

Login



Cronograma (<http://opc.cicat2016.org/?page=cronograma>) | Programa (<http://opc.cicat2016.org/?page=programaExtendido>)

## Lunes

14:00 - 15:40 1. Catálisis ambiental

14:00 - 14:20 1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes septiembre 19* | Sala Florida | 14:00 - 15:40

**Desenvolvimento de xeróis de carbono magnéticos para o processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (#O\_1\_236)**

Ribeiro, Rui S.<sup>1</sup>; Silva, Adrián M.T.<sup>2</sup>; Figueiredo, José L.<sup>2</sup>; Faria, Joaquim L.<sup>2</sup>; Gomes, Helder T.<sup>1</sup>

1 - LSRE-LCM, Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança. 2 - Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

[more info]

14:20 - 14:40 1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes septiembre 19* | Sala Florida | 14:00 - 15:40

**Combustión de n-hexano en catalizadores Mn1-xCex, soportados sobre monolitos cerámicos. (#O\_1\_246)**

Díaz, Cecilia Carolina<sup>1</sup>; Cadus, Luis Eduardo<sup>1</sup>; Morales, María Roxana<sup>1</sup>

1 - INTEQUI-UNSL.

[more info]

14:40 - 15:00 1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes septiembre 19* | Sala Florida | 14:00 - 15:40

**Relación entre la cantidad y naturaleza de óxido mixto Mn-Cu y el mecanismo de combustión de etanol y n-hexano en catalizadores tipo honeycomb. (#O\_1\_247)**

Morales, María Roxana<sup>1</sup>; Yeste, María Pilar<sup>2</sup>; Vidal, Hilario<sup>2</sup>; Gatica, Jose Manuel<sup>2</sup>; Cadus, Luis Eduardo<sup>1</sup>

1 - INTEQUI-UNSL. 2 - Universidad de Cadiz.

[more info]

15:00 - 15:20 1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes septiembre 19* | Sala Florida | 14:00 - 15:40

**Catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre sílices mesoporosas para la reacción de oxidación parcial selectiva de H<sub>2</sub>S (#O\_1\_250)**

Marques Correia, Leandro<sup>1</sup>; Soriano, María Dolores<sup>2</sup>; Cecilia, Juan Antonio<sup>3</sup>; Silveira Vieira, Rodrigo<sup>1</sup>; López Nieto, José Manuel<sup>2</sup>; Rodríguez Castellón, Enrique<sup>3</sup>

1 - Universidade Federal do Ceará. 2 - CSIC. 3 - Universidad de Málaga.

[more info]

15:20 - 15:40 1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes septiembre 19* | Sala Florida | 14:00 - 15:40

**Adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno utilizando compósito de fosfato de ferro impregnado em carvão ativado de resíduo do fruto açaí (#O\_1\_272)**

Imbiriba Bentes, Vera Lúcia<sup>1</sup>; Da Costa Couceiro, Paulo Rogério<sup>1</sup>; de Carvalho Lopes Barros, Ivoneide<sup>2</sup>; Xavier Nobre, Francisco<sup>1</sup>; Dos Santos Bindá, Rosane<sup>1</sup>

1 - Universidade Federal do Amazonas. 2 - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

[more info]

## Desenvolvimento de xerogéis de carbono magnéticos para o processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio

Rui S. Ribeiro<sup>a</sup>, Adrián M.T. Silva<sup>b</sup>, José L. Figueiredo<sup>b</sup>, Joaquim L. Faria<sup>b</sup>, Helder T. Gomes<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal*

<sup>b</sup> *Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal*

\*E-mail: htgomes@ipb.pt

### RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma nova metodologia para a preparação de xerogéis de carbono magnéticos. Como demonstrado através da caracterização efetuada, foi possível obter materiais com propriedades bastante distintas apenas por inclusão de precursores de ferro e/ou cobalto durante a reação de policondensação sol-gel entre o resorcinol e o formaldeído, seguida da redução térmica a 800 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Tendo em conta o desempenho dos materiais desenvolvidos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO) de soluções concentradas (5 g L<sup>-1</sup>) de 4-nitrofenol (4-NP) foi demonstrado um importante efeito sinérgico entre as duas fases sólidas decorrente da incorporação dos metais nos xerogéis de carbono. Concretamente, conseguiu-se uma remoção completa de 4-NP em apenas 1 h de reação na presença de xerogel de carbono com ferro e cobalto incorporados na sua estrutura (CX/CoFe), para soluções contendo [4-NP]<sub>0</sub> = 5 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 17.8 g L<sup>-1</sup> (estequiométrica), *t* = 50 °C, pH = 3 e na presença de 2.5 g L<sup>-1</sup> de CX/CoFe (correspondendo a uma razão mássica poluente/catalisador de 2).

Os resultados apresentados podem abrir caminho ao desenvolvimento de materiais com elevados desempenhos noutras aplicações catalíticas, para além dos processos de CWPO.

**Palavras-chave:** processo de Fenton heterogéneo, oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO), compósitos magnéticos de carbono, 4-nitrofenol.

### ABSTRACT

A new method for the preparation of magnetic carbon xerogels is presented in this work. As shown from the characterization performed, it was possible to obtain materials with very different properties just by inclusion of iron and/or cobalt precursors during the sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde, followed by thermal reduction at 800 °C under N<sub>2</sub> atmosphere. Taking into account the performance of the developed materials in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of highly concentrated 4-nitrophenol solutions (4-NP, 5 g L<sup>-1</sup>), an important synergistic effect between phases was shown to arise from the inclusion of metals in the carbon xerogels. Specifically, complete 4-NP removal was obtained in only 1 h of reaction in the presence of the magnetic carbon xerogel with iron and cobalt embedded in its structure (CX/CoFe), with [4-NP]<sub>0</sub> = 5 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 17.8 g L<sup>-1</sup> (stoichiometric), *T* = 50 °C, pH = 3, in the presence of 2.5 g L<sup>-1</sup> CX/CoFe (corresponding to a pollutant/catalyst mass ratio of 2).

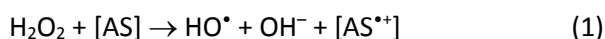
The results shown may open future prospects for the development of materials with high performances in other catalytic applications, in addition to the CWPO processes.

**Keywords:** heterogeneous Fenton process, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), magnetic carbon composites, 4-nitrophenol.

## 1. Introdução

Dada a incapacidade dos processos de tratamento biológico convencionais de águas residuais em degradar compostos orgânicos recalcitrantes e/ou refratários, estes tendem a subsistir nos circuitos urbanos de água. É assim de vital importância o desenvolvimento e aplicação de processos de tratamento avançados que promovam a efetiva destruição deste tipo de poluentes. Nesse sentido, os processos avançados de oxidação (*advanced oxidation processes* - AOP), caracterizados pela formação de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) em quantidade suficiente para promover a purificação da água [1], surgem como uma alternativa comprovada na degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos [2, 3].

A oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*catalytic wet peroxide oxidation* – CWPO) é um AOP no qual os radicais  $\text{HO}^\bullet$  são formados através da decomposição de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), na presença de um catalisador adequado, de acordo com a reação genérica descrita na Equação 1 (onde [AS] representa um centro ativo na superfície do catalisador).



As espécies metálicas (ex. ferro) são há muito utilizadas como catalisadores em processos de CWPO. Por outro lado, os materiais de carbono também evidenciam desempenhos catalíticos bastante interessantes [4]. A junção destes dois tipos de materiais – espécies metálicas e materiais de carbono – surge assim de uma forma lógica procurando a obtenção de sinergias. Na realidade, foi já demonstrado anteriormente que a combinação destes componentes possibilita o aparecimento de materiais compósitos de elevado desempenho, motivo pelo qual este tipo de materiais tem vindo a ser apontado como o próximo passo na evolução de catalisadores para CWPO [4].

À luz deste conhecimento, neste trabalho procedeu-se ao desenvolvimento de um conjunto de xerogéis de carbono magnéticos inovadores, constituídos por microsferas de carbono e espécies de ferro e/ou cobalto. Pretende-se desta forma explorar as propriedades estruturais e eletrónicas únicas das microsferas de carbono [5, 6] no processo de CWPO, juntamente com a reconhecida atividade catalítica das espécies de ferro. O composto 4-nitrofenol (4-NP) foi selecionado como modelo de poluentes orgânicos

refratários tipicamente encontrados em efluentes industriais. Foi selecionada uma concentração inicial de  $5 \text{ g L}^{-1}$ , de forma a simular efluentes de média-alta carga orgânica.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntese dos xerogéis de carbono magnéticos

Os xerogéis de carbono magnéticos foram obtidos por inclusão de precursores de ferro (razão molar Fe/resorcinol de 0.05) e/ou cobalto (razão molar Co/resorcinol de 0.025) durante a reação de policondensação sol-gel entre resorcinol e formaldeído (com razão molar 1:2, pH = 6.1), seguida de redução térmica a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ,  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). O xerogel de carbono impregnado com ferro foi denominado de CX/Fe; o material impregnado com cobalto foi denominado de CX/Co; e o material bimetálico foi denominado de CX/CoFe.

### 2.2. Técnicas de caracterização

As propriedades texturais dos xerogéis de carbono magnéticos foram determinadas a partir da análise de isotérmicas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtidas com recurso ao equipamento Quantachrome NOVA 4200e. As imagens de microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy* – SEM) foram obtidas utilizando o equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M. Foram efetuadas pelo menos 110 medições nas imagens SEM para obter uma estimativa do tamanho das microsferas de carbono e pelo menos 65 medições para estimar o tamanho das partículas metálicas. Os teores de ferro e cobalto nos materiais foram determinados por digestão ácida dos sólidos, seguida da análise por absorção atómica das soluções resultantes.

### 2.3. Experiências de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio

As experiências de CWPO foram realizadas num reator de vidro com agitação (600 rpm), ao qual foi acoplado um condensador. Inicialmente, o reator foi carregado com 50 mL de uma solução aquosa de 4-NP ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) e imerso num banho de óleo com temperatura controlada. Após se atingir a temperatura desejada ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o pH da solução foi ajustado para 3 com recurso a uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). De seguida foi adicionado um determinado volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% (p/v), de forma a se obter a quantidade

estequiométrica necessária à completa mineralização do 4-NP ( $[H_2O_2]_0 = 17.8 \text{ g L}^{-1}$ ). O catalisador ( $2.5 \text{ g L}^{-1}$ ) foi adicionado após a completa homogeneização do sistema, correspondendo esse momento ao início da reação (i.e.,  $t = 0 \text{ min}$ ). Para efeitos comparativos foi ainda realizado um ensaio de adsorção com o material CX/CoFe na ausência de  $H_2O_2$  (substituído por água) e um ensaio não-catalítico (na ausência de catalisador).

#### 2.4. Métodos analíticos

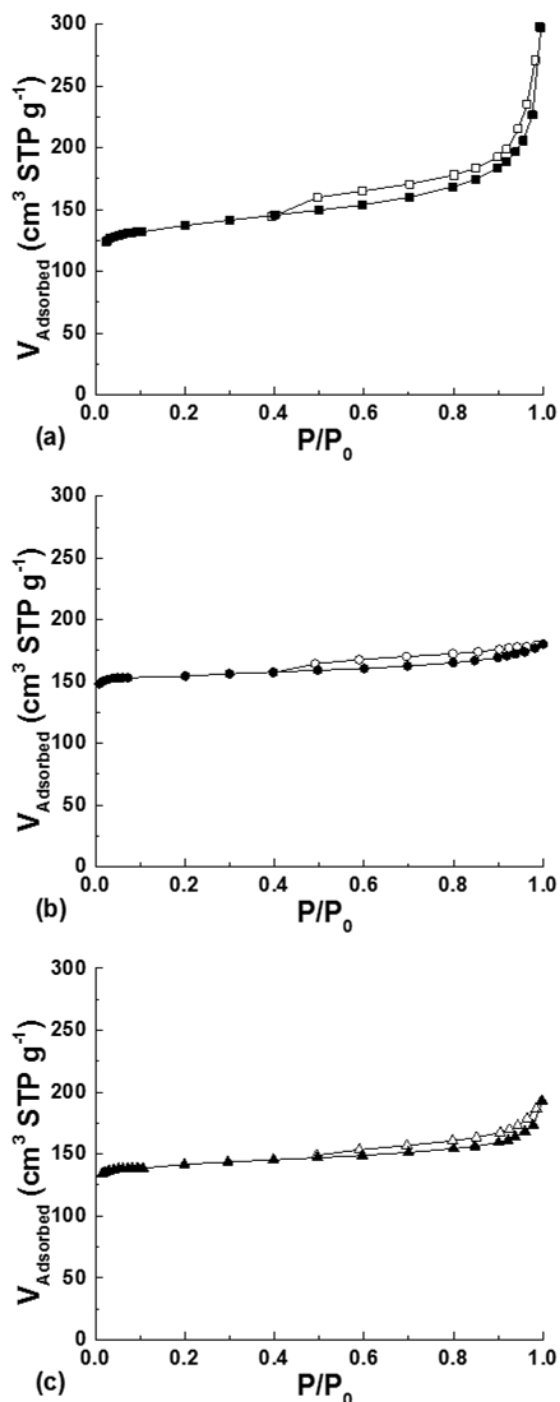
A concentração de 4-NP e de possíveis subprodutos da sua oxidação foi determinada por cromatografia líquida de elevada performance, enquanto a concentração de  $H_2O_2$  foi seguida por um método colorimétrico, conforme descrito anteriormente [7]. O ferro lixiviado durante a reação foi determinado por um método colorimétrico com 1,10-fenantrolina, de acordo com a norma ISO 6332 [8].

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização dos materiais desenvolvidos

As propriedades texturais dos xerogéis de carbono magnéticos desenvolvidos foram determinadas a partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  apresentadas na Figura 1. Conforme se pode observar, todas as isotérmicas são indicativas da presença de microporos (revelada pela elevada quantidade adsorvida próximo da origem) e de mesoporos (revelada pela inclinação da isotérmica). Contudo, o material resultante da inclusão de ferro durante a etapa de polimerização (CX/Fe) tem mais mesoporos. No extremo oposto, verifica-se que o material apenas com cobalto na sua estrutura (CX/Co) tem muito poucos mesoporos, sendo que o xerogel de carbono com ferro e cobalto incorporado na sua estrutura (CX/CoFe) é intermédio. Este facto torna-se ainda mais evidente através da análise das propriedades texturais dos xerogéis de carbono magnéticos apresentadas na Tabela 1. Para além da área específica ( $S_{BET}$ ) dos materiais, as propriedades intermédias do material CX/CoFe também se demonstram pela análise da razão  $V_{mic}/V_{total}$ . Concretamente, verifica-se que o material CX/Fe apresenta uma razão  $V_{mic}/V_{total} = 0.37$ , enquanto o material CX/Co possui um carácter microporoso mais pronunciado ( $V_{mic}/V_{total} = 0.81$ ); o material CX/CoFe apresenta um carácter intermédio, com uma razão  $V_{mic}/V_{total} = 0.68$ .

A morfologia dos xerogéis de carbono magnéticos foi avaliada através de imagens obtidas por SEM, conforme apresentado na Figura 2. Através da análise das imagens verifica-se a existência de agregados de microsferas de carbono com partículas metálicas visíveis em todos os materiais; no entanto, a extensão destes agregados, bem como os tamanhos das microsferas de carbono e das partículas metálicas, são propriedades condicionadas pelas espécies metálicas adicionadas. Numa primeira análise da Figura 2, verifica-se que o material



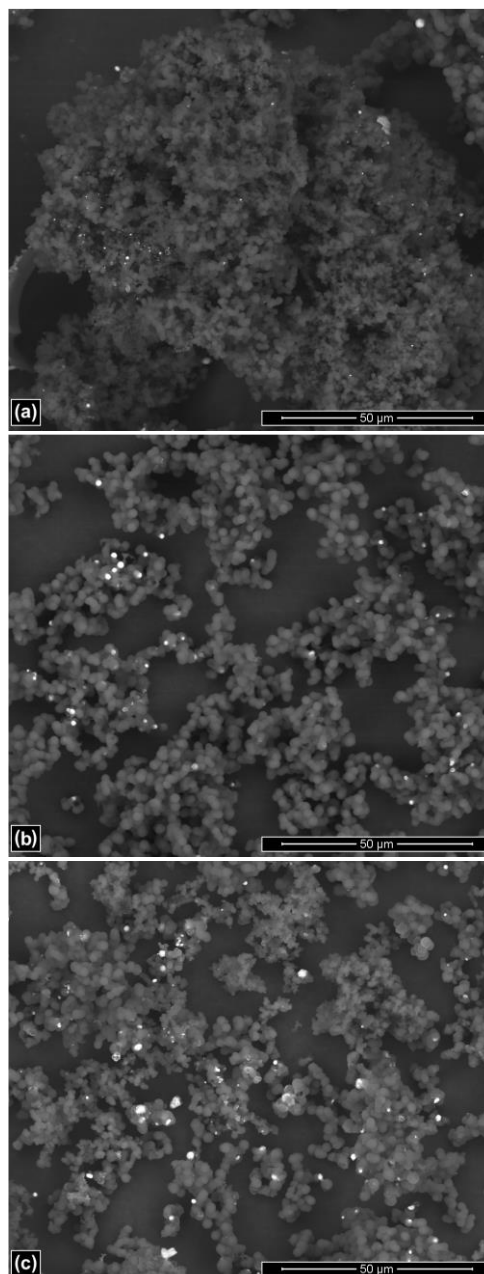
**Figura 1.** Isotérmicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  obtidas a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  com (a) CX/Fe, (b) CX/Co e (c) CX/CoFe.

**Tabela 1.** Propriedades texturais dos xerogéis de carbono magnéticos.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{total}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
CX/Fe	510	0.46	0.17
CX/Co	580	0.28	0.23
CX/CoFe	530	0.30	0.20

CX/Fe apresenta agregados de microsferas de carbono bastante maiores e complexos do que os restantes materiais. No extremo oposto encontra-se o material CX/Co, com os agregados de microsferas de carbono de menor extensão; sendo que o material CX/CoFe apresenta mais uma vez características intermédias entre os dois materiais monometálicos. É observada uma tendência semelhante mediante comparação dos tamanhos das microsferas de carbono e das partículas metálicas que constituem os xerogéis de carbono magnéticos (Tabela 2). Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que é sabido que a natureza das espécies metálicas adicionadas condiciona a polimerização sol-gel e, por conseguinte, a estrutura do sólido resultante [9]. Por outro lado, é aceite que as partículas metálicas sejam ancoradas à estrutura de carbono durante a sua formação, impedindo um crescimento excessivo da fase metálica [9]. Este facto poderá explicar o reduzido tamanho e a dispersão uniforme das partículas metálicas na superfície dos xerogéis de carbono magnéticos sintetizados, sobretudo nos materiais que contêm cobalto (CX/Co e CX/CoFe).

A melhor distribuição das partículas metálicas na estrutura dos materiais com cobalto torna-se particularmente evidente através da comparação do teor total de ferro e/ou cobalto dos materiais sintetizados (Tabela 3). Concretamente, se os valores da Tabela 3 forem analisados em conjunto com as imagens apresentadas na Figura 2, verifica-se que, apesar dos materiais CX/Fe e CX/CoFe apresentarem sensivelmente o mesmo teor metálico total (6.5% vs. 4.6% + 2.1%, i.e., 6.7%), a quantidade de partículas metálicas visíveis na superfície do material CX/CoFe é bastante superior. Este facto sugere a incorporação de uma maior fração de partículas metálicas no interior da estrutura mais complexa formada pelos agregados que compõem o material CX/Fe. Por outro lado, a incorporação de cobalto leva a que as partículas metálicas resultantes se tornem aparentemente mais acessíveis, algo bastante importante em aplicações catalíticas.



**Figura 2.** Imagens obtidas por SEM com deteção de eletrões retrodifundidos (backscattered electron – BSE) de (a) CX/Fe, (b) CX/Co e (c) CX/CoFe.

**Tabela 2.** Tamanho médio das microsferas de carbono ( $d_{carbono}$ ) e das partículas metálicas ( $d_{metal}$ ) que constituem os xerogéis de carbono magnéticos.

Material	$d_{carbono}$ ( $\mu m$ )	$d_{metal}$ ( $\mu m$ )
CX/Fe	$0.86 \pm 0.26$	$0.66 \pm 0.36$
CX/Co	$2.71 \pm 0.40$	$1.22 \pm 0.24$
CX/CoFe	$2.10 \pm 0.44$	$1.31 \pm 0.56$

**Tabela 3.** Teor total de ferro e cobalto dos xerogéis de carbono magnéticos.

Material	Fe (% m/m)	Co (% m/m)
CX/Fe	6.5	-
CX/Co	-	0.9
CX/CoFe	4.6	2.1

### 3.2. Oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio

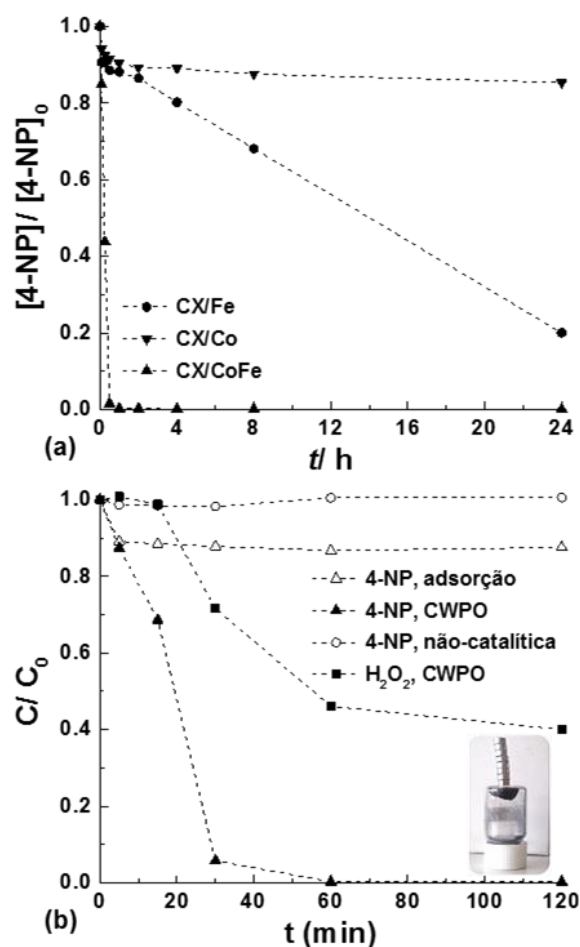
O desempenho dos xerogéis de carbono magnéticos na CWPO de 4-NP foi inicialmente avaliado através de ensaios realizados durante 24 h, como apresentado na Figura 3a. É de salientar que, embora as experiências tenham sido conduzidas considerando uma elevada razão mássica poluente/catalisador de 2, todos os materiais considerados promoveram alguma remoção do poluente utilizado. Contudo, o desempenho superior do material CX/CoFe é muito evidente, com a totalidade do 4-NP (5 g L<sup>-1</sup>) a ser removida em apenas 1 h de reação. Este facto é ainda mais relevante se for tida em conta a lixiviação de ferro, dada a potencial atividade catalítica desta espécie, mas sobretudo tendo em conta as normas legais em vigor. Concretamente, verificou-se que o ferro lixiviado durante o ensaio de CWPO realizado com o material CX/Fe foi de 8.7 mg L<sup>-1</sup>, enquanto no ensaio realizado com o material CX/CoFe apenas se observou a lixiviação de 0.7 mg L<sup>-1</sup> de ferro – um valor quase 3 vezes inferior ao limite imposto pelas Diretivas Europeias para águas residuais tratadas (2 mg L<sup>-1</sup>).

Uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na Figura 3a permite verificar um interessante efeito sinérgico decorrente da incorporação de partículas de cobalto juntamente com ferro nos xerogéis de carbono magnéticos. Concretamente, a remoção de 4-NP obtida com o material CX/Fe após 1 h é de 12%, enquanto a remoção obtida com o material CX/Co nas mesmas condições é de 10%; contudo, a soma destas duas parcelas (22%) fica bastante aquém da remoção completa obtida com o xerogel de carbono magnético com ferro e cobalto incorporado na sua estrutura (CX/CoFe). Este facto poderá ser explicado com a aparente maior acessibilidade das espécies de ferro aquando da incorporação conjunta de cobalto, conforme discutido na Secção 3.1.

Com o objetivo de compreender melhor o efeito das variáveis operacionais para a remoção de 4-NP por CWPO na presença do catalisador CX/CoFe, efetuou-se o estudo representado na Figura 3b.

Conforme observado, a componente não-catalítica da remoção de 4-NP é praticamente nula. De forma análoga, a adsorção de 4-NP é também bastante diminuta (12%) quando comparada com a remoção total. Estes factos evidenciam uma vez mais a elevada atividade

catalítica demonstrada pelo material CX/CoFe. Adicionalmente, as suas propriedades magnéticas (como mostrado na inserção da Figura 3b) poderão representar uma vantagem caso se pretenda implementar sistemas de separação magnética do catalisador.

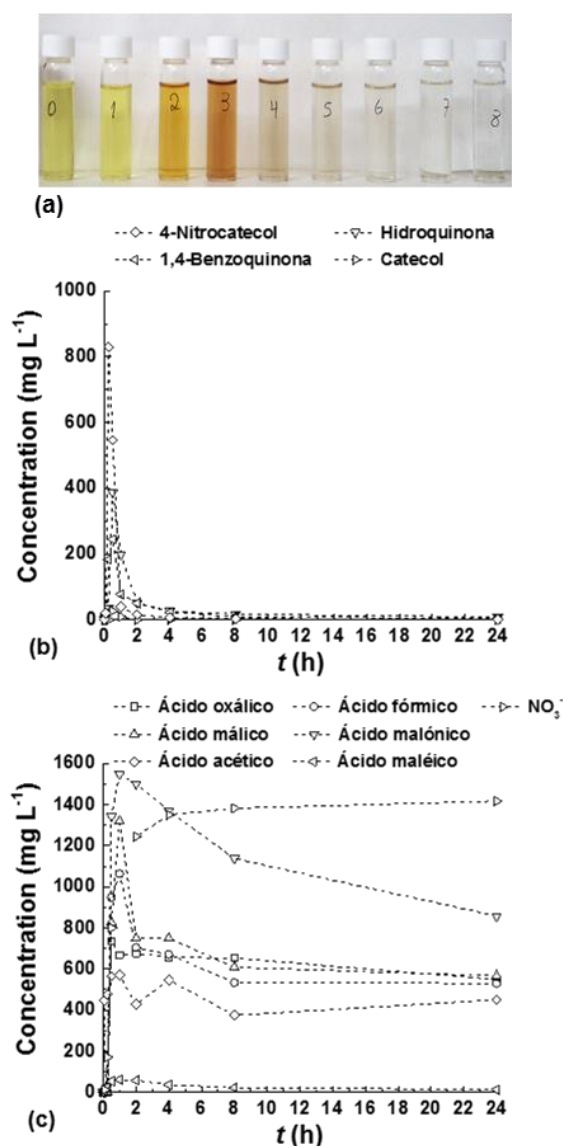


**Figura 3.** (a) Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os xerogéis de carbono magnéticos, nas condições experimentais descritas na Secção 2.3. (b) Conversão de 4-NP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtida no estudo mais detalhado realizado com o material CX/CoFe nas mesmas condições de (a); remoção não-catalítica de 4-NP (obtida na ausência de catalisador) também indicada para efeitos comparativos. Inserção em (b): propriedades magnéticas do material CX/CoFe.

### 3.3. Mecanismo de oxidação

De forma a demonstrar o mecanismo de oxidação/mineralização ocorrido durante a CWPO de 4-NP na presença do material CX/CoFe, procedeu-se à monitorização da concentração de possíveis intermediários aromáticos e não-aromáticos, bem como à monitorização da evolução da cor da solução tratada. Conforme se verifica na Figura 4b, o principal intermediário aromático é o 4-nitrocatecol. Este resultado confirma a predominância do ataque eletrofílico

promovido pelo radical HO<sup>•</sup>, o que no caso da molécula de 4-NP ocorrerá mais favoravelmente na posição *orto* em relação ao grupo -OH. A formação de uma série de ácidos carboxílicos (Figura 4c) confirma a abertura do anel aromático, como resultado dos ataques subsequentes promovidos pelos radicais HO<sup>•</sup>. Todo este mecanismo já foi descrito em detalhe anteriormente [7]. A evolução da cor da solução tratada (Figura 4a) está de acordo com a formação inicial de intermediários aromáticos com uma cor mais carregada, que posteriormente são degradados a ácidos carboxílicos incolores.



**Figura 4.** Evolução da cor (a) e da concentração dos intermediários aromáticos (b) e não-aromáticos (c) durante a CWPO de 4-NP na presença do material CX/CoFe.

#### 4. Conclusões

A principal conclusão retirada deste trabalho é a possibilidade de preparação de xerogéis de carbono magnéticos, com diferentes

propriedades, por inclusão de precursores de ferro e/ou de cobalto durante a reação de policondensação sol-gel entre o resorcinol e o formaldeído. No que respeita ao desempenho dos materiais desenvolvidos na CWPO de soluções de 4-NP com elevada concentração (5 g L<sup>-1</sup>), foi demonstrado um importante efeito sinérgico decorrente da incorporação de cobalto e de ferro nos xerogéis de carbono magnéticos. Para além das aplicações de CWPO focadas neste trabalho, esta descoberta poderá abrir caminho ao desenvolvimento de novos materiais com elevados desempenhos noutras aplicações catalíticas.

#### 5. Agradecimentos

O presente trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e FEDER através do COMPETE 2020 (Projeto UID/EQU/50020/2013 - POCI-01-0145-FEDER-006984). R.S. Ribeiro agradece a bolsa individual de doutoramento FCT SFRH/BD/94177/2013, com financiamento da FCT e do Fundo Social Europeu (através do Programa Operacional Potencial Humano e QREN). A.M.T. Silva agradece ao Programa Investigador FCT (IF/01501/2013), com financiamento do Fundo Social Europeu e Programa Operacional Potencial Humano.

#### 6. Referências

1. W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin. *Ozone Science and Engineering* 9 (1987) 335-352.
2. P.R. Gogate, A.B. Pandit. *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501-551.
3. S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 1-26.
4. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental* 187 (2016) 428-460.
5. J. Chaichanawong, T. Yamamoto, S.-I. Kim, T. Ohmori. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1605-1612.
6. X. Wang, X. Wang, L. Liu, L. Bai, H. An, L. Zheng, L. Yi. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 793-797.
7. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today* 249 (2015) 204-212.
8. ISO 6332:1988, International Organization for Standardization, 1988.
9. C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar. *Carbon* 43 (2005) 455-465.