



M 2021

Desenvolvimento de catalisadores de carbono para redução de NO

MARIANA BRANCO SOARES FELGUEIRAS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de catalisadores de carbono para redução de NO

Dissertação de Mestrado

de

Mariana Branco Soares Felgueiras

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

LSRE-LCM



Orientador na FEUP: Dra. Olívia Salomé Soares

Coorientador na FEUP: Dr. João Monteiro Restivo



julho de 2021

Agradecimentos

Dedico estas palavras àqueles que tornaram possível a realização da minha dissertação de mestrado em Engenharia Química. Agradeço:

Em primeiro lugar à Dra. Salomé Soares e ao Dr. João Restivo, os meus orientadores, pela orientação e conhecimento transmitidos, ajuda imprescindível, competência, paciência, empenho e disponibilidade desmedidos e por tornarem o ambiente de trabalho tão tranquilo e acolhedor... obrigada por tudo o que me proporcionaram.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e ao Laboratório associado - Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e de Materiais (LSRE-LCM) por me terem acolhido ao longo do meu percurso académico e pela disponibilização de todos os meios necessários à realização dos trabalhos. Este trabalho foi apoiado financeiramente por: Financiamentos Base-UIDB/50020/2020 e Programático-UIDP/50020/2020 do LSRE-LCM, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

A todas as pessoas com quem me cruzei nos laboratórios pelo auxílio e tranquilidade depositados na transmissão de conhecimento. Em especial à Patrícia Ramalho por ter dedicado todo o seu carinho, disposição e dedicação em tudo o que lhe solicitei e à Sofia Santos e ao Rafael Morais pela ajuda e paciência na explicação do manuseio dos equipamentos utilizados nas técnicas de caracterização.

Aos meus colegas de curso, principalmente à Ana Luísa e ao João Brito, que também realizaram a sua dissertação no LSRE-LCM, pelo companheirismo e pela alegria partilhados.

Aos meus amigos, fundamentalmente à Juliana, à Carina e à Catarina, pelos momentos de desanuvio e pela compreensão aquando da minha ausência ao longo deste período.

Ao meu namorado, André, por estar sempre presente, por acreditar e fazer-me acreditar em mim. Pela paciência, pelo carinho e por todos os momentos que passamos juntos.

E aos meus pais por todo o apoio financeiro, pela preocupação constante e por estarem comigo em todos os bons e maus momentos ao longo da minha vida.

A todos deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Resumo

Os óxidos de azoto (NO_x) são considerados um dos poluentes que causam maior preocupação em termos de contaminação atmosférica e, conseqüentemente, saúde humana, sendo que o monóxido de azoto (NO) representa cerca de 95 % do total dos óxidos de azoto emitidos. Os principais métodos aplicados para a redução das emissões dos NO_x são divididos em métodos primários e secundários. Como estes últimos têm demonstrado ser mais eficientes, a oxidação e redução catalíticas têm sido estudadas ao longo dos últimos anos. Uma das principais áreas de desenvolvimento de novos catalisadores para estas técnicas tem sido focada, entre outros, em catalisadores em pó com materiais de carbono. Porém, estes materiais apresentam elevada queda de pressão e estabilidade térmica e mecânica reduzidas. A introdução de metais de transição e grupos azotados nos catalisadores apresenta como vantagens a redução da temperatura da reação e aumento da capacidade de adsorção de NO nos materiais de carbono.

Neste sentido, o principal objetivo desta dissertação é a síntese e caracterização de catalisadores estruturados de carbono, introduzindo na sua superfície metais e grupos azotados, cataliticamente ativos na redução de NO. Os catalisadores foram sintetizados através do revestimento de uma espuma de melamina (EM) utilizando soluções precursoras de xerogéis de carbono (XC) sem azoto, dopados com azoto (utilizando melamina e ureia como precursores) e impregnados com metais de transição (Fe, Ni e Cu) com pH de síntese de 5,3. A caracterização foi efetuada através de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C , AE, ICP-OES, XPS, TGA e SEM. A redução de NO foi realizada sob um caudal total de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ com concentração de 1000 ppm de NO em He e 5-20 % de O_2 na gama de temperatura de 50 a 350°C .

O pH de síntese dos XC, a introdução de azoto e a impregnação de metais interferem nas propriedades texturais dos materiais. Os materiais sintetizados sem azoto apresentam isotérmicas do tipo II e do tipo IV e nas amostras com azoto é observada uma isotérmica do tipo I. O XC preparado a pH 6,9 (XC_6,9) não apresenta porosidade. As amostras sintetizadas com melamina apresentam maior quantidade de azoto do que aquelas que foram preparadas com ureia. A quantidade de cobre nas EM que não foram dopadas com azoto variou entre 3,1 e 3,3 %, nas EM com melamina os valores de Cu rondaram os 4,6 e 5,0 % e nas EM com ureia a quantidade de cobre presente foi de 6,1 a 8,4 %. A introdução de grupos azotados confere estabilidade térmica aos materiais e os catalisadores estruturados representam uma alternativa atraente em relação aos catalisadores em pó por apresentarem melhor estabilidade térmica e menor perda de carga. É indispensável a presença de metais de transição nos catalisadores para que se verifique atividade catalítica na redução de NO em N_2 e a introdução de precursores azotados faz com que essa atividade se evidencie.

Palavras-Chave: Óxido nítrico, redução catalítica, catalisadores estruturados, carbono.

Abstract

Nitrogen oxides (NO_x) are one of the pollutants of greatest concern in terms of air contamination and, consequently, human health, with nitrogen monoxide (NO) accounting for about 95 % of the total nitrogen oxides emissions. The main methods applied for the reduction of nitrogen oxides emissions are divided into primary and secondary methods. As the latter has proven to be more efficient, catalytic oxidation and reduction have been widely studied over the past years. Catalysts development for these techniques has focused, among others, in powder catalysts with carbon materials; however, these materials have high-pressure drop and reduced thermal and mechanical stability. The introduction of transition metals and nitrogenous groups in the catalysts presents advantages in reducing the reaction temperature and the increase of NO adsorption capacity in the carbon materials.

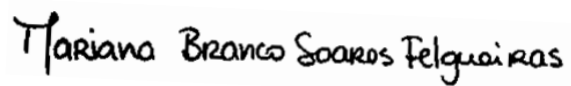
In this sense, the main objective of this dissertation is the synthesis and characterization of structured carbon catalysts, introducing metals and nitrogen groups, catalytically active for the reduction of NO. The catalysts were synthesized by coating a melamine foam (EM) using precursor solutions of nitrogen-free, nitrogen-doped carbon xerogels (XC) (using melamine and urea as precursors) and impregnated with transition metals (Fe, Ni and Cu) at a synthesis pH of 5.3. Characterization was carried out using nitrogen adsorption-desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$, AE, ICP-OES, XPS, TGA and SEM. The catalytic NO reduction tests were carried out under a total flow rate of $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ with a concentration of 1000 ppm NO in He and 5-20 % O_2 in the temperature range of 50 to $350\text{ }^\circ\text{C}$.

The synthesis pH of the XCs, the doping with nitrogen and the impregnation with metals interferes with the textural properties of the materials. All materials without nitrogen exhibit a type II and type IV isotherms and in the samples with nitrogen a type I isotherm is observed. XC prepared at pH 6.9 (XC_{6.9}) shows no porosity. The samples synthesized with melamine show higher amount of nitrogen than those prepared with urea. The amount of copper in EM that were not doped with nitrogen varied between 3.1 and 3.3 %, in the MS with melamine the Cu values were around 4.6 and 5.0 % and in the MS with urea the amount of copper present was 6.1 to 8.4 %. The introduction of nitrogen groups confers thermal stability to the materials and structured catalysts represent an attractive alternative to powder catalysts because they present better thermal stability and lower pressure drop. The presence of transition metals in catalysts is indispensable for catalytic activity in the reduction of NO to N_2 and the introduction of nitrogen precursors makes this activity stand out.

Key Words: Nitric oxide, catalytic reduction, structured catalysts, carbon.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

A handwritten signature in black ink, reading "Mariana Branco Soares Felgueiras". The signature is written in a cursive, flowing style.

(Mariana Branco Soares Felgueiras)

05 de julho de 2021

Índice

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	1
1.2	Contributos da autora para o trabalho.....	1
1.3	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte.....	3
2.1	Medidas de redução das emissões de NO _x	3
2.1.1	Métodos Primários (Pré-combustão e combustão)	4
2.1.2	Métodos Secundários (Pós-combustão).....	5
2.2	Catalisadores à base de Carbono	10
2.2.1	Xerogéis de Carbono.....	10
2.2.2	Introdução seletiva de grupos azotados em catalisadores à base de carbono	12
2.3	Catalisadores Estruturados	12
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais e equipamentos	15
3.2	Síntese de materiais.....	15
3.2.1	Xerogel de carbono	15
3.2.2	Xerogel de carbono com azoto.....	16
3.2.3	Xerogel de carbono impregnado com metais de transição.....	16
3.2.4	Espuma de melamina e monólitos de cordierite	17
3.2.5	Espuma de melamina e monólitos de cordierite impregnados com cobre.....	17
3.3	Técnicas de caracterização dos catalisadores	18
3.3.1	Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C.....	18
3.3.2	Análise Elementar.....	18
3.3.3	Espectrometria de Emissão Atómica por Plasma Acoplado Indutivamente	19
3.3.4	Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X	19
3.3.5	Análise Termogravimétrica	19
3.3.6	Microscopia Eletrónica de Varrimento	19

3.4	Ensaios catalíticos	20
4	Resultados e Discussão	21
4.1	Caraterização dos catalisadores	21
4.1.1	Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C	21
4.1.2	Análise Elementar	24
4.1.3	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente	24
4.1.4	Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X	26
4.1.5	Análise Termogravimétrica	27
4.1.6	Microscopia Eletrónica de Varrimento	28
4.2	Ensaios catalíticos	29
4.2.1	Ensaios catalíticos dos catalisadores em pó	29
4.2.2	Ensaios catalíticos dos catalisadores estruturados	34
4.2.3	Ensaios catalíticos de estabilidade das espumas de melamina	42
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	46
	Apêndice A - Equipamentos	51
	Apêndice B - Ensaio de Estabilidade	55
	Apêndice C - Caracterização Textural	56
	Apêndice D - Ensaios Catalíticos de Redução de NO	58
	Anexo A - Limitações Difusionais Externas	59

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Reação do mecanismo geral da polimerização sol-gel do resorcinol com formaldeído.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2 - Suporte de catalisador estruturado na forma monolítica (a) e de espuma (b).</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3 - Tratamento térmico dos XC.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4 - Tratamento térmico dos XC_MT.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 5 - XC antes (a) e depois do tratamento térmico (b) e XC_MT depois do tratamento térmico (c).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6 - EM antes (a) e depois do tratamento térmico (b) e EM com cobre antes do tratamento térmico (c).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7 - Esquema da instalação experimental.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 8 - Espectros XPS dos XC (a) e EM (b).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9 - Perfis obtidos através de TGA para os XC (a) e EM (b).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10 - Imagens de SEM de EM (a), EM_2XC_10Cu (b e c), EM_2XC_M_10Cu (d) e EM_2XC_U_10Cu (e).</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11 - Perfis de conversão de NO nos ensaios em branco.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12 - Perfis de conversão de NO na presença de XC preparados a pH diferente.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13 - Perfis de conversão de NO na presença de XC_5,3_Cu com T de reação iniciais de 25 e 50 °C.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14 - Perfis de conversão de NO na presença de XC com e sem metais.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15 - Perfis de conversão de NO na presença de XC e de XC_N com e sem metais.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 16 - Perfis de conversão de NO na presença das EM (a), EM com melamina (b) e EM com ureia (c).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 17 - Quantidade de NO reduzida em função da massa das EM.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 18 - Perfis de conversão de NO na presença das amostras com 10, 20 e 30 % Cu.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 19 - Perfis de conversão de NO na presença de 5, 10 e 20 % de O₂ na amostra EM_2XC_U_10Cu.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 20 - Perfis de conversão de NO na presença de uma e duas EM_2XC_U_10Cu.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 21 - Perfis de conversão de NO na presença de EM e MC.</i>	<i>40</i>

<i>Figura 22 - Perfil de conversão de NO num ensaio de estabilidade de longa duração.</i>	<i>42</i>
<i>Figura A1 - Analisador de área superficial e tamanho de poros (Quantachrome Instruments NOVA 4200e).</i>	<i>51</i>
<i>Figura A2 - Analisador CHNS (vario MICRO cube).</i>	<i>51</i>
<i>Figura A3 - Analisador de NO-NO₂-NO_x (42i-HL, Thermo Fisher Scientific).</i>	<i>51</i>
<i>Figura A4 - Analisador termogravimétrico (Netzsch STA 409 PC).</i>	<i>52</i>
<i>Figura A5 - banho-maria com agitação (VWR).</i>	<i>52</i>
<i>Figura A6 - Espectrómetro ICPE-9000 (Shimadzu).</i>	<i>52</i>
<i>Figura A7 - Microscópio Quanta 650 FEG (FEI).</i>	<i>53</i>
<i>Figura A8 - Sistema de digestão por micro-ondas (Start D, Thermo Fisher Scientific).</i>	<i>53</i>
<i>Figura A9 - Ultrasons (Series JP Selecta).</i>	<i>53</i>
<i>Figura A10 - Microreactor de leito fixo em forma de U com Ø = 0,7 cm (a) e Ø = 2,6 cm (b).</i>	<i>54</i>
<i>Figura A11 - Instalação experimental utilizada nos ensaios catalíticos.</i>	<i>54</i>
<i>Figura B1 - Perfis de conversão de NO em três ensaios de estabilidade da mesma amostra.</i>	<i>55</i>
<i>Figura C1 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C (a,c,e) e distribuição do tamanho de poros (b,d,f) dos XC.</i>	<i>56</i>
<i>Figura C2 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C (a,c,e) e distribuição do tamanho de poros (b,d,f) das EM.</i>	<i>57</i>
<i>Figura D1 - Concentrações de NO e NO₂ na presença de XC e de XC_N</i>	<i>58</i>
<i>Figura A1 - Detecção das limitações difusionais externas.</i>	<i>59</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Propriedades do óxido nítrico.</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades texturais dos XC.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3 - Propriedades texturais das EM e MC.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4 - Teor de azoto dos XC e XC_N determinado por AE.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 5 - Quantidade de cobre calculada teoricamente e por ICP-OES.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6 - Frações mássicas de azoto e cobre dos XC e EM obtidas por XPS.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7 - Conversão de NO máxima e respetiva temperatura na presença dos XC com e sem metais.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 8 - Temperaturas para 10, 50, 90 e 100 % conversão de NO na presença das amostras de XC com azoto e metais.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 9 - Conversões de NO obtidas a 350 °C na presença das EM.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 10 - Temperaturas para 60, 90 e 99 % conversão de NO na presença das amostras com 10, 20 e 30 % de cobre.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 11 - Temperaturas de 60, 90 e 95 % de conversão de NO e massa de catalisador perdida durante a reação na presença das amostras de EM_2XC_U_10Cu sob 5, 10 e 20 % de O₂.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 12 - Conversões de NO a 350 °C na presença das EM_2XC_U_10Cu.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 13 - Temperaturas de 50, 90 e 97 % de conversão de NO na presença de EM e MC.....</i>	<i>41</i>

Notação e Glossário

C_{NO}	Concentração de óxido nítrico	ppm
$C_{NO_{red}}$	Concentração de NO reduzida	mmol g ⁻¹
$d(V)$	Distribuição do volume	cm ³ nm ⁻¹ g ⁻¹
m	Massa	g
P	Pressão	atm
r_p	Raio do poro	nm
S_{BET}	Área superficial específica	m ² g ⁻¹
S_{meso}	Área superficial específica de mesoporos	m ² g ⁻¹
t	Tempo	h
T	Temperatura	°C
V_{ads}	Volume adsorvido	cm ³ g ⁻¹
V_{micro}	Volume específico de microporos	cm ³ g ⁻¹
$V_{p/po=0,95}$	Volume de poros	cm ³ g ⁻¹
X_{NO}	Conversão de óxido nítrico	%

Letras gregas

Δ	Variação	
$\emptyset$	Diâmetro	nm

Lista de Siglas

AE	Análise Elementar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EM	Espuma de Melamina
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
INL	Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MC	Monólito de Cordierite
XC_MT	Xerogel de Carbono com Metais de Transição
XC_N	Xerogel de Carbono com Azoto
NO	Óxido Nítrico
NO _x	Óxidos de Azoto
NSCR	Redução Catalítica Não Seletiva
RCP	Recirculação dos Produtos de Combustão
RQL	Combustão <i>Rich-Burn</i> , <i>Quick-Quench</i> , <i>Lean-Burn</i>
SCR	Redução Catalítica Seletiva
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
TGA	Análise Termogravimétrica
XC	Xerogel de Carbono
XPS	Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X

1 Introdução

1.1 Objetivos

Os óxidos de azoto são considerados um dos poluentes que causa maior preocupação em termos de contaminação atmosférica e, consequentemente, saúde humana. Neste trabalho serão desenvolvidos e estudados catalisadores baseados em materiais de carbono para redução de NO. O objetivo primordial, que torna o trabalho inovador, é a síntese e caracterização de catalisadores estruturados de carbono cataliticamente ativos na redução de NO. Estes catalisadores serão formados através do revestimento de uma espuma de melamina utilizando soluções precursoras de xerogéis de carbono sem azoto, dopados com azoto e impregnados com metais. Pretende-se realizar a caracterização dos materiais sintetizados a fim de correlacionar o seu desempenho catalítico com as respectivas propriedades, de forma a otimizar a sua formulação. As suas propriedades serão avaliadas através de técnicas de caracterização tais como isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, análise elementar, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, análise termogravimétrica, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e microscopia eletrônica de varrimento. A redução de NO usando os diferentes catalisadores será realizada num reator de leito fixo.

1.2 Contributos da autora para o trabalho

Para aprofundar o conhecimento sobre o tema em estudo, comecei por fazer uma pesquisa bibliográfica com o objetivo de encontrar metodologias e resultados compatíveis com o tema da minha dissertação. O estudo dos trabalhos de outros autores esteve sempre em sintonia com as restantes etapas deste projeto.

A primeira atividade laboratorial que realizei foi a preparação dos catalisadores através do método de policondensação sol-gel. Preparei xerogéis de carbono com e sem precursores de azoto para diferentes valores de pH. Para completar a síntese efetuei o tratamento térmico adequado para cada um dos materiais. Recorrendo ao método de impregnação incipiente, impregnei metais (Fe, Ni e Cu) nos catalisadores anteriormente sintetizados. Posteriormente, procedi à conceção dos catalisadores estruturados de carbono através do revestimento nos modelos das espumas de melamina com as soluções precursoras dos xerogéis de carbono que mostraram melhores resultados.

Simultaneamente às tarefas de produção dos catalisadores, quando concluía a preparação de um material prosseguia com a sua caracterização através de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, análise elementar e análise termogravimétrica. As técnicas de caracterização mais avançada, nomeadamente, espectrometria de emissão atômica por plasma

acoplado indutivamente, espectroscopia de fotoeletrões de raios-X e microscopia eletrónica de varrimento foram realizadas em amostras selecionadas em função da sua performance catalítica no Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia (INL).

Por fim, testei todos os materiais através de ensaios catalíticos de redução de NO numa instalação experimental à escala laboratorial acoplada a um analisador de NO-NO₂-NO_x.

As tarefas foram realizadas nas instalações do Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e de Materiais (LSRE-LCM), orientadas imperativamente pela Dra. Salomé e pelo Dr. João e, quando necessário, foi-me fornecido auxílio de membros do laboratório.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação está seccionada em sete capítulos centrais. A secção corrente constitui o Capítulo 1, “Introdução”, onde o tema e objetivos, contributos do(a) autor(a) e organização da dissertação são enunciados. O Capítulo 2 apresenta o “Contexto e Estado da Arte” onde são expostas meticulosamente medidas de redução das emissões de NO_x, catalisadores já existentes para o problema em investigação e os respetivos resultados obtidos em estudos de outros autores. Os “Materiais e Métodos” da síntese dos materiais, respetivas técnicas de caracterização e ensaios catalíticos são descritos no Capítulo 3. O Capítulo 4, intitulado “Resultados e Discussão”, representa o segmento mais importante da dissertação, já que todos os resultados do trabalho realizado na caracterização e nos ensaios catalíticos é apresentado e discutido. As “Conclusões” constituem o Capítulo 5 e resumem o que foi determinado e apresentado no capítulo anterior. No Capítulo 6 é executada a “Avaliação do trabalho realizado” com base na análise do alcance e das limitações dos objetivos pré-definidos. Por fim, no Capítulo 7 são citadas todas as “Referências” que sustentaram o estudo e elaboração desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

Os óxidos de azoto (NO_x) são considerados uns dos poluentes que causam maiores preocupações a nível de contaminação da atmosfera, uma vez que contribuem para o *smog* fotoquímico, chuvas ácidas, degradação da camada de ozono e efeito de estufa que, consequentemente, originam um efeito adverso direto sobre a saúde humana ¹.

O monóxido de azoto (NO), também conhecido como óxido nítrico, é um gás incolor e inodoro que é emitido para a atmosfera em consequência de processos de combustão incompleta dos combustíveis usados em fontes estacionárias e móveis ². Representa cerca de 95 % do total dos óxidos de azoto emitidos. A formação de NO depende da temperatura, concentração de oxigénio, tempo de residência e intensidade luminosa. Quando o oxigénio atua como reagente em excesso, a formação de NO dá-se de acordo com o mecanismo estabelecido por Zeldovich (Equações 1 e 2) ³:



Se o comburente for o reagente limitante, a reação ocorre da seguinte forma (Equação 3) ³:



Na Tabela 1 estão sintetizadas algumas propriedades que caracterizam o NO.

Tabela 1 - Propriedades do óxido nítrico ⁴.

Massa Molecular / g mol ⁻¹	30,0
Solubilidade a 25 °C / g dm ⁻³	4,8 x 10 ⁻²
Densidade a 20 °C / g dm ⁻³	1,3
Ponto de Fusão / °C	-163,6
Ponto de Ebulição / °C	-151,7

2.1 Medidas de redução das emissões de NO_x

Para evitar que os NO_x sejam emitidos para a atmosfera, têm sido aplicadas diversas medidas de redução das suas emissões, essencialmente em indústrias de processos químicos e transportes. De acordo com os avanços da investigação científica e com a consequente melhoria dos métodos de redução de NO_x, o Parlamento Europeu definiu para Portugal o compromisso de redução de 36 % das emissões de NO_x para qualquer ano de 2020 a 2029 e de 71 % para qualquer ano a partir de 2030 ².

Os métodos aplicados para redução das emissões deste poluente são divididos em dois grupos principais: métodos primários (pré-combustão e combustão) e secundários (pós-combustão) ⁵. Os primeiros permitem a redução de NO_x até, aproximadamente, 50 %, enquanto que os segundos permitem a sua eliminação em quase 100 % ³.

2.1.1 Métodos Primários (Pré-combustão e combustão)

Os métodos primários representam medidas de carácter preventivo que consistem na alteração das condições operatórias e organização do processo de combustão na câmara, através da utilização de queimadores de baixas emissões, de recirculação de gases de exaustão, ou de redução da temperatura de combustão através de caldeiras de leito fluidizado ^{5,6}. Combustão de pré-mistura pobre, recirculação dos produtos de combustão (RCP), combustão por estágios e combustão *Rich-Burn, Quick-Quench, Lean-Burn* (RQL) representam exemplos de métodos primários e são apresentados a seguir.

Na combustão de pré-mistura pobre é realizada uma mistura do ar e do combustível a montante da zona de combustão. Esta mistura faz com que a câmara opere com estequiometrias próximas do limite de extinção de chama, de forma a evitar zonas pontuais com temperaturas elevadas que possam contribuir para formação de NO_x.

A técnica de RCP consiste na reintrodução de produtos carbonizados na zona de combustão. É possível diminuir a temperatura da chama diminuindo a concentração de oxigénio (O₂) na zona de reação e aumentando a capacidade térmica dos reagentes com a introdução de dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). Este método apresenta como desvantagens o possível aumento das emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos e dos custos operatórios, em virtude de o volume de gás processado é elevado.

Na primeira fase de combustão por estágios, o caudal de ar é alimentado em pequena quantidade e o caudal de combustível é distribuído de injetor para injetor dentro da câmara ⁷. De seguida, é introduzida uma segunda corrente de ar para completar a combustão dos hidrocarbonetos e do monóxido de carbono efluentes do primeiro estágio, mantendo a temperatura suficientemente baixa ⁶. A câmara apresenta duas ou mais zonas de combustão, onde o caudal de combustível é alternado conforme as necessidades de potência, que permitem menores emissões face às câmaras convencionais. Por outro lado, o sistema de alimentação de combustível é mais complexo, o que dificulta a obtenção de um perfil de temperaturas adequado às pás das turbinas ⁷.

A combustão RQL está dividida em duas zonas, rica e pobre. A zona de combustão inicial rica é realizada em condições ricas da mistura de forma a diminuir a temperatura e consumo de O₂ nos produtos de combustão. Na zona de combustão pobre é introduzido ar na câmara para que seja estabelecida uma mistura homogénea pobre que impeça a formação de NO_x. Para que este

método apresente os resultados pretendidos, a eficácia da suspensão da combustão durante a mistura de ar com os produtos provenientes da primeira zona de combustão tem de ser elevada ⁷.

2.1.2 Métodos Secundários (Pós-combustão)

As medidas de redução das emissões de NO_x aplicadas posteriormente à combustão são denominadas de métodos secundários, uma vez que reduzem as emissões dos óxidos de azoto já formados. Podem ser aplicadas de forma independente ou combinadas com as medidas primárias ⁶. Nas medidas secundárias para a eliminação dos NO_x incluem-se oxidação catalítica, redução catalítica não seletiva (NSCR) e redução catalítica seletiva (SCR) (com amoníaco/ureia, hidrocarbonetos, hidrogénio e carbono).

2.1.2.1 Oxidação Catalítica utilizando materiais de carbono

Em 1836, Berzelius introduziu o termo “catálise”. Os catalisadores possuem propriedades que influenciam a afinidade de substâncias químicas, permitindo a transformação e produção em grande escala de produtos químicos orgânicos e inorgânicos em diferentes indústrias ^{8,9}. A catálise fornece uma abordagem eficiente e economicamente sustentável e é um dos principais campos de aplicação da nanotecnologia ^{9,10}.

Na oxidação catalítica o NO é oxidado a dióxido de azoto (NO₂) na presença de um catalisador à temperatura ambiente onde, posteriormente, o NO₂ é facilmente removido por dissolução em água ^{11,12}. Os materiais de carbono são bons catalisadores para esta reação porque representam uma solução económica e sustentável relativamente a outros procedimentos de oxidação de NO_x, como Pt/Al₂O₃ e NH₃ ¹³. As características físico-químicas dos materiais de carbono (presença de grupos azotados, impregnação com metais nobres e óxidos metálicos, ...) e as condições operacionais (concentração de oxigénio, temperatura, ...) influenciam a eficiência da oxidação de NO_x. A atividade catalítica na oxidação dos NO_x depende da química da superfície dos materiais de carbono, nomeadamente, da disponibilidade e abundância de sítios catalíticos ativos e, particularmente, do volume de microporos, já que a reação de NO com o O₂ ocorre nos microporos da superfície do carbono ¹¹.

Sousa *et al.* ¹⁴ investigaram a influência da presença de átomos de azoto na matriz de carbono e a concentração de oxigénio na atividade catalítica de materiais de carbono em reações de oxidação. A oxidação de NO foi realizada a 25 °C, 1000 ppm de NO e com concentrações de oxigénio entre 2 e 20 %. A concentração de O₂ afeta significativamente a adsorção e a oxidação de NO. Na ausência de O₂ não há remoção de NO e a oxidação de NO em NO₂ aumenta quanto maior for a concentração de oxigénio, sendo também necessário menos tempo para atingir as concentrações estacionárias de NO e NO₂. Nos materiais de carbono dopados com azoto (N₂) usando ureia como precursor a conversão de NO é superior aos materiais de carbono sem azoto.

Para concentrações de O₂ de 5 % e 20 % atingiram-se, respetivamente, conversões de 68 % e 87 % nos materiais de carbono com grupos azotados. Ao aumentar a concentração de O₂, a quantidade de NO₂ libertado é menor, o que significa existe maior quantidade de NO convertido em N₂.

Com base nos resultados, os autores estabeleceram as seguintes reações:



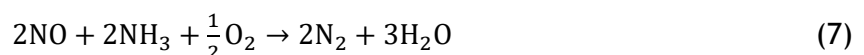
A reação apresentada na Equação 4 sugere que o oxigénio é primeiro quimicamente adsorvido na superfície e depois o NO reage com o oxigénio da superfície para formar NO₂ adsorvido na superfície do carbono (Equação 5). A formação de um dímero (NO)₂ foi proposta para explicar a redução de NO em N₂ a baixas temperaturas (Equação 6).

2.1.2.2 Redução Catalítica

Na NSCR hidrocarbonetos, CO e NO_x são convertidos em CO₂ e N₂ por ação de um catalisador de três vias ¹⁵. Um catalisador de três vias consiste na combinação de catalisadores de metais nobres suportados em alumina e estabilizados com bário e óxidos de lantânio. Os hidrocarbonetos não carbonizados são usados como redutores e, por isso, não é necessária a injeção de reagentes adicionais ¹⁶.

A SCR resulta da decomposição de NO em N₂ através de um conjunto de reações simples e termodinamicamente favorecidas ¹⁷. Amoníaco (NH₃), ureia, hidrocarbonetos, hidrogénio (H₂) e carbono têm sido propostos como agentes redutores e os catalisadores utilizados são, essencialmente, metais nobres, óxidos metálicos e zeólitos.

A redução catalítica seletiva com amoníaco (SCR-NH₃) é um dos métodos mais utilizados porque o NH₃ em fase gasosa penetra imediatamente nos poros dos catalisadores ¹⁸. Para obtenção dos resultados pretendidos na redução de NO, a gama ótima de temperaturas de exaustão encontra-se entre os 300 e 500 °C ¹⁹. Dentro deste intervalo de temperaturas, o NH₃ em fase gasosa decompõe-se em radicais livres e, após uma série de reações, esses radicais entram em contacto com o NO que, posteriormente, é reduzido a N₂ e H₂O. A reação global é a seguinte ¹⁸:

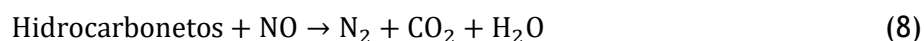


Os catalisadores utilizados são compostos por metais com uma estrutura altamente porosa, tais como vanádio, titânio e tungsténio. Para alargar a gama de temperaturas da reação são utilizados catalisadores de óxido de titânio (TiO₂), óxido de zircónio (ZrO₂), pentóxido de vanádio (V₂O₅) e óxido de silício (SiO₂) ¹⁸.

O NH_3 é um produto químico perigoso, por isso, como substituição, a ureia tem sido utilizada como agente redutor devido à sua não toxicidade, inocuidade e impossibilidade de explosão. Através da decomposição térmica, a ureia é pirolisada a amoníaco e só depois o NH_3 reduz os NO_x ²⁰.

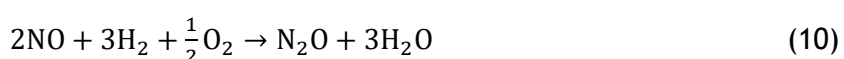
A redução catalítica seletiva de NO_x com hidrocarbonetos como agente redutor é considerada uma das técnicas mais promissoras para eliminar os NO_x devido à principal vantagem da utilização de uma mistura gasosa muito semelhante à encontrada nos gases de exaustão, o que não implica grandes alterações processuais e investimento em novas infraestruturas, uma vez que nas unidades de combustão esta mistura pode ser disponibilizada através do próprio combustível ^{6,21}.

A redução seletiva de NO a N_2 é descrita pela reação global representada na Equação 8.



Inicialmente, é feita a oxidação de NO e dos hidrocarbonetos em nitratos e oxigenatos da superfície, respetivamente. De seguida, dá-se a reação entre os intermediários presentes na superfície e forma-se isocianato e cianeto. Por fim, através de oxidação ou hidrólise obtém-se N_2 , CO_2 e H_2O . Os catalisadores que se destacam neste tipo de redução catalítica seletiva são os zeólitos com troca iónica de metais e os óxidos ²¹.

A utilização de hidrogénio como agente redutor na redução catalítica seletiva (SCR- H_2) tem melhorado a eficiência de conversão, especialmente a baixas temperaturas de exaustão. As reações que ocorrem são as seguintes:



A Equação 9 representa o mecanismo da reação que se espera que ocorra, uma vez que forma azoto molecular e água. No entanto, a Equação 10 apresenta uma reação indesejada que conduz à formação de óxido nitroso (N_2O), que é altamente nocivo e tem efeitos adversos sobre o ambiente.

Os metais nobres suportados são os principais catalisadores utilizados e para evitar que a reação da Equação 10 ocorra utiliza-se um catalisador seletivo em N_2 . Embora os catalisadores à base de platina (Pt) exibam elevada atividade a baixas temperaturas, apresentam elevada seletividade para a formação de N_2O em relação à formação de N_2 . O suporte do catalisador afeta fortemente a atividade do catalisador, especialmente a alcalinidade e acidez, por isso, têm sido realizados muitos estudos para melhorar a seletividade em N_2 nos catalisadores à base de Pt. Como alternativa à Pt, o paládio (Pd) é o catalisador mais promissor, dado que possui elevada eficiência de conversão e alta estabilidade térmica e ainda, em comparação com a Pt,

tem menor custo, está facilmente disponível e, sobretudo, apresenta maior seletividade para o N₂ ²².

Na redução catalítica seletiva com materiais de carbono o NO_x é reduzido a N₂, CO e CO₂ (Equações 11 e 12) sem que seja necessária a adição de um agente redutor externo, o que torna o processo mais económico e amigo do ambiente. A interação heterogénea entre o carbono e o NO_x envolve fisissorção, quimissorção e gasificação ²³.



As conversões obtidas nas reações de redução dependem da textura porosa e da química superficial do material de carbono preparado. Uma das desvantagens associadas é a necessidade de se atingirem temperaturas superiores a 500 °C para que haja conversão e, ainda, o elevado consumo de carbono por combustão com oxigénio, porque o carbono apresenta elevada afinidade para o O₂ e a concentração de O₂ nos gases de exaustão costuma ser consideravelmente maior do que a de NO_x ^{23,24}. É, por isso, essencial equilibrar o consumo de carbono por reação com o O₂ e com o NO devido às reações do O₂ e de NO com o carbono serem reações de gasificação, o que torna difícil promover apenas a reação com o NO sem que simultaneamente seja também catalisada a reação com o O₂ ⁶. A redução da temperatura da reação provou ser o método mais eficaz para minimizar a combustão de carbono pelo O₂ ²³.

A utilização de metais de transição e metais alcalinos como precursores metálicos na síntese de catalisadores à base de carbono reduz significativamente a temperatura das reações e aumenta a capacidade de adsorção de NO nos materiais de carbono ²⁵. Durante a reação de NO com o carbono, o metal impregnado participa do mecanismo *redox*, sendo oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono ²⁶. Os metais de transição são mais económicos, sustentáveis, com mais disponibilidade e menos toxicidade relativamente aos metais nobres porém, é necessário consciencializar que se tratam de recursos naturais ¹⁰. Os recursos naturais são oferecidos pelo planeta naturalmente, e são essenciais para a sobrevivência do ser humano, mas se forem consumidos a um ritmo superior à sua regeneração podem acabar. Atualmente, o ferro (Fe) dispõe de reservas abundantes, enquanto o níquel (Ni) e o cobre (Cu) têm disponibilidade limitada devido às reservas estarem em risco ²⁷. A escassez ou a abundância dos recursos influencia diretamente o seu valor económico, sendo que em 2021 o preço do Fe, Ni e Cu é de 0,08, 9,91 e 6,35 € kg⁻¹, respetivamente ^{28,29}.

E. Bailón-García et al. ²⁶ prepararam catalisadores metálicos (Fe, Co, Cu) dispersos em xerogéis de carbono. A atividade dos materiais na redução de NO_x foi estudada tanto para a ausência como para a presença de um agente redutor externo, o H₂. Na ausência de H₂ os principais produtos detetados foram N₂ e CO₂, e a quantidade de CO₂ aumenta com a diminuição da

concentração de NO, o que indica que a matriz de carbono está a funcionar como redutor de partículas metálicas. Na presença de H_2 o N_2 foi o principal produto e, por isso, a matriz de carbono atua principalmente como suporte. A conversão completa de NO à temperatura mais baixa foi obtida na presença de Cu a 230 °C, bem como a maior atividade e seletividade, o que está relacionado com a sua capacidade de sofrer ciclos progressivos de oxidação por NO e redução pela matriz de carbono ou H_2 .

Y. Shu *et al.*²³ estudaram o comportamento seletivo de metais alcalinos e de transição suportados em carvão ativado derivado de biomassa para a redução catalítica de NO_x a N_2 num ambiente rico em O_2 . Observaram que a temperaturas abaixo de 250 °C, a adsorção de NO_x na superfície do carbono foi o fenómeno dominante e a temperaturas acima de 250 °C, ocorreu redução de NO através do carbono. Todos os metais estudados catalisaram a redução de NO_x e O_2 pelo carbono, sendo que o potássio (K) foi o mais seletivo para a redução de NO_x contra a combustão do O_2 .

Tighe *et al.*³⁰ analisaram o comportamento das reações de NO com oito tipos diferentes de materiais de carbono: carvão ativado, carvão ativado impregnado com metais (Fe, Ni, Cu, Pt), fulerenos, nanotubos de carbono e fuligem produzida a partir de um motor de pesados a gasóleo. Para medir as concentrações de CO, CO_2 , NO, NO_2 e N_2O nos gases de exaustão, misturas de NO e árgon, com 560 ppm de NO, atravessaram um reator de leito fixo com o aquecimento da amostra de 25 até 850 °C e uma rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Nos materiais sem metais observaram que os principais produtos formados quando o NO reagiu com os materiais de carbono foram CO_2 e CO, não havendo redução de NO a temperaturas inferiores a 530 °C. Acima de 650 °C o NO começou a reduzir e a 850 °C obtiveram-se conversões de NO de 13 % com a amostra dos nanotubos de carbono e 88 % com o carvão ativado. A impregnação dos materiais de carbono com metais aumentou significativamente a quantidade de NO reduzido a N_2 acima de 550 °C. A reação de NO com o carvão ativado impregnado com Pt, além de ser a mais reativa, também produziu uma quantidade significativa de N_2O entre 300 e 500 °C, o que representa uma grande desvantagem, dado que o N_2O é um gás de efeito estufa com potencial de aquecimento global 310 vezes maior que o do CO_2 .

M.J. Illán-Gómez *et al.*³¹ estudaram a redução catalítica de NO_x através de metais de transição (Fe, Co, Ni e Cu) num suporte de carbono e o efeito do oxigénio nas propriedades catalíticas dos metais. Concluíram que a atividade catalítica do metal é resultado de dois fatores, a tendência do metal a ser oxidado pelo NO e a facilidade do óxido resultante ser reduzido pelo carbono. Dentre os metais estudados, o níquel apresentou a maior seletividade para redução de NO_x e a menor atividade para catalisar a reação entre o O_2 e o carbono.

2.2 Catalisadores à base de Carbono

O carbono (C) tem número atômico 6 e é um dos elementos mais abundantes e versáteis no universo. Possui a capacidade de estabelecer diferentes tipos de ligações químicas de acordo com sua ligação C-C e com base nas orbitais híbridas sp , sp_2 ou sp_3 , que resultam numa variedade de formas alotrópicas (grafeno, grafite, fulereno, diamante, carvão ativado, nanotubos de carbono, fibras de carbono, xerogéis de carbono, *etc*), que conferem diversidade nas propriedades químicas e físicas^{32, 33}.

Devido à diversidade que é possível obter nas propriedades, os materiais à base de carbono têm sido largamente explorados, sob os pontos de vista científico e industrial, tendo encontrado aplicações relevantes em diversos domínios como eletrônica, aeroespacial, telecomunicações e química, essencialmente no âmbito da adsorção e catálise³².

2.2.1 Xerogéis de Carbono

Os xerogéis de carbono (XC) foram introduzidos por Pekala em 1989³⁴ e são materiais porosos obtidos pela carbonização de um gel orgânico que ocorre por meio da policondensação sol-gel de monómeros orgânicos, como o resorcinol ($C_6H_6O_2$) e o formaldeído (CH_2O), usando um solvente e um catalisador básico como promotor da reação³⁵⁻³⁷.

Na Figura 1 é descrita a reação do mecanismo geral da polimerização sol-gel do resorcinol com formaldeído³⁸.

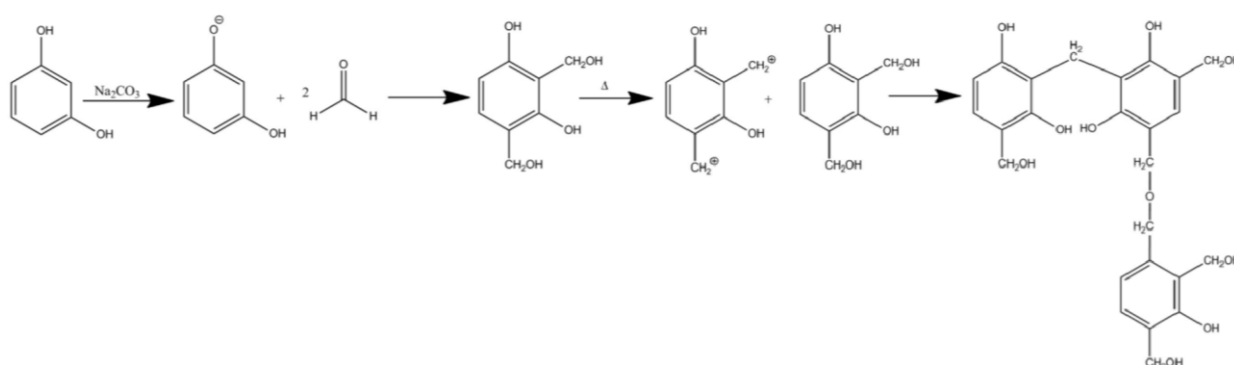


Figura 1 - Reação do mecanismo geral da polimerização sol-gel do resorcinol com formaldeído³⁸.

A Figura 1 mostra a adição orto-para de duas moléculas de formaldeído ao resorcinol na presença de um catalisador, carbonato de sódio (Na_2CO_3), para produzir 2,4-di(hidroximetil)benzeno-1,3-diol. Na reação de condensação, a temperaturas elevadas, esta espécie sofre uma série de reações de policondensação dos grupos álcool aromático e alifático, e é formada uma rede 3D de elevada massa molar de anéis aromáticos ligados por pontes de metileno e éter³⁸. Terminada a reação, é necessário eliminar o solvente para obter um polímero seco com todos os poros disponíveis, por isso, a produção de géis orgânicos e de carbono difere no processo de secagem do gel^{36,37,39}. Os XC são sintetizados sob secagem

subcrítica em condições apropriadas para que não se verifiquem grandes mudanças na estrutura do material orgânico ³⁹. Através de uma interface líquido-vapor dá-se a evaporação direta do solvente (água, acetona ou ciclohexano). Este método é o mais acessível, fácil e rápido, o que torna a produção de géis eficiente ³⁶.

A estrutura porosa do gel de carbono corresponde aos espaços vazios formados entre as partículas do gel e que eram, inicialmente, ocupados pelo solvente. Pode ser não porosa, microporosa, mesoporosa ou macroporosa e é definida durante o processo de gelificação ^{40,41}. Tipo e quantidade do solvente, concentração dos reagentes, tipo de catalisador, agitação, temperatura, tempo, pH do processo sol-gel, técnica de secagem do gel moído, procedimento de carbonização e procedimento de ativação são alguns dos parâmetros de síntese que influenciam as condições de polimerização e o consequente controlo das dimensões da estrutura do gel durante a secagem que irá definir a estrutura porosa do XC ^{35,40-42}.

Relativamente à dimensão dos poros, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) refere que os microporos ($\varnothing < 2$ nm) contribuem para o aumento da área superficial que proporciona uma elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporosos ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$) são importantes na adsorção de moléculas com grandes dimensões, e proporcionam a maioria da área superficial em materiais de carbono utilizados em catálise. E os macroporosos ($\varnothing > 50 \text{ nm}$) têm um papel quase irrelevante na adsorção ⁴³.

Propriedades texturais como elevada porosidade, área superficial e distribuições controladas de tamanho de poro permitem controlar a textura porosa e morfológica do catalisador em nanoescala. Estas propriedades são fundamentais na aplicação em sistemas de catálise ³⁹.

A variação do pH tem sido alvo de estudo por parte de investigadores, uma vez que influencia significativamente as propriedades porosas dos XC. O efeito provocado por este parâmetro pode ser atribuído às reações de adição e condensação entre o resorcinol e o formaldeído. Dado que o catalisador favorece a reação de adição, verifica-se a formação de aniões de resorcinol (locais ativos) onde o formaldeído é adicionado e onde se inicia a formação dos aglomerados. Com o aumento do valor de pH da solução precursora verifica-se a formação de um grande número de pequenos aglomerados, o que resulta em materiais com poros menores ³⁵.

Lin e Ritter ⁴⁴ prepararam XC com valores de pH entre 5,5 e 7,0 e os materiais foram tratados termicamente sob uma corrente de N₂ até 1050 °C. Verificaram que com a diminuição do pH de 7,0 para 6,5, a área superficial aumentava acentuadamente, mas que permanecia constante na gama de pH de 6,5 a 5,5. O volume de poros aumentou quase linearmente com a diminuição do pH entre 7,0 e 5,7 e permaneceu constante desde 5,7 até 5,5. A estrutura dos XC com pH inferior a 6 era predominantemente mesoporosa, com um volume de 80 % desses poros, existindo em pequenas quantidades micro e macroporos. Para o XC preparado a pH = 7,5 quase

não foram observados poros, pois as partículas detinham diâmetros entre 20 e 30 nm o que fazia com que se coagulassem umas às outras deixando pouco espaço interparticular.

2.2.2 Introdução seletiva de grupos azotados em catalisadores à base de carbono

O átomo de azoto tem cinco elétrons de valência e um tamanho atômico comparável ao do átomo de carbono ⁴⁵. A sua incorporação em materiais de carbono tem sido investigada com o objetivo de melhorar as propriedades catalíticas e adsorptivas de carvões ativados para SO_x, NO_x e CO₂ ^{46,47}. A dopagem com azoto em materiais de carbono aumenta a densidade dos elétrons e a capacidade de os doar, o que resulta num melhor desempenho da atividade catalítica ⁴⁵. A área superficial e o volume dos poros dos materiais de carbono dopados com azoto diminui à medida que a quantidade de azoto impregnada aumenta ⁴⁸.

Os materiais de carbono dopados com azoto podem ser preparados por métodos de pós-tratamento, como tratamento aquoso com HNO₃, ou através de carbonização direta de uma mistura de carbono e compostos contendo azoto ^{45,47,49}. No caso dos XC, a dopagem com azoto pode ser realizada pela introdução de um precursor contendo azoto na formação da estrutura orgânica do XC por meio da policondensação sol-gel ⁴⁷. A ativação ou impregnação com metais de transição e/ou polímeros condutores pode facilitar a incorporação do átomo de azoto na matriz do carbono para formar estruturas de azoto-carbono mais ativas com elevada área superficial, de forma a enaltecer um melhor desempenho catalítico do material de carbono ^{45,49}.

2.3 Catalisadores Estruturados

O nome monólito deriva do grego *mono lithos* e significa “composto de uma única rocha” ⁵⁰. Os catalisadores estruturados monolíticos (Figura 2a) são altamente porosos e apresentam uma estrutura de blocos uniformes e livres de aleatoriedade que consistem em canais estreitos em paralelo ou em *ziguezague* ^{50,51}. Podem ser produzidos de modo a obter várias formas, tamanhos e, conseqüentemente, propriedades distintas que influenciam o desempenho catalítico ⁵¹.

Os monólitos podem ser de estruturas cerâmicas ou metálicas. Os cerâmicos apresentam melhor porosidade, boa aderência ao revestimento e estabilidade térmica, enquanto os metálicos demonstram melhor transferência de calor, queda de pressão, estabilidade mecânica, espessura da parede e volume total ⁵¹.

As espumas (Figura 2b) são caracterizadas como de “célula fechada”, onde as células são conectadas por meio de faces sólidas e, portanto, não há interconectividade entre elas, e de “célula aberta”, que possuem margens sólidas e faces abertas, o que permite a transferência de fluido de uma célula para a outra diminuindo a resistência ao caudal. Por isso, os catalisadores na forma de espumas de “células fechadas” são mais favoráveis aos processos de catálise ⁵².

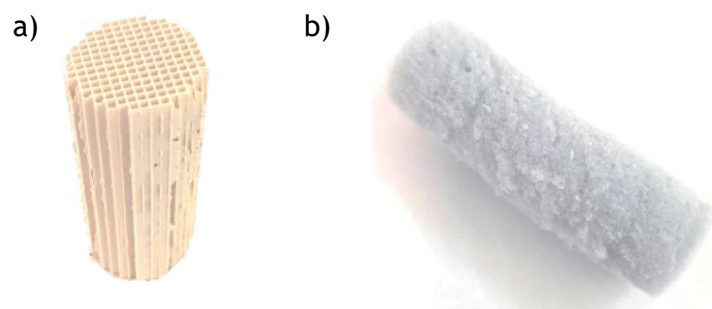


Figura 2 - Suporte de catalisador estruturado na forma monolítica (a) e de espuma (b).

A espuma de melamina é um tipo de espuma de fibra ultrafina e apresenta como benefícios baixa densidade aparente, estrutura de alta densidade e flexibilidade, excelentes propriedades mecânicas e estrutura porosa, mesmo após carbonização a alta temperatura ⁴⁹.

Estas estruturas, não ativas cataliticamente, servem de suporte para dar origem a um catalisador estruturado preparado por revestimento de uma fase catalítica ativa. O método de síntese do catalisador estruturado é um fator preponderante nas propriedades e eficiência dos catalisadores que se pretende obter. Existem diversos métodos que podem variar consoante os materiais de base, o número de operações e respetiva ordenação e condições operatórias utilizadas ⁵³. A precipitação, a impregnação, a liofilização e a policondensação sol-gel são alguns exemplos de métodos de preparação de catalisadores estruturados que foram estudados e desenvolvidos ao longo dos anos.

O método de precipitação consiste numa mistura uniforme, à escala molecular, dos materiais catalíticos em estudo e abrange as seguintes fases: precipitação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, “enformagem”, calcinação e ativação. A eficiência destes catalisadores depende de condições experimentais, como o pH do meio, concentração das soluções utilizadas, tipo de solventes, temperatura, velocidade de precipitação, *etc.* O processo de precipitação permite elevado controlo sobre a distribuição de tamanho de poros, porém, se existirem na reação dois ou mais compostos metálicos estes podem precipitar a velocidades diferentes, o que afeta a estrutura final do sólido ⁵³.

O processo de liofilização compreende as etapas de congelamento, onde o material é colocado em contacto com uma amostra líquida ou num banho gelado, e secagem primária e secundária para remover o solvente congelado por sublimação que, como resultado, forma a estrutura porosa. Dependendo das variáveis utilizadas é possível obter grande variedade de morfologias de poros e nanoestruturas. Destaca-se como vantagem a facilidade de utilização de soluções aquosas, o que torna o processo sustentável ⁵⁴.

Na preparação por impregnação é utilizado um suporte que confere as suas propriedades texturais ao catalisador sintetizado. Preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação são os processos implícitos neste método. A dispersão da fase

ativa no suporte depende da concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos ⁵³.

A policondensação sol-gel corresponde à preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicos a partir de monómeros orgânicos. Num primeiro instante, os precursores líquidos são transformados numa dispersão coloidal (sol) e, posteriormente, dá-se a gelificação quando uma solução interligada é formada entre as partículas coloidais, onde é definida uma estrutura de rede (gel) ^{51,55,56}. A captura da aleatoriedade do estado da solução garante a mistura dos reagentes ao nível atômico, o que torna possível a produção de materiais inorgânicos sólidos a partir de um precursor quimicamente homogêneo numa gama de temperaturas baixa e tempos de síntese mais curtos. Permite também, um maior controlo sobre a morfologia e o tamanho das partículas ⁵⁶.

Os catalisadores estruturados representam uma alternativa atraente em relação aos catalisadores em pó convencionais por apresentarem melhor transferência de calor e massa, redução da queda de pressão e estabilidade térmica e mecânica superior ^{51,57}. Especificamente, as espumas metálicas permitem elevadas conversões em processos altamente exotérmicos e possivelmente limitados à difusão ⁵⁷. Algumas das aplicações deste tipo de catalisadores incluem tratamento de gases de exaustão, redução catalítica seletiva de NO_x, destruição de compostos orgânicos voláteis (COVs) e combustão catalítica ^{50,51}.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados nos trabalhos laboratoriais foram: ácido clorídrico (HCl) 0,1 M, água destilada (H₂O), espuma de melamina (*Basotect*, BASF), formaldeído (CH₂O) (*Sigma-Aldrich*, 37 % em água), hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, melamina (C₃H₆N₆) (*Sigma-Aldrich*, 99 %), nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (*Sigma-Aldrich*, 99-104 %), nitrato de ferro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) (*Sigma-Aldrich*, 98 %), nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (*Sigma-Aldrich*, cristalino), padrão de cobre (*Sigma-Aldrich*, 1000 ppm), resorcinol (C₆H₆O₂) (*Sigma-Aldrich*, 99 %) e ureia (CH₄N₂O) (VWR, 100 %).

Para a síntese e caracterização dos materiais, foram necessários os equipamentos: analisador de área superficial e tamanho de poros (*Quantachrome Instruments NOVA 4200e*), analisador CHNS (*vario MICRO cube*), analisador de NO-NO₂-NO_x (*42i-HL*, *Thermo Fisher Scientific*), analisador termogravimétrico (*Netzsch STA 409 PC*), banho-maria com agitação (VWR), espectrómetro ICPE-9000 (*Shimadzu*), microscópio Quanta 650 FEG (FEI), sistema de digestão por micro-ondas (*Start D*, *Thermo Fisher Scientific*), ultrasons (*Series JP Selecta*) e espectrómetro de fotoelétrons de raios-X (*Escalab 250Xi*, *Thermo Scientific*). As imagens dos equipamentos utilizados encontram-se no apêndice A.

3.2 Síntese de materiais

Os métodos de síntese aplicados na preparação dos xerogéis de carbono (XC), espumas de melamina (EM) e monólitos de cordierite (MC) com e sem azoto e o método de impregnação incipiente com metais nos materiais previamente obtidos são descritos nesta secção.

3.2.1 Xerogel de carbono

Foram sintetizados XC através do método de policondensação sol-gel utilizando três preparações com pH inicial de 5,3, 6,0 e 6,9, para avaliar a sua influência no desempenho catalítico de redução de NO.

À temperatura ambiente (21 °C), adicionaram-se 40 mL de água destilada a 25 g de resorcinol num gobelé com agitação magnética até que o resorcinol estivesse completamente dissolvido. A esta solução, foram acrescentados 34 mL de formaldeído sob agitação magnética até se obter uma mistura homogênea. Mediu-se e ajustou-se o valor do pH para se obter os XC pretendidos, para tal, acrescentaram-se umas gotas de NaOH e HCl, dependendo da necessidade de cada um dos ensaios. Durante 3 dias, as amostras preparadas foram deixadas num banho a 85 °C com agitação magnética. As amostras foram retiradas do banho, moídas e colocadas na estufa

durante 4 dias com uma temperatura inicial de 60 °C e um incremento diário de 20 °C (1º dia - 60 °C, 2º dia - 80 °C, 3º dia - 100 °C e 4º dia - 120 °C). Posteriormente ao período de secagem na estufa, os XC foram pesados e tratados termicamente. O tratamento térmico dos XC foi realizado num forno tubular sob um caudal de N₂ de 100 cm³ min⁻¹ através de três incrementos de temperatura à velocidade de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Os patamares foram de 200, 300 e 900 °C durante 2, 1 e 2 h, respetivamente (Figura 3).

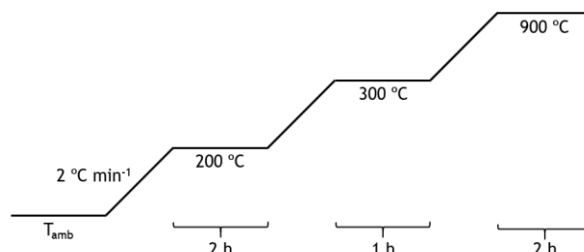


Figura 3 - Tratamento térmico dos XC.

Depois de carbonizados, os materiais obtidos foram peneirados até obter partículas com tamanhos compreendidos entre 200 e 500 µm para posteriormente serem avaliadas nos testes catalíticos.

3.2.2 Xerogel de carbono com azoto

Para preparar os xerogéis de carbono com azoto (XC_N) foram utilizados dois precursores azotados durante o processo de síntese, a melamina e a ureia. As amostras foram desenvolvidas com pH inicial de 5,3. Misturaram-se 15 g de resorcinol com 3 g de melamina/4 g de ureia em 18 mL de água destilada, à temperatura ambiente (21 °C). No caso da melamina, a mistura foi agitada e aquecida a 90 °C até que se dissolvesse por completo, enquanto a solução com ureia necessitou apenas de agitação. De seguida, ainda sob agitação magnética, foram adicionados 20 mL de formaldeído. Efetuou-se a medição e o ajuste do pH da solução através da adição de NaOH ou HCl para se obter o valor de pH pré-definido. O restante procedimento é equivalente ao realizado para os XC (secção 3.2.1).

3.2.3 Xerogel de carbono impregnado com metais de transição

Os xerogéis de carbono com metais de transição (XC_{MT}) foram preparados por impregnação incipiente utilizando três precursores metálicos: nitrato de ferro, nitrato de níquel e nitrato de cobre. A quantidade de metal impregnada correspondeu a 10% e utilizaram-se como suporte os XC e os XC_N (pH = 5,3) preparados anteriormente com tamanho de partícula entre 200-500 µm. Através de cálculos, obteve-se a quantidade necessária de precursor correspondente a 10% de metal e, de seguida, procedeu-se à dissolução do metal em água destilada. O XC embebido pela solução precursora de metal foi deixado durante 1,5 h num banho de ultrasons. Por fim, a amostra foi colocada na estufa por 24 h. O tratamento térmico dos XC_{MT} foi realizado num forno tubular sob um caudal de N₂ e H₂ de 100 cm³ min⁻¹ à velocidade de aquecimento de 10 °C

min⁻¹. Os XC impregnados com ferro e níquel foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 400 °C e os XC impregnados com cobre até 300 °C sob o caudal de N₂. Depois de se atingir a temperatura pré-definida, manteve-se a corrente de N₂ durante 1 h. De seguida, a amostra foi reduzida em H₂ durante 3 h. Por fim, a amostra arrefeceu até à temperatura ambiente sob o caudal de N₂ (Figura 4).

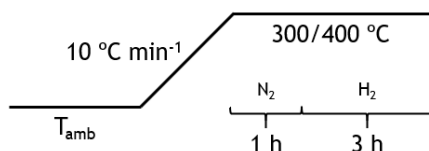


Figura 4 - Tratamento térmico dos XC_MT.

Para nomear as amostras, seguiu-se a seguinte ordem: XC, valor de pH, precursor de azoto e metal impregnado (Ex: XC_5,3_U_Cu).

A Figura 5 mostra os XC antes (a) e depois (b) do tratamento térmico e os XC_MT depois do tratamento térmico (c).



Figura 5 - XC antes (a) e depois do tratamento térmico (b) e XC_MT depois do tratamento térmico (c).

3.2.4 Espuma de melamina e monólitos de cordierite

As EM e MC funcionam como um modelo para a formação do catalisador estruturado e foram sintetizados da mesma forma. Inicialmente, cortaram-se EM/MC com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura. Os suportes foram imersos nas soluções com pH = 5,3 preparadas nas secções 3.2.1 e 3.2.2 durante 2, 10 e 60 min e, de seguida, colocados na estufa durante 3 dias a 85 °C. Posteriormente ao período de secagem na estufa, os materiais foram carbonizados nas mesmas condições descritas na secção 3.2.1.

3.2.5 Espuma de melamina e monólitos de cordierite impregnados com cobre

Para proceder à impregnação de metal nos suportes, foi determinada a massa necessária de nitrato de cobre correspondente a 10, 20 e 30 % do metal. A solução foi preparada com a quantidade de nitrato de cobre e 40 mL de água destilada num tubo de *Falcon*. As amostras foram imersas nas soluções correspondentes e deixadas em agitação durante 24 h. A secagem na estufa e o tratamento térmico é equivalente ao descrito na secção 3.2.3.

A Figura 6 mostra as EM antes (a) e depois (b) do tratamento térmico e a EM com cobre antes do tratamento térmico (c).



Figura 6 - EM antes (a) e depois do tratamento térmico (b) e EM com cobre antes do tratamento térmico (c).

Os materiais foram denominados de EM/MC seguido do tempo de impregnação na solução de XC, do precursor azotado e da quantidade de cobre impregnado (Ex: EM_2XC_U_10Cu).

3.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores

Para avaliar o comportamento catalítico dos materiais foi necessário proceder à sua caracterização. De seguida, são enunciadas e descritas as várias técnicas de análise utilizadas no decorrer desta dissertação.

3.3.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C

As propriedades texturais dos materiais sintetizados foram determinadas através de isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C no equipamento *Quantachrome Instruments*. Inicialmente colocaram-se 100 mg da amostra numa célula de vidro e, de seguida, foi feita a sua desgaseificação a 150 °C durante 3 h. Terminada a desgaseificação, a célula foi colocada num banho de azoto líquido a -196 °C onde ocorreu a análise. Calculou-se a área superficial específica (S_{BET}) pelo método de BET, a área superficial específica de mesoporos (S_{meso}) e o volume específico de microporos (V_{micro}) pelo método t, o volume total de poros (V_p) e a distribuição do tamanho de poros pelo método de DFT.

3.3.2 Análise Elementar

A determinação do teor de azoto dos materiais preparados foi efetuada através de análise elementar (AE) no analisador CHNS *vario MICRO cube*. A calibração do equipamento foi realizada através da análise do composto padrão, sulfanilamida. O método é baseado na oxidação completa das amostras, onde as substâncias orgânicas e inorgânicas são convertidas em produtos de combustão. Esta análise permite avaliar a extensão das reações nos XC e averiguar se existem impurezas.

3.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) permite identificar quantidades vestigiais ou valores de concentração consideráveis de quase todos os elementos presentes numa amostra. Este método utiliza um plasma de argon, no qual é injetada a amostra líquida. A amostra ioniza-se no plasma e os íons emitem luz em diferentes comprimentos de onda pré-definidos. Neste trabalho, a análise química por ICP-OES foi realizada no espectrómetro ICPE-9000 (*Shimadzu*) para determinar a concentração de cobre presente nas EM. A digestão dos materiais foi realizada numa solução com 25 mg de amostra e 10 mL de HNO₃ concentrado até 200 °C no micro-ondas. As amostras e os padrões utilizados na análise resultaram das diluições das soluções obtidas por digestão e do padrão de cobre 1000 ppm para ICP, respetivamente. Os resultados apresentados correspondem ao comprimento de onda de 325 nm.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X

Na técnica de espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS) mede-se a energia cinética dos eletrões emitidos pelos átomos quando sujeitos a uma radiação de raios-X, obtendo-se um espectro que contém informação sobre a composição elementar e a natureza das ligações químicas dos átomos da superfície. O espectrómetro utilizado foi o Escalab 250Xi da *Thermo Scientific*, utilizando uma fonte de raios-X monocromada e microfocalizada de Al K α . O ajuste dos picos dos espectros foi realizado no programa *Avantage da Thermo Fisher Scientific*, no qual os picos foram ajustados com uma função Gaussiana-Lorentziana.

3.3.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite obter informações relativas à variação de massa de uma amostra em função da temperatura e foi realizada com o propósito de perceber quais seriam as condições operatórias possíveis a utilizar na reação de redução de NO. Através da análise do perfil obtido no ensaio é possível avaliar a estabilidade térmica da amostra, a sua composição e a temperatura à qual se atinge combustão completa. Esta técnica foi executada no equipamento *Netzsch STA 409 PC* através do método dinâmico, onde a temperatura aumenta a velocidade constante. As amostras foram aquecidas até 900 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando um caudal de ar de 20 cm³ min⁻¹.

3.3.6 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A morfologia dos materiais e a adesão do carbono nas espumas de melamina foi observada através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) no microscópio *Quanta 650 FEG* (FEI).

3.4 Ensaios catalíticos

As concentrações de NO, NO₂ e NO_x foram medidas no analisador de NO-NO₂-NO_x da *Thermo Fisher Scientific*.

Nos ensaios com os materiais em pó utilizou-se um microreator de leito fixo em forma de U com 0,7 cm de diâmetro (Ø) (Figura A10a), onde se colocaram 200 mg de catalisador com tamanho de partícula entre 200-500 µm. Nos testes catalíticos dos catalisadores estruturados foi utilizado um microreator de leito fixo em forma de U com 2,6 cm de diâmetro (Figura A10b). A redução de NO foi realizada sob um caudal total de 100 cm³ min⁻¹ com concentração de 1000 ppm de NO em He e 5-20% de O₂ na gama de temperatura de 25 a 350 °C com uma rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

Os cálculos da conversão de NO (x_{NO}) foram efetuados segundo a Equação 13.

$$x_{NO} = \left(1 - \frac{C_{NO}}{C_{NO_0}}\right) \times 100 \quad (13)$$

Na Figura 7 está representado o esquema da instalação experimental e a imagem real encontra-se em apêndice (Figura A11).

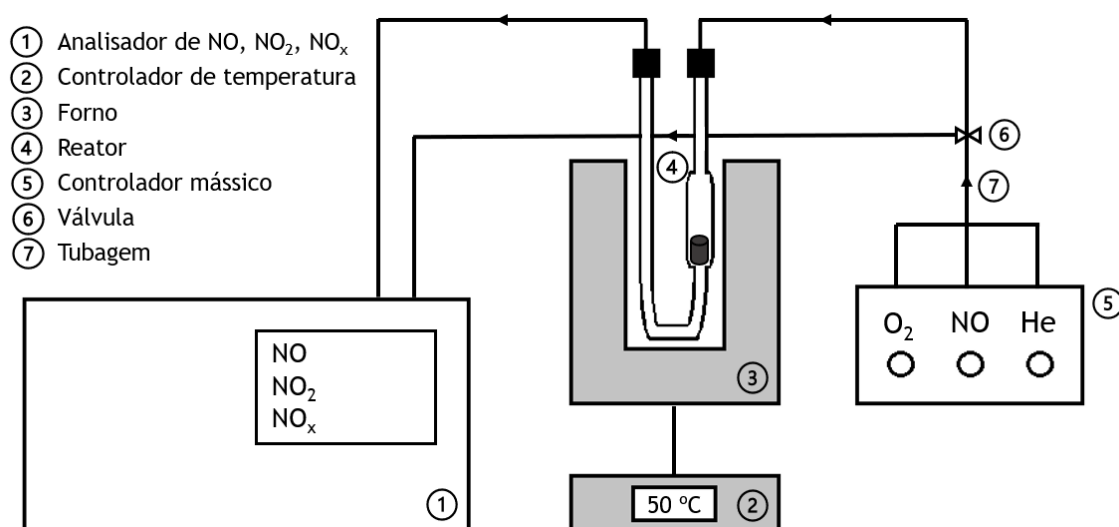


Figura 7 - Esquema da instalação experimental.

Para avaliar a estabilidade e o desempenho dos catalisadores estruturados selecionou-se uma amostra aleatória e realizaram-se três ensaios de redução de NO com concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂ (Figura B1). Observou-se que a atividade catalítica é praticamente igual nos 3 ensaios, permitindo concluir que os materiais são estáveis e que as condições experimentais são reprodutíveis.

4 Resultados e Discussão

Nesta dissertação pretende-se desenvolver catalisadores estruturados na forma de EM de modo a reduzir as emissões de NO_x eficazmente. Para tal, no presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na caracterização dos materiais desenvolvidos e nos ensaios catalíticos de redução de NO.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C

As propriedades texturais de todos os materiais sintetizados foram determinadas recorrendo as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C. Na Tabela 2 apresentam-se a área superficial específica, área superficial específica de mesoporos, volume específico de microporos e volume total de poros dos XC. Os gráficos das isotérmicas encontram-se no Apêndice C.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos XC.

Amostra	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{meso}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p po}=0,95} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
XC_5,3	636	211	0,171	1,30
XC_6,0	604	235	0,173	1,28
XC_6,9	25	24	0,003	0,011
XC_5,3_Fe	628	203	0,169	1,31
XC_5,3_Ni	599	199	0,164	1,34
XC_5,3_Cu	590	182	0,167	1,33
XC_5,3_M_Cu	524	55	0,194	0,291
XC_5,3_U_Cu	404	79	0,140	0,202

À exceção da isotérmica da amostra de XC_6,9 que não apresenta porosidade, todas as amostras apresentam isotérmicas do tipo II e tipo IV com histerese do tipo H1 (Figuras C1a e C1c) que resultam do fenómeno de condensação capilar. Estas isotérmicas são características de materiais essencialmente mesoporosos ou macroporosos. A histerese está relacionada com as diferenças entre os processos de adsorção e dessorção e será mais acentuada quanto maior for a dispersão do tamanho de poros. Por isso, a histerese do tipo I observada nos materiais sintetizados é representativa de um adsorvente com uma distribuição de poros estreita e uniforme. As isotérmicas apresentam um patamar a pressões relativas altas o que indica que os mesoporos são de grandes dimensões ^{43,58}. As isotérmicas do XC_5,3_M_Cu e XC_5,3_U_Cu (Figura C1e) são do tipo I e indicam que estes materiais são maioritariamente microporosos ⁴³.

O XC_5,3 demonstra o valor mais elevado de área superficial específica, $636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, em relação aos restantes XC preparados a valores de pH distintos (ver Tabela 2). No XC_6,9 não existe estrutura porosa, sendo que esta conclusão já foi verificada por outros autores. Lin e Ritter ⁴⁴ prepararam vários XC com pH de síntese entre 5,5 e 7,5 e concluíram que a estrutura porosa não existia nas amostras com pH superior a 7,0. É possível concluir que o pH de preparação da solução dos XC influencia as propriedades texturais do material obtido e, sendo assim, o pH = 5,3 foi selecionado para a preparação dos catalisadores, uma vez que os materiais preparados nestas condições apresentarem a área superficial mais elevada.

As áreas superficiais específicas diminuíram ligeiramente em relação ao XC original devido à introdução dos metais ^{23,59}. Os valores das áreas superficiais específicas diminuíram de $636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 628, 599 e $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após a impregnação com Fe, Ni e Cu, respetivamente, e os volumes de microporos não sofreram alterações significativas. Este fenómeno deve-se à introdução destes grupos, que bloqueiam os poros, tornando parte da superfície do XC inacessível para a adsorção do N_2 ¹⁷.

As amostras sintetizadas com precursores de azoto e impregnadas com cobre apresentaram novamente um decréscimo das áreas superficiais específicas. No XC preparado com melamina a S_{BET} e a S_{meso} foram de 524 e $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente, e no XC sintetizado com ureia de 404 e $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Conclui-se que a impregnação com azoto e metais interfere nas propriedades texturais dos materiais.

A distribuição do tamanho de poros de cada um dos materiais (Figuras C1b, C1d e C1f) traduzem a informação já concluída através das isotérmicas de adsorção-dessorção e dos restantes métodos. Nenhuma das amostras apresenta macroporos ($r_p > 25 \text{ nm}$), sendo assim constituídas por mesoporos ($1 \text{ nm} < r_p < 25 \text{ nm}$) e microporos ($r_p < 1 \text{ nm}$) ⁴³. O XC_6,0 apresenta a maior área de mesoporos de todas as amostras e as amostras de XC_5,3 e XC_MT exibem curvas idênticas, sugerindo que a distribuição dos poros não oscila de forma significativa entre elas. O XC_6,9 não apresenta porosidade. O XC_5,3_U_Cu apresenta maioritariamente microporos mas com uma quantidade considerável de mesoporos (~ 30 %), já o XC_5,3_M_Cu é essencialmente microporoso.

Na Tabela 3 apresentam-se as propriedades texturais das EM e MC. Os gráficos das isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C encontram-se no Apêndice C.

Tabela 3 - Propriedades texturais das EM e MC.

Amostra	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{meso}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p p/po}=0,95} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
EM_2XC_10Cu	614	199	0,171	0,888
EM_10XC_10Cu	585	214	0,172	0,971
EM_60XC_10Cu	645	241	0,186	1,09
EM_2XC_M_10Cu	542	65	0,197	0,282
EM_10XC_M_10Cu	540	54	0,200	0,281
EM_60XC_M_10Cu	516	54	0,190	0,259
EM_2XC_U_10Cu	796	140	0,266	0,352
EM_10XC_U_10Cu	610	90	0,212	0,351
EM_60XC_U_10Cu	605	86	0,214	0,288
EM_2XC_U_20Cu	536	140	0,181	0,396
EM_2XC_U_30Cu	471	48	0,176	0,217
MC_2XC_U_10Cu	71	7,5	0,026	0,039

Tal como se tinha concluído na análise das propriedades texturais dos XC, as isotérmicas das EM sem azoto (Figuras C2a) são do tipo II e as isotérmicas das EM e MC com azoto (Figura C2c e C2e) do tipo I.

As EM foram submetidas a tempos de contacto de 2, 10 e 60 min com a solução de XC. Como se pode ver na Tabela 3, para os três tipos de espumas (sem azoto e com azoto: melamina ou ureia) não existe uma correlação entre os valores das áreas superficiais específicas, dado que para cada tipo de espuma os valores mais elevados de área superficial específica correspondem à EM_60XC_10Cu, EM_2XC_M_10Cu e EM_2XC_U_10Cu. Por isso, o tempo de impregnação das EM não altera de forma significativa as propriedades texturais dos materiais, sugerindo que não existem diferenças na quantidade de XC impregnado nas EM. Os valores das áreas superficiais específicas e dos volumes de poros são coerentes com os obtidos para os XC. Comparando as S_{BET} , nas EM sem azoto os valores variam entre 585 e 645 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e no XC_5,3_Cu a área foi de 590 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, nas EM preparadas com melamina a área oscila entre 477 e 540 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e no XC_5,3_M_Cu corresponde a 524 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, no entanto, nas EM sintetizadas com ureia os valores da S_{BET} variam entre 605 e 796 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, os quais diferem consideravelmente do valor obtido para o XC respetivo, 404 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. A discrepância observada nos valores da área superficial específica nas amostras em que o precursor de azoto foi a ureia pode ser justificada com base nessas EM terem menor quantidade de azoto presente na sua estrutura.

As áreas superficiais específicas e o volume de microporos diminuíram com o aumento da quantidade de metal, sendo o valor de S_{BET} e S_{meso} , respetivamente, de 796 e 140 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ na EM com 10 % Cu, de 536 e 140 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ na EM com 20 % Cu e 471 e 48 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ na EM com 30 % Cu.

O MC_2XC_U_10Cu apresenta porosidade bastante reduzida, sendo o valor da S_{BET} de $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume de microporos quase nulo, $0,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, devido à contribuição da área superficial específica do MC para o valor global, uma vez que um MC calcinado a 900°C apresenta uma área superficial específica de $0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ⁶⁰.

Na distribuição do tamanho de poros de cada um dos materiais (Figuras C2b, C2d e C2f) verifica-se que todas as EM são constituídas apenas por micro e mesoporos. As EM sem azoto possuem quantidade idêntica de mesoporos, embora a EM_60_XC_10Cu se destaque ligeiramente. As EM com azoto contêm sobretudo microporos apesar de que as que foram sintetizadas com ureia apresentarem maior quantidade de mesoporos do que aquelas que estiveram em contacto com a solução de melamina, dado que têm menor quantidade de azoto na sua estrutura.

4.1.2 Análise Elementar

A determinação do teor em azoto foi realizada através de AE para os XC e XC_N. Na Tabela 4 estão apresentados os valores das frações mássicas de N presentes em cada uma das amostras.

Tabela 4 - Teor de azoto dos XC e XC_N determinado por AE.

Amostra	N / % m/m
XC_5,3	-
XC_6,0	-
XC_6,9	0,4
XC_5,3_U	2,1
XC_5,3_M	4,9

O XC_6,9 apresenta uma quantidade residual de azoto, $0,4\% \text{ m/m}$, este número pode estar associado a alguma contaminação da amostra, dado que é necessária a introdução de um precursor azotado na estrutura do XC para que se verifique uma quantidade significativa desse elemento. A introdução do precursor azotado, ureia ou melamina, durante a síntese do XC permite obter materiais com azoto na sua estrutura. A amostra XC_5,3_U apresenta $2,1\% \text{ m/m}$ de azoto enquanto a XC_5,3_M possui $4,9\% \text{ m/m}$ de azoto. O aumento da quantidade de azoto na amostra dopada com melamina pode ser explicado devido à melamina conter uma maior fração mássica de azoto na sua estrutura ⁵⁹.

4.1.3 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

Para determinar a quantidade de cobre presente nos materiais recorreu-se a ICP-OES. Na Tabela 5 estão enunciados os valores da quantidade de cobre calculados por diferença de massa (antes e depois da impregnação com cobre) e através de ICP-OES para cada amostra.

Tabela 5 - Quantidade de cobre calculada teoricamente e por ICP-OES.

Amostra	% _{Δm} Cu	% _{ICP-OES} Cu
XC_5,3_Cu	10,0	13,9
EM_2XC_10Cu	3,2	3,3
EM_10XC_10Cu	3,3	3,3
EM_60XC_10Cu	2,3	3,1
EM_2XC_M_10Cu	3,3	4,6
EM_10XC_M_10Cu	4,0	5,0
EM_60XC_M_10Cu	3,3	4,7
EM_2XC_U_10Cu	-	6,7
EM_10XC_U_10Cu	-	8,4
EM_60XC_U_10Cu	-	6,1

Os XC foram preparados através de impregnação incipiente e neste método a solução de cobre foi totalmente adsorvida pelo XC, por isso seria esperado obter 10 % Cu nesta amostra. Por outro lado, a impregnação nas EM é realizada com uma solução de cobre que está em contacto com o suporte durante 24 h mas não é totalmente adsorvida. Os cálculos de diferença de massa foram realizados através da fórmula da Equação 14.

$$\%_{\Delta m} Cu = \left(1 - \frac{m_{EM_{pré-impregnação}}}{m_{EM_{pós-impregnação}}} \right) \times 100 \quad (14)$$

A quantidade de cobre nas EM sem azoto está entre 2,3 e 3,3 % e nas EM com melamina entre 3,3 e 4,0%. Depois de se retirarem as EM com ureia da solução de cobre verificou-se que ocorreu uma perda de massa dos materiais durante o processo e, assim sendo, os resultados que se obtiveram por este cálculo não são fiáveis.

No XC a diferença dos 13,9 % Cu obtidos através de ICP-OES para os 10 % Cu esperados está associada a desvios na síntese. Quanto às EM os valores são concordantes relativamente ao que foi estimado pelos cálculos de diferença de massa. A percentagem de cobre aumenta na ordem EM_2XC_10Cu < EM_2XC_M_10Cu < EM_2XC_U_10Cu, não havendo oscilações significativas com a alteração do tempo de impregnação para o mesmo tipo de EM. Posto isto, as EM preparadas com a solução de ureia demonstram a maior capacidade para adsorção de cobre, em virtude de apresentarem valores de área superficial específica superiores às restantes EM ⁶¹.

4.1.4 Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X

Os espectros obtidos através das medições de XPS contêm informação sobre a composição elementar e a natureza das ligações químicas dos átomos da superfície (Figura 8).

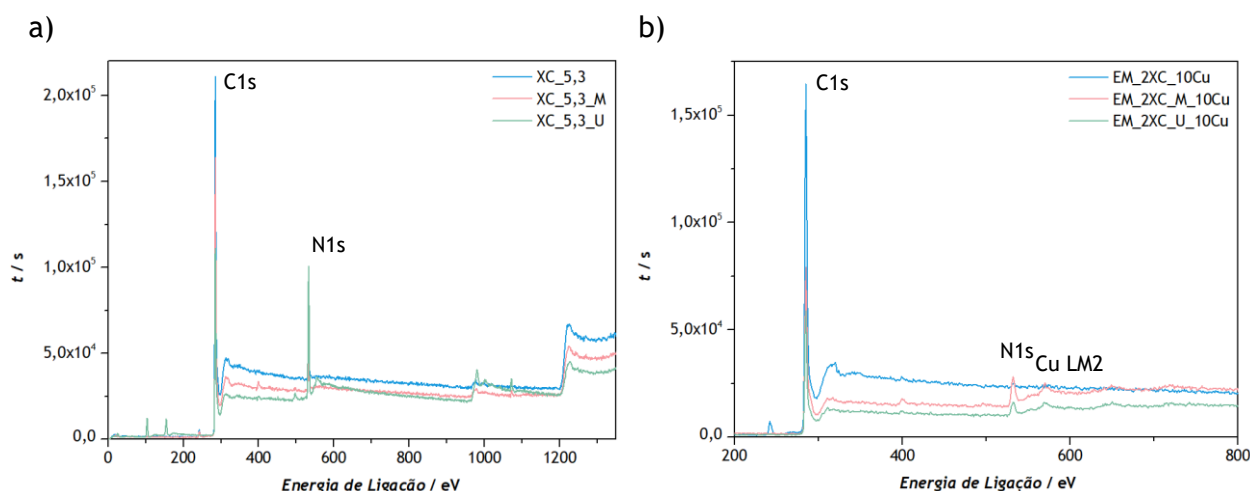


Figura 8 - Espectros XPS dos XC (a) e EM (b).

As frações mássicas de azoto e cobre obtidas na análise de XPS estão enunciadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Frações mássicas de azoto e cobre dos XC e EM obtidas por XPS.

Amostra	N / % m/m	Cu / % m/m
XC_5,3	-	-
XC_5,3_M	2,29	-
XC_5,3_U	1,36	-
EM_2XC_10Cu	-	0,98
EM_2XC_M_10Cu	3,22	1,27
EM_2XC_U_10Cu	2,28	1,50

Os grupos de azoto quaternário (NQ), pirrólico (N5) e piridínico (N6) são estruturas típicas formadas em materiais de carbono preparadas entre 550 e 900 °C⁶². A composição da superfície analisada em XPS (Tabela 6) revelou uma tendência semelhante à obtida através de AE e ICP-OES, visto que a maior percentagem de azoto é verificada nas amostras com melamina e a quantidade de cobre aumenta, igualmente, na ordem EM_2XC_10Cu < EM_2XC_M_10Cu < EM_2XC_U_10Cu. No entanto, os resultados obtidos através desta análise são inferiores aos obtidos anteriormente, o que pode ser explicado através do facto desta técnica fornecer informação sobre a composição elementar e a natureza das ligações químicas dos átomos da superfície dos materiais (até 10-15 nm), revelando que o azoto e o cobre não estão só na superfície das EM.

4.1.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada sob um caudal de ar até 900 °C para os XC e EM. Os resultados obtidos estão representados na Figura 9.

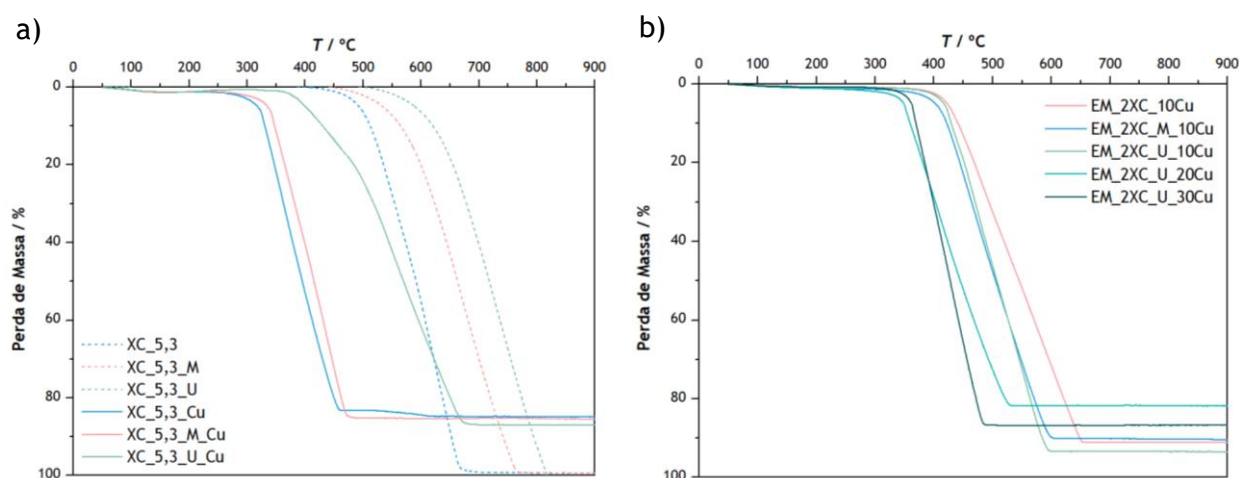


Figura 9 - Perfis obtidos através de TGA para os XC (a) e EM (b).

Esta análise foi realizada com o propósito de determinar a estabilidade térmica de forma a perceber quais seriam as condições operatórias possíveis a utilizar na reação de redução de NO, uma vez que se obtém informações relativas à variação de massa de uma amostra em função da temperatura na presença de uma atmosfera oxidante. No XC_5,3 ocorre perda de massa a partir de 440 °C enquanto nos XC_5,3_M e XC_5,3_U a combustão inicia-se aos 460 e 520 °C, respetivamente. A combustão completa das amostras ocorre acima de 600 °C nos XC sem azoto e acima 750 °C nos XC dopados com azoto. Na análise de XPS não se verificaram diferenças relativamente ao tipo de grupos azotados portanto, a introdução destes grupos nos XC, quer com melamina ou ureia como precursor, confere estabilidade térmica aos materiais numa atmosfera oxidante e as diferenças estão relacionadas com a quantidade de azoto presente nos materiais ⁶³. A combustão do XC com metais teve início a 260 °C, valor consideravelmente inferior ao do XC sem metais. Nas EM impregnadas com 10, 20 e 30 % Cu observa-se a maior diferença na temperatura de início de perda de massa entre a amostra com 10 % Cu e as restantes. Estes resultados sugerem que há interação do O₂ presente no ar com o cobre, o que provoca a combustão do material a temperaturas mais baixas ⁶⁴. A perda de massa na EM sintetizada com o XC_5,3_Cu ocorre a partir de 350 °C, sendo este valor superior aos 260 °C observados no XC_5,3_Cu, deste modo, conclui-se que os catalisadores estruturados representam uma alternativa atraente em relação aos catalisadores em pó por apresentarem melhor estabilidade térmica ^{51,57}.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Nesta secção estão expostas as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varrimento de uma espuma original (Figura 10a) e das espumas que estiveram em contacto durante de 2 min com a solução de XC sem azoto (Figura 10b e 10c), com melamina (Figura 10d) e com ureia (Figura 10e). Todas as EM representadas foram impregnadas com 10 % de cobre.

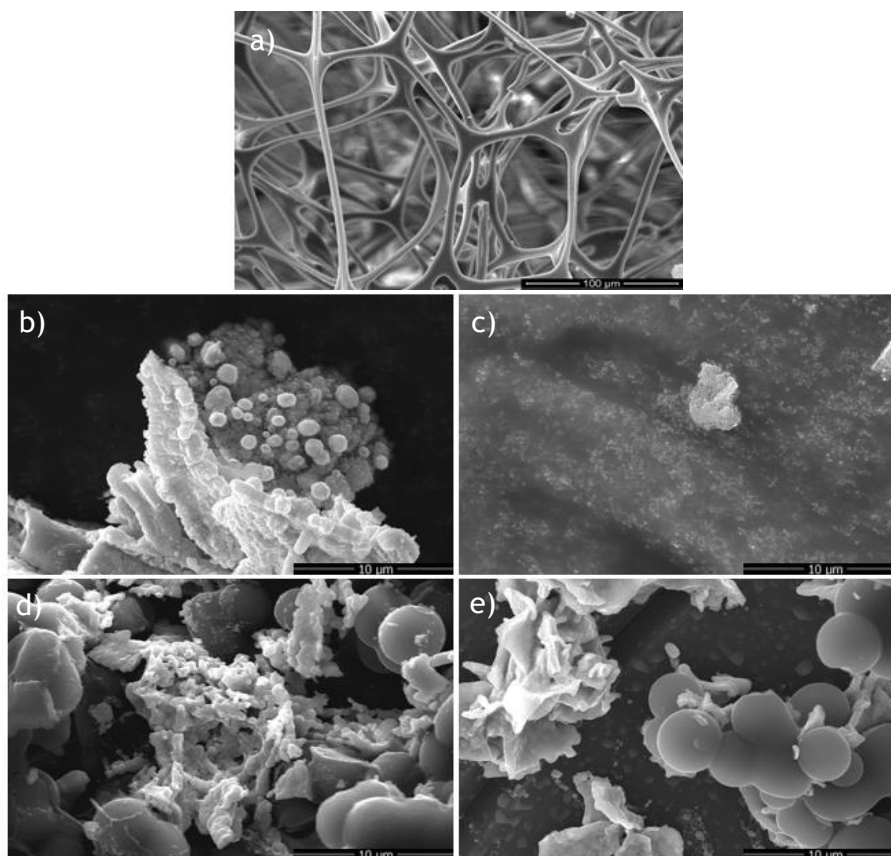


Figura 10 - Imagens de SEM de EM (a), EM_2XC_10Cu (b e c), EM_2XC_M_10Cu (d) e EM_2XC_U_10Cu (e).

Como era de prever, todas as amostras possuem morfologias semelhantes, uma vez que a resolução do microscópio não permite distinguir os poros dos diferentes materiais ⁴⁷. Na Figura 10a observa-se a estrutura da espuma sem nenhum revestimento. Nas Figuras 10b, 10d e 10e essa estrutura está revestida pelas soluções de XC respetivas. Tal como já foi referido por outros autores, comprova-se que os XC são constituídos por partículas esféricas interconectadas e apresentam uma estrutura porosa em forma de favo de mel ^{47,65,66}. A imagem da Figura 9b exibe pontos brilhantes que correspondem às partículas de cobre, o que comprova que a homogeneidade da distribuição do cobre ao longo da matriz foi garantida.

4.2 Ensaios catalíticos

A atividade catalítica dos XC, das EM e dos MC na redução de NO será apresentada e discutida nesta secção.

Inicialmente, realizaram-se ensaios em branco (sem catalisador) com o objetivo de avaliar a influência da geometria dos reatores utilizados para os catalisadores em pó (XC) e para os catalisadores estruturados (EM e MC), com diâmetros respetivos de 0,7 e 2,6 cm (Figura 11), e avaliar a redução de NO na presença de oxigénio. As reações foram realizadas à concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂.

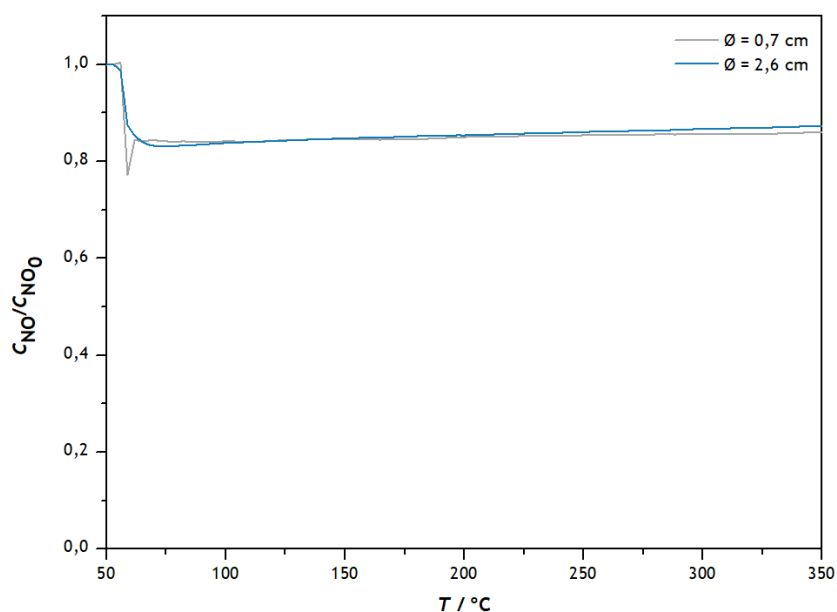


Figura 11 - Perfis de conversão de NO nos ensaios em branco.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que o comportamento é análogo para os dois reatores. Os picos decrescentes observados entre os 50 e 75 °C na Figura 11 resultam das configurações da instalação experimental, nomeadamente da passagem no analisador de NO-NO₂-NO_x do volume morto de ar presente nos reatores e tubagem no início da reação. A presença de O₂ faz com que a quantidade de NO reduzido aumente e, por isso, observa-se um patamar de C_{NO}/C_{NO0} inferior relativamente à concentração inicial de NO, 1000 ppm¹³. A conversão de NO em fase homogénea difere apenas 1 % entre os dois ensaios, sendo de 14 % para o reator de 0,7 cm e de 13 % para o de 2,6 cm.

4.2.1 Ensaios catalíticos dos catalisadores em pó

Os primeiros ensaios catalíticos foram realizados para averiguar se o valor do pH de síntese das soluções de preparação dos XC influenciava o desempenho catalítico. As reações foram efetuadas para as amostras de pH = 5,3, 6,0 e 6,9 à concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂ (Figura 12).

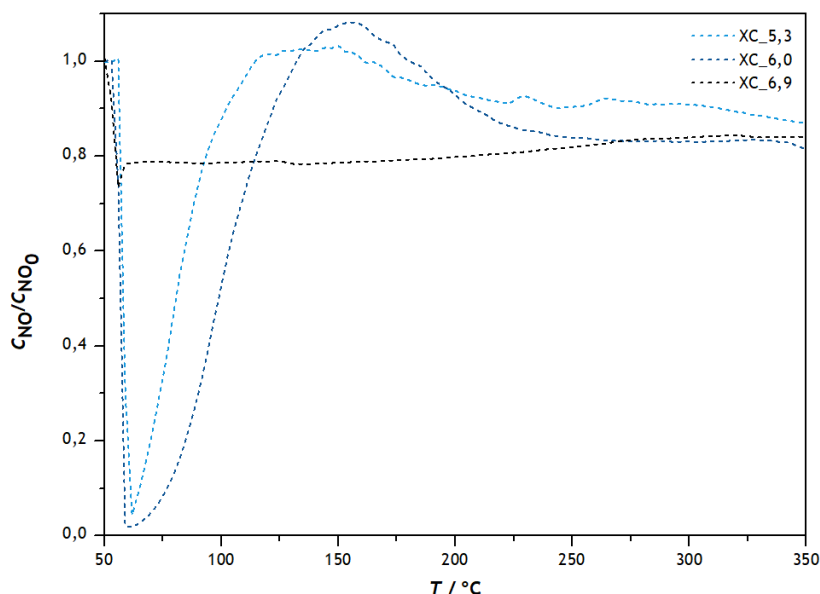


Figura 12 - Perfis de conversão de NO na presença de XC preparados a pH diferente.

Em consequência do XC_6,9 não apresentar estrutura porosa, a curva obtida no ensaio é idêntica à dos perfis gerados nos ensaios sem catalisador. Embora o XC_6,0 exiba percentagem de NO convertido ligeiramente superior ao XC_5,3, o comportamento da curva nos dois materiais é semelhante e as diferenças podem estar relacionadas com o erro associado à leitura do analisador de NO-NO₂-NO_x. Os catalisadores testados nos ensaios seguintes foram sintetizados com pH = 5,3 por darem origem a materiais com área superficial mais elevada.

A depressão observada desde o início da reação até aproximadamente 100 °C sugere que o NO é primeiro quimisorvido na superfície e que depois é dessorvido com o aumento da temperatura, provocando o aumento da concentração de NO acima de 1000 ppm. Para confirmar estas conclusões foram realizados dois ensaios alterando a temperatura inicial da reação, 25 e 50 °C, usando o catalisador XC_5,3_Cu (Figura 13).

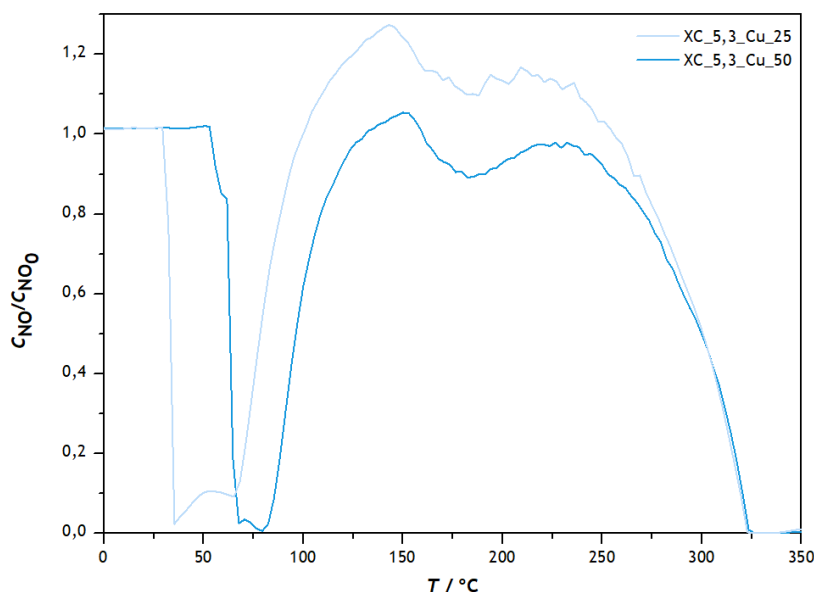


Figura 13 - Perfis de conversão de NO na presença de XC_5,3_Cu com T de reação iniciais de 25 e 50 °C.

Através da Figura 13 verifica-se que na reação com início a 25 °C ocorre maior adsorção de NO na fase inicial do que no ensaio iniciado a 50 °C. Na parte da dessorção verifica-se exatamente o mesmo, maior quantidade de NO dessorvida no ensaio realizado a temperatura mais baixa. Porém, a quantidade de NO adsorvida e dessorvida no início da reação não interfere nos resultados catalíticos obtidos a temperaturas mais elevadas, uma vez que a partir de 300 °C as duas curvas sobrepõem-se e originam o mesmo valor de conversão de NO.

Na literatura tem sido demonstrado que a impregnação de metais nos catalisadores à base de carbono reduz significativamente a temperatura das reações e aumenta a capacidade de adsorção de NO nos materiais ^{25,26}. Assim, Fe, Ni e Cu foram impregnados nos XC para averiguar qual exibia melhor desempenho catalítico na redução de NO. A Figura 14 apresenta os perfis de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução de NO das amostras de XC pH = 5,3 com e sem metais realizados à concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂.

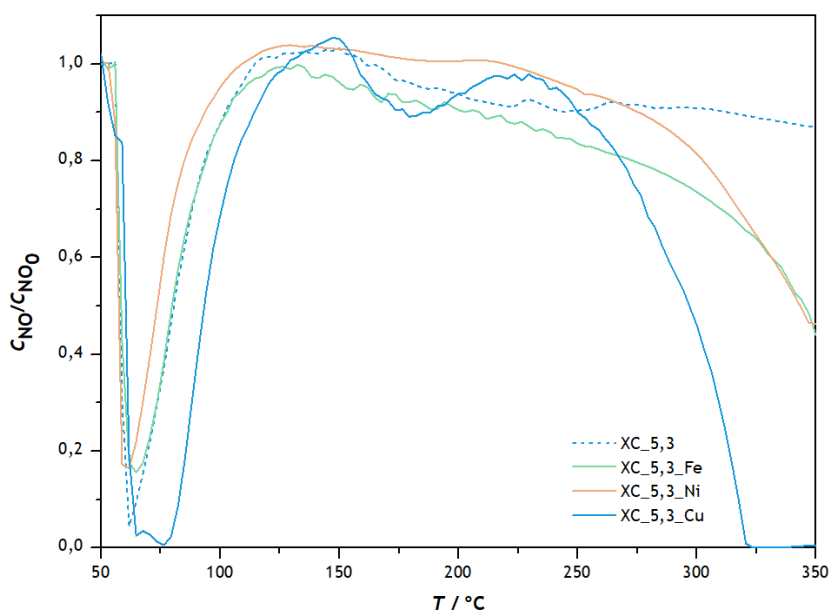


Figura 14 - Perfis de conversão de NO na presença de XC com e sem metais.

A Tabela 7 sucinta a Figura 14 destacando as conversões máximas obtidas pelos materiais e respectivas temperaturas.

Tabela 7 - Conversão de NO máxima e respectiva temperatura na presença dos XC com e sem metais.

Amostra	T / °C	x _{NO} / %
XC_5,3	350	13
XC_5,3_Fe	350	56
XC_5,3_Ni	350	54
XC_5,3_Cu	324	100

Com base nos resultados obtidos conclui-se que o ensaio realizado com o XC preparado sem metais não mostra atividade significativa na redução catalítica de NO até à temperatura máxima usada neste estudo, 350 °C, como esperado, e que os metais de transição aqui estudados catalisam a redução de NO através do carbono na presença de oxigênio^{23,24}. Os XC impregnados com ferro e níquel apresentam uma conversão máxima de 56 % e 54 %, respectivamente, para a temperatura máxima da reação e a amostra XC_5,3_Cu exibiu conversão completa a 324 °C. Embora a maior área superficial específica seja verificada no XC com ferro (628 m² g⁻¹) e a menor no XC com Cu (590 m² g⁻¹), a atividade catalítica do metal para a redução de NO pelo carbono é afetada pela tendência do metal a ser oxidado pelo NO e pela facilidade do óxido metálico resultante ser reduzido pelo carbono³¹. Por isso, o material impregnado com cobre exibiu melhor comportamento catalítico para a redução de NO²⁶.

Com o objetivo de melhorar as propriedades catalíticas dos materiais de carbono foram preparadas amostras com azoto na sua estrutura usando ureia e a melamina como precursores. Dado que na experiência anterior a presença de metal nos materiais de carbono foi fundamental para que houvesse atividade catalítica significativa na redução de NO, as amostras dopadas com azoto foram também impregnadas com o metal mais promissor, o cobre.

Na Figura 15 estão retratados os perfis de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução de NO das amostras de XC com e sem cobre e XC dopados com precursores de azoto, melamina e ureia, igualmente, com e sem cobre. As reações foram realizadas à concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂.

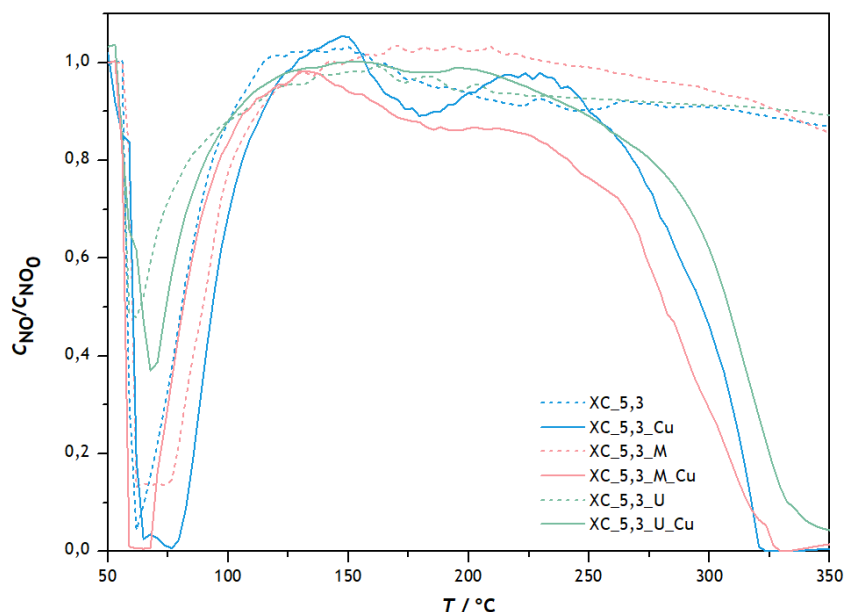


Figura 15 - Perfis de conversão de NO na presença de XC e de XC_N com e sem metais.

A Tabela 8 apresenta as temperaturas necessárias para as amostras impregnadas com cobre atingirem conversões de 10, 50, 90 e 100 %.

Tabela 8 - Temperaturas para 10, 50, 90 e 100 % conversão de NO na presença das amostras de XC com azoto e metais.

		$x_{NO} / \%$			
		10	50	90	100
$T / ^\circ C$	XC_5,3_Cu	250	294	318	324
	XC_5,3_U_Cu	-	291	332	-
	XC_5,3_M_Cu	168	282	315	329

Na Figura 15 comprova-se que é indispensável a impregnação com cobre para que o catalisador apresente atividade significativa na redução catalítica de NO, uma vez que as amostras XC_5,3, XC_5,3_U e XC_5,3_M estabilizaram em valores de conversão não relevantes para o objetivo pretendido.

Em todos os materiais preparados com cobre foram verificados valores de conversão elevados, porém, apenas o XC sem azoto e o XC dopado com melamina exibiram 100 % de conversão. A partir da Tabela 8 sabe-se que o XC sem azoto impregnado com cobre obtém conversão total a 324 °C, a amostra XC_5,3_U_Cu permite obter 90 % a 332 °C e o XC dopado com melamina e cobre atinge 100 % de conversão a 329 °C. O XC_5,3_M_Cu alcança as mesmas conversões a temperaturas inferiores ao XC_5,3_Cu até 90 %, e o facto de a curva a vermelho sofrer um atraso na conversão a cerca de 318 °C pode estar associado ao erro experimental. A área superficial específica diminui na ordem XC_5,3_Cu > XC_5,3_M_Cu > XC_5,3_U_Cu por isso, como todos os materiais apresentam a mesma quantidade de cobre, os XC são cataliticamente mais ativos quanto maior for a sua área superficial específica e quanto maior for a percentagem de azoto no XC, dado que as amostras sintetizadas com melamina e ureia apresentam 4,9 e 2,1 % m/m de azoto e o XC_5,3_M_Cu apresenta um comportamento mais ativo cataliticamente na redução do NO do que o XC_5,3_U_Cu ⁶¹.

No Apêndice D (Figura D1) estão representadas as curvas de conversão de NO e NO₂ obtidas nos ensaios catalíticos de redução de NO de forma a avaliar quais seriam os produtos de reação. Como foram detetadas quantidades insignificativas de NO₂ como produtos de reação em todas as faixas de temperatura, nestas condições experimentais, admite-se que o N₂ é o único produto de reação observado.

4.2.2 Ensaios catalíticos dos catalisadores estruturados

Os ensaios catalíticos dos catalisadores estruturados foram realizados à concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂ e estão reproduzidos na Figura 16.

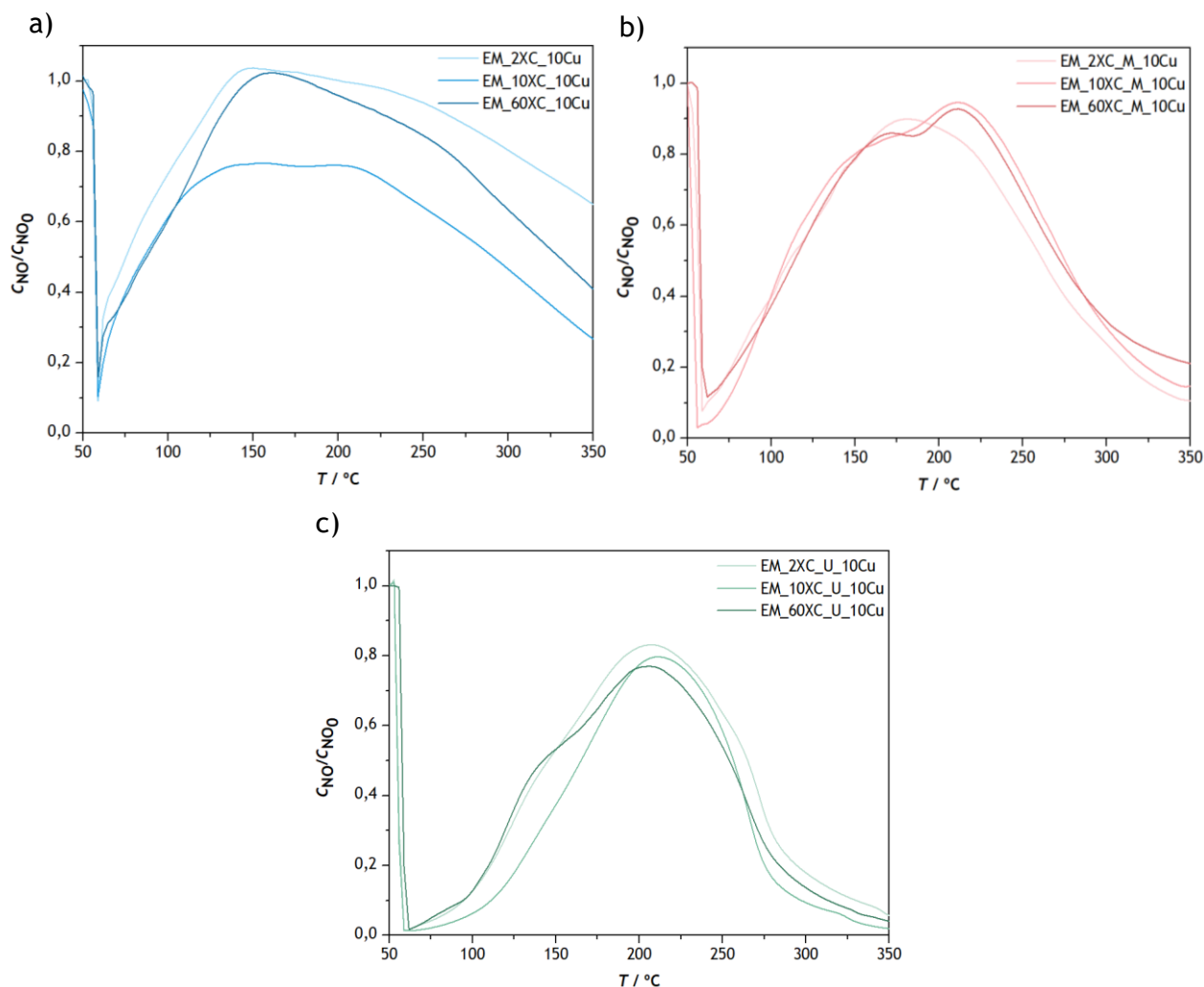


Figura 16 - Perfis de conversão de NO na presença das EM (a), EM com melamina (b) e EM com ureia (c).

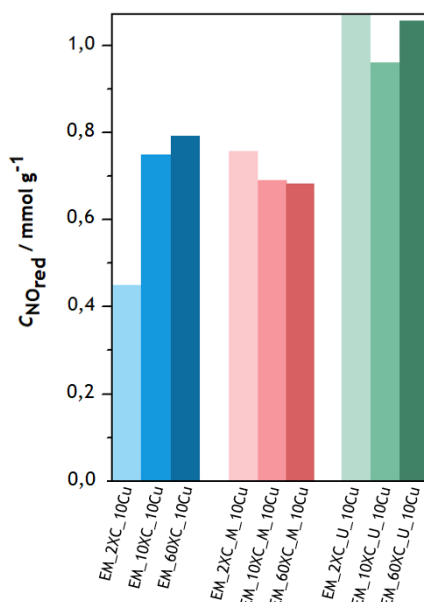
A Tabela 9 sucinta os gráficos anteriores enunciando as conversões obtidas pelas EM à temperatura de 350 $^\circ C$. As massas dos catalisadores estruturados utilizadas nas reações e as conversões em função desses valores, da área superficial específica e da massa de cobre estão também enunciadas.

Tabela 9 - Conversões de NO obtidas a 350 °C na presença das EM.

Amostra	$x_{NO} (T = 350\text{ °C}) / \%$	$m_{\text{espuma}} / \text{g}$	$C_{NO_{red}} / \text{mmol g}^{-1}$	$C_{NO_{red}} \times 10^{-3} / \text{mmol m}^{-2}$	$C_{NO_{red}} / \text{mmol g}_{Cu}^{-1}$
EM_2XC_10Cu	35	2,58	0,45	0,74	13,6
EM_10XC_10Cu	73	3,23	0,75	1,29	22,6
EM_60XC_10Cu	60	2,52	0,79	1,23	25,9
EM_2XC_M_10Cu	90	3,95	0,76	1,40	16,6
EM_10XC_M_10Cu	85	4,09	0,69	1,28	13,8
EM_60XC_M_10Cu	79	3,84	0,69	1,23	14,6
EM_2XC_U_10Cu	94	2,92	1,07	1,35	39,5*
EM_10XC_U_10Cu	98	3,39	0,96	1,58	11,4
EM_60XC_U_10Cu	96	3,02	1,06	1,75	17,5

*Amostra analisada não representativa da EM.

A Figura 17 exibe a quantidade de NO reduzida em N₂ em função da massa das EM (valores na coluna da direita na Tabela 9).

Figura 17 - Quantidade de NO reduzida em N₂ em função da massa das EM.

A massa de reação de cada ensaio varia consoante a massa da EM em estudo; por isso, as conversões de NO foram convertidas em mmol de NO por grama de espuma (mmol g⁻¹). Com base na Figura 16a e na Tabela 9 verifica-se que as EM sem azoto atingem valores bastante distintos de conversão enquanto as EM preparadas com azoto exibem perfis análogos e a conversão atinge máximos próximos uns dos outros para os diferentes tempos de contacto com

a solução de azoto. Na Figura 17 é notório que as EM com ureia se destacam na atividade catalítica de redução de NO em relação às EM com melamina e EM sem azoto, sendo que o material que apresenta melhor desempenho na redução de NO é a EM_2XC_U_10Cu com 1,07 mmol g⁻¹ reduzidas. Vários fatores como tempo de impregnação da EM na solução de XC, área superficial específica, quantidade de cobre, quantidade de oxigénio e quantidade de catalisador podem estar associados a estes resultados catalíticos.

As EM foram imersas durante 2, 10 e 60 min na solução de XC correspondente. Não parece existir uma correlação entre o tempo de impregnação e a quantidade de NO reduzido, uma vez que para cada tipo de espuma as conversões mais elevadas correspondem à EM_60XC_10Cu, EM_2XC_M_10Cu e EM_2_XC_U_10Cu. Por isso, o tempo de impregnação das EM na solução de XC não é um fator significativo nos resultados obtidos.

Os valores das áreas superficiais específicas nas EM sem azoto variam entre 585 e 645 m² g⁻¹, nas EM preparadas com melamina a área oscila entre 477 e 540 m² g⁻¹ e nas EM sintetizadas com ureia os valores da S_{BET} variam entre 605 e 796 m² g⁻¹. As quantidades de NO reduzidas para cada um dos materiais variaram de 0,45 a 0,79 mmol g⁻¹ nas EM sem azoto, de 0,69 a 0,76 mmol g⁻¹ nas EM com melamina e de 0,96 a 1,07 mmol g⁻¹ nas EM com ureia. Analisando estes resultados verifica-se que a quantidade convertida de NO nas EM sem azoto e nas EM sintetizadas com melamina é idêntica, à exceção da amostra de EM_2XC_10Cu, porém, os valores das áreas superficiais específicas diminuem quando é introduzido o precursor de azoto, melamina, nas EM. Entre as EM sem azoto e as EM preparadas com ureia há um aumento significativo na quantidade de NO reduzido; no entanto, apesar da EM_2XC_U_10Cu apresentar uma S_{BET} superior, as áreas superficiais específicas não diferem muito nestes materiais. Desta forma, não é possível definir uma correlação entre as propriedades texturais e o desempenho na redução de NO dos catalisadores estruturados.

A quantidade de cobre presente na EM obtida através de ICP-OES aumenta na ordem das EM sem azoto (3,1 a 3,3 %) para EM com melamina (4,6 a 5,0 %) e EM com ureia (6,1 a 8,4 %). Este seguimento é igualmente verificado nas conversões de NO, uma vez que para os catalisadores estruturados sem precursores de azoto as conversões variam entre 35 e 73 %, quando é utilizada melamina na síntese os valores rondam os 79 e 90 % e destacam-se nos materiais com ureia com números de 94 a 98 %. Tal como já se tinha concluído anteriormente, a ureia tem uma tendência maior para adsorver partículas de cobre. Como os catalisadores com ureia revelaram o melhor desempenho na redução de NO e têm, simultaneamente, a maior percentagem de cobre na sua estrutura constata-se que a incorporação/concentração de cobre nos materiais é um fator determinante nos resultados catalíticos. A partir destes dados pode-se concluir que a utilização do precursor azotado ureia aliado à incorporação de partículas de cobre na estrutura do catalisador estruturado permite obter materiais que se destacam na redução catalítica de

NO⁶¹. Na Tabela 9 esta relação não é tão evidente porque os valores apresentados são em função da massa de cobre presente na EM e, apesar do aumento da quantidade de cobre provocar mais centros ativos disponíveis no material, há menos centro ativos disponíveis por massa de Cu, dado que partículas maiores têm menor área superficial específica disponível⁶⁷.

Para averiguar até que ponto a tendência de maior quantidade de cobre resulta em melhor atividade catalítica na redução de NO foram efetuadas experiências com a EM_2XC_U com 10, 20 e 30 % de cobre. Estas percentagens correspondem à quantidade de cobre colocada na solução em função da massa da EM, porém, como a solução não é totalmente adsorvida pela amostra, as EM terão uma quantidade de cobre inferior aos 10, 20 e 30 % previstos. Os perfis estão representados na Figura 18.

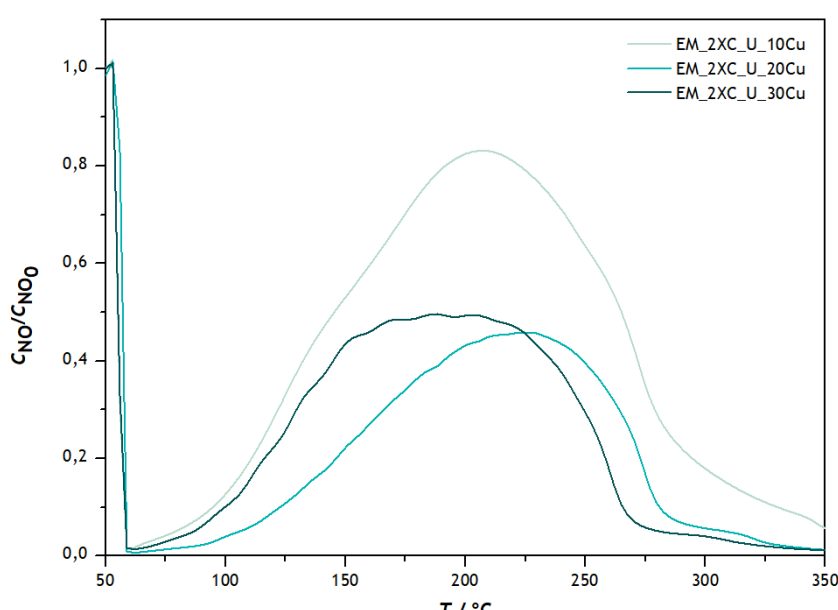


Figura 18 - Perfis de conversão de NO na presença das amostras com 10, 20 e 30 % Cu.

A Tabela 10 apresenta as temperaturas necessárias para as amostras com 10, 20 e 30 % de cobre atingirem conversões de 60, 90 e 99 %.

Tabela 10 - Temperaturas para 60, 90 e 99 % conversão de NO na presença das amostras com 10, 20 e 30 % de cobre.

		$x_{NO} / \%$		
		60	90	99
$T / ^\circ C$	EM_2XC_U_10Cu	274	329	-
	EM_2XC_U_20Cu	250	282	350
	EM_2XC_U_30Cu	235	268	350

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, a temperatura necessária para atingir o mesmo valor de conversão de NO diminui com o aumento da percentagem de cobre na EM. O perfil da EM_2XC_U_10Cu é mais alto e largo do que os restantes, tornando a diferença entre as temperaturas alcançadas mais acentuada. Nas EM_2XC_U_20Cu e EM_2XC_U_30Cu as curvas de redução de NO são idênticas havendo um desfasamento entre elas causado a temperaturas baixas pelo O₂ quimicamente adsorvido na superfície e a temperaturas elevadas pela tendência de melhor execução na conversão de NO com o aumento da quantidade de cobre na amostra ¹⁴. Já se tinha concluído que a presença de cobre era imperativa para obter resultados eficientes na redução de NO e, através desta análise, confirma-se que a quantidade deste metal tem importância na medida que maior quantidade de cobre nos catalisadores corresponde a melhor desempenho catalítico para redução de NO.

A presença de O₂ na corrente de NO faz com que a quantidade de NO reduzido aumente, mas não se sabe qual a quantidade ideal de O₂ ¹³. Por isso, os ensaios descritos na Figura 19 foram produzidos com o intuito de verificar se o aumento da concentração de O₂ na corrente gasosa influenciava o desempenho dos catalisadores na redução de NO. Até esta fase da dissertação todos os testes catalíticos foram efetuados sob um caudal de 100 cm³ min⁻¹ sendo a corrente constituída por 9,5 % de NO, 85,5 % de He e 5 % de O₂, porém, neste estudo, o comportamento da EM_2XC_U_10Cu foi avaliado na presença de 5, 10 e 20 % de O₂.

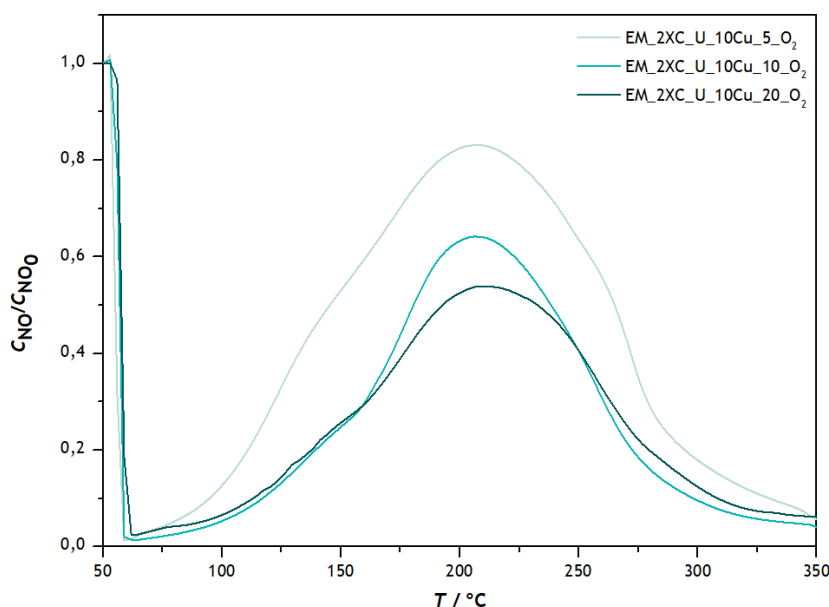


Figura 19 - Perfis de conversão de NO na presença de 5, 10 e 20 % de O₂ na amostra EM_2XC_U_10Cu.

A Tabela 11 apresenta as temperaturas necessárias para as amostras de EM_2XC_U_10Cu na presença de 5, 10 e 20 % de O₂ atingirem conversões de 60, 90 e 95 %.

Tabela 11 - Temperaturas de 60, 90 e 95 % de conversão de NO e massa de catalisador perdida durante a reação na presença das amostras de EM_2XC_U_10Cu sob 5, 10 e 20 % de O₂.

		x _{NO} / %			m _{perdida_reação} / %
		60	90	95	
T / °C	EM_2XC_U_10Cu_5_O ₂	274	329	350	1,6
	EM_2XC_U_10Cu_10_O ₂	250	300	338	4,2
	EM_2XC_U_10Cu_20_O ₂	232	309	350	7,2

Analisando os resultados obtidos verifica-se que entre 200 e 250 °C a redução de NO aumenta com o aumento da concentração de O₂ utilizada, no entanto, para temperaturas superiores a 250 °C o aumento da concentração de O₂ é significativo quando aumenta de 5 % para 10 %, mas aumentar este parâmetro para além de 10 % não exerce nenhuma influência positiva na conversão de NO. Na Tabela 11 observa-se que o máximo de conversão de NO obtido para 5 e 10 % é de 95 % à temperatura de 350 e 338 °C, respetivamente. A massa das EM perdida durante a reação aumenta com o aumento da concentração de O₂ na corrente gasosa devido à gasificação da amostra, o que mostra que as amostras são menos estáveis na presença de maior quantidade de O₂. Embora a temperatura de conversão máxima no ensaio da EM_2XC_U_10Cu_10_O₂ seja ligeiramente inferior à do ensaio da EM_2XC_U_10Cu_5_O₂ os resultados obtidos a 5 % de O₂ são igualmente bastante atrativos e a estabilidade das amostras é superior, o que faz com que não seja favorável o aumento da concentração de oxigénio na corrente de NO.

Para estudar o efeito da quantidade de catalisador na redução de NO foram realizadas experiências com uma e duas EM_2XC_U_10Cu (Figura 20).

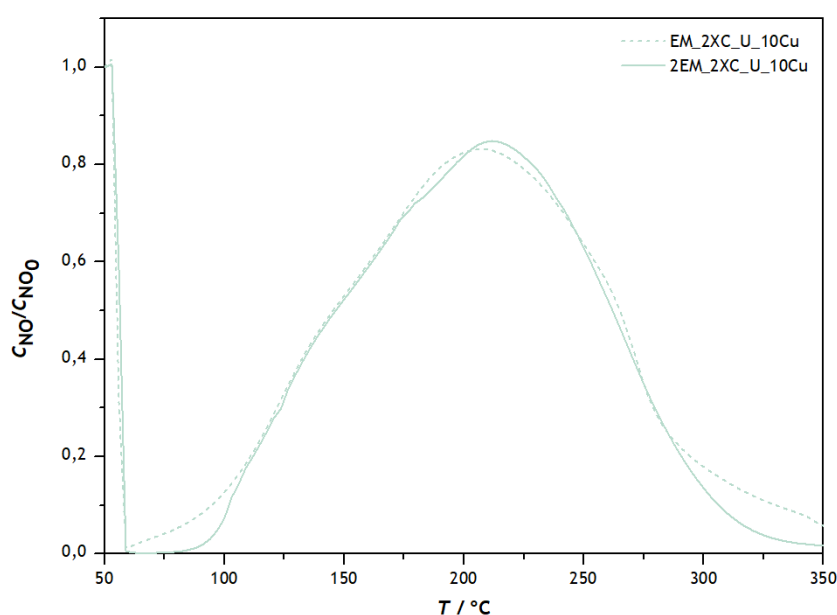


Figura 20 - Perfis de conversão de NO na presença de uma e duas EM_2XC_U_10Cu.

Na Tabela 12 as conversões obtidas nos dois ensaios à temperatura de 350 °C são apresentadas.

Tabela 12 - Conversões de NO a 350 °C na presença das EM_2XC_U_10Cu.

Amostra	$x_{NO} (T = 350 \text{ °C}) / \%$	$m_{\text{espuma}} / \text{g}$	$C_{NO_{red}} \text{ mmol g}^{-1}$
EM_2XC_U_10Cu	94	2,92	1,07
2EM_2XC_U_10Cu	98	5,61	0,58

Na Figura 20 e na Tabela 12 é possível observar que a redução catalítica de NO não aumenta linearmente com a quantidade de catalisador utilizada no ensaio. Esta conclusão poderá estar relacionada com limitações difusionais externas, porém, durante a dissertação não existiu oportunidade de se realizarem testes que confirmassem esta hipótese. No livro “Catálise Heterogênea” dos professores José Luís Figueiredo e Fernando Ramôa Ribeiro ⁶⁸, são descritos alguns ensaios experimentais que permitem detetar a ocorrência de limitações difusionais externas (Anexo A).

Com os catalisadores preparados no suporte de MC foram realizados testes para averiguar qual seria o material estruturado (espuma de melamina ou monólito de cordierite) com melhor desempenho na redução de NO. Na Figura 21 estão representados os perfis obtidos num ensaio realizado com duas EM_2XC_U_10Cu e dois MC_2XC_U_10Cu.

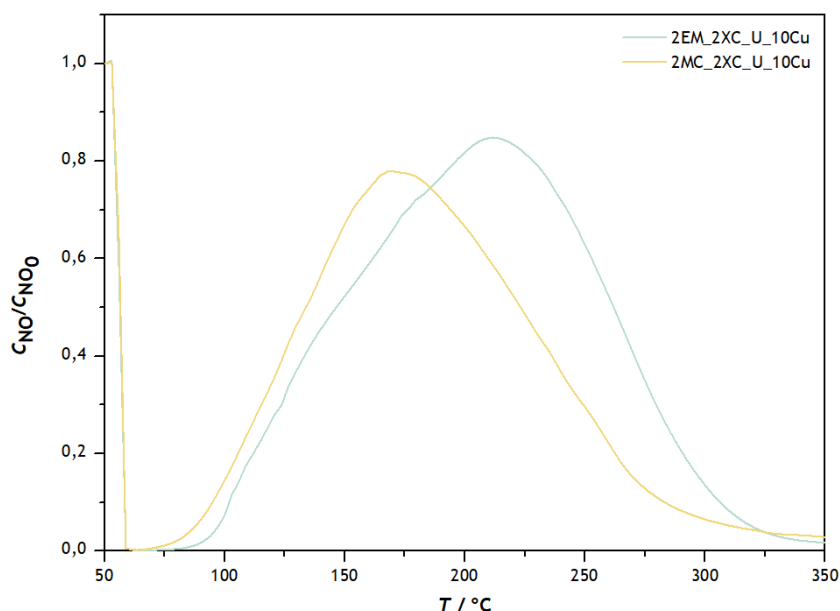


Figura 21 - Perfis de conversão de NO na presença de EM e MC.

Na Tabela 13 estão enunciadas as temperaturas necessárias para a amostras de EM e MC atingirem conversões de 50, 90 e 97 %.

Tabela 13 - Temperaturas de 50, 90 e 97 % de conversão de NO na presença de EM e MC.

		$x_{NO} / \%$		
		50	90	97
$T / ^\circ C$	2EM_2XC_U_10Cu	262	306	329
	2MC_2XC_U_10Cu	224	282	344

Observando o comportamento descrito nos perfis da Figura 21 e na Tabela 13, no catalisador suportado no MC a redução de NO inicia-se aos 175 °C, enquanto no material com a EM como estrutura a atividade catalítica desencadeia a cerca de 225 °C. O melhor desempenho por parte da amostra 2MC_2XC_U_10Cu é verificado até 325 °C, na medida que os dois materiais atingem a mesma conversão a essa temperatura. Com base neste estudo conclui-se que os monólitos de cordierite resultam num melhor suporte para que a atividade catalítica seja favorecida a temperaturas baixas. Porém, nesta dissertação, só foi realizado este ensaio de redução de NO com MC como catalisadores e seria necessário um estudo mais aprofundado de comparação entre os materiais estruturados, envolvendo mais técnicas de caracterização e ensaios catalíticos com diferentes condições operacionais.

4.2.3 Ensaios catalíticos de estabilidade das espumas de melamina

Foi também realizado um ensaio de longa duração para verificar ao fim de quanto tempo ocorre a desativação do catalisador. Na Figura 22 mostra-se o perfil de conversão de NO obtido durante 75 h à temperatura de 300 °C para a amostra EM_2XC_U_30Cu.

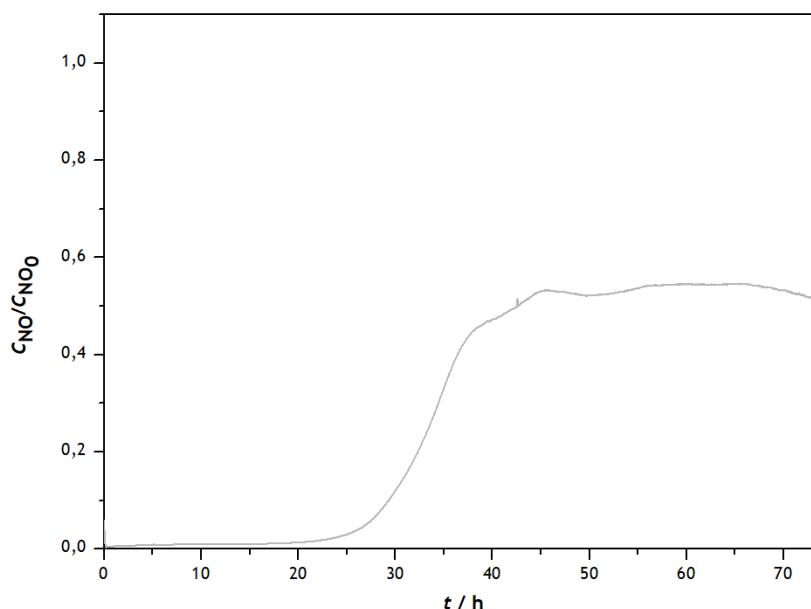


Figura 22 - Perfil de conversão de NO num ensaio de estabilidade de longa duração.

No instante inicial a amostra apresentou 98 % de conversão a 300 °C e a desativação do catalisador inicia-se a partir das 20 h de reação. Depois de 40 h a conversão atinge um patamar de, aproximadamente, 50 %, o qual permanece constante durante as restantes horas do ensaio. Estes resultados indicam que os materiais em estudo se revelam bastante estáveis e ativos cataliticamente durante um longo período de tempo.

5 Conclusões

Os óxidos de azoto são considerados um dos poluentes que causam maior preocupação em termos de contaminação atmosférica e, consequentemente, saúde humana. Neste sentido, o principal objetivo desta dissertação foi a síntese e caracterização de catalisadores estruturados de carbono, introduzindo metais e grupos azotados, cataliticamente ativos na redução de NO para contribuir para a redução das suas emissões.

A caracterização textural dos catalisadores foi realizada através de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C. À exceção da isotérmica da amostra de XC_6,9 que não apresenta porosidade, todos os materiais sem azoto apresentam uma isotérmica do tipo IV com histerese do tipo H1 e nas amostras com azoto é observada uma isotérmica do tipo I. As áreas superficiais específicas dos catalisadores diminuem com a introdução de metais e grupos azotados. Nas EM não existe uma correlação entre o tempo de impregnação das EM e os valores das áreas superficiais específicas por isso, os fatores que interferem nas propriedades texturais dos materiais são o pH de síntese dos XC e a impregnação com azoto e metais.

Através de análise elementar constatou-se que a amostra XC_5,3_U apresenta 2,1 % m/m de azoto enquanto a XC_5,3_M possui 4,9% m/m de azoto.

Na análise ICP-OES a quantidade de cobre nas EM sem azoto variou entre 3,1 e 3,3 %, nas EM com melamina os valores de Cu rondaram os 4,6 e 5,0 % e nas EM com ureia a quantidade de cobre presente foi de 6,1 a 8,4 %. Assim sendo, as EM preparadas com a solução de ureia demonstram a maior capacidade para adsorção de cobre.

Nos materiais de carbono dopados com azoto preparados nesta dissertação foram observados através de XPS os grupos de azoto quaternário (NQ), pirrólico (N5) e piridínico (N6). A composição da superfície analisada em XPS revelou uma tendência semelhante à obtida por AE e ICP-OES uma vez que, a maior percentagem de azoto é verificada nas amostras com ureia e a quantidade de cobre aumenta, igualmente, na ordem EM_2XC_10Cu < EM_2XC_M_10Cu < EM_2XC_U_10Cu.

A análise termogravimétrica foi realizada sob um caudal de ar até 900 °C. Verificou-se que a introdução de grupos azotados confere estabilidade térmica aos materiais e nas amostras impregnadas com cobre o O₂ presente no ar provoca a combustão dos materiais a temperaturas mais baixas. Os catalisadores estruturados representam uma alternativa atraente em relação aos catalisadores em pó por apresentarem melhor estabilidade térmica e menor perda de carga.

Os ensaios catalíticos de redução de NO foram realizados sob um caudal total de 100 cm³ min⁻¹ com concentração de 1000 ppm de NO em He e 5-20 % de O₂ na gama de temperatura de 25 a 350 °C. Nos ensaios realizados com os XC preparado sem metais não se verifica atividade

significativa na redução catalítica de NO, por isso, é indispensável a presença de metais de transição. A introdução de grupos azotados nos XC, utilizando melamina como precursor, potencializou os resultados catalíticos, visto que os XC com melamina contêm maior quantidade de azoto na sua estrutura. As EM com ureia revelaram o melhor desempenho na redução de NO e têm, simultaneamente, a maior percentagem de cobre na sua estrutura, por isso, constata-se que a incorporação/concentração de cobre nos materiais é um fator determinante nos resultados catalíticos. A partir destes dados pode-se concluir que a utilização do precursor azotado ureia aliado à incorporação de partículas metálicas de cobre no catalisador estruturado permite obter materiais que se destacam na redução catalítica de NO em N₂. A presença de O₂ na corrente de NO faz com que a quantidade de NO reduzido aumente e, embora a temperatura de conversão máxima no ensaio realizado com 10 % O₂ seja ligeiramente inferior à do ensaio com 5 % O₂, a 5 % a estabilidade das amostras é superior, o que faz com que não seja favorável o aumento da concentração de oxigénio da corrente de NO. Nos ensaios realizados para estudar o efeito da quantidade de catalisador conclui-se que a redução catalítica não aumenta linearmente com o aumento da massa de catalisador, o que pode estar relacionado com limitações difusionais externas. Os monólitos de cordierite resultam num melhor suporte para que a atividade catalítica seja favorecida a temperaturas baixas. Porém, nesta dissertação, só foi realizado um ensaio de redução de NO com MC como catalisador e, portanto, seria necessário um estudo mais aprofundado de comparação entre os materiais. Os ensaios de estabilidade mostraram que os materiais são estáveis e ativos cataliticamente durante um longo período de tempo e que as condições experimentais são reprodutíveis.

A conversão de NO obtida na reação em fase homogénea é bastante inferior às obtidas nos ensaios realizados com os catalisadores estruturados e em pó, por essa razão, conclui-se que os materiais preparados são catalisadores eficientes para a redução de NO em N₂. Embora os XC, tal como as EM e MC, apresentem conversões elevadas na redução catalítica do NO em N₂ para temperaturas entre os 300 e 350 °C, os catalisadores estruturados representam uma alternativa preferível em relação aos catalisadores em pó por apresentarem melhor estabilidade térmica e menor perda de carga. Esta vantagem é fundamental para aplicações em processos industriais.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo primordial desta dissertação foi a síntese e caracterização de catalisadores estruturados de carbono cataliticamente ativos na redução de NO, formados através do revestimento de uma espuma de melamina utilizando soluções precursoras de xerogéis de carbono sem azoto, dopados com azoto e impregnados com metais. A síntese de xerogéis de carbono e de catalisadores estruturados foi realizada com sucesso, tendo sido possível obter diferentes amostras desses materiais, nomeadamente, com e sem precursores de azoto e metais. A caracterização dos materiais foi avaliada através de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a - 196 °C, AE, ICP-OES, XPS, TGA e SEM. Os ensaios catalíticos de todos os materiais sintetizados foram realizados num reator de leito fixo e, ainda, foi exequível a concretização de alguns ensaios para diferentes concentrações de oxigénio. Assim sendo, o objetivo principal desta dissertação foi alcançado com sucesso.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Além dos trabalhos que estavam previstos realizar, para completar e auxiliar os resultados obtidos, foram concretizados ensaios catalíticos de estabilidade. Catalisadores estruturados com monólitos de cordierite como suporte foram sintetizados de maneira a obter o material MC_2XC_U_10Cu. Foi realizada a caracterização textural e um ensaio catalítico para avaliar o desempenho deste catalisador na redução de NO. Este trabalho foi ainda apresentado através de comunicações orais nos eventos IJUP 14^a edição e DCE 4^a edição.

6.3 Apreciação Final

Desde a fase de escolha de temas de dissertação mostrei interesse no trabalho que viria a ser realizado no “Desenvolvimento de catalisadores de carbono para redução de NO”. Não existiu um dia em que não tivesse vontade de ir para o laboratório porque, apesar de terem existido contratempos e limitações ao longo das tarefas, a ânsia de fazer mais e melhor era superior. Considero ter alcançado o objetivo principal e tenho confiança nos resultados obtidos. Este projeto de investigação tem ainda várias vertentes por onde é possível explorar, por isso sugiro alguns trabalhos futuros que seriam interessantes de realizar: ensaios catalíticos alterando as condições experimentais, nomeadamente, composição e caudal da corrente gasosa e massa dos catalisadores; ensaios para avaliar a existência de limitações difusionais externas; caracterização dos catalisadores suportados em MC.

Concluo a minha dissertação feliz!

7 Referências

1. Lu, P., Li, C., Zeng, G., He, L., Peng, D., Cui, H., Li, S., Zhai, Y. Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria. *Appl. Catal. B Environ.* **96**, 157-161 (2010).
2. A. Gierke. *Parlamento Europeu: Comissão da Indústria, da Investigação e da Energia 2014 - 2019*. vol. 0443 (2015).
3. Wojciechowska, M. & Lomnicki, S. Nitrogen oxides removal by catalytic methods. *Clean Technol. Environ. Policy* **1**, 237-247 (1999).
4. Chemical Book. Acedido em março 23, 2021 em https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5433122.htm.
5. Jędrusik M., Łuszkiewicz D., Ś. A. *Methods to Reduce Mercury and Nitrogen Oxides Emissions from Coal Combustion Processes. Environmental Emissions* (2020).
6. Sousa, J. P. S. Preparação e Modificação de Materiais de Carbono para o Controlo das Emissões de NOx. (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012).
7. D. C. M. Nascimento. Desenvolvimento de uma Câmara de Combustão para uma Turbina a Gás. (Insituto Superiro Técnico, 2015).
8. Mingming Li, Fan Xu, Haoran Li, and Y. W. Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials: Promising Catalysts or Catalyst Supports for Heterogeneous Hydrogenation and Oxidation. *R. Soc. Chem.* **6**, 3670-3693 (2016).
9. Shavandi, A., Saeedi, P., Ali, M. A. & Jalalvandi, E. Green synthesis of polysaccharide-based inorganic nanoparticles and biomedical aspects. *Funct. Polysaccharides Biomed. Appl.* **1**, 267-304 (2019).
10. Petry, R., Oliveira, N. C., Alves, A. C., Filho, A. G. S., Martinez, D. S. T., Hwang, G., Sousa, F. A., Paula, A. J. Nanomaterials Properties of Environmental Interest and How to Assess Them. in *Nanomaterials Applications for Environmental Matrices* 45-105 (2019).
11. Dastgheib, S. A., Salih, H., Ilangovan, T. & Mock, J. NO Oxidation by Activated Carbon Catalysts: Impact of Carbon Characteristics, Pressure, and the Presence of Water. *ACS Omega* **5**, 21172-21180 (2020).
12. Hou, M., Cen, W., Zhang, H., Liu, J., Yin, H., Wei, F. Adsorption and oxidation of NO on graphene oxides: A dispersion corrected density functional theory investigation. *Appl. Surf. Sci.* **339**, 55-61 (2015).
13. Sousa, J. P. S., Pereira, M. F. R. & Figueiredo, J. L. Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation. *Fuel Process. Technol.* **106**, 727-733 (2013).
14. Sousa, J. P. S., Pereira, M. F. R. & Figueiredo, J. L. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on N-doped activated carbons. *Catal. Today* **176**, 383-387 (2011).

15. Emis. Non-selective catalytic reduction. Acedido em março 7, 2021 em <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/non-selective-catalytic-reduction>.
16. Kašpar, J., Fornasiero, P. & Hickey, N. Automotive: catalytic converters current status. *Catal. Today* **77**, 419-449 (2003).
17. Dasireddy, V. D. B. C. & Likozar, B. Selective catalytic reduction of NO_x by CO over bimetallic transition metals supported by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). *Chem. Eng. J.* **326**, 886-900 (2017).
18. Sorrels, J. L., Randall, D. D., Schaffner, K. S. & Fry, C. R. Chapter 2 Selective Catalytic Reduction. *Econ. Cost Anal. Air Pollut. Regul.* (2016).
19. Quaresma, P. M. R. Efeito da Composição do Combustível no Desempenho de uma Câmara de Combustão com Baixas Emissões de NO_x para Aplicação a Turbinas a Gás. (Instituto Superior Técnico, 2010).
20. Wang, D., Dong, N., Niu, Y. & Hui, S. A Review of Urea Pyrolysis to Produce NH₃ Used for NO_x Removal. *J. Chem.* **2019**, 12 (2019).
21. Mrad, R., Aissat, A., Cousin, R., Courcot, D. & Siffert, S. Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR). *Appl. Catal. A Gen.* **504**, 542-548 (2015).
22. Resitoglu, I. A. & Keskin, A. Hydrogen applications in selective catalytic reduction of NO_x emissions from diesel engines. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 23389-23394 (2017).
23. Shu, Y., Zhang, F., Wang, F. & Wang, H. Catalytic reduction of NO_x by biomass-derived activated carbon supported metals. *Chinese J. Chem. Eng.* **26**, 2077-2083 (2018).
24. Catalão, R. A., Maldonado-Hódar, F. J., Fernandes, A., Henriques, C. & Ribeiro, M. F. Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels. *Appl. Catal. B Environ.* **88**, 135-141 (2009).
25. Li, X., Wang, H., Shao, G., Wang, G. & Lu, L. Low temperature reduction of NO by activated carbons impregnated with Fe based catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 25265-25275 (2019).
26. Bailón-García, E., Drwal, E., Grzybek, T., Henriques, C. & Ribeiro, M. F. Catalysts based on carbon xerogels with high catalytic activity for the reduction of NO_x at low temperatures. *Catal. Today* **356**, 301-311 (2020).
27. Attribution-NoDerivs, C. C. Element Scarcity - EuChemS Periodic Table. *EuChemS* <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/>.
28. Elementos químicos por preço de mercado. Acedido em abril 19, 2021 em http://www.leonland.de/elements_by_price/pt/list.
29. Producer Price Index by Commodity. Acedido em abril 19, 2021 em <https://fred.stlouisfed.org/series/WPU065>.
30. Tighe, C. J., Dennis, J. S., Hayhurst, A. N. & Twigg, M. V. The reactions of NO with diesel soot, fullerene, carbon nanotubes and activated carbons doped with transition metals.

- Proc. Combust. Inst.* **32 II**, 1989-1996 (2009).
31. Illán-Gómez, M. J., Raymundo-Piñero, E., García-García, A., Linares-Solano, A. & Salinas-Martínez De Lecea, C. Catalytic NO(x) reduction by carbon supporting metals. *Appl. Catal. B Environ.* **20**, 267-275 (1999).
 32. Fangueiro, R. Materiais à Base de Carbono. *Fibrenamics Intell.* 1-9 (2019).
 33. Yasuda, E. ichi & Inagaki, M. *Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology.* (Elsevier Ltd., 2003).
 34. Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **24**, 3221-3227 (1989).
 35. Rey-Raap, N., Arenillas, A. & Menéndez, J. A. A visual validation of the combined effect of pH and dilution on the porosity of carbon xerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* **223**, 89-93 (2016).
 36. Canal-Rodríguez, M., Arenilla, A., Rey-Raap, N., Ramos-Fernández, G., Martín-Gullón, I., Menéndez, J. A. Graphene-doped carbon xerogel combining high electrical conductivity and surface area for optimized aqueous supercapacitors. *Carbon N. Y.* **118**, 291-298 (2017).
 37. Figueiredo, J. L. Carbon xerogels for catalytic applications. *Bol. Grup. Español Carbón Convers.* **26**, 12-17 (2012).
 38. Lewicki, J. P., Fox, C. A. & Worsley, M. A. On the synthesis and structure of resorcinol-formaldehyde polymeric networks - Precursors to 3D-carbon macroassemblies. *Polymer (Guildf).* **69**, 45-51 (2015).
 39. Alegre, C., Sebastián, D., Baquedano, E., Gálvez, M. E., Moliner, R., Lázaro, M. J. Tailoring synthesis conditions of carbon xerogels towards their utilization as pt-catalyst supports for oxygen reduction reaction (ORR). *Catalysts* **2**, 466-489 (2012).
 40. Alegre, C., Gálvez, M. E., Sebastián, D., Moliner, R. & Lázaro, M. J. Influence of Synthesis pH on Textural Properties of Carbon Xerogels as Supports for Pt/CXs Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *Int. J. Electrochem.* **2012**, 1-9 (2012).
 41. Morales-Torres, S., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F. & Carrasco-Marín, F. Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith. *Microporous Mesoporous Mater.* **153**, 24-29 (2012).
 42. Sousa, J. P. da S. Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção. (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008).
 43. Thommes, M., Olivier, J. P., Kaneko, K., Neimark, A. V., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051-1069 (2015).

44. Lin, C. & Ritter, J. A. Effect of synthesis PH on the structure of carbon xerogels. *Carbon N. Y.* **35**, 1271-1278 (1997).
45. Zainul Abidin, A. F., Loh, K. S., Wong, W. Y. & Mohamad, A. B. Nitrogen-doped carbon xerogels catalyst for oxygen reduction reaction: Improved structural and catalytic activity by enhancing nitrogen species and cobalt insertion. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 28789-28802 (2019).
46. Drage, T. C., Arenillas, A., Smith, K. M., Pevida, C., Piippo, S., Snape, C. E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel* **86**, 22-31 (2007).
47. Gorgulho, H. F., Gonçalves, F., Pereira, M. F. R. & Figueiredo, J. L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon N. Y.* **47**, 2032-2039 (2009).
48. Zou, X., Lou, S., Yang, C., Liu, N., Wang, X., Shi, L., Meng, X. Catalytic Oxidation of NO on N-doped Carbon Materials at Low Temperature. *Catal. Letters* **151**, 487-496 (2020).
49. Shi, Y., Liu, G., Jin, R., Xu, H., Wang, Q., Gao, S. Carbon materials from melamine sponges for supercapacitors and lithium battery electrode materials: A review. *Carbon Energy* **1**, 253-275 (2019).
50. A. Cybulski & Moulijn, J. A. *Structured Catalysts and Reactors*. (Taylor & Francis, 2005).
51. Govender, S. & Friedrich, H. B. Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation. *Catalysts* **7**, (2017).
52. Twigg, M. V. & Richardson, J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 4166-4177 (2007).
53. Santos, A. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel. **75** (2007).
54. Qian, L. & Zhang, H. Controlled freezing and freeze drying: A versatile route for porous and micro-/nano-structured materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 172-184 (2011).
55. Pérez-Cadenas, M., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F. & Pérez-Cadenas, A. F. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir* **25**, 466-470 (2009).
56. Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* **3**, 91-112 (2016).
57. Cimino, S., Cepollaro, E. M., Lisi, L., Fasolin, S., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L. Ru/ce/ni metal foams as structured catalysts for the methanation of CO₂. *Catalysts* **11**, 1-15 (2021).
58. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. (2014).
59. Messele, S. A., Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Bengoa, C. & Font, J. Zero-valent iron supported on nitrogen-doped carbon xerogel as catalysts for the oxidation of phenol by fenton-like system. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **39**, 2951-2958 (2018).

60. Restivo, J., Orge, C. A., Guedes Gorito Dos Santos, A. S., Soares, O. S. G. P. & Pereira, M. F. R. Nanostructured Layers of Mechanically Processed Multiwalled Carbon Nanotubes for Catalytic Ozonation of Organic Pollutants. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 5271-5284 (2020).
61. Bulushev, D. A., Chuvilin, A. L., Sobolev, V. I., Stolyarova, S. G., Shubin, Y. V., Asanov, I. P., Ishchenko, A. V., Magnani, G., Riccò, M., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Copper on carbon materials: Stabilization by nitrogen doping. *J. Mater. Chem. A* **5**, 10574-10583 (2017).
62. Rocha, R. P., Soares, O. S. G. P., Gonçalves, A. G., Orfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L. Different methodologies for synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes and their use in catalytic wet air oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **548**, 62-70 (2017).
63. Bai, H. L. & Jiang, E. Y. Improvement of the thermal stability of amorphous carbon films by incorporation of nitrogen. *Thin Solid Films* **353**, 157-165 (1999).
64. Jia, Q., Ghoshal, S., Li, J., Liang, W., Meng, G., Che, H., Zhang, S., Ma, Z. F., Mukerjee, S. Metal and Metal Oxide Interactions and Their Catalytic Consequences for Oxygen Reduction Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7893-7903 (2017).
65. Moreno-Castilla, C. & Maldonado-Hódar, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon N. Y.* **43**, 455-465 (2005).
66. Cao, M., Feng, Y., Tian, R., Chen, Q., Chen, J., Jia, M., Yao, J. Free-standing porous carbon foam as the ultralight and flexible supercapacitor electrode. *Carbon N. Y.* **161**, 224-230 (2020).
67. Karelovic, A. & Ruiz, P. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 869-881 (2015).
68. Figueiredo, J. L., Ramôa Ribeiro, F. *Catálise heterogênea*. (1987).

Apêndice A - Equipamentos



Figura A1 - Analisador de área superficial e tamanho de poros (Quantachrome Instruments NOVA 4200e).



Figura A2 - Analisador CHNS (vario MICRO cube).



Figura A3 - Analisador de NO-NO₂-NO_x (42i-HL, Thermo Fisher Scientific).



Figura A4 - Analisador termogravimétrico (Netzsch STA 409 PC).



Figura A5 - Banho-maria com agitação (VWR).



Figura A6 - Espectrômetro ICPE-9000 (Shimadzu).



Figura A7 - Microscópio Quanta 650 FEG (FEI).



Figura A8 - Sistema de digestão por micro-ondas (Start D, Thermo Fisher Scientific).



Figura A9 - Ultrasons (Series JP Selecta).



Figura A10 - Microreactor de leito fixo em forma de U com $\varnothing = 0,7$ cm (a) e $\varnothing = 2,6$ cm (b).



Figura A11 - Instalação experimental utilizada nos ensaios catalíticos.

Apêndice B - Ensaio de Estabilidade

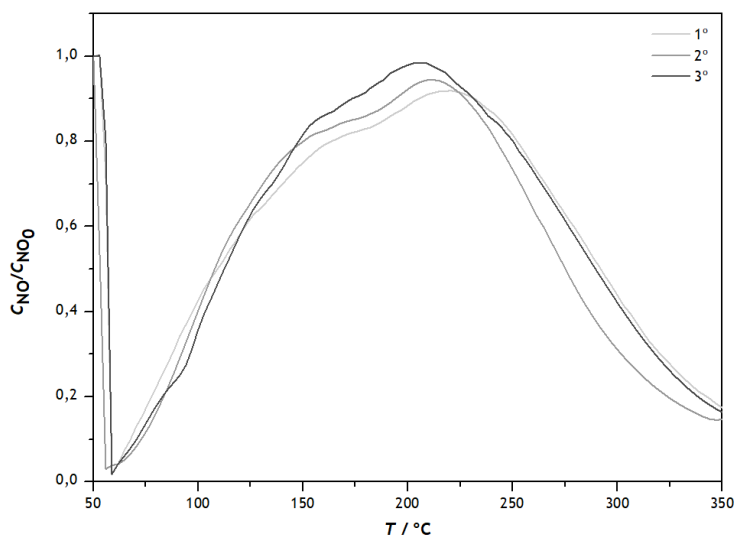


Figura B1 - Perfis de conversão de NO em três ensaios de estabilidade da mesma amostra.

Os ensaios de redução de NO realizaram-se com concentração de 1000 ppm de NO em He com 5 % de O₂. Para as três experiências realizadas nas mesmas condições operatórias verifica-se a mesma forma da curva oscilando ligeiramente entre elas, podendo-se assumir que o desempenho catalítico é idêntico. As conversões atingidas a 350 °C são de 83, 85 e 84 % para o 1º, 2º e 3º ensaios realizados, respetivamente.

Apêndice C - Caracterização Textural

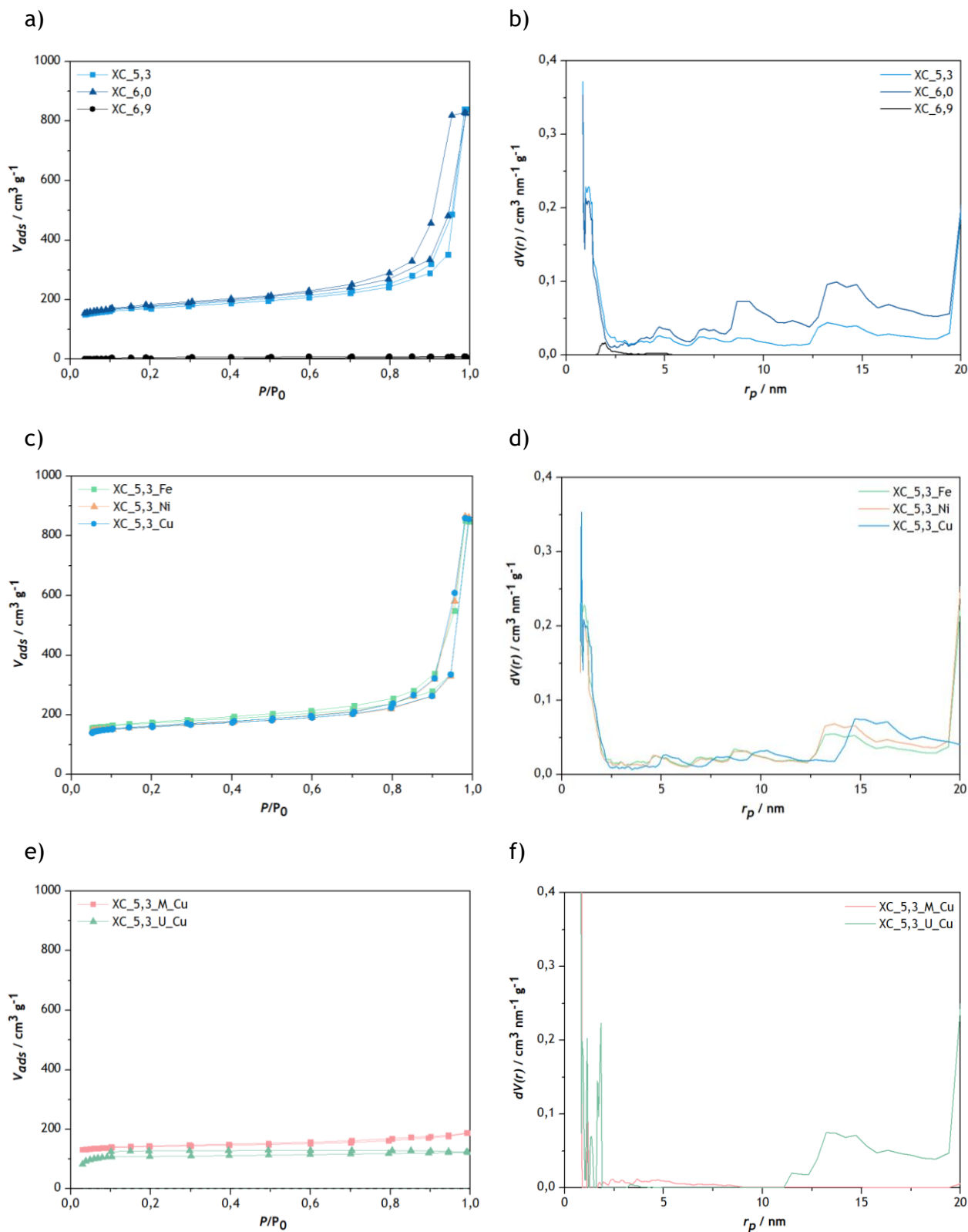


Figura C1 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a,c,e) e distribuição do tamanho de poros (b,d,f) dos XC.

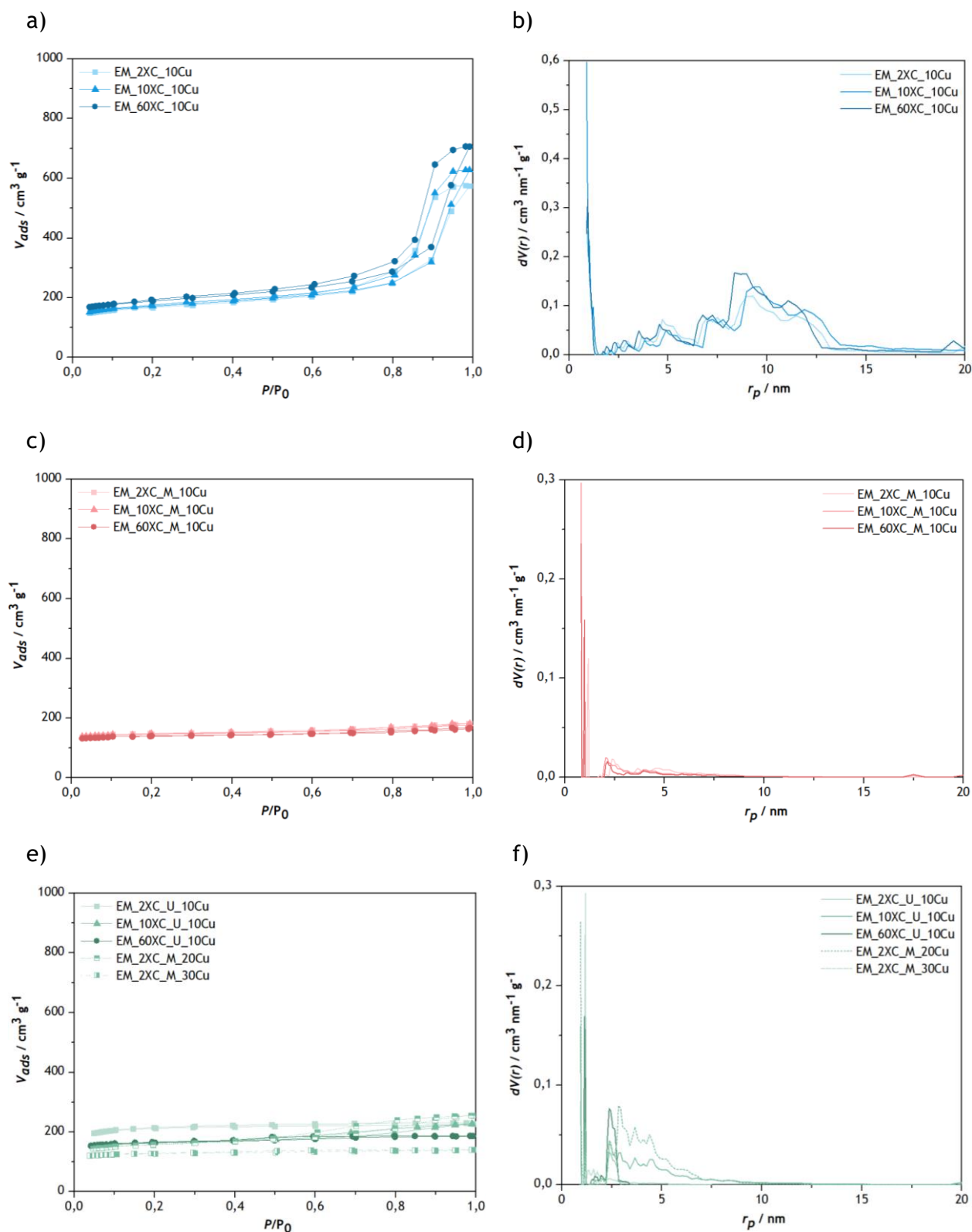


Figura C2 - Isotérmicas de adsorção-dessoração de N_2 a -196 °C (a,c,e) e distribuição do tamanho de poros (b,d,f) das EM.

Apêndice D - Ensaios Catalíticos de Redução de NO

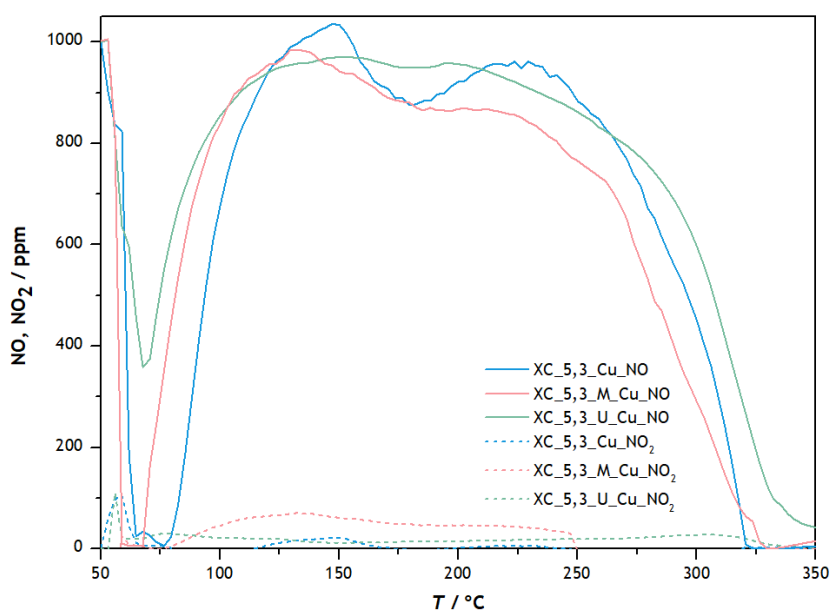


Figura D1 - Concentrações de NO e NO₂ na presença de XC e de XC_N com e sem metais.

Anexo A - Limitações Difusionais Externas

- 1) Determinação da conversão em função do caudal mássico, G , mantendo-se constante para cada ensaio o tempo de contacto (massa de catalisador, W /caudal mássico) e a temperatura (Figura A1a).
- 2) Determinação da conversão em função do tempo de contacto, para diferentes massas de catalisador (Figura A1b).

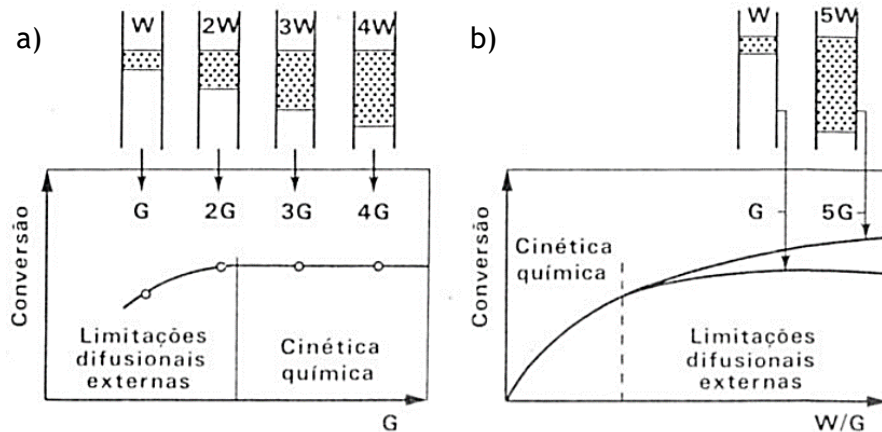


Figura A1 - Detecção das limitações difusionais externas.

Na Figura A1a é possível determinar o valor de caudal mássico a partir do qual a conversão se mantém constante, o que corresponde à ausência de limitações difusionais externas. Através da Figura A1b consegue-se determinar o valor do tempo de contacto a partir do qual começam a fazer-se sentir limitações difusionais externas.

Verifica-se que a partir de um determinado valor de um determinado tempo de contacto as duas curvas separam-se, o que corresponde ao início do efeito das limitações difusionais externas na transferência de massa.