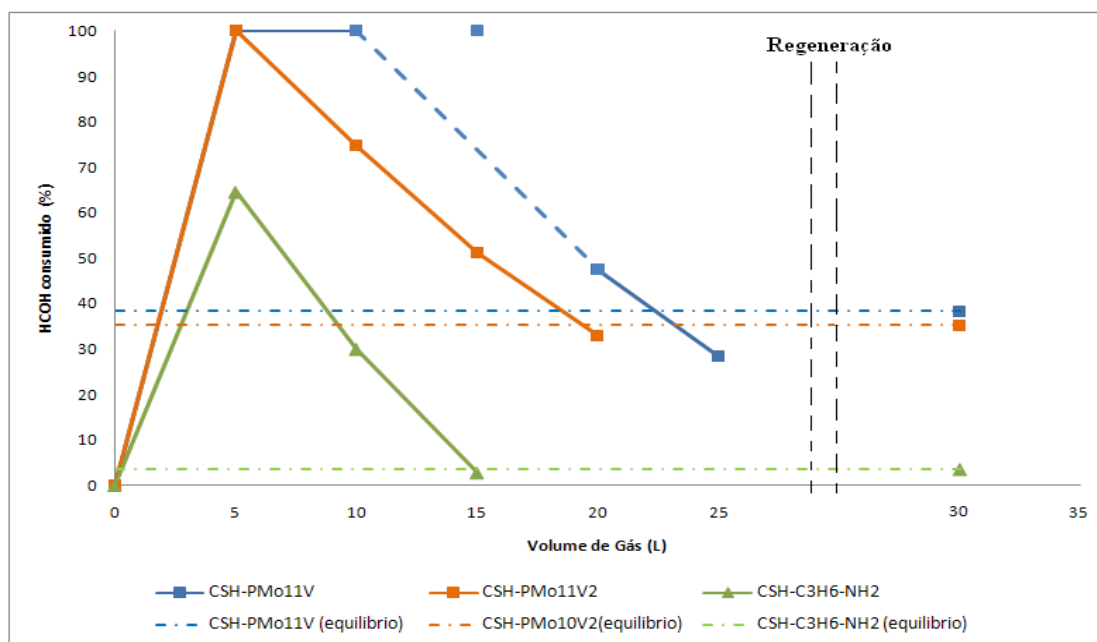


Figura 15: Percentagem de formaldeído consumido em cada passagem de 5 L de gás pelas diferentes amostras de materiais híbridos.

Analisando a **Figura 14**, verifica-se que o catalisador CSH-PMo₁₁V possui actividade catalítica elevada, uma vez que consegue converter todo o formaldeído durante dois ciclos consecutivos. No 4º ciclo a sua actividade diminui para cerca de metade e baixa mais um pouco no 5º ciclo. A diminuição verificada deve-se à saturação do catalisador com H₂CO, porque a velocidade de reoxidação do catalisador é inferior à velocidade de oxidação do formaldeído. O valor obtido experimentalmente para 20 L de gás alimentado ao reactor (3º ciclo) está representado na **Figura 15** como um ponto isolado porque não se considera um valor fidedigno, uma vez que a titulação só foi possível realizar no dia seguinte ao ensaio. Analisando o comportamento dos restantes catalisadores ao longo do volume total de gás fluido no reactor (ver **Figura 15**), por analogia, era de prever que o CSH-PMo₁₁V exibisse um comportamento semelhante aos restantes. Como tal não sucedeu representou-se a tracejado o comportamento esperado para o catalisador entre os volumes totais de gás fluidos no reactor de 15 e 25 L.

Para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂, observa-se actividade catalítica máxima só no 1º ciclo. Nos três ciclos seguintes a actividade reduz-se gradualmente com a mesma proporção em cada ciclo. Uma vez que o objectivo do trabalho não se centrava na obtenção da saturação total dos catalisadores, mas sim no estudo do seu comportamento catalítico ao longo de alguns ciclos consecutivos, não se efectuaram mais ciclos catalíticos após o 4º, visto que a conversão atingida já era inferior a 40%.

Para o catalisador contendo grupos amino verifica-se uma conversão de H₂CO muito baixa relativamente aos híbridos com POMs, atingindo-se uma saturação praticamente total logo após o 3º ciclo. Isto acontece porque não estamos perante um fenómeno catalítico mas sim de quimissorção, por isso os grupos amino perante concentrações tão elevadas de H₂CO saturam.

A superioridade catalítica do CSH-PMo₁₁V relativamente ao CSH-PMo₁₀V₂ é notória embora estudos preliminares com este tipo de POMs levasse a crer que a actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂ fosse ligeiramente superior à do CSH-PMo₁₁V, uma vez que os centros activos dos catalisadores são as espécies vanádio. Nesta experiência verificou-se exactamente o oposto o que poderá ser explicado com base no potencial redox dos catalisadores, pois sabe-se que quanto maior o potencial maior a actividade catalítica observada. No caso específico dos catalisadores em estudo, a espécie activa PMo₁₁V possui potencial redox um pouco superior à espécie activa PMo₁₀V₂, por isso depende-se que no caso da oxidação do formaldeído o factor determinante na actividade catalítica foi o potencial redox dos POMs [86].

Neste trabalho a facilidade de reoxidação dos catalisadores ao longo dos vários ciclos catalíticos não se mostrou muito evidente, porque foram utilizadas concentrações elevadíssimas de formaldeído (**Tabela 6**). No entanto, considerando que uma das potenciais vantagens deste tipo de catalisadores é a possibilidade de reoxidação, procedeu-se a um teste catalítico após regeneração com uma corrente de ar comprido durante três horas consecutivas. O 6º ciclo representado na **Figura 14** corresponde a este ensaio. Para os catalisadores à base de POMs observa-se, tal como esperado, um aumento de actividade catalítica embora não muito significativo. Mais uma vez, após regeneração o catalisador CSH-PMO₁₁V mostrou-se mais eficiente do que o CSH-PMO₁₀V₂.

Em relação ao CSH-C₃H₆-NH₂, após regeneração observou-se um aumento insignificante (cerca de 1%) na sua capacidade remoção de H₂CO.

O patamar, representado na **Figura 15** a tracejado, indica a actividade catalítica real dos POMs, nas condições específicas em que este trabalho experimental foi elaborado. Pode dizer-se que este patamar corresponde ao estado estacionário dos catalisadores, o que é indicativo do equilíbrio entre os processos de redução e oxidação dos catalisadores e do formaldeído, respectivamente.

Na **Tabela 9** encontram-se os valores da quantidade de formaldeído fornecida e consumida em cada ciclo experimental. Idealmente, a quantidade de formaldeído fornecida deveria ser constante em cada ciclo experimental. No entanto tal não possível obter devido à dificuldade de controlo do caudal de arraste de formaldeído para o estado gasoso.

Tabela 9: Quantidade (mg) de H₂CO fornecida e consumida em cada ciclo experimental.

| Ciclos | CSH- PMO ₁₁ V | | CSH- PMO ₁₀ V ₂ | | CSH- C ₃ H ₆ -NH ₂ | |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) | H ₂ CO fornecido(mg) | H ₂ CO consumido(mg) |
| 1º | 3,39 | 3,39 | 3,96 | 3,96 | 3,46 | 2,23 |
| 2º | 3,34 | 3,34 | 4,20 | 3,15 | 3,36 | 1,01 |
| 3º | 3,53 | 3,53 | 3,34 | 1,71 | 3,46 | 0,10 |
| 4º | 3,39 | 1,61 | 3,58 | 1,18 | ---- | ---- |
| 5º | 3,63 | 1,03 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Reg. | 3,58 | 1,37 | 3,41 | 1,27 | 3,36 | 0,12 |
| Total | 20,85 | 14,27 | 18,50 | 11,27 | 13,65 | 3,46 |

O consumo total de formaldeído face ao total fornecido para os catalisadores CSH-PMO₁₁V e CSH-PMO₁₀V₂ foi de 6,58E-03 g e 7,23E-03 g, respectivamente. Isto significa que o CSH-PMO₁₀V₂, apesar de ter apresentado uma perda de actividade catalítica mais

acentuada que o CSH-PMo₁₁V (ver **Figura 14**) ao longo dos vários ciclos, conseguiu na totalidade consumir maior quantidade de formaldeído. A explicação para a diminuição precoce de actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂ face ao CSH-PMo₁₁V pode ser explicada, em parte, pela diferença de quantidades fornecidas de gás para cada catalisador, mais especificamente nos dois primeiros ciclos catalíticos. Nestes dois primeiros ensaios, forneceram-se mais 1,44E-03 g de formaldeído para o CSH-PMo₁₀V₂ que para o CSH-PMo₁₁V, o que correspondeu a uma diferença de cerca de 100 ppm em cada um destes ciclos. Perante concentrações tão elevadas, esta variação de aproximadamente 100 ppm pode ter originado antecipadamente uma perda de actividade catalítica do CSH-PMo₁₀V₂.

Para o grupo amino, o consumo total de formaldeído face ao total fornecido foi muito pequeno, de um total de 13,65E-03 g fornecidos apenas 3,46E-03 g foram consumidos.

➤ Velocidades e constantes Cinéticas de Reacção

Os cálculos das velocidades de reacção e das respectivas constantes cinéticas foram realizados somente para o ciclo catalítico efectuado após a regeneração dos catalisadores. Através de um balanço material ao reactor catalítico (Anexo B), calculou-se a velocidade de reacção para cada catalisador. Efectuou-se também o cálculo da constante aparente (k_F') considerando a reacção de pseudo ordem zero. Esta aproximação teve em conta a concentração em excesso de reagente no meio reaccional, o raciocínio efectuado encontra-se explicitado através das Equações 16, 17 e 18.

$$r_F' = k_F \cdot \underbrace{[H_2CO]}_{\text{excesso}} \quad (16)$$

$$k_F' = k_F \cdot [H_2CO] \quad (17)$$

$$r_F' = k_F' \quad (18)$$

onde $[H_2CO]$ representa a concentração de formaldeído, k_F e k_F' representam a constante real e aparente da reacção, respectivamente e r_F' representa a velocidade da reacção (mmol/mg_{cat}.s).

Tal como para o CO, no caso do H₂CO também se efectuou o cálculo das velocidades de reacção relativamente à massa de catalisador utilizada (CSH-POMs), em

relação à massa/número de moles de catalisador activo (PMo_{11}V , $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ e NH_2) e em relação ao número de moles de vanádio existentes em cada catalisador.

A partir de um balanço de massa ao reactor catalítico (Anexo B) e tendo em conta as grandezas consideradas, deduziram-se as equações para o cálculo das velocidades de reacção. Na **Tabela 10** encontram-se explicitadas as equações utilizadas no cálculo das velocidades de reacção para a oxidação do H_2CO . Na **Tabela 11** apresenta-se a média das velocidades de reacção, para cada catalisador, referente aos ciclos catalíticos anteriores à regeneração dos catalisadores.

Tabela 10: Equações de velocidade de reacção considerando diferentes grandezas do sistema.

| <i>Unidades</i> | <i>Equações</i> |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$ | $r'_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{W_{\text{cat}}} \quad (19)$ |
| $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{Act}}\cdot\text{s})$ | $r''_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{W_{\text{Act}}} \quad (20)$ |
| $\text{mmol}/(\text{mmol}_V\cdot\text{s})$ | $r'''_F = \frac{Q \cdot (C_F - C_{F0})}{n_V} \quad (21)$ |

Tabela 11: Média das velocidades de reacção para os catalisadores utilizados.

| | <i>Catalisador</i> | | |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|
| | CSH- PMo_{11}V | CSH- $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ | CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2^{**}$ |
| r'_F $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})^*$ | 1,6E-07 | 1,5E-07 | 6,4E-08 |
| r''_F $\text{mmol}/(\text{mg}_{\text{POM}}\cdot\text{s})^*$ | 8,9E-06 | 5,8E-06 | 1,8E-06 |
| r'''_F $\text{mmol}/(\text{mmol}_{\text{POM}}\cdot\text{s})^*$ | 1,2E-02 | 1,0E-02 | 2,9E-05 |
| r_F $\text{mmol}/(\text{mmol}_V\cdot\text{s})^*$ | 8,0E-07 | 3,6E-07 | ---- |

* k_F aparente é igual a r_F de acordo com a Eq. 18.

** no caso do CSH- $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, a velocidade de reacção r_F''' é expressa em relação à massa e ao número de moles dos grupos amino.

Os valores obtidos das velocidades de reacção nos vários ciclos catalíticos para cada catalisador utilizado encontram-se tabelados no Anexo C.

Analisando os valores obtidos observa-se que consoante a grandeza do sistema considerada, os valores de velocidade de reacção modificam-se. Neste caso, contrariamente ao verificado para o CO, as velocidades obtidas em relação ao número de

moles de vanádio foram diferentes indicando que no caso da oxidação do H_2CO , a quantidade de vanádio não influencia a velocidade de reacção.

Das três grandezas consideradas, a velocidade mais elevada obteve-se quando se expressou por massa de catalisador activo (r_F'') indicando que os POMs são as espécies catalíticamente activas no caso dos catalisadores CSH- $PMo_{11}V$ e CSH- $PMo_{10}V_2$ e que o grupo amino é o responsável pelo aumento da velocidade de reacção no caso do material híbrido CSH- $C_3H_6-NH_2$.

Todas as velocidades calculadas indicam que o CSH- $PMo_{11}V$ é catalíticamente mais activo que o CSH- $PMo_{10}V_2$, uma vez que para o primeiro obtêm-se velocidades superiores. Os valores obtidos para as velocidades de reacção são coerentes com o que se tem constatado ao longo de toda a discussão, ou seja, as velocidades de reacção mostram que o CSH- $PMo_{11}V$ é mais eficiente que o CSH- $PMo_{10}V_2$, no caso da oxidação do formaldeído.

Na **Tabela 12** apresentam-se as velocidades de reacção de oxidação do formaldeído expressas em função do número de moles de catalisador activo e as conversões obtidas para os catalisadores CSH- $PMo_{11}V$, CSH- $PMo_{10}V_2$ e CSH- $C_3H_6-NH_2$, para o ciclo catalítico efectuado após regeneração dos catalisadores.

Tabela 12: Velocidade de reacção e conversão para os catalisadores CSH- $PMo_{11}V$, CSH- $PMo_{10}V_2$ e CSH- $C_3H_6-NH_2$.

| <i>Catalisador</i> | <i>r_F'' mmol/(mmol_{POM}·s)*</i> | <i>Conversão(%)</i> |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|
| CSH-$PMo_{11}V$ | 8,8E-03 | 38,3 |
| CSH-$PMo_{10}V_2$ | 5,3E-03 | 35,2 |
| CSH-$C_3H_6-NH_2$** | 3,1E-06 | 3,6 |

* k_F aparente é igual de acordo com a Eq. 18.

** no caso do CSH- $C_3H_6-NH_2$, a velocidade de reacção r_F'' é expressa em relação à massa e ao número de moles dos grupos amino.

Analisando os valores obtidos de velocidade de reacção e conversão para cada catalisador, pode concluir-se que quanto maior a velocidade de reacção, maior a conversão do reagente.

Em catálise, a constante cinética de reacção é directamente proporcional à actividade do catalisador utilizado. A reacção de oxidação do H_2CO realizada na presença de CSH- $PMo_{11}V$ possui uma constante cinética aparente da mesma ordem de grandeza, mas ligeiramente superior à obtida para a mesma reacção na presença de CSH- $PMo_{10}V_2$, o que

é indicativo que também após regeneração o CSH-PMo₁₁V foi cataliticamente mais activo que o CSH-PMo₁₀V₂.

Nas **Tabelas 8 e 12** encontram-se os valores obtidos das velocidades de reacção para o CO e para o H₂CO, respectivamente. Analisando os valores, observa-se que os catalisadores em estudo foram cerca de 100 vezes cataliticamente mais activos na reacção de oxidação do formaldeído. Assim, nestas condições experimentais específicas, o formaldeído reagiu cerca de 100 vezes mais rápido com os POMs de que o monóxido de carbono, o que pode verificar-se pela diferença de conversões obtidas. Esta diferença significativa deve-se ao caudal de gás utilizado em cada experiência, pois enquanto que na oxidação do formaldeído o caudal volúmico médio de gás foi aproximadamente 2,4 mL/s, no caso da oxidação do monóxido de carbono o caudal volúmico utilizado foi bastante superior, 20 mL/s.

5.3.2.1- Análise dos produtos de degradação

A oxidação do formaldeído pode originar como produtos ácido fórmico (Eq.6) e/ou dióxido de carbono (Eq.7), consoante a oxidação é parcial ou total.

No caso da oxidação do formaldeído com os catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ apenas se verificou a formação de dióxido de carbono como produto da reacção.

A variação da massa de ascarite, antes e após cada ensaio com catalisador, permitiu quantificar o CO₂ formado durante a oxidação do formaldeído na presença de CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂.

Na **Tabela 13** estão registados os valores de formaldeído fornecido e consumido e da quantidade de CO₂ formado para cada catalisador utilizado, no ciclo catalítico efectuado.

Tabela 13: Formaldeído fornecido e consumido no ciclo catalítico e CO₂ formado para os catalisadores CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂.

| <i>Catalisador</i> | <i>HCOH fornecido/5L (mg)</i> | <i>HCOH consumido/5L (mg)</i> | <i>CO₂ formado (mg)</i> |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| PMo₁₁V | 3,24 | 1,13 | 8,00 |
| PMo₁₀V₂ | 3,48 | 0,98 | 7,60 |

Este ensaio corresponde ao segundo ciclo catalítico efectuado após regeneração dos catalisadores. Verifica-se novamente a actividade catalítica superior do CSH-PMo₁₁V, pois

perante uma quantidade de formaldeído fornecida inferior (3,24 mg) à do CSH-PMo₁₀V₂ (3,48 mg), conseguiu ainda assim converter uma quantidade maior de formaldeído.

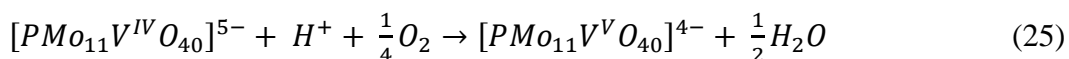
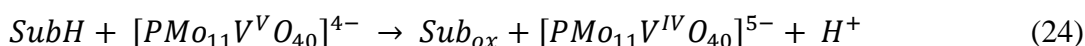
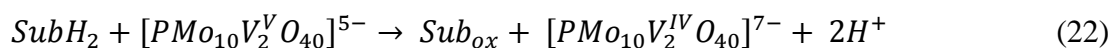
Os valores obtidos para o consumo de H₂CO decresceram em relação ao ciclo catalítico efectuado após a regeneração, no entanto efectuando-se nova regeneração espera-se que a actividade catalítica alcance o patamar anteriormente definido como estado estacionário dos catalisadores.

Relativamente à quantidade formada de CO₂, esta apresenta-se coerente quando comparada directamente com o consumo de gás, isto é o catalisador que consumiu uma percentagem maior de formaldeído foi também o que originou maior quantidade de CO₂. No entanto, tendo em conta a estequiometria da reacção de oxidação total H₂CO (Eq.7) dever-se-ia ter formado 1,78 mg e 1,54 mg para o CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, respectivamente, em vez dos valores obtidos (**Tabela 11**), que são cerca de 6 mg superiores.

Uma vez que o valor excedentário de CO₂ formado é tão elevado, será necessário efectuar ensaios para avaliar a concentração de CO₂ na corrente de ar comprimido.

5.3.2.2- Reacções químicas envolvidas na catálise do H₂CO/ POM's

Relativamente ao mecanismo reaccional do processo de catálise redox com os POMs em estudo a literatura é muito restrita, havendo somente referência às reacções envolvidas na oxidação aeróbia do [PMo₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ em solução [87]. Por analogia é proposto a seguinte sequência de reacções para a oxidação do formaldeído em fase gasosa para o [PMo₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ (Eqs. 22 e 23) e para o [PMo₁₁VO₄₀]⁵⁻ (Eqs. 24 e 25).



Verifica-se que as reacções se processam segundo um mecanismo redox de transferência electrónica e que ocorrem fundamentalmente em dois passos. No primeiro passo o POM oxida o substrato (SubH_x) orgânico ou inorgânico, reduzindo-se, através de uma série de transferência de electrões e protões acoplados. No segundo passo o POM é reoxidado através da introdução de oxigénio molecular.

Esta sequência de reacções proposta para o H_2CO não pode ser extrapolada para o CO, uma vez que este não é um substrato dador de protões.

Capítulo 6

Conclusões e Propostas de trabalho Futuro

O objectivo deste trabalho consistiu em testar a eficiência catalítica de materiais híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos incorporados, CSH-PMo₁₁V e CHS-PMo₁₀V₂, na oxidação do monóxido de carbono e do formaldeído à temperatura ambiente.

Para o estudo do efeito dos catalisadores, CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, na oxidação do CO utilizou-se o analisador espectroscópico de gás multi-componente MIR 9000. Foram efectuados três ensaios catalíticos para teores diferentes de CO no balão de recolha (48,50 ppm, 17,80 ppm e 11,10 ppm). Os resultados obtidos foram idênticos nos três ensaios e evidenciam a actividade catalítica superior do CSH-PMo₁₀V₂ face ao CSH-PMo₁₁V. Apesar dos catalisadores se mostrarem cataliticamente activos, as conversões atingidas foram muito baixas, 0,21% e 0,62% para CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂ respectivamente, no ensaio de [CO]₀=48,50 ppm, o que permite concluir que a técnica utilizada funciona mas não é a mais adequada para as condições experimentais existentes. A maior limitação desta técnica deveu-se ao facto de não permitir escolher um caudal que possibilitasse uma interacção gás/catalisador eficiente, o que pode ser verificado pelo valor obtido de tempo de residência que foi 0,063 s.

Relativamente ao estudo da oxidação do formaldeído, analisando as conversões obtidas nos vários ciclos catalíticos efectuados para os dois catalisadores em estudo pode constatar-se que o CSH-PMo₁₁V consegue atingir a conversão máxima durante mais ciclos consecutivos que o CSH-PMo₁₀V₂. Este facto permite concluir que, contrariamente ao que inicialmente se previa, o CSH-PMo₁₁V exhibe uma performance catalítica superior à do CSH-PMo₁₀V₂.

Uma das características destes catalisadores é a facilidade de se reoxidarem instantaneamente aquando a reacção. A análise dos resultados permitiu concluir que nesta experiência essa característica não se evidenciou, uma vez que a saturação dos catalisadores foi aumentando no decorrer dos ciclos catalíticos. A principal causa associada foi o facto de se terem utilizado concentrações elevadíssimas de formaldeído (acima dos

500 ppm), não permitido que a velocidade de reoxidação acompanhasse a de reacção. No entanto, após um processo de regeneração os catalisadores recuperaram alguma actividade. Este aumento demonstra que, mesmo perante situações desfavoráveis, é possível efectuar a reciclagem dos catalisadores.

Do estudo efectuado sobre a interacção do material CSH-C₃H₆-NH₂ na oxidação do formaldeído pode concluir-se que a influência, quando comparada com a dos catalisadores, é mínima pois foi atingida a saturação praticamente total deste material logo nos primeiros ciclos catalíticos.

Os ensaios experimentais com o material CSH efectuados para o CO e H₂CO revelaram que este suporte catalítico é inerte para os dois gases, ou seja toda a actividade catalítica exibida pelos materiais testados se deve exclusivamente aos catalisadores impregnados.

As reacções de oxidação de CO e H₂CO originaram um único produto, o CO₂. Tal já era esperado em relação ao monóxido de carbono, mas no caso do formaldeído havia ainda a possibilidade de formação de ácido fórmico, o que não se verificou. Neste caso, a formação exclusiva de CO₂ indica que os catalisadores da reacção de oxidação do formaldeído possuem selectividade elevada para o dióxido de carbono.

As velocidades de reacção (r) obtidas na oxidação do CO foram 3,6E-05 mmol/mmol_{POM.S} e 7,5E-05 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMO₁₁V e o CSH-PMO₁₀V₂, respectivamente. No caso do formaldeído a velocidade de reacção (r) obtida após regeneração dos catalisadores foi de 8,8E-03 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMO₁₁V e de 5,3E-03 mmol/mmol_{POM.S} para o CSH-PMO₁₀V₂. Observando os valores de velocidade de reacção, apreende-se de imediato que existe uma proporcionalidade directa entre esta grandeza e a actividade catalítica dos materiais estudados, ou seja os catalisadores mais eficientes possuem velocidades de reacção mais elevadas.

Tendo ainda em conta as velocidades de reacção verifica-se que estas foram cerca de 100 vezes superiores para o formaldeído que para o CO, não sendo por isso de admirar que perante a utilização dos mesmos catalisadores se tenha verificado discrepância nos resultados obtidos para a conversão.

Tendo em conta todo o trabalho efectuado pode assegurar-se que os materiais em estudo demonstraram ser catalisadores promissores para a redução do formaldeído atmosférico, permitindo criar expectativas de utilização destes materiais como filtros de ar em ambientes fechados.

Relativamente ao CO, apesar da actividade catalítica evidenciada pelos POMs será necessário desenvolver uma metodologia mais adequada de detecção e quantificação do CO que permita tirar conclusões mais precisas.

➤ *Propostas de Trabalho Futuro*

Uma vez que os resultados obtidos neste estudo preliminar sobre a eficiência catalítica do CSH-PMo₁₁V e CSH-PMo₁₀V₂, revelaram-se promissores torna-se necessário um estudo mais aprofundado de todo o processo. São extremamente necessários estudos para a determinação de parâmetros cinéticos a diferentes temperaturas e que permitam a compreensão exacta das reacções envolvidas e dos respectivos mecanismos.

Futuramente seria interessante e extremamente útil o desenvolvimento de nova metodologia mais sofisticada de detecção e análise do monóxido de carbono que permita efectuar estudos precisos e obter resultados concretos relativamente à performance catalítica dos materiais utilizados. Uma vez que na oxidação do CO o aumento do número de vanádios incrementou a eficiência catalítica dos materiais, dever-se-ia sintetizar e testar catalisadores com maior número de vanádios incorporados, assim como efectuar os testes com outros tipos de polioxometalatos.

Depois das técnicas optimizadas e de efectuados todos os estudos químicos necessários, seria útil testar os catalisadores em condições ambientais para posterior comparação com outro tipo de processos de filtração já comercializados.

Bibliografia

- [1] Hasenknopf B. Polyoxometalates: Introduction to a class of Inorganic compounds and their biomedical applications. *Frontiers in Bioscience*, **10**: 275-287, 2005.
- [2] Li G., Ding Y., Wang J., Wang X., Suo J. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Journal of Molecular Catalysis A*, **262**: 67-76, 2007.
- [3] Gamelas J. A. F., Evtuguin D. V., Esculcas A. P. Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized sílica. *Transition Metal Chemistry*, **32**: 1061-1067, 2007.
- [4] Gamelas J., Cavaleiro A., Santos I., Balula M. S. Os Polioxometalatos. Do Anião de Keggin às Nanocápsulas. In *Boletim da sociedade portuguesa de Química* **90**, 2003.
- [5] Müller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets. *Chemical Reviews*, **98**: 239-271, 1998.
- [6] Sanchez C., Soler-Illia G. J. de A. A., Ribot F., Lalot T., Mayer C. R., Cabuil V. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chemistry of Materials* **13**: 3061-3083, 2001.
- [7] Johnson B. J. S., and Stein A. Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters. *Inorganic Chemistr.*, **40**: 801-808, 2001.
- [8] Briand L. E., Baronetti G. T., Thomas H. J. The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds. A review of their properties and applications. *Applied Catalysis A: General*, **256**: 37-50, 2003.
- [9] López X., Fernández J. A., and Poblet J. M. Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect. *Dalton Transactions*, **9** : 1162-1167, 2006.
- [10] Lan Y., Li S., Shao K., Wang X., Su Z. Constructions of different dimensional inorganic-organic hybrid materials based on polyoxometalates and metal-organic units via changing metal ions: from non-covalent interactions to covalent connections. *Dalton Transactions*, **29** : 3824-3835, 2008.
- [11] Nicoara A., Patrut a., Margineanu d., Müller A. Electrochemical investigation of molecular growth of the {Mo₅₇V₆} polyoxometalate cluster. *Electrochemistry Communications*, **5**: 511-518, 2003.
- [12] Gao S., Cao R., Yang C. Dye-polyoxometalate composite films: Self-assembly, thermal and photochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **324**: 156-166, 2008.
- [13] Mao X., Yin Y., Zhong B., Wang H., Li X. Partial reduced heteropoly compound catalysts for the selective oxidation of propene. *Journal of Molecular Catalysis*, **169**: 199-205, 2001.
- [14] Misono M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*: 1141-1152, 2001.
- [15] Molchanov V. V., Maksimov G. M., Maksimovskaya R. I., Goidin V. V., Buyanov R. A. Synthesis of heteropoly Acids and Their Salts Using Mechanochemical Activation. *Inorganic Materials*, **39** (7): 812-819, 2003.

- [16] Lee W. Y., Song I. K., Koog J., Park G. I., Lim S. S. Design of heteropoly compound-embedded polymer film catalysts and their application. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **14** (6): 432-440, 1997.
- [17] Kim H., Jung J. C., Song I. K. Chemical Immobilization of Heteropolyacid Catalyst on Inorganic Mesoporous Material for use as an Oxidation Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, **11**: 114-122, 2007.
- [18] Yang S., Du X., He L., Sun J., Synthesis of acetals and ketals catalyzed by tungstosilicic acid supported on active carbon. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, **6B** (5): 373-377, 2005.
- [19] Kozhevnikov I. V. Catalysis by Heteropoly Acids Multicomponent Polyoxometalates in Liquid- Phase Reactions. *Chemical Reviews*, **98**: 171-198, 1998.
- [20] Vázquez P. G., Blanco M. N., Cáceres C. V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid. *Catalysis Letters*, **60**: 205-215, 1999.
- [21] Timofeeva M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, **256**: 19-35, 2003.
- [22] Yadav G. D. Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potencial industrial applications. *Catalysis Surveys from Asia*, **9** (2): 117-137, 2005.
- [23] Kamiya Y., Okuhara T., Misono M., Miyaji A., Tsuji K., Nakajo T. Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes. *Catalysis Surveys from Asia*, **12**: 101-113, 2008.
- [24] Kim H., Shul Y., Han H. Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nanoparticles and their catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, **299**: 46-51, 2006.
- [25] Rayalu S. S., Dubey N., Chatti R. V., Joshi M. V., Labhsetwar N. K., Devotta S. Effect of heteropolyacid and its route of incorporation on the photocatalytic properties of zeolite-based materials. *Current Science*, **93** (10): 1376-1382, 2007.
- [26] Mizuno N., Misono M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, **98**: 199-217, 1998.
- [27] Mayer H. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment*, **33** (24-25): 4029-4037, 1999.
- [28] Rangel M. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. *Química Nova*. **26**(2): 265-277, 2003.
- [29] Liu H. F., Lipták B. G. Air Pollution. CRC Press, 2000.
- [30] National Research Council: Air quality management in the United States. National Academies Press, 2004.
- [31] Zhou Y., Yue B., Bau R., Liu S., He H. Catalytic Aerobic Oxidation of Acetaldehyde over Keggin-type Molybdovanadophosphoric Acid/SBA-15 under Ambient Condition. *Chinese Journal of Chemistry*, **24**: 1001-1005, 2006.
- [32] Spinacé E., Neto A. O., Franco E. G., Linardi M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*. **27** (4): 648-654, 2004.
- [33] Sodré E. D., Corrêa S. M., Arbilla G., Marques M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. *Química Nova*. **31** (2): 249-253, 2008.
- [34] Brickus L. R., Neto F. A. A qualidade do ar de interiores e a química. *Química Nova*. **22** (1): 65-73, 1999.
- [35] Lee S. C., Chang M. Indoor and outdoor air quality investigation at schools in Hong Kong. *Chemosphere*. **41**: 109-113, 2000.

- [36] Gioda A., neto F. A., Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. *Química Nova*. **26 (3)**: 359-365, 2003.
- [37] Wang S., Ang H. M., Tade M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*. **33**: 694-705, 2007.
- [38] Curtis L., Rea W., Smith-Willis P., Fenyves E., Pan Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*. **32**: 815-830, 2006.
- [39] Raub J. A., Mathieu-Nolf M., Hampson N. B., Thom S. R. Carbon monoxide poisoning - a public health perspective. *Toxicology* **145**: 1-14, 2000.
- [40] Morrison R., Boyd R. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [41] Sociedade Portuguesa de Alergologia Imunologia Clínica, Dermatite de contacto alérgica. *Manual Educacional do doente* **2**: 2008.
- [42] Oliva-Teles, M.T., Paíga P., Delerue-Matos C. M., Alvim-Ferraz M. C. M. Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **467**: 97-103, 2002.
- [43] Pons-Lebeau F. Hipersensibilidade au formaldéhyde: mécanisme d' action. In *Revue Française d'Allergologie et d' Immunologie clinique*, pp. 139-143, 2007.
- [44] Sakamoto T., Doi S., Torii S. Effects of formaldehyde, as an indoor air pollutant, on the airway. *Allergology International*. **48**: 151-160, 1999.
- [45] Ministério da Economia e Inovação, NP 1796: Segurança e Saúde do Trabalho. Valores limite de exposição profissional a agentes químicos. http://www.ipq.pt/backFiles/prNP001796_2007.pdf, consultado (12-04-09).
- [46] Diário da República Electrónico, <http://dre.pt/sug/1s/diplomas.asp>. consultado em (12-04-09).
- [47] Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M. Au/TiO₂ nanostructured catalyst: effects of gold particle sizes on CO oxidation at 90K. *Materials Science and Engineering (C)* **15**: 215-217, 2001.
- [48] Fierro-Gonzalez J. C., Gates B. C. Evidence of active species in CO oxidation catalyzed by highly dispersed supported gold. *Catalysis Today*. **122**: 201-210, 2007.
- [49] Schubert M. M., Hackenberg S., Veen A. C., Muhler M., Plazak V., Behm R. J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts - "Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, **197**: 113-122, 2001.
- [50] Bion N., Epron F., Moreno M., Mariño F., Duprez D. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks. *Topics in Catalysis*. **51**: 76-88, 2008.
- [51] Song K., Kang S., Kim S. D. Preparation and characterization of Ag /MnO_x / perovskite catalysts for CO oxidation. *Catalysis Letters*, **49**: 65-68, 1997.
- [52] Kim W. B., Voithl T., Rodriguez-Rivera G. J., Evans S. T., Dumesic J. A. Preferential Oxidation of CO in H₂ by Aqueous Polyoxometalates over Metal Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. **44**: 778-782, 2005.
- [53] Kim W., Rodriguez-Rivera G. J., Evans S. T., Voithl T., Einspahr J. J., Voyles P. M., Dumesic J. A. Catalytic oxidation of CO by aqueous polyoxometalates on carbon-supported gold nanoparticles. *Journal of Catalysis*, **235**: 327-332, 2005.
- [54] Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation

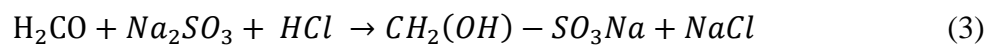
- method and calcination temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*. **62**: 265-273, 2006.
- [55] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmospheric Environment*. **36**: 5543-5547, 2002.
- [56] Zhao J., Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*. **38**: 645-654, 2003.
- [57] Popova G. Y., Andrushkevich T. V., Semionova E. V., Chesalov A. Y., Dovlitova L. S., Rogov V. A., Parmo V. N. Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **283**: 146-152, 2008.
- [58] Matsuo Y., Nishino Y., Fukutsuka T., Sugie Y., Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups. *Carbon*. **46**: 1162-1163, 2008.
- [59] Kholdeeva O. A., Timofeeva M. N., Maksimov G. M., Maksimovskaya R. I., Neiwert W. A., Hill C. G. Aerobic Oxidation of Formaldehyde Mediated by a Ce-Containing Polyoxometalates under mild conditions. *Inorganic Chemistry*. **44** (3): 666-672, 2005.
- [60] Kholdeeva O. A., Vanina M. P., Timofeeva M. N., Maksimovskaya R. I., Trubitsina T. A., Melgunov M. S., Burgina E. B., Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A. B., Hill C. L. Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions. *Journal of Catalysis*. **226**: 363-371, 2004.
- [61] Manahan S. E. *Environmental Chemistry*. CRC Press, 2000.
- [62] Morris A. S. *ISO 14000 environmental management standards: engineering and financial aspects*. John Wiley and Sons, 2004.
- [63] Drum D. A., Bauman S. L., Shugar G. J. *Environmental field testing and analysis ready reference handbook*. cap 4.22. McGraw-Hill Professional, 2000.
- [64] Jones F. E. *Toxic organic vapors in the workplace*. CRC Press, 1994.
- [65] JenKins R. A., Guerin M. R., Tomkins B. A. *The Chemistry of Environmental Tobacco Smoke: Composition and Measurement*. CRC Press, 2000.
- [66] Patnaik P. *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances*. Wiley-Interscience, 2007
- [67] James P. Lodge J. P. *Intersociety Committee: Methods of air sampling and analysis*. CRC Press, 1989.
- [68] Pizzi A. *Wood adhesives: chemistry and technology*. CRC Press, 1989.
- [69] Que Z., Furuno T., Katoh S., Nishino Y. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. *Building and Environment*. **42**: 1242-1249, 2007.
- [70] Sequeira S., Evtuguin D., Portugal I. (2007): Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis. In *Materials Chemicals and Energy from Forest Biomass*, Argyropoulos D. S, Cap 8 pp 121-136, American Chemical Society, Washington DC, 2007.
- [71] José N. M., Prado L. S. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas Aplicações. *Química Nova*. **28** (2): 281-288, 2005.
- [72] Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Esculcas A.P. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process. *Materials Science and Engineering C* (27): 172-179, 2007.
- [73] KICKELBICK G: *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH, 2007.

- [74] Satoshi R., Santilli C. V., Pulcinelli S. H. O processo sol-gel: Uma visão Físico-Química. *Química Nova*. **18 (2)**: 171-180, 1995.
- [75] Alfaya A. S., Kubota L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*. **25 (5)**: 835-841, 2002.
- [76] Airoidi C., Farias R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*. **27 (1)**: 84-88, 2004.
- [77] Haas K., Rose K. Hybrid Inorganic/Organic Polymers with nanoscale building blocks: Precursors, Processing, Properties and Applications. *Reviews on Advanced Materials Science*. **5**: 47-52, 2003.
- [78] Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. **44**: 3338-3393, 2005.
- [79] Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites. *Polymer Composites*. Inpress 2009.
- [80] Gamelas J. A. F., Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I. Novel Functionalised Cellulose/Silica Hybrid Materials Incorporating Polyoxometalates. *Proceedings of Italic 4- "Science & Technology of Biomass: Advantages and Challenges"*, May 8-10, Italy, Rome, pp. 86-89, 2007.
- [81] Multi-gas infrared GFC analyser-MIR 9000 LCD
http://www.firmafrance.com/Documents_Produts/Produit487.pdf. consultado em (17-04-2009).
- [82] Abreu G. C., Melo G. B. Metodologia para definição de uma rede de monitoramento contínuo de efluentes atmosféricos em uma indústria siderúrgica. *ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental* **VI-059**: 2552-2567, 1997.
- [83] International Organization for Standardization ISO 11402:2004.
http://www.iso.org/iso/isso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm, consultado em (07-05-2009).
- [84] Santos A. M. N. Reactores Químicos. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [85] Sadakane M., Steckhan E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chemical Reviews*, **98**: 219-237, 1998.
- [86] Kuznetsova L. I., Maksimovskaya R. I., Matveev K. I., Mechanism of redox-conversions of Tungstovanadophosphoric heteropolyanion. *Inorganica Chimica Acta* **121**: 137-145, 1986.
- [87] Hirao H., Kumar D., Chen H., Neumann R., Shaik S., The Electronic Structure of Reduced Phosphovanadomolybdates and the implications on Their Use in Catalytic Oxidation Initiated by Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **111 (21)**: 7711-7719, 2007.

Anexo A

Cálculo da Concentração de H₂CO

Para calcular a concentração efectiva de formaldeído na solução mãe efectuou-se a seguinte reacção:



Seguidamente titulou-se o excesso de ácido (HCl) com uma solução NaOH 0,1 M. No ponto de equivalência o número de moles de formaldeído que reagiram é igual à diferença entre o número de moles de NaOH gastos nas duas titulações (Eq. A.1).

$$N_{F0} = N_{OH^-}^{branco} - N_{OH^-} \quad (A.1)$$

Sabendo que o número de moles é o produto da concentração pelo volume:

$$N_{F0} = [OH^-] \cdot V_{OH^-}^{branco} \cdot [OH^-] \cdot V_{OH^-} \quad (A.2)$$

$$N_{F0} = [OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-}) \quad (A.3)$$

Por outro lado,

$$N_{F0} = \frac{[H_2CO] \cdot V_F}{f_F} \quad (A.4)$$

Substituindo a equação A.3 na equação A.4 obtém-se a expressão para o cálculo da concentração de formaldeído:

$$[H_2CO] = \frac{[OH^-] \cdot (V_{OH^-}^{branco} - V_{OH^-})}{V_F} \cdot f_F \quad (A.5)$$

onde:

$[H_2CO]$: concentração de formaldeído (M);

$[OH^-]$: concentração de NaOH (M);

N_{F0} : número de moles de formaldeído (mol);

N_{OH^-} : número de moles de NaOH (mol);

V_F : volume de formaldeído (mL);

V_{OH^-} : volume de NaOH (mL);

Anexo B

Balanço Material

Para o cálculo das velocidades de reacção de oxidação dos poluentes efectuou-se um balanço material ao reactor tubular de leito fixo em estado estacionário, que se encontra esquematizado na Figura A.1.

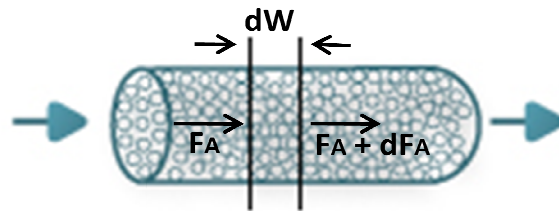


Figura A.1- Esquema do reactor tubular de leito fixo

➤ Balanço material

(B.1)

Sabendo que:

Substituindo em A.1 temos:

(B.2)

Quando o reagente se encontra em excesso, a sua velocidade de reacção é independente da sua concentração. Assim a expressão do balanço mássico reduz-se a:

(B.3)

A expressão para o cálculo da velocidade de reacção fica:

$$r_{Aw} = \frac{Q_0 \cdot (C_{AF} - C_{A0})}{W_{cat}} \quad (\text{B.4})$$

onde:

A- reagente (H₂CO ou CO);

F_A- caudal molar de reagente (mmol/s);

r_{Aw}- velocidade de reacção de A (mmol/mg_{cat}·s);

Q₀- caudal volúmico inicial (cm³/s);

W_{cat}- massa de catalisador (mg_{cat});

C_{A0}- concentração inicial de reagente (mmol/mL);

C_{AF}- concentração final de reagente (mmol/mL);

Sabendo que:

$$C_A = C_{A0} - x_A$$

onde x_A representa a conversão do reagente.

Substituindo na equação de velocidade de reacção obtém-se a expressão para o cálculo da conversão dos reagentes:

$$x_A = - \frac{r_{Aw} \cdot W_{cat}}{Q_0 \cdot C_{A0}} \quad (\text{B.5})$$

O tempo de residência do reagente no reactor (τ) depende de duas variáveis: do volume de reactor e do caudal volúmico de reagente. Ao expressar-se a velocidade de reacção em termos de volume de reactor, obtém-se a sua dependência com o tempo de residência.

$$\tau = \frac{V_r}{Q} \quad (\text{B.6})$$

$$r_{Aw} = \frac{C_{AF} - C_{A0}}{\tau} \quad (\text{B.7})$$

onde:

τ - tempo de residência (s);

V_r - volume de reactor (cm^3);

Q - caudal volúmico (cm^3/s);

r_A - velocidade de reacção de A ($\text{mmol}/\text{cm}^3.\text{s}$);

O cálculo da concentração e respectiva conversão de reagente depende da ordem da reacção (n). Assim, consoante n têm-se diferentes expressões para o cálculo da concentração e conversão de reagente. Na tabela A.1 encontram-se as equações para o cálculo da velocidade de reacção, concentração e conversão de reagente para algumas ordens de reacção.

Tabela B.1- Equações de velocidade de reacção ($-r_A$), concentração (C_A) e e conversão (x_A) para diferentes ordens de reacção ($n=0,1$ e 2)

| Ordem de Reacção (n) | $-r_A$ ($\text{mmol}/\text{cm}^3.\text{s}$) | C_A (mmol/cm^3) | x_A |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | $-r_A = k$ | $C_A = C_{A0} + k\tau$ | $x_A = \frac{k\tau}{C_{A0}}$ |
| 1 | $-r_A = k \cdot C_A$ | $C_A = C_{A0} \cdot e^{-k\tau}$ | $x_A = 1 - e^{-k\tau}$ |
| 2 | $-r_A = k \cdot C_A^2$ | $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}\tau}$ | $x_A = 1 - \frac{1}{1 + kC_{A0}\tau}$ |

Anexo C

Tabelas Auxiliares

Tabela C.1- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-PMo₁₁V.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | | Ciclo Catalítico 4 | | Ciclo Catalítico 5 | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₁V |
| 2,40 | | 2,35 | | 2,50 | | 2,20 | 1,20 | 2,60 | 1,80 |
| 2,20 | 0 | 2,30 | 0 | 2,40 | 0 | 2,35 | 1,30 | 2,40 | 1,75 |
| 2,45 | | 2,30 | | 2,45 | | 2,50 | 1,20 | 2,55 | 1,85 |
| 2,35 | 0 | 2,32 | 0 | 2,45 | 0 | 2,35 | 1,23 | 2,52 | 1,80 |

Tabela C.2- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | | Ciclo Catalítico 4 | |
|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | PMo₁₀V₂ |
| 2,90 | | 2,85 | 0,80 | 2,20 | 1,00 | 2,45 | 1,70 |
| 2,60 | 0 | 3,00 | 0,70 | 2,40 | 1,20 | 2,50 | 1,70 |
| 2,75 | | 2,90 | 0,70 | 2,35 | 1,20 | 2,50 | 1,60 |
| 2,75 | 0 | 2,92 | 0,73 | 2,32 | 1,13 | 2,48 | 1,67 |

Tabela C.3- Resultados das titulações efectuadas para o catalisador CSH-C₃H₆-NH₂.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | |
|---------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | C₃H₆-NH₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ |
| 2,30 | 0,85 | 2,40 | 1,50 | 2,60 | 2,35 |
| 2,50 | 1,00 | 2,30 | 1,70 | 2,40 | 2,25 |
| 2,40 | 0,70 | 2,30 | 1,70 | 2,20 | 2,40 |
| 2,40 | 0,85 | 2,33 | 1,63 | 2,40 | 2,33 |

Tabela C.4- Resultados das titulações para os três catalisadores, efectuadas após regeneração.

| Ciclo Catalítico 1 | | Ciclo Catalítico 2 | | Ciclo Catalítico 3 | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | | Vol. NaOH (mL) | |
| Branco | PMo₁₁V | Branco | PMo₁₀V₂ | Branco | C₃H₆-NH₂ |
| 2,50 | 1,50 | 2,30 | 1,40 | 2,30 | 2,30 |
| 2,40 | 1,60 | 2,40 | 1,50 | 2,30 | 2,20 |
| 2,55 | 1,50 | 2,40 | 1,55 | 2,40 | 2,25 |
| 2,48 | 1,53 | 2,37 | 1,48 | 2,33 | 2,25 |

Tabela C.5- Volume de reactor, caudal volúmico e tempo de residência gás em cada ciclo catalítico para os três catalisadores utilizados.

| Ciclo Catalítico | V_r cm³ | CSH-PMo11V | | CSH-PMo10V2 | | CSH-C3H6-NH2 | |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|--------------------|--------------|---------------------|--------------|
| | | Q (mL/s) | τ (s) | Q (mL/s) | τ (s) | Q (mL/s) | τ (s) |
| 1 | 1,257 | 2,40 | 0,52 | 2,42 | 0,52 | 2,30 | 0,55 |
| 2 | | 2,29 | 0,55 | 2,33 | 0,54 | 2,46 | 0,51 |
| 3 | | 2,36 | 0,53 | 2,41 | 0,52 | 2,31 | 0,54 |
| 4 | | 2,41 | 0,52 | 2,29 | 0,55 | ---- | ---- |
| 5 | | 2,44 | 0,52 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Regeneração | | 2,49 | 0,50 | 2,38 | 0,53 | 2,34 | 0,54 |

Tabela C.6- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-PMo₁₁V.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}·s) | r_F'' (mmol/mg_{POM}·s) | r_F''' (mmol/mol_v·s) |
|-------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1 | 2,13E-07 | 1,18E-05 | 1,06E-06 |
| 2 | 2,00E-07 | 1,11E-05 | 1,00E-06 |
| 3 | 2,18E-07 | 1,21E-05 | 1,09E-06 |
| 4 | 1,01E-07 | 5,64E-06 | 5,07E-07 |
| 5 | 6,59E-08 | 3,66E-06 | 3,30E-07 |

Tabela C.7- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-PMo₁₀V₂.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}.s) | r_F'' (mmol/mg_{POM}.s) | r_F''' (mmol/mol_v.s) |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 2,67E-07 | 1,03E-05 | 6,27E-07 |
| 2 | 2,04E-07 | 7,84E-06 | 4,79E-07 |
| 3 | 1,14E-07 | 4,39E-06 | 2,69E-07 |
| 4 | 1,99E-08 | 7,65E-07 | 4,67E-08 |

Tabela C.8- Velocidades de reacção em cada ciclo catalítico efectuado para o catalisador CSH-C₃H₆-NH₂.

| Ciclo Catalítico | r_F' (mmol/mg_{cat}.s) | r_F'' (mmol/mg_{NH2}.s) |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1 | 1,26E-07 | 1,93E-05 |
| 2 | 6,07E-08 | 9,34E-06 |
| 3 | 5,43E-09 | 8,36E-07 |