U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2022/2023

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Maria Manuel Celestino da Fonseca

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

SRE CM LABORATORY OF SEPARATION AND REACTION ENGINEERING
LABORATORY OF CATALYSIS AND MATERIALS

Presidente do Júri:
Adrián Manuel Tavares da Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

_____

Orientador Académico:
Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares, Investigadora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

_____

Coorientador:
Raquel Pinto Rocha, Doutorada de Nível Inicial do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

_____

Junho, 2023

Agradecimentos

À minha orientadora, Doutora Salomé Soares, agradeço a orientação, o apoio e as palavras encorajadoras que foram inestimáveis durante este projeto. Gostaria também de agradecer à Doutora Raquel Rocha por todos os conselhos e ajuda contínua durante este projeto, especialmente pela orientação no laboratório. Estou extremamente grata por todo o conhecimento partilhado comigo e pela dedicação e ajuda incondicional durante o semestre.

À Patrícia Ramalho, Joana Lopes e Rita Querido, gostaria de agradecer todo o conhecimento e disponibilidade.

Aos meus amigos, agradeço o apoio e a amizade nos altos e baixos deste percurso. Um agradecimento especial por acreditarem em mim, sem vocês não teria conseguido.

Agradeço à minha família, em particular aos meus pais, por me terem proporcionado esta oportunidade e pelo apoio. Ao meu irmão, João Pedro, agradeço por me ter ouvido mesmo quando não queria.

Por fim, gostaria de me agradecer, por ter conseguido superar todos os obstáculos e por nunca ter desistido de mim mesma e do meu futuro.

Este trabalho foi financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); projeto 2SMART (NORTE-01-0145-FEDER-000054), cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER)

Resumo

Desde o início da Revolução Industrial, no século XVIII, as emissões de poluentes para a atmosfera aumentaram de forma exponencial, provocando graves consequências para o meio ambiente e saúde humana. Face a estes impactos nefastos e à crescente consciencialização, foi criada legislação que permitisse manter um determinado nível de qualidade do ar, impondo limites de emissão de determinados poluentes para a atmosfera. Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uns dos principais contribuintes para a poluição atmosférica devido à sua natureza tóxica e ao seu papel na formação de ozono troposférico e consequente depleção da camada de ozono. A emissão deste tipo de compostos é uma problemática emergente, pelo que é fulcral o estudo de tecnologias de remoção deste tipo de poluentes. A oxidação térmica catalítica é considerada uma tecnologia promissora na remoção de COVs presentes em efluentes gasosos. Esta tecnologia é caracterizada por altas eficiências de remoção de poluentes a temperaturas médias/baixas.

Utilizando como objeto de estudo a problemática de COVs em indústrias de revestimento de superfícies, nesta dissertação estudou-se a oxidação catalítica de COVs frequentemente presentes nas matérias-primas de cabines de revestimento. Foram estudadas as oxidações catalíticas térmicas de acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona, utilizando catalisadores à base de óxidos de manganês do tipo criptomelano (KOMS) e derivados deste contendo Cs, Li, Na e Ce (KOMS_Cs, KOMS_Li, KOMS_Na, KOMS_Ce). O trabalho envolveu a síntese e caracterização dos catalisadores, utilizando as seguintes técnicas: isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 ºC, redução a temperatura programada, microscopia eletrónica de varrimento, análise de superfícies por espectroscopia de fotoeletrões de raios X e espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo.

O catalisador mais ativo na oxidação do acetato de etilo, etanol e acetona foi o KOMS_Cs, enquanto que no caso do tolueno foi o KOMS_Ce. Tanto a área superficial específica como o estado de oxidação médio da espécie de manganês presente no catalisador parecem influenciar positivamente o desempenho catalítico dos materiais. Por fim, estudou-se o catalisador KOMS_Cs num sistema simulado de misturas dos COVs em estudo, verificando-se a oxidação total a CO_2 de todos os compostos a uma temperatura inferior a 250 ºC.

Palavras-Chave: **Compostos orgânicos voláteis, Oxidação catalítica, Óxidos de manganês, Acetato de etilo, Etanol, Tolueno, Acetona**

Abstract

Since the beginning of the Industrial Revolution in the eighteenth century, emissions of pollutants into the atmosphere have increased exponentially, causing serious consequences for the environment and human health. In the face of these harmful impacts and growing awareness, legislation was created to maintain a certain level of air quality by imposing emission limits on certain pollutants. Volatile organic compounds (VOCs) are major contributors to air pollution due to their toxic nature and role in forming tropospheric ozone and destroying the ozone layer. The emission of these compounds is an emerging problem; therefore, the study of removal technologies for this type of pollutant is fundamental. Catalytic thermal oxidation is considered a promising technology in the removal of VOCs present in gaseous effluents. This technology is characterized by high pollutant removal efficiencies at medium/low temperatures.

Using the problem of VOCs in surface coating industries as an object of study, this dissertation studied the catalytic oxidation of VOCs often present in the raw materials of coating booths. The thermal catalytic oxidations of ethyl acetate, ethanol, toluene and acetone were studied using catalysts based on manganese oxides of the cryptomelane type (KOMS), and derivatives containing Cs, Li, Na, Ce (KOMS_Cs, KOMS_Li, KOMS_Na, KOMS_Ce). The work involved the synthesis and characterization of the catalysts using the following techniques: N_2 adsorption isotherms, temperature programmed reduction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry.

The most active catalyst in the oxidation of ethyl acetate, ethanol and acetone studied was KOMS_Cs, while in the case of toluene, it was KOMS_Ce. Both specific surface area and the average oxidation state of the manganese species present in the catalyst seem to positively influence the performance of the materials. Finally, the KOMS_Cs catalyst was studied in a simulated system of mixtures of the VOCs under study, verifying the total oxidation into CO_2 of all compounds at a temperature below 250 ºC.

Keywords: **Volatile organic compounds, Catalytic oxidation, Manganese oxides, Ethyl acetate, Ethanol, Toluene, Acetone**

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.

_____

Índice

1 Introdução 1

1.1 Legislação aplicável à previsão e controlo de emissões atmosféricas 2

1.2 Poluentes Atmosféricos 4

1.2.1 Monóxido de Carbono 4

1.2.2 Óxidos de Enxofre 4

1.2.3 Compostos Orgânicos Voláteis 5

1.2.4 Partículas 5

1.2.5 Óxidos de Azoto 6

1.2.6 Ozono 7

1.3 Compostos Orgânicos Voláteis 7

1.3.1 Tecnologias de tratamento de COVs 8

1.3.2 Oxidação Catalítica de COVs 10

1.3.2.1 Catalisadores 10

1.3.3 Enquadramento do trabalho e objetivos 12

2 Materiais e Métodos 14

2.1 Síntese de materiais 14

2.2 Métodos de Caracterização 14

2.2.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 14

2.2.2 Redução a temperatura programada 15

2.2.3 Microscopia eletrónica de varrimento 16

2.2.4 Análise de superfícies por espectroscopia de fotoeletrões de raios X 16

2.2.5 Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo 17

2.3 Atividade Catalítica 17

3 Resultados e Discussão 20

3.1 Caracterização dos Catalisadores 20

3.1.1 Estrutura e morfologia 20

3.1.2 Valência e redutibilidade do manganês 22

3.2 Atividade catalítica 26
4 Conclusões 34
5 Avaliação do trabalho realizado..... 35
5.1 Apreciação global do trabalho..... 35
5.2 Trabalho Futuro..... 35
6 Referências 36
Anexo1 Catalisadores Sintetizados 41

Lista de Figuras

Figura 1- Classificação de tecnologias de controlo de COVs [30]. *8*

Figura 2- Representação da estrutura do criptomelano [40]. *12*

Figura 3- Equipamento utilizado para realizar as isotérmicas de adsorção de N_2. ..... *15*

Figura 4- Equipamento utilizado para as análises RTP. *16*

Figura 5- Esquema da instalação experimental [29]..... *19*

Figura 6- Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a -196ºC dos catalisadores produzidos. *20*

Figura 7 -Imagens de MEV dos catalisadores: a) KOMS; b) KOMS_Cs; c) KOMS_Li; d) KOMS_Na; e) KOMS_Ce. *22*

Figura 8- Espectro XPS das orbitais Mn 3s dos óxidos de manganês. *23*

Figura 9- - Espectro XPS das orbitais O1s dos óxidos de manganês...... *24*

Figura 10- Perfis de RTP dos óxidos de manganês...... *26*

Figura 11- Atividade catalítica dos catalisadores em reações de oxidação dos COVs selecionados. *27*

Figura A. 1- Catalisadores sintetizados: a) KOMS; b) KOMS_Cs; c) KOMS_Li; d) KOMS_Na; e) KOMS_Ce. *40*

Lista de Tabelas

Tabela 1- Compostos escolhidos para simulação de efluente gasosos neste trabalho [41-45] *13*

Tabela 2- Propriedades dos óxidos de manganês obtidas por adsorção de N_2 e RTP..... *21*

Tabela 3- Composição superficial dos óxidos de manganês determinado por XPS *25*

Tabela 4- Dados da deconvolução dos picos das orbitais O 1s dos óxidos de manganês *25*

Tabela 5- Temperaturas de conversão dos COVs e dos COVs em CO_2, na presença dos catalisadores... *30*

Tabela 6- Temperaturas de conversão das misturas de COVs e das misturas em CO_2, na presença do catalisador KOMS_Cs *33*

Notação e Glossário

S_{BET}	Área superficial específica determinada pelo método BET	$cm^2\ g^{-1}$
T	Temperatura	ºC
X_{CO2}	Conversão do COV em CO_2	%
X_{COV}	Conversão do COV	%

Lista de Siglas

AOS	Estado de oxidação médio (do inglês *average oxidation state*)
BET	*Brunauer-Emmett-Teller*
CFC	Clorofluorcarbonetos
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DL	Decreto-Lei
EDS	Microanálise por Raios X (do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
FID	Detetor de ionização de chama (do inglês *flame ionization detector*)
GC	Cromatógrafo gasoso (do inglês *gas chromatography*)
ICP	Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (do inglês *Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
MVK	*Mars-van-Krevelen*
NDIR	Infravermelho não dispersivo (do inglês *nondispersive infrared sensor*)
NMHC	Hidrocarbonetos não metano (do inglês *nonmethane hydrocarbons*)
ONG	Organizações não governamentais
PM	Material Particulado (do inglês *particulate matter*)
REI	Regime de emissões industriais
REAR	Regime de emissões para o ar
TPR	Redução a temperatura programada (do inglês *temperature-programmed reduction*)
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoeletrões de raios X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*)

1 Introdução

Dá-se o nome de poluição atmosférica à introdução, pelo Homem ou por causas naturais, de substâncias na atmosfera suscetíveis de provocar perigo para a saúde humana, afetar os recursos vivos e ecossistemas, deteriorar bens materiais ou interferir no uso legítimo do ambiente [1].

A poluição do ar é provocada pela emissão de substâncias químicas para a atmosfera, podendo reagir com várias outras substâncias lá presentes. Desta forma, obtém-se uma alteração da constituição natural da atmosfera, quer com concentrações de substâncias emitidas como poluentes primários de determinada atividade, ou como produtos de reação dos poluentes emitidos, formando os poluentes secundários [1, 2].

Existem várias fontes de poluentes atmosféricos, relativos tanto à atividade humana (antropogénicos) como à atividade natural dos vários ecossistemas do mundo (naturais) [3].

Das fontes antropogénicas, pode-se relacionar a emissão de poluentes com o desempenho de várias atividades económicas e do dia a dia. Entre eles, identificam-se atividades com fontes móveis, como a queima de hidrocarbonetos (derivados dos combustíveis fósseis), nos transportes [3, 4]. A emissão de poluentes por fontes fixas envolve atividades como as seguintes:

- Queima de combustíveis fósseis na geração de eletricidade na indústria, nas diversas atividades económicas e nos aglomerados domésticos [4];
- Processos industriais com uso recorrente de solventes químicos;
- Gestão de resíduos, que poderá envolver transporte dos resíduos, tecnologias de aterro e de valorização energética do biogás formado, valorização energética por incineração e processos de tratamento para reciclagem e reutilização [2].

Das fontes naturais, relaciona-se a poluição atmosférica à habitual respiração da flora e do metabolismo da fauna terrestres e a fenómenos naturais responsáveis pela emissão de elevadas concentrações de poluentes gasosos e particulares. Entre estes fenómenos, pode-se destacar os seguintes: a emissão de compostos com enxofre e nitrato nas erupções vulcânicas; as poeiras transportadas pelos agentes de transporte naturais (vento); vaporização da água do mar; emissão de gases com efeito de estufa e nitratos tóxicos para a vida humana em fogos florestais [2, 5].

O impacto da poluição atmosférica na saúde da população tem mais expressão nas zonas urbanas. As problemáticas mais preocupantes são a emissão de matéria em partículas de

diâmetro ínfimo e de dióxido de azoto, e a formação de ozono troposférico. Existem grupos da população mais expostos e vulneráveis a estes poluentes, como classes económicas mais pobres da sociedade, idosos, crianças e grupos da população com problemas crónicos ou pré-existentes de saúde. Assim, a poluição do ar traz consequências económicas e sociais, como impacto na economia de cada país, redução da esperança de vida à nascença, aumento de custos médicos e redução da produtividade geral pela perda de dias de trabalho por doença [1].

Além da saúde humana, a poluição atmosférica também provoca danos ambientais e dos bens materiais da população. A acidificação das chuvas e das águas, com a emissão de compostos sulfurosos e de azoto em excesso, provocam a degradação de ecossistemas, o desequilíbrio do meio ambiente e a danificação de bens materiais, como monumentos, casas, carros e outros pela corrosão ácida. Adicionalmente, é possível originar eutrofização causada pelo excesso de nutrientes em ecossistemas aquáticos, como o azoto libertado em atividades humanas. A extinção de culturas agrícolas, quando expostas a elevadas concentrações de ozono troposférico, é causada pela infiltração deste nos poros das plantas, inibindo as reações de fotossíntese essenciais para o metabolismo [2].

Quando ocorre a emissão de poluentes na atmosfera, estes ficam sujeitos às dinâmicas da atmosfera, podendo até mesmo sofrer reações químicas e físicas para poluentes secundários e ser transportados pelo vento ou pela chuva e outros agentes de transporte. Assim, o transporte da poluição do ar pode percorrer longas distâncias e ultrapassar fronteiras. A poluição atmosférica é uma questão que se coloca a nível local, continental e mundial, uma vez que os poluentes libertos num país podem ser transportados pela atmosfera para outro local distinto do da fonte, contribuindo para a degradação da qualidade do ar geral [2, 6].

Deste modo, torna-se fulcral adotar uma abordagem de maior abrangência sobre a limitação da emissão de poluentes atmosféricos totais nacionais com o objetivo de reduzir as emissões globais. Nas últimas décadas tem-se registado uma redução de emissão de poluentes atmosféricos na Europa, através da aplicação de medidas como a legislação, a cooperação com setores emissores de poluição atmosférica, autoridades internacionais e organizações não governamentais (ONG), e através da investigação e monitorização do ar local, regional, nacional e continental [2, 3].

1.1 Legislação aplicável à previsão e controlo de emissões atmosféricas

Em Portugal, a legislação referente à gestão do controlo do ar encontra-se em conformidade com a estratégia legal da União Europeia, pelo Decreto-Lei (DL) 102/2010, relativo à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente. Este DL estabelece medidas para avaliar a

qualidade do ar e evitar a sua poluição, antecipar emissões de poluentes e prevenir e reduzir os efeitos nocivos desses poluentes para a saúde humana e para o meio ambiente [7].

Os processos industriais são, geralmente, uma das principais causas de emissões poluentes para a atmosfera. São variadas as origens destes poluentes atmosféricos, nomeadamente os setores dos metais, dos resíduos, da química, da indústria extrativa, da pasta e do papel, dos têxteis, da indústria agroalimentar, da indústria de tinta e revestimento, entre outras. Além disso, também a produção alimentar agrícola e pecuária intensivas e atividades subsequentes, como compostagem, produção de biogás, atividades de incineração e aplicação de fertilizantes, são uma fonte geradora de poluentes atmosféricos [8]. Ademais, destaca-se a contribuição dos transportes na emissão de poluentes para o ar, tais como óxidos de azoto, partículas em suspensão, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono [8].

Assim, no sentido preventivo e de controlo da poluição atmosférica, são aplicados a todas estas atividades poluentes regulamentos legais, destacando-se os seguintes:

- Regime de Emissões Industriais (REI), estabelecido no DL 127/2013 - prevê o controlo de limites de emissão de certos poluentes, no preenchimento de licenças para o efeito, incluindo um Regime de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) para a limitação de emissões destes compostos, quando usados solventes orgânicos no processo [9];

- Regime das Grandes Instalações de Combustão, estabelecido no DL 127/2013 - abrange a emissão de poluentes produtos de combustão em instalações de grande escala [8, 9];

- Regime aplicável à incineração e coincineração de resíduos (estabelecido no DL 127/2013) [8, 9];

- Regime de Emissões para o Ar (REAR), estabelecido pelo DL 39/2018 - referente a emissões de poluentes derivados de processos de combustão em instalações de média escala, para as quais é preciso a emissão de uma licença. Desta forma, preconiza a emissão de poluentes provenientes da combustão em instalações de média escala, quer em atividades industriais/domésticas, quer na incineração de resíduos [8, 10];

- Regime COVs nos produtos, estabelecido pelo DL 181/2006 - referente à imposição de limites impostos ao teor de COVs em variados produtos, como tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos [8, 11];

- Qualidade dos Combustíveis - referente a especificações técnicas na produção de combustíveis, como controlo de qualidade, limites ao teor de enxofre, normas para composição da gasolina e gasóleo rodoviário e mecanismos de monitorização e de redução

das emissões de gases com efeito estufa. Assim, prevê-se a melhoria da qualidade do ar, pela redução da emissão de COVs para a atmosfera [8].

1.2 Poluentes Atmosféricos

1.2.1 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, sem cheiro ou sabor, produto da combustão incompleta de um combustível fóssil ou hidrocarbonetos [12]. Este tipo de reação acontece nos transportes, na queima de combustíveis em fontes estacionárias e processos industriais e na incineração de resíduos sólidos. Além disso, pode também ter origem em reações de oxidação do metano (CH_4), quer por fonte antropogénica (na deposição de resíduos sólidos), quer por fonte natural (oxidação de metano no decaimento vegetal; metabolismo animal). Estima-se que cerca de dois terços do CO provêm de atividades antropogénicas, incluindo a oxidação do CH_4 de origem antropogénica por radicais hidroxilo (OH) [13].

Atualmente, a concentração de CO na atmosfera é monitorizada como prevenção de impactos negativos para a saúde humana. Devido à grande afinidade com a hemoglobina, o CO pode limitar o transporte de oxigénio pelo sangue, contribuindo para efeitos no corpo humano como náuseas, redução da capacidade de concentração e coordenação, perturbações cardiovasculares, condições hipóxicas, e em grande exposição a este poluente, a morte [14].

1.2.2 Óxidos de Enxofre

À semelhança do CO, o dióxido de enxofre (SO_x) é um gás incolor, no entanto é portador de um odor intenso e extremamente solúvel em água. O SO_2 tem como origem a exposição de enxofre a oxigénio a altas temperaturas, como é característico em processos de combustão de combustíveis fósseis e refinação de petróleo [15]. Este poluente está associado a diversos efeitos negativos na saúde que podem ir desde irritação dos olhos, nariz e garganta a problemas mais graves do foro respiratório como lesões pulmonares, tosse e bronco-constrição [16].

O SO_2 é toxico em concentrações elevadas, mas o seu principal impacto na poluição está associado à formação de chuvas ácidas e aerossóis. Deste modo, este composto sofre uma oxidação fotoquímica, formando SO_3, posteriormente este é reduzido para a forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4), como é possível observar nas equações 1 e 2 [17]:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{Luz\ do\ Sol} SO_3 \qquad (1)$$

$$SO_3 + H_2 \xrightarrow{Luz\ do\ Sol} H_2SO_4 \qquad (2)$$

O ácido sulfúrico é um poluente secundário que resulta na ocorrência de chuvas ácidas, sendo que estas podem ser responsáveis por efeitos nefastos tais como morte da flora, deterioramento de materiais, e ainda acidificação dos solos e das águas [16].

1.2.3 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são compostos que volatilizam muito facilmente em condições normais de pressão e temperatura, devido à sua elevada pressão de vapor. Consequentemente, a sua emissão para a atmosfera na forma de gás é extremamente recorrente [18].

Este tipo de compostos foram surgindo a partir da primeira metade do século XX, dos quais são exemplos uma grande variedade de substâncias, tais como hidrocarbonetos não metano (NMHC, como os alcanos, alcenos e aromáticos) os halocarbonos (clorofluorcarbonetos -CFC) e os oxigenados (álcoois, aldeídos e cetonas)[19].

Como principais fontes antropogénicas é possível indicar as indústrias (de produção de produtos químicos, de tratamento de superfícies com solventes orgânicos e de refinarias de petróleo), o uso de tintas de base solvente e de solventes, a queima incompleta de combustíveis, a evaporação em depósitos de combustível, e ainda as queimadas e os incêndios florestais [20].

Estes compostos têm, inevitavelmente, efeitos nocivos na saúde humana, entre os quais se destacam irritação nos olhos, nariz e garganta, dores de cabeça, perda de coordenação, náuseas, e ainda problemas no fígado, rins e no sistema nervoso central[21].

1.2.4 Partículas

As partículas são um conjunto complexo de substâncias, minerais ou orgânicas, que se encontram em suspensão no ar, sob a forma líquida ou sólida. A sua dimensão pode variar entre 0,01 e 100 μm [19].

Estas partículas são normalmente definidas pelo seu diâmetro aerodinâmico, visto que é um modo mais simples de categorizar partículas de diferentes formas e massas volúmicas. Assim, as PM são partículas em suspensão suscetíveis de passar através de uma tomada de ar seletiva, com uma eficiência de corte de 50% para um diâmetro aerodinâmico de 10/2,5 μm ($PM_{2,5}$ e PM_{10}) [22].

A fonte deste tipo de partículas pode ser de origem natural se resultarem de vulcões, incêndios florestais, levantamento de poeiras por ação do vento, ou antropogénica resultando dos transportes, da queima de combustíveis fósseis e de processos industriais. Estas partículas podem voltar à superfície terreste tanto por deposição húmida, através da precipitação, como por deposição seca [23].

Estes poluentes causam efeitos nocivos na saúde humana principalmente ao nível do sistema respiratório. As partículas de maiores dimensões são filtradas pelo nariz, não causando grandes danos para a saúde humana. As partículas de menores dimensões mantêm-se mais tempo em suspensão, sendo estas mais nocivas, na medida em que se podem depositar nos brônquios como é o caso das PM_{10}. A um nível mais profundo, as $PM_{2,5}$ conseguem mesmo atingir os alvéolos pulmonares e até mesmo penetrar no sistema sanguíneo e, como tal, representam uma maior toxicidade [24].

1.2.5 Óxidos de Azoto

Os óxidos de azoto (NO_x) são gases altamente reativos, produtos da reação do oxigénio com o azoto a altas temperaturas durante uma combustão ou durante uma trovoada. Os óxidos de azoto são gases ácidos e precursores do ozono. Deste modo, na atmosfera, o NO_x reage com COVs e CO para produzir ozono troposférico através de uma reação em cadeia, posteriormente, este é oxidado a ácido nítrico (HNO_3). Tal como o H_2SO_4, o HNO_3 contribui para a deposição de ácidos e para a formação de aerossóis [15].

Os dois principais óxidos de azoto são o monóxido de azoto (NO) e o dióxido de azoto (NO_2). Apesar das suas propriedades físicas, afinidades químicas e impactos ambientais bastante diferentes, estes dois compostos são frequentemente agrupados. A combustão produz sempre uma mistura de NO_2 e NO, embora, no caso da combustão, 90% da produção de NO_x esteja sob a forma de NO [19].

O NO_2 é uma molécula gasosa reativa de cor acastanhada, odor caraterístico e elevado poder oxidante e corrosivo. Apenas uma pequena porção de NO_2 encontrado na atmosfera foi libertado sob essa forma a partir das fontes (por exemplo, cimenteira e refinarias). Assim, o restante é produto da reação fotoquímica entre o NO proveniente da combustão de combustíveis fósseis e o ozono troposférico [19]:

$$NO + O_3 \xrightarrow{Luz\ do\ Sol} NO_2 + O_2 \qquad (3)$$

O NO em concentrações normais na atmosfera não é considerado um poluente perigoso. Por outro lado, os NO_x, em concentrações elevadas, podem também provocar efeitos nocivos sobre a flora, como danos nas folhas e redução do crescimento. Podem também provocar danos a polímeros naturais e sintéticos [19].

1.2.6 Ozono

O ozono (O_3) é um gás incolor, composto por 3 átomos de oxigénio, que está presente em duas camadas da atmosfera: a estratosfera e a troposfera. Na primeira, o ozono funciona como proteção de raios UV, já na segunda camada, tal composto provoca efeitos prejudiciais para a saúde humana e negativos para o ambiente [25]. Neste caso, o ozono é considerado um poluente secundário, resultante de reações de poluentes primários, óxidos de azoto e COVs, na atmosfera. Ao contrário do O_3 formado na estratosfera, o O_3 troposférico não é formado naturalmente, uma vez que o comprimento de onda UV mais baixo que atinge a superfície de uma molécula de oxigénio é de 280 nm. Deste modo, a radiação UV presente nesta camada não tem energia suficiente para gerar a dissociação de uma molécula de oxigénio. A base de formação deste O_3 troposférico é a fotólise do dióxido de azoto (NO_2) que origina um átomo de oxigénio que se combina, posteriormente, com a molécula de oxigénio e forma o ozono. Dado que estas reações ocorrem na presença de luz solar, os produtos da oxidação são designados de poluentes fotoquímicos secundários [19]. Em termos de impactos para a saúde humana, o ozono afeta o sistema respiratório provocando inflamação das vias respiratórias, tosse e irritação da garganta. As gravidades destes efeitos aumentam conforme a concentração do poluente no ar, tempo de exposição e a quantidade inalada, tendo como conhecimento que a sua concentração é mais elevada na Primavera-Verão, uma vez que a radiação solar é mais intensa [26]. O O_3 troposférico é um gás com efeito estufa, pelo que contribui para o aquecimento da atmosfera.

1.3 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis podem ser diversificados dependendo da fonte de onde são gerados. Os COVs mais comuns em emissões provenientes da indústria petroquímica são o tolueno, benzeno e xileno [27]. Na indústria de produção componentes tecnológicos, o tipo de COVs utilizados são o tolueno e halocarbonos (diclorometano) no revestimento de equipamentos eletrónicos, enquanto em indústria de tintas e solventes, utiliza-se sobretudo compostos aromáticos, tais como xileno e etano [28].

1.3.1 Tecnologias de tratamento de COVs

A redução da emissão de COVs pode ser realizada através da otimização ou melhoria de processos e equipamentos ou utilizando tecnologias de tratamento no final dos processos. A seleção da tecnologia deve ter em conta se os COVs devem ser recuperados ou destruídos, tipo e concentração dos COVs, caudal do gás, nível de tratamento necessário e custo. A Figura 1 apresenta as tecnologias mais comuns de remoção de COVs [29].

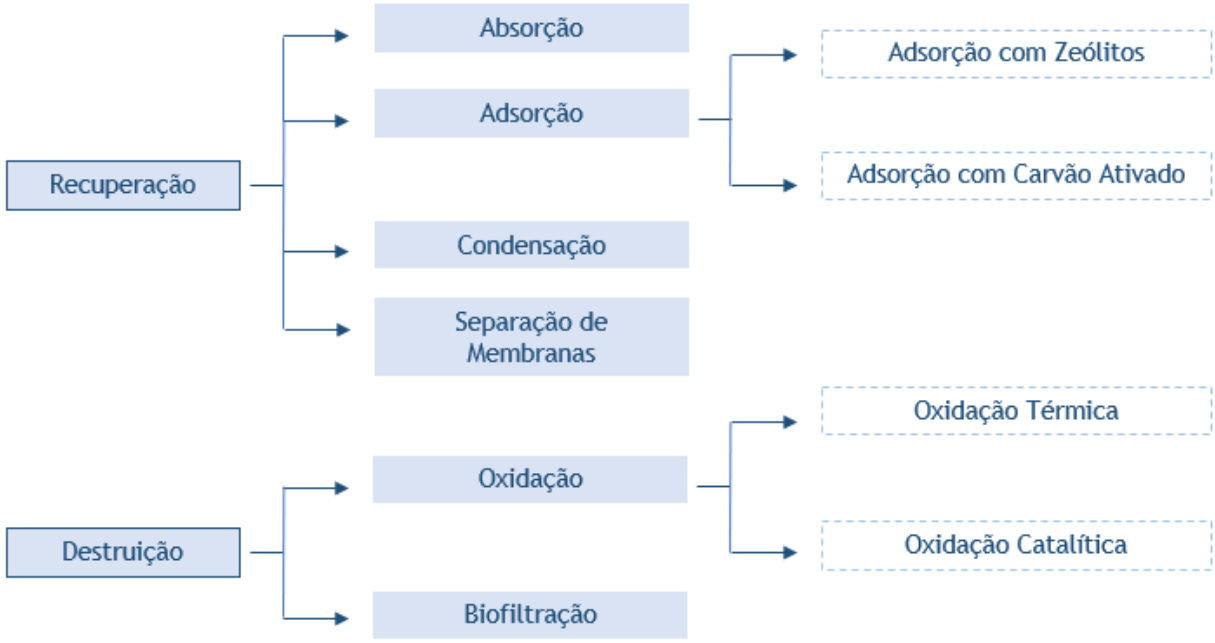


Figura 1- Classificação de tecnologias de controlo de COVs [30].

Recorre-se à absorção para a separação de compostos solúveis em água, através do contacto do efluente contaminado com um solvente (normalmente água) numa torre de absorção. Esta coluna é projetada para promover a transferência de massa, através da elevada área de contacto vapor/líquido. Deste modo, o contaminante é dissolvido no solvente, numa reação química reversível, o que permite a recuperação do contaminante [28, 29].

A adsorção é um processo em que as moléculas de um gás ou líquido são retidas numa superfície sólida - o adsorvente [30]. Este deve ser selecionado de modo a proporcionar uma adsorção física, uma vez que na adsorção química a molécula do contaminante está quimicamente ligada à superfície do adsorvente [32]. Esta tecnologia é especialmente promissora, uma vez que permite tratar efluentes com concentrações baixas (50 ppm) ou concentrações elevadas (10000 ppm) de COVs. Graças à sua elevada capacidade de adsorção e grande afinidade para compostos polares e não polares, o carvão ativado é o adsorvente mais aplicado neste tipo de reações.

Não obstante, os zeólitos também podem ser vantajosos devido a sua incombustibilidade, estabilidade e regenerabilidade a baixas temperaturas [33].

Na condensação, o fluxo de gás é arrefecido a uma temperatura de modo que a pressão parcial do COV exceda o seu ponto de orvalho e que se condense num líquido [19]. As unidades de condensação são dimensionadas tendo em conta o caudal e a temperatura de condensação. Esta depende da volatilidade e da concentração do COV presente no efluente. Geralmente, a temperatura de condensação é diretamente proporcional à concentração de COV na corrente de ar [30].

A separação por membranas fundamenta-se na permeabilidade seletiva dos COVs ao passar através de uma membrana. Este tipo de compostos têm uma taxa de permeação mais elevada que o oxigénio, o azoto, hidrogénio ou o dióxido de carbono. Assim, o caudal gasoso é comprimido e passado através de uma membrana. De modo a recuperar os COVs retidos na membrana, recorre-se a métodos como a adsorção ou a condensação.

Em casos com concentrações elevadas de COVs, recorre-se a oxidação destes compostos [31]. A oxidação térmica é o processo de oxidação de compostos presentes num efluente gasoso a CO_2 e H_2O [31]. Assim, a oxidação é promovida através do aumento de temperatura acima do ponto de autoignição, numa câmara de combustão, com recurso a uma atmosfera rica em oxigénio. Este tipo de tecnologia é especialmente utilizado para tratar efluentes com elevadas concentrações de COVs [29]. Todo o material orgânico presente neste tipo de efluentes é destruído através da oxidação, e, por conseguinte, não é possível a recuperação de qualquer um dos compostos orgânico. No entanto, a energia térmica libertada pela câmara de combustão pode ser recuperada sob a forma de calor em caldeiras de calor residual [32].

A oxidação catalítica é um processo semelhante à oxidação térmica. A principal diferença é que o sistema catalítico funciona a uma temperatura mais baixa, isto é possível graças à utilização de catalisadores que reduzem a energia necessária para que a oxidação ocorra [31]. Tendo em conta que esta dissertação se foca neste tipo de tecnologia, este tema será abordado de forma detalhada no “Capitulo 1.3.2 Oxidação catalítica de COVs”.

Na biofiltração, o efluente gasoso passa por um leito de material orgânico (biomassa) ou material inerte (por exemplo, argila, carvão ativado ou poliuretano). Neste leito, os poluentes vão ser convertidos a dióxido de carbono, água, produtos inorgânicos e biomassa por microrganismos anaeróbios [31]. Para uma maior eficiência, é fulcral a utilização de um biofiltro com os microrganismos adequados para a oxidação do COV em específico [33]. Este tipo de tecnologia é adequado para concentrações baixas de poluentes que são facilmente

solúveis em água. No entanto, não é recomendável a utilização desta tecnologia em efluentes gasosos com misturas de poluentes [31].

1.3.2 Oxidação Catalítica de COVs

A oxidação catalítica de COVs é uma tecnologia promissora que oferece uma elevada eficiência destrutiva a temperaturas mais baixas (normalmente inferiores a 400 ºC), menores custos de capital e unidades operacionais de pequena dimensão [30].

A oxidação catalítica, também conhecida por oxidação catalítica a baixas temperaturas, é muito semelhante à oxidação térmica convencional, sendo a principal diferença a presença de um catalisador [29]. O catalisador aumenta a velocidade da reação de oxidação, possibilitando a conversão a temperaturas mais baixas do que nas unidades de oxidação térmica [31]. No entanto, a presença de venenos, tais como compostos de enxofre, no efluente gasoso, pode diminuir a eficiência deste processo. Adicionalmente, esta tecnologia não deve ser aplicada a caudais elevados com concentrações baixas de COVs [27, 31].

Para ser eficaz, um catalisador deve ter elevada atividade (permitir o tratamento de grandes caudais de gás com concentração de COVs elevadas, a baixas temperaturas), alta seletividade (os únicos produtos da reação devem ser CO_2 e H_2O) e suportar as condições de funcionamento utilizadas (o catalisador deve manter-se estável durante muitas horas de funcionamento, sem perder atividade) [29].

1.3.2.1 Catalisadores

Os catalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química, diminuindo a energia de ativação para um determinado passo da reação. Os produtos da reação podem ser controlados através da escolha do catalisador, por exemplo, o paládio catalisa a oxidação total do etano (C_2H_6) em CO_2 e H_2O. O controlo catalítico dos poluentes atmosféricos tem tido um papel fulcral na redução das emissões provenientes dos veículos automóveis e em emissões de processos industriais. A eficácia das reações catalíticas depende parcialmente do acesso dos reagentes ao leito onde se encontra os catalisadores [17], [34].

Na oxidação catalítica, os catalisadores mais utilizados são, usualmente, dois tipos: metais nobres e óxidos metálicos. A atividade catalítica dos catalisadores com metais nobres e catalisadores à base de óxidos metálicos para oxidação de COVs depende principalmente das propriedades intrínsecas, morfologia dos suportes e dos centros ativos onde ocorre a reação [35]. O suporte dos catalisadores podem ser ativos ou inertes. Os suportes ativos

possuem uma certa atividade catalítica para a oxidação de COVs, por exemplo, óxidos de cério. Os suportes inertes não apresentam qualquer tipo de atividade catalítica para a oxidação de COVs, estes podem ser gesso ($CaCO_3$), alumina (Al_2O_3), *carborundum* (SiC), cerâmicas, entre outros. A função deste tipo de suporte é fornecer área de contacto e poros para dispersar uniformemente o metal [36].Os metais nobres mais utilizados são o ródio (Rh), paládio (Pd), platina (Pt), ruténio (Ru) e ouro (Au) [37]. Os catalisadores que contêm este tipo de metais são amplamente utilizados devido à sua boa atividade catalítica e elevada durabilidade [36]. No entanto, devido à sua escassez na natureza, os catalisadores à base de metais nobres são caros, adicionalmente podem ser desativados por sinterização (compactação do material a altas temperaturas) ou envenenamento e, por si só, não são normalmente suficientemente seletivos [38].

Em resposta à aplicação industrial limitada dos metais nobres, devido ao seu elevado custo e à sua elevada sensibilidade ao envenenamento, os óxidos metálicos têm sido considerados uma alternativa de baixo custo aos metais nobres [29]Os óxidos metálicos usualmente utilizados na oxidação catalítica de COVs incluem os óxidos de manganês (Mn), cério (Ce), cobre (Cu), cobalto (Co) e titânio (Ti) [34]. Não obstante, os catalisadores compostos por vários óxidos metálicos, são ótimas alternativas, devido às suas propriedades únicas, atingindo, na maioria das reações catalíticas, uma atividade superior à dos óxidos isolados [29].

Os óxidos de manganês (MnO_x) são catalisadores de baixo custo para a oxidação de COVs, tais como a acetona, benzeno, etanol, tolueno e propano [36]. As propriedades catalíticas dos MnO_x são atribuídas à capacidade do manganês para formar óxidos com diferentes estados de oxidação e à sua elevada capacidade de armazenamento de oxigénio [33].

O criptomelano (KMn_8O_{16}) é um óxido de manganês com uma forma de malha construída a partir cadeias octaédricas duplas (MnO_6) partilhadas nos vértices, que são ligadas por cantos para formar uma espécie de estrutura em túnel com iões de potássio e pequenas quantidades de água, como se pode observar na Figura 2. A atividade catalítica do criptomelano é geralmente atribuída ao estado de valência misto do manganês e à mobilidade do oxigénio da rede na superfície do catalisador [37, 38].

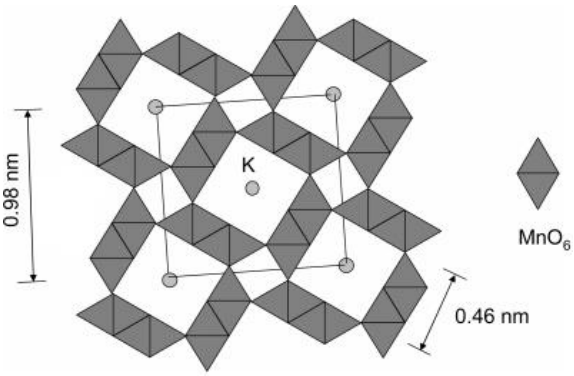


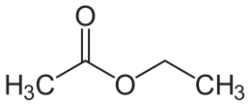
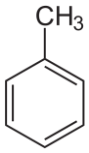
Figura 2- Representação da estrutura do criptomelano [40].

1.3.3 Enquadramento do trabalho e objetivos

Após contacto com a empresa *Adventech*, foi demonstrada a necessidade de resolução de algumas problemáticas associadas a cabines de revestimento de indústrias portuguesas, tais como a toxicidade dos produtos utilizados e a concentração de certos poluentes nos efluentes gasosos resultantes destas cabines. Foram analisados 3 casos de estudo, onde se conhecia a composição média de algumas matérias-primas utilizadas em cabines de revestimento. Deste modo, foi possível aferir que os reagentes presentes na Tabela 1, são encontrados na maior parte dos produtos para revestimento (tinta, verniz, etc.). Estes reagentes foram considerados compostos chave para a simulação de um efluente proveniente deste tipo de fonte, e assim, este estudo está focado na remoção destes compostos de uma corrente gasosa.

Assim, foram definidos como objetivos o estudo da atividade catalítica de óxidos do tipo criptomelano na oxidação de diferentes COVs, nomeadamente, o acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona. Adicionalmente, pretende-se estudar o efeito da permuta catiónica do potássio do criptomelano com outros metais alcalinos (césio, lítio, sódio e cério) e a influência das propriedades físico químicas e no desempenho catalítico. Por fim, pretende-se avaliar do desempenho do melhor catalisador num sistema simulado de misturas contendo os COVs em estudo.

Tabela 1- Compostos escolhidos para simulação de efluente gasosos neste trabalho [41–45]

Compostos	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Pressão de Vapor (20ºC) (kPa)
Acetato de Etilo		88,11	10
Etanol		46,07	5,8
Tolueno		92,14	3,8
Acetona		58,08	24

2 Materiais e Métodos

2.1 Síntese de materiais

- Síntese de criptomelano

O criptomelano foi produzido através de um método sem solvente [40]. Primeiramente, colocou-se num moinho de bolas (Retsh MM200) uma mistura de acetato de manganês e permanganato de potássio, numa proporção mássica de 3:2, a uma frequência de 5 vibrações/s, durante 1 h. Após este processo, o material foi colocado num matraz e aquecido num banho de água quente a 80ºC durante 4 h. Seguidamente, este foi lavado com água destilada até obter um pH igual ao da água destilada e colocado na estufa a 100ºC a secar. O material foi, posteriormente, submetido a um processo de calcinação a uma temperatura de 450 ºC durante 4,5 h sob uma corrente de ar de 100 cm^3/min. Assim, obteve-se a amostra KOMS [39].

- Permuta iónica

Para estudar o efeito de outros catiões metálicos, realizaram-se permutas do KOMS com outros precursores metálicos. Assim, os metais selecionados foram o césio (Cs), sódio (Na), lítio (Li) e cério (Ce). Para promover a substituição do elemento de potássio na amostra KOMS colocou-se 1 g de KOMS numa solução de 0,1 mol/L de nitrato de cério hexahidratado, durante 7 dias num banho a 30ºC. Ao final desse tempo, filtrou-se o material da solução e colocou-se a secar. Deste modo, obteve-se a amostra KOMS_Ce. Seguidamente, colocou-se o KOMS_Ce no forno a calcinar a uma temperatura de 450ºC durante 4,5 h sob uma corrente de ar de 100 cm^3/min. O mesmo procedimento foi repetido para o nitrato de césio, nitrato de sódio e nitrato de lítio para obter, respetivamente, as amostras KOMS_Cs, KOMS_Na e KOMS_Li.

2.2 Métodos de Caracterização

2.2.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2

As isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 determinadas a -196ºC foram utilizadas para avaliar as propriedades texturais dos materiais sintetizados. Através do método de Brunnauer, Emmett e Teller (BET), foi possível calcular a área superficial específica. Esta análise foi efetuada num aparelho multi-estação Quantachrome NOVA 4200e, presente na Figura 3.

De modo a preparar a análise, primeiramente foram colocados 100 mg de amostra numa célula de vidro previamente pesada. Após a célula ser colocada no equipamento, primeiramente

procedeu-se à desgaseificação da amostra durante 3 h a 150ºC. Seguidamente procedeu-se ao preenchimento dos poros do material com azoto, ou seja, adsorção física de azoto.



Figura 3- Equipamento utilizado para realizar as isotérmicas de adsorção de N_2.

2.2.2 Redução a temperatura programada

A análise de redução a temperatura programada (RTP) é utilizada em óxidos metálicos para estudar a reatividade das espécies de manganês presentes nos materiais. De modo a analisar as amostras de criptomelano, recorreu-se ao aparelho AMI-200 da Altamira Instruments, presente na Figura 4.

Para preparar a análise, primeiramente colocaram-se cerca de 30 mg de amostra numa célula em forma de U entre duas pequenas quantidades de lã de quartzo. Após colocar a célula no equipamento, a amostra foi aquecida numa gama de temperaturas de 50 a 700ºC, com uma velocidade de aquecimento de 10ºC/min, sob uma mistura de 5 vol% H_2/Ar.



Figura 4- Equipamento utilizado para as análises RTP.

2.2.3 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) permite o estudo da morfologia, topografia e composição de um dado material através da obtenção de imagens de alta resolução. As análises foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um microscópio eletrónico de varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com microanálise por raios X e análise de padrões de difração de eletrões retrodundidos: FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

2.2.4 Análise de superfícies por espectroscopia de fotoeletrões de raios X

A espectroscopia de fotoeletrões de raios X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), foi utilizada para caracterizar a composição elementar da superfície das amostras e para calcular o estado de oxidação médio (AOS) do manganês nas amostras de criptomelano. Ao irradiar as amostras com um feixe de raios X, são ejetados vários fotoeletrões. O equipamento mede a intensidade dos fotoeletrões emitidos em função da sua energia cinética. Através da deteção do número de eletrões libertados, é também possível uma determinação quantitativa dos elementos da superfície [29]. As análises foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um Kratos Axis Ultra HSA, uma fonte monocromática de raios X Al Kα monocromática (1486,7 eV), a 15 kV (90 W), com uma energia de passagem de 40 eV.

2.2.5 Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo

A composição em termos de Ce, Li, Na e Cs das amostras de KOMS foi determinada por Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (do inglês, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP) (equipamento ICP-OES Analyzer_iCAP 7400, da Thermofisher), por análise das soluções resultantes da digestão ácida (HNO_3) das amostras, realizada num digestor micro-ondas (MICROWAVE DIGESTION SYSTEM START D, Milestone Srl).

2.3 Atividade Catalítica

A reação de oxidação dos COVs foi realizada num reator de quartzo com 6 mm de diâmetro, inserido dentro de um forno elétrico com temperatura controlada [39]. Na Figura 5, é possível observar que a instalação experimental também está equipada com um desumidificador, um purificador de ar, controladores de caudal mássico, um saturador e um forno ligado a um controlador de temperatura. É de visar que o forno contém um termopar que permite medir a temperatura dentro do reator. O reator também está ligado a um analisador de CO_2 e a um cromatógrafo de gasoso. O caudal total de gás utilizado foi de 500 cm^3/min.

Inicialmente, o catalisador foi colocado dentro de um reator em forma de U, por cima de uma camada de lã de quartzo. Foram misturados 50 mg de amostra com *carborundum*, um suporte inerte, de modo que todas as reações tivessem um leito com um volume fixo de 0,5 cm^3. Após o reator estar preparado, este foi colocado no forno, onde o catalisador foi submetido a um pré-tratamento a 400 ºC durante 1 h, com uma rampa de aquecimento de 10ºC/min, sob uma corrente de ar de 500 cm^3/min.

Todos os ensaios foram realizados à pressão atmosférica, onde o ar comprimido inicialmente passa por um desumidificador e por um purificador de ar para remover a H_2O e o CO_2. Seguidamente, com o auxílio dos controladores de caudais, uma parte do ar foi encaminhado para dois saturadores, colocados num banho termostático a -3 ºC, onde a corrente foi saturada com o COV desejado [29]. Este processo resultou num caudal de alimentação ao reator com uma concentração de COV de aproximadamente 4000 ppm de CO_2.

Após o forno arrefecer do pré-tratamento, os ensaios catalíticos foram efetuados em dois ciclos divididos em 3 etapas: (i) aumento da temperatura ambiente para 400°C; (ii) um passo isotérmico durante 1 h; (iii) um passo de arrefecimento até 50°C. No segundo ciclo, o forno foi arrefecido à temperatura ambiente [34]. Recorreu-se a um cromatógrafo gasoso, *Master GC Dani*, acoplado com um detetor FID para analisar a concentração do COV na corrente de

efluente durante a reação. Adicionalmente, recorreu-se a um sensor de infravermelho não dispersivo (NDIR), *Vaisala GMP222*, que monitorizou de forma contínua o CO_2 produzido [46].

Como referido no "Capitulo 1.3. Compostos orgânicos voláteis", foram utilizados como poluentes de referência o acetato de etilo, o etanol, o tolueno e a acetona. Estes compostos foram selecionados por pertencerem a classes diferentes e por serem reagentes habitualmente utilizados em cabines de revestimento. De modo a simular um efluente proveniente deste tipo de fonte, após a realização dos ensaios com os COVs de forma individual, procedeu-se a um ensaio com a mistura de todos os COVs nos saturadores em iguais partes volúmicas. Esta reação foi testada apenas com o catalisador que demonstrou melhor eficiência nos ensaios anteriores.

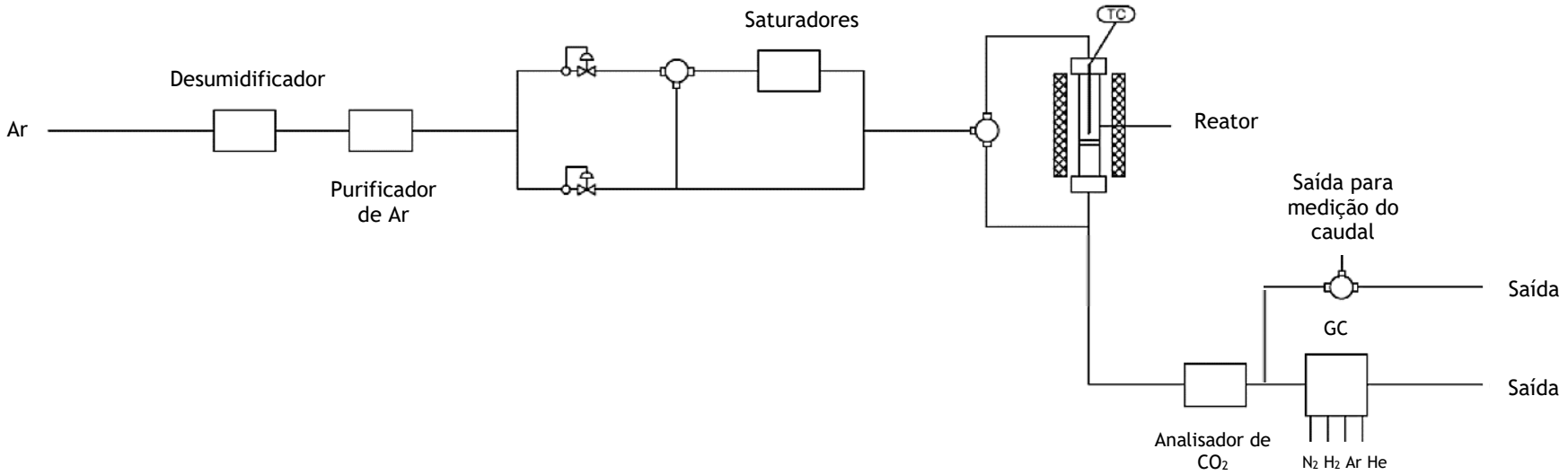


Figura 5- Esquema da instalação experimental [29]

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos Catalisadores

3.1.1 Estrutura e morfologia

Na Figura 6 encontram-se apresentadas as isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a -196ºC dos catalisadores. Através dos parâmetros de classificação de isotérmicas da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é possível observar que as isotérmicas presentes na Figura 6 são do tipo II. Este tipo de isotérmica, é característica de materiais em que o mecanismo que está envolvido é a adsorção em multicamada. Adicionalmente, é possível identificar uma histerese do tipo H3, associada a poros tipo fenda, localizados entre placas [47].

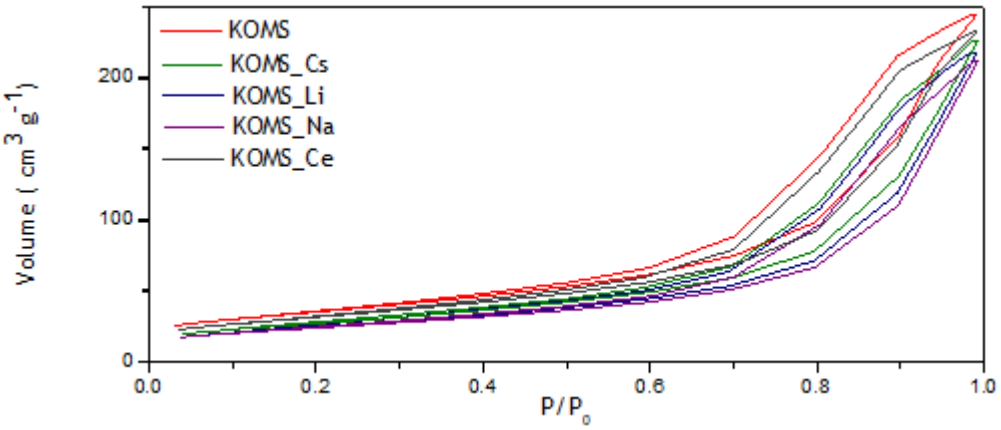


Figura 6- Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 a -196ºC dos catalisadores produzidos.

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) dos óxidos de manganês estão apresentadas na Tabela 2. Deste modo é possível observar que as S_{BET} variam entre 124 e 83 $m^2 g^{-1}$. Os catalisadores KOMS e KOMS_Ce são aqueles cujas áreas superficiais são mais elevadas, enquanto o KOMS_Li e o KOMS_Na as mais baixas. É de visar que a amostra KOMS apresenta uma área superficial específica de 125 $m^2 g^{-1}$, enquanto as áreas superficiais dos outros materiais diminuíram após a permuta iónica. Esta diminuição deve-se ao efeito redutor associado à permuta, dado que os catiões podem estar a bloquear o acesso do azoto aos poros.

Tabela 2- Propriedades dos óxidos de manganês obtidas por adsorção de N_2 e RTP

Amostras	S_{BET} (m^2 /g)	Consumo de H_2 (µmol/g) (RTP)	$T_{picomáximo}$ (°C) (RTP)
KOMS	125	477	316
KOMS_Cs	94	589	328
KOMS_Li	87	494	334
KOMS_Na	83	564	327
KOMS_Ce	107	517	344

As imagens de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) encontram-se na Figura 7, onde é possível observar todos os catalisadores sintetizados. Na imagem referente à amostra KOMS (Figura 7a), verifica-se a existência de estruturas em formato de agulha, estas são aglomerados de criptomelano com o mesmo formato, mas menor largura. Apesar de a amostra KOMS_Cs (Figura 7b) apresentar as mesmas estruturas, é possível observar duas organizações. Enquanto no lado direito, existe uma densidade elevada de partículas, no lado esquerdo isto não se verifica. Na amostra KOMS_Li (Figura 7c) é possível observar a organização das partículas em placas, como supramencionado. Em ambas as amostras, KOMS_Na (Figura 7d) e KOMS_Ce (Figura 7e), verifica-se a existência de estruturas diferentes, do tipo agulha e estruturas de formato arredondado. Deste modo, é possível aferir que os catalisadores sintetizados têm uma superfície heterogénea.

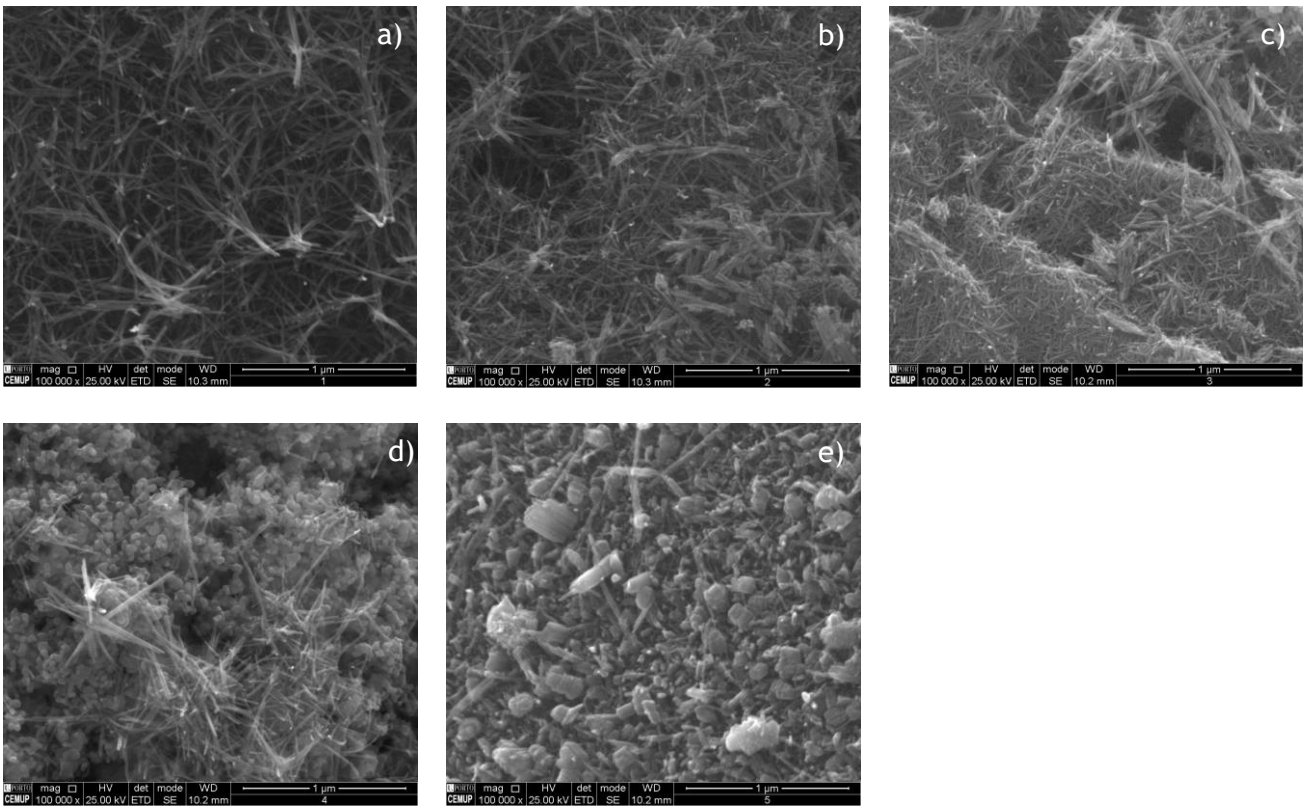


Figura 7 -Imagens de MEV dos catalisadores: a) KOMS; b) KOMS_Cs; c) KOMS_Li; d) KOMS_Na; e) KOMS_Ce.

Com recurso à microanálise por Raios X (EDS- Energy Dispersive Spectroscopy) (não representado), foi possível aferir a presença dos metais permutados, expeto na amostra KOMS_Li, onde o Li não foi detetado nas zonas analisadas.

3.1.2 Valência e redutibilidade do manganês

O estado de oxidação médio do manganês (AOS) de todas as amostras foi obtido por análise de XPS, através orbital 3s do Mn. Na Figura 8 estão apresentados os espectros Mn3s de XPS adquiridos, onde é possível identificar dois picos característicos de óxidos de manganês, associados a todas as amostras [48]

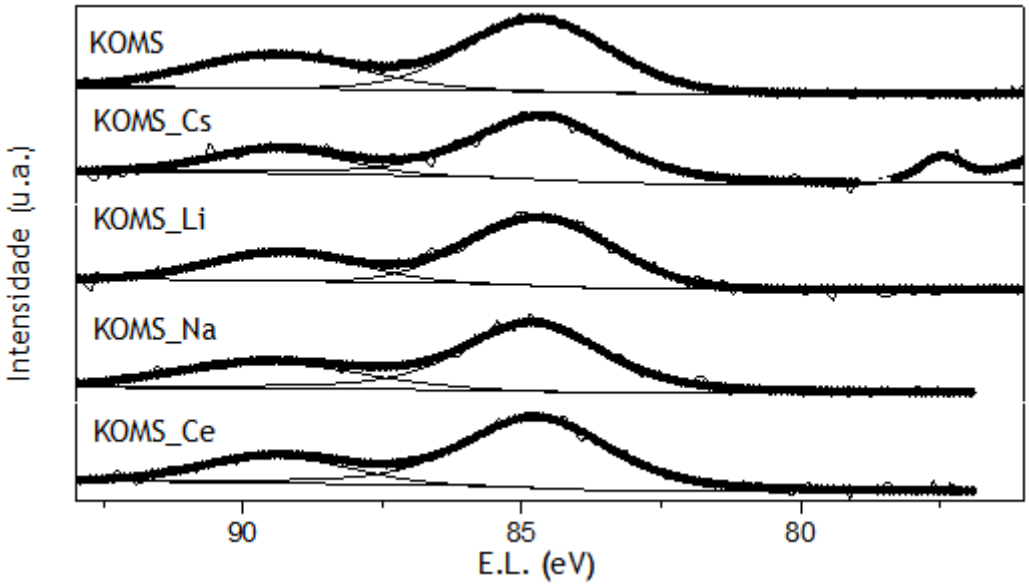


Figura 8- Espectro XPS das orbitais Mn 3s dos óxidos de manganês.

Segundo Galakhov et al.[48], existe uma relação entre o AOS e a diferença de energia entre o pico principal do Mn3s e o secundário (ΔE). Para calcular os AOS presentes na Tabela 3, recorreu-se à Equação 4:

$$AOS = 8{,}95 - 1{,}126 \times \Delta E \qquad (4)$$

Os estados de oxidação das amostras situam-se entre +3 e +4, o que está de acordo com o estado misto do criptomelano presente nas amostras. Em comparação com o material original (KOMS), apenas duas amostras têm um estado de oxidação superior, a KOMS_Cs e KOMS_Ce, enquanto as restantes têm o estado de oxidação médio inferior.

O espectro de O1s é normalmente utilizado para identificar as espécies de oxigénio de superfície presentes nos óxidos de manganês [49]. O estudo destas espécies de oxigénio é fulcral, uma vez que estas estão, usualmente, relacionadas com a atividade catalítica de determinados materiais[29]. Nos espectros de O1s, presentes na Figura 9, podem ser identificados 4 picos: o pico O_I (entre 529,8-530,1 eV) que é atribuído ao oxigénio da rede (O_2^{2-}); o pico O_{II} (aproximadamente 531,3 eV) que representa as lacunas de oxigénio; o pico O_{III} (531,5 - 532 eV) que está associado ao oxigénio adsorvido na superfície (O^{2-} ou O^-) e grupos hidroxilos (OH); o pico O_{IV} (aproximadamente 533,0 eV) está relacionado com a água molecular adsorvida [27, 37, 48]. Na Figura 9 encontram-se representados os espectros das orbitais O1s de todos os catalisadores.

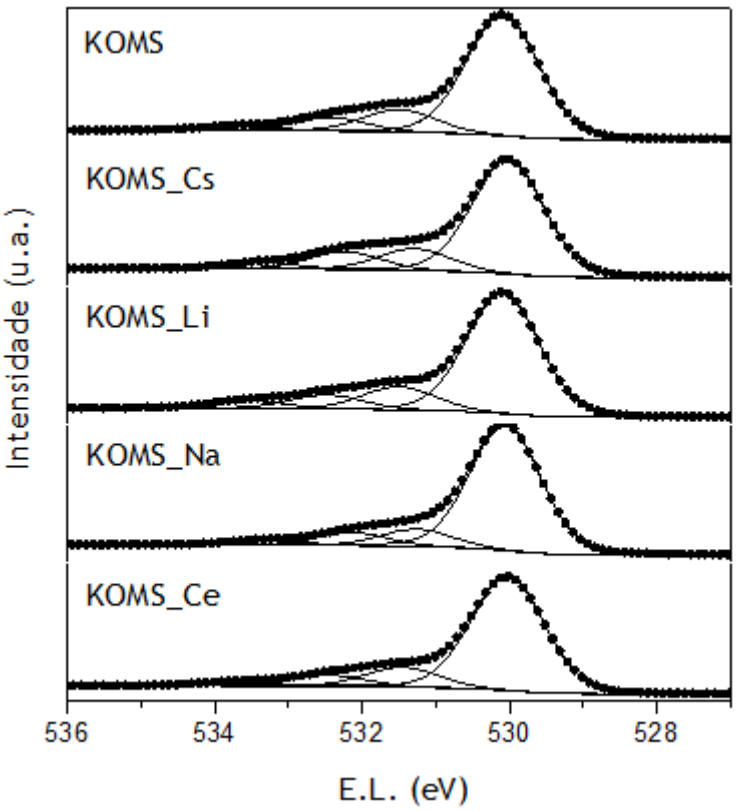


Figura 9- - Espectro XPS das orbitais O1s dos óxidos de manganês.

Na Tabela 4 estão presentes os dados referentes à deconvolução dos picos O1s, obtidos por XPS. Pode-se observar que o oxigénio de rede (O_I) é a espécie mais abundante em todas as amostras, constituindo entre 71,4 e 78,3% do oxigénio superficial. A amostra que tem a maior quantidade de oxigénio de rede é o KOMS_Na e a que possui menor quantidade é o KOMS_Cs. A espécie O_{II} é a segunda mais abundante, representando entre 10,9 e 14,1 % do teor total de oxigénio. Esta espécie tem o valor mais elevado no catalisador KOMS_Li. A espécie O_{III} representa entre 7,5 e 11,1 % do teor total de oxigénio, estando o valor mais elevado presente no KOMS_Cs. Por fim, a espécie O_{IV} foi encontrada com um teor entre 2,8 e 4,5%, onde a amostra com maior concentração desta espécie é o KOMS_Li.

Para além do estado de oxidação, a análise XPS também permite determinar quantitativamente os elementos na superfície dos materiais. Deste modo através da Tabela 3, verifica-se que não foi detetado Li na amostra KOMS_Li na análise de XPS. Apesar das restantes amostras preparadas por permuta iónica apresentarem os metais permutados, verifica-se que ambas as amostras KOMS_Na e KOMS_Cs têm uma quantidade reduzida de sódio e césio, respetivamente. A única amostra que apresenta uma quantidade elevada de metal permutado é o KOMS_Ce.

Através da análise de ICP, foi possível detetar um teor de Li inferior a 0,1% na amostra KOMS_Li. Na amostra KOMS_Ce, foi possível detetar uma concentração de 10,5%. Para os restantes materiais, não foi possível aferir por ICP devido a limitações analíticas.

As razões Mn/O nas superfícies dos materiais variam entre 1,57 e 1,81. O valor da razão Mn/O para o KOMS é de 1,71, este assemelha-se ao valor teórico do criptomelano de 1,72. Com a permuta iónica todas as razões Mn/O das amostras diminuíram, exceto o KOMS_Na.

Tabela 3- Composição superficial dos óxidos de manganês determinado por XPS

Amostras	O 1s (%)	Mn 2p (%)	K 2p (%)	Na 1s (%)	Li 1s (%)	Cs 3d (%)	Ce 4d (%)	Mn/O	AOS
KOMS	30,5	52,2	4,6	-	-	-	-	1,71	3,65
KOMS_Cs	31,0	48,8	3, 6	-	-	2,6	-	1,57	3,76
KOMS_Li	30,8	52,2	4,1	-	ND	-	-	1,70	3,62
KOMS_Na	30,0	54,4	5,0	0,44	-	-	-	1,81	3,63
KOMS_Ce	27,8	45,6	3,7	-	-	-	12,6	1,64	3,71

Tabela 4- Dados da deconvolução dos picos das orbitais O 1s dos óxidos de manganês

Amostras	Picos O 1s (%)			
	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}
KOMS	74,7	14,0	8,4	2,9
KOMS_Cs	71,4	13,8	11,1	3,7
KOMS_Li	73,0	14,1	8,4	4,5
KOMS_Na	78,3	10,9	8,0	2,8
KOMS_Ce	76,2	13,4	7,5	2,9

As análises de RTP são comumente utilizadas para aferir a redutibilidade de um dado óxido metálico. Na Figura 10 estão representados os perfis de RTP dos catalisadores sintetizados, onde é possível observar que estes se encontram sobrepostos no intervalo de temperatura entre 175 e 450ºC. Com o auxílio da Tabela 2, observa-se que o consumo máximo de hidrogénio foi atingido entre os 316 e 344ºC. Adicionalmente, o KOMS_Cs apresenta o consumo de hidrogénio

mais elevado, enquanto o KOMS apresenta o consumo mais baixo, indicando uma maior reducibilidade do que as restantes amostras. A temperatura do início do consumo de H_2 para o KOMS e KOMS_Li aproxima-se dos 225ºC, enquanto a dos restantes catalisadores aproxima-se dos 200ºC, pelo que podem ser considerados mais redutíveis.

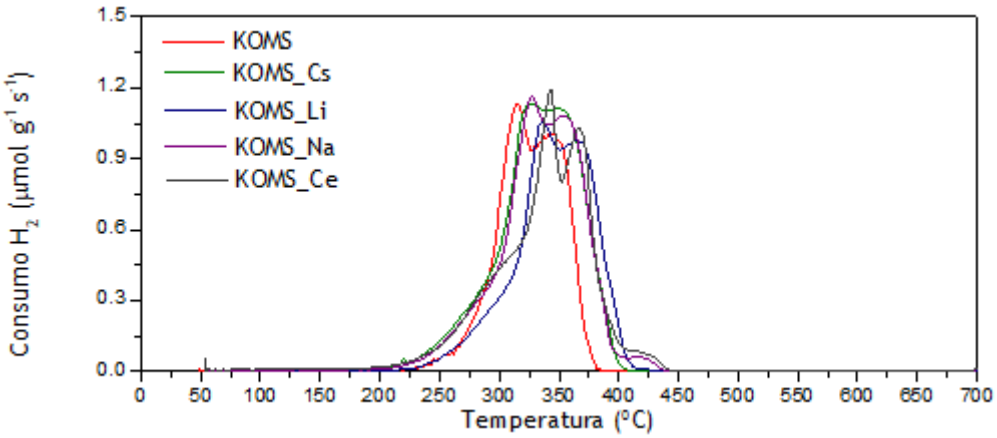


Figura 10- Perfis de RTP dos óxidos de manganês.

3.2 Atividade catalítica

A atividade dos catalisadores foi avaliada na oxidação de acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona com o objetivo de relacionar as suas propriedades físicas e químicas, tais como a estrutura, a área superficial específica e o estado de oxidação médio do manganês com o seu desempenho catalítico.

Cada ensaio foi repartido em dois ciclos de aumento e diminuição de temperatura com uma velocidade de 2,5 °C/min. Apesar de haver dois ciclos aquecimento/arrefecimento, o desempenho catalítico foi muito semelhante durante as fases, revelando que os catalisadores desenvolvidos são estáveis. Os catalisadores foram comparados com base nos resultados obtidos durante a fase de arrefecimento do primeiro ciclo, e o desempenho catalítico é representado em função da temperatura de reação. As curvas de conversão dos COVs selecionados para o estudo, na presença dos catalisadores à base de manganês são apresentadas no lado esquerdo da Figura 11, e as curvas de formação de CO_2 encontram-se no lado direito da mesma figura.

A Tabela 5 apresenta as temperaturas necessárias para atingir 50% (T_{50}) e 90% (T_{90}) de conversões dos COVs e COVs em CO_2.

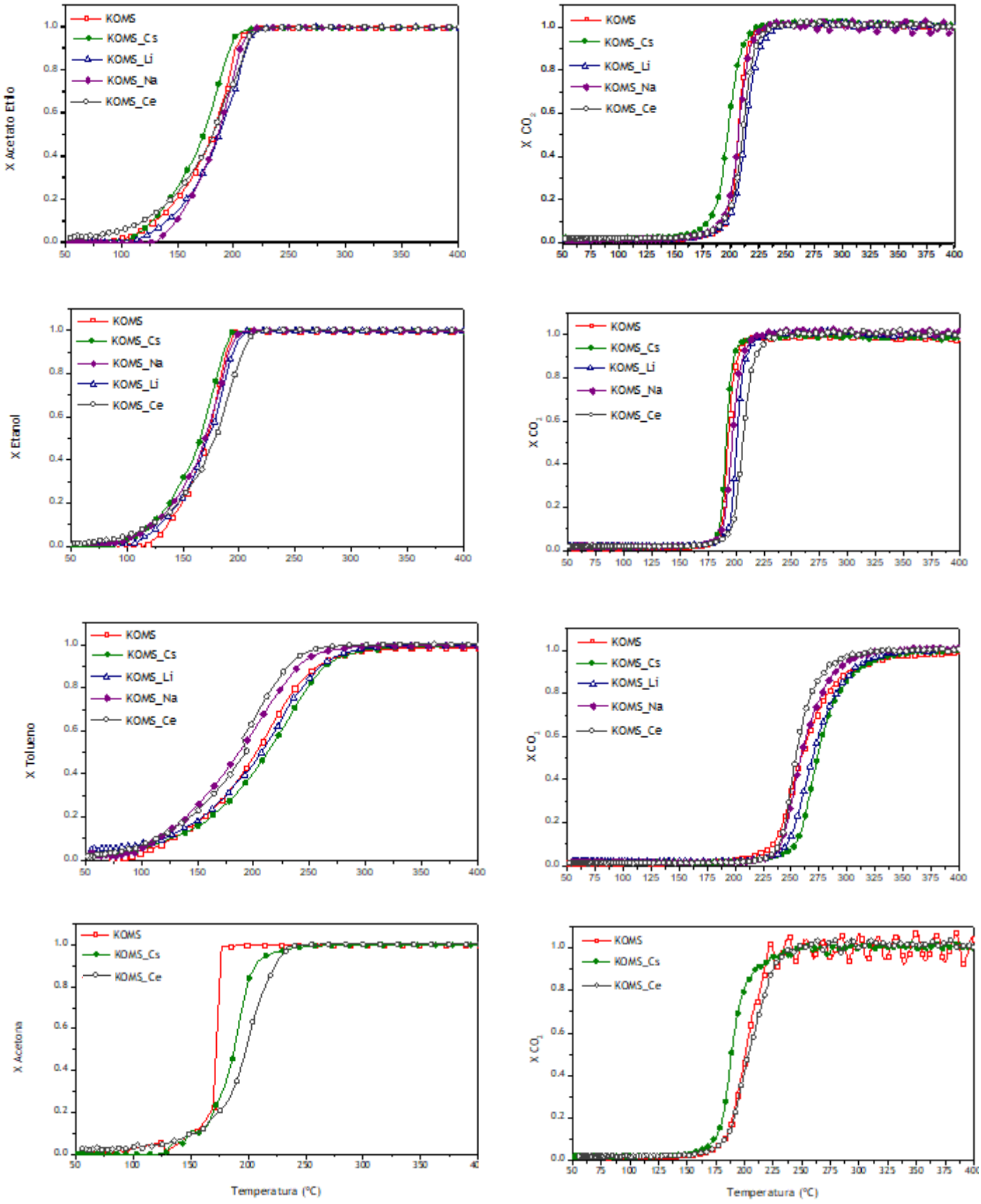


Figura 11- Atividade catalítica dos catalisadores em reações de oxidação dos COVs selecionados.

A partir da Figura 11, observa-se que as curva de conversão do acetato de etilo em CO_2 têm um aspeto compressivo, pelo que se pode afirmar que a conversão do acetato ocorre de forma célere. Todos os catalisadores testados apresentaram uma atividade catalítica capaz de promover a oxidação total do acetato de etilo, conseguindo uma conversão total em CO_2 a temperaturas inferiores a 250 ºC. É de notar que a conversão em CO_2 é mais eficiente em alguns catalisadores que outros. Neste caso, o KOMS_Cs é o material que apresenta a menor temperatura de conversão de 90 % do acetato de etilo em CO_2, alcançada a 210 ºC. O criptomelano original, KOMS, apresenta 90 % de conversão a 215 ºC. Por outro lado, 90 % de conversão em CO_2 foi alcançada a 226 ºC com o catalisador KOMS_Ce. A tendência de desempenho observada foi a seguinte: KOMS_Cs > KOMS > KOMS_Na > KOMS_Li >KOMS_Ce. Observa-se, assim, que apenas a permuta iónica realizada no KOMS_Cs é considerada beneficial para a reação.

À semelhança do acetato de etilo, a curva de conversão do etanol em CO_2 também tem uma forma comprimida, pelo que se pode afirmar que a degradação do etanol é rápida. Os gráficos de conversão de etanol e de etanol em CO_2 não têm um comportamento semelhante, o que pode estar associado ao aparecimento residual de acetaldeído durante a oxidação. A conversão total do etanol em CO_2 foi conseguida a aproximadamente 230 ºC para todos os materiais. Tal como no caso anterior, observa-se que 90 % do etanol foi convertido em CO_2 a uma temperatura de 199 ºC com o catalisador KOMS_Cs. O KOMS teve uma conversão de 90 % a 202 ºC. O catalisador com temperaturas de conversão mais altas foi o KOMS_Ce, com uma conversão de 90 % a uma temperatura de 218 ºC. A tendência de desempenho observada foi a seguinte: KOMS_Cs > KOMS > KOMS_Na > KOMS_Li >KOMS_Ce.

A partir dos gráficos referentes à conversão do tolueno e conversão de tolueno em CO_2, é possível afirmar que as reações com este poluente apresentam um comportamento diferente das outras reações supramencionadas. A forma das curvas de conversão é mais alongada, pelo que se pode aferir que a degradação deste composto é lenta, além de que necessita de temperaturas mais elevadas para atingir a conversão total. A conversão total em CO_2 ocorre a temperaturas mais elevadas que as observadas para o acetato de etilo e para o etanol, sendo necessário uma temperatura de 340 ºC para haver degradação do COV para todos os óxidos de manganês. O catalisador com melhor desempenho foi KOMS_Ce que gerou uma conversão a 90 % em CO_2 a 281 ºC. O catalisador com temperaturas de conversão mais altas foi o KOMS_Cs, com uma conversão de 90 % a uma temperatura de 307 ºC. É de visar que o KOMS também teve menor desempenho catalítico, com 90 % de conversão em CO_2 a 302 ºC. A tendência de desempenho observada foi a seguinte: KOMS_Ce > KOMS_Na > KOMS > KOMS_Li >KOMS_Cs.

A acetona apenas foi testada com os catalisadores KOMS, KOMS_Cs e KOMS_Ce. As curvas referentes às reações com os três catalisadores têm uma forma comprimida, pelo que se pode afirmar que a degradação total da acetona ocorreu de forma célere. O KOMS_Cs foi, neste caso, o material com melhor desempenho catalítico, ou seja, que apresenta menor temperatura de conversão de 90 % da acetona em CO_2, alcançada a 210 ºC. O KOMS converteu 90 % do COV em CO_2 a 218 ºC. O catalisador com pior desempenho catalítico foi o KOMS_Ce, com uma temperatura de conversão a 90% de CO_2 de 225ºC. Apesar de os restantes catalisadores não terem sido testados, por indisponibilidade de tempo, seria interessante o estudo destas reações de oxidação com os materiais referidos.

Através destas reações é possível aferir que o tolueno é o composto mais resistente à degradação, necessitando de temperaturas de 55 a 108 ºC superiores às dos outros poluentes para atingir 90 % de conversão de CO_2. O composto mais fácil de degradar foi o etanol, necessitando de temperaturas de 8 a 108 ºC inferiores às dos outros poluentes para atingir 90 % de conversão de CO_2.

Na Figura 11, é possível observar uma certa discrepância entre as temperaturas do início das conversões dos COVs e dos COVs em CO_2. Este fenómeno pode estar associado a menor aquisição de pontos (injeções no GC) que são adquiridos durante a reação. Assim, o número de pontos adquiridos pelo cromatógrafo gasoso não é suficiente para acompanhar a rápida evolução da reação. Enquanto o cromatógrafo faz uma injeção a cada 2,5 min, os dados de aquisição do detetor de CO_2 são registados a cada 12 s.

De acordo com estes resultados, pode-se afirmar que a atividade catalítica destes materiais pode ser correlacionada diretamente com as S_{BET}, uma vez que o todos os catalisadores que demonstraram melhor atividade catalítica têm as maiores áreas superficiais especificas (125, 107 e 94 $m^2\ g^{-1}$ para o KOMS, KOMS_Ce e KOMS_Cs, respetivamente). Por outro lado, os catalisadores que apresentaram pior desempenho catalítico, estão associados a uma menor área superficial especifica, tal como o KOMS_Na e KOMS_Li com 83 e 87 $m^2\ g^{-1}$ de S_{BET}, respetivamente.

Para vários processos de oxidação de COVs, o mecanismo adequado pode ser descrito de acordo com as características moleculares do catalisador [51]. A oxidação de moléculas orgânicas com catalisadores de óxido de manganês a baixas temperaturas envolve um mecanismo de Mars-van-Krevelen (MVK) que inclui um ciclo redox na superfície do catalisador com o auxílio do oxigénio de rede [33, 50]. Assim, segundo o conceito de MVK, os materiais que têm o AOS mais elevado têm melhor desempenho nas reações de oxidação, devido à maior quantidade de átomos de oxigénio adsorvidos na sua superfície. De facto, os catalisadores com melhor desempenho catalítico têm AOS mais elevados (KOMS, KOMS_Cs e KOMS_Ce).

Consequentemente, a amostra com menor AOS (KOMS_Li), apresenta uma atividade catalítica inferior aos restantes óxidos testados em todas as reações.

Tabela 5- Temperaturas de conversão dos COVs e dos COVs em CO_2, na presença dos catalisadores

Catalisadores	Acetato de Etilo				Etanol				Tolueno				Acetona			
	X COV		X CO_2		X COV		X CO_2		X COV		X CO_2		X COV		X CO_2	
	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}
KOMS	181	202	207	215	171	189	193	202	202	257	259	302	172	176	201	218
KOMS_Cs	173	197	197	210	165	186	192	199	212	264	274	307	188	206	189	210
KOMS_Li	187	212	213	226	172	195	201	210	207	260	269	306	-	-	-	-
KOMS_Na	186	206	207	218	164	190	197	207	187	241	259	291	-	-	-	-
KOMS_Ce	181	211	212	226	179	203	206	218	194	232	254	281	198	224	204	225

Após as reações de oxidação catalítica com os compostos isolados, considerou-se relevante a simulação de um efluente com a mistura destes compostos, uma vez que os casos de estudo usados como base para este trabalho apresentavam sempre misturas de COVs. Deste modo, realizou-se duas misturas destes compostos que resultassem numa conversão total de CO_2 com 4000 ppmv. A primeira mistura, representada na Figura 12, contém acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona, no entanto a segunda mistura é apenas constituída por acetato de etilo e etanol.

Na Figura 12, estão representadas as conversões dos COVs e dos COVs em CO_2. Em ambas as conversões de COVs é possível observar que nem todos os compostos se degradam a temperaturas semelhantes. A partir das curvas de conversão da primeira mistura é possível observar que o acetato de etilo e a acetona se degradam mais facilmente a temperaturas inferiores do que o etanol e o tolueno. Relativamente à conversão da segunda mistura, observa-se que o etanol se degrada com maior facilidade que o acetato de etilo.

Comparando o comportamento da reação de oxidação das misturas com as reações dos poluentes individuais com o catalisador KOMS_Cs, é possível observar algumas diferenças. Destaca-se sobretudo a capacidade de o tolueno ser oxidado a temperaturas inferiores à determinada anteriormente para o composto isolado. Isto pode acontecer devido a fenómenos de competição entre as moléculas adsorvidas nos centros ativos, tais como inibição ou

promoção. Por isso, é fulcral não só o estudo dos compostos individuais, mas também na presença de outros COVs [33].

Assim, na primeira mistura, enquanto a conversão a 90 % de acetato de etilo individual é atingida a 197 ºC, na mistura ocorre a 206 ºC. No caso do etanol isolado, a reação atinge 186 ºC enquanto na mistura, a 90 % de conversão é atingida a 220 ºC. Já para o tolueno, a conversão individual a 90 % ocorre a uma temperatura de 264 ºC, enquanto na mistura a conversão a 90 % ocorre aos 229 ºC. A 210 ºC a acetona isolada é degradada a 90 %, já na mistura é degradada a 211 ºC. Apesar dos comportamentos supramencionados, é de visar que o KOMS_Cs conseguiu degradar a mistura na totalidade a uma temperatura inferior a 250 ºC.

Relativamente à segunda mistura, observa-se que a conversão do acetato de etilo e do etanol ocorre mais celeremente do que na primeira mistura. Adicionalmente, os compostos presentes na mistura são convertidos a uma temperatura inferior às observadas nas conversões dos compostos isolados. Na mistura, o acetato de etilo é convertido a 90% a uma temperatura de 181ºC, enquanto isolado, a conversação ocorre a 197 ºC. A conversão de 90% do etanol, na mistura, ocorreu a 144ºC, já individualmente este foi convertido a 186ºC. Este comportamento dos compostos pode estar relacionado com os fenómenos de competição nos centros ativos supramencionados. A mistura foi totalmente convertida CO_2 a temperaturas inferiores a 220ºC.

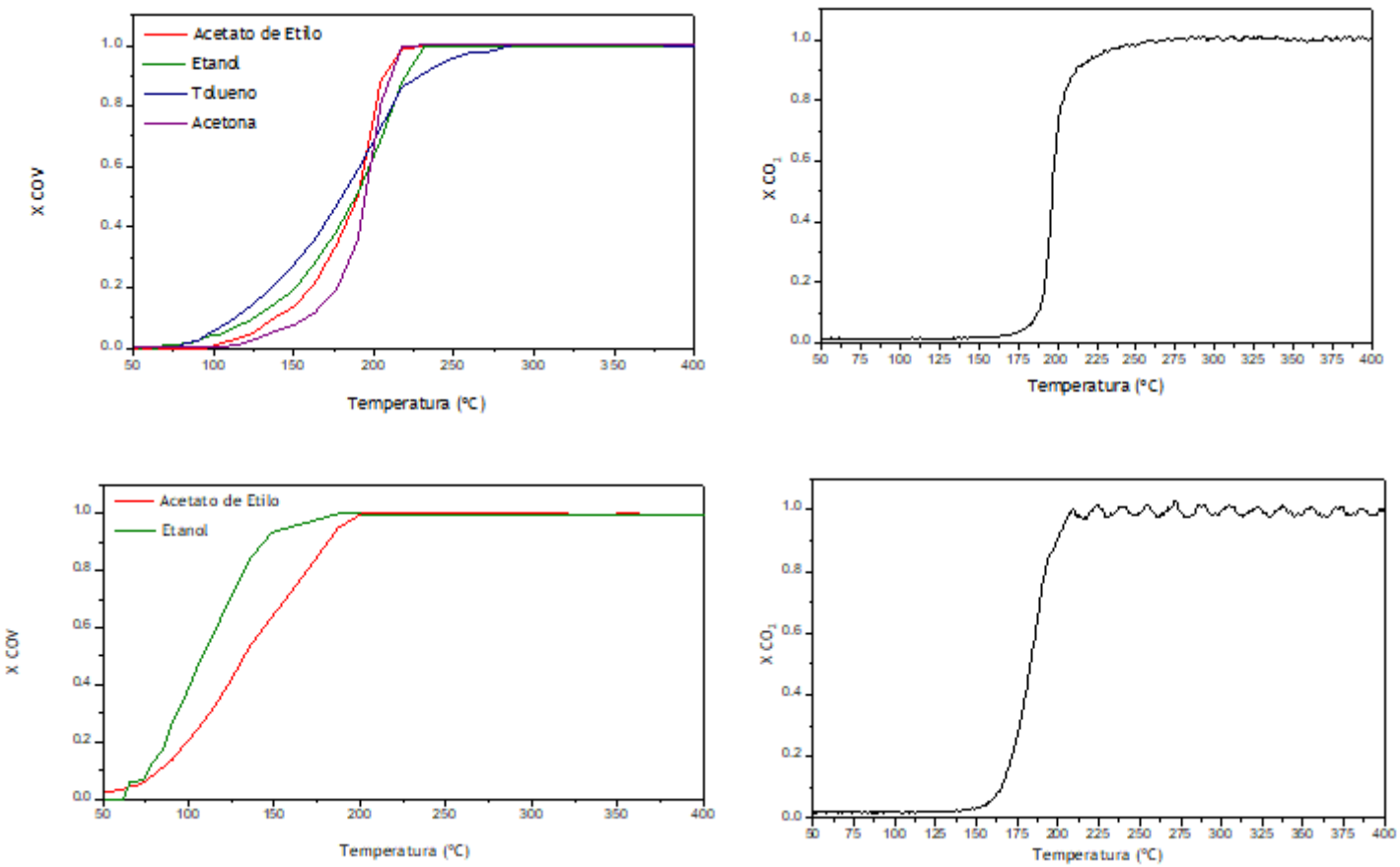


Figura 12- Atividade catalítica da amostra KOMS_Cs numa reação de oxidação de duas misturas de COVs.

Na Tabela 6 estão apresentadas as temperaturas necessárias para atingir 50 % (T_{50}) e 90 % (T_{90}) de conversão da mistura de COVs e conversão em CO_2.

É de visar que a discrepância das temperaturas onde começam as conversões, nas duas misturas, foi possivelmente causada pelos diferentes intervalos de tempo de recolha de dados. Enquanto uma injeção do efluente com a mistura dos COVs no cromatógrafo demorava 5 min, o software de análise de CO_2 recolhia informação a cada 12 s.

Tabela 6- Temperaturas de conversão das misturas de COVs e das misturas em CO_2, na presença do catalisador KOMS_Cs

Catalisador	Mistura								X CO_2	
	X Acetato de Etilo		X Etanol		X Tolueno		X Acetona			
	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}
KOMS_Cs	190	206	188	220	180	229	195	211	197	212
	166	181	108	144	-	-	-	-	183	200

4 Conclusões

A presente dissertação foi desenvolvida tendo em vista o estudo da oxidação catalítica de alguns COVs normalmente presentes numa cabine de revestimento. Para tal, definiram-se objetivos como o estudo da atividade catalítica de óxidos de manganês na oxidação de diferentes compostos orgânicos voláteis (acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona), avaliação do efeito da permuta catiónica do potássio do criptomelano com outros metais nas propriedades física e química dos materiais e a avaliação do desempenho do melhor catalisador num sistema simulado de misturas de COVs.

Foram sintetizados cinco catalisadores, um óxido de manganês do tipo criptomelano (KOMS) e quatro variantes deste em que se efetuaram permutas catónicas a substituir o potássio do catalisador original por outro metal (KOMS_Cs, KOMS_Li, KOMS_Na, KOMS_Ce). Estes materiais foram caracterizados por distintas técnicas: isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2, RTP, MEV, XPS e ICP.

Os materiais foram posteriormente avaliados na oxidação de acetato de etilo, etanol, tolueno e acetona. Para o acetato de etilo e o etanol, observou-se a atividade catalítica superior com a amostra KOMS_Cs, seguido pelo KOMS, KOMS_Ce, KOMS_Na e KOMS_Li. No caso do tolueno, o KOMS_Ce foi a amostra que apresentou melhor atividade catalítica, seguido pelo KOMS_Na, KOMS, KOMS_Cs e KOMS_Li. Já na acetona, observou-se uma atividade catalítica superior com a amostra KOMS_Ce, seguido pelo KOMS_Na. Os 3 melhores catalisadores apresentam os maiores estados de oxidação média e as áreas superficiais específicas mais elevadas, demonstrando um efeito sinérgico de ambas as propriedades.

O composto com degradação mais célere foi o etanol, necessitando temperaturas de 8 a 108ºC inferiores às dos outros poluentes para atingir 90% de conversão de CO_2. No entanto, o tolueno foi o composto mais resistente à degradação, necessitando de temperaturas de 55 a 108ºC superiores dos outros poluentes para atingir 90% de conversão de CO_2. A degradação dos compostos seguiu a seguinte tendência: Etanol (KOMS_Cs, T_{90}=199 ºC) > Acetato de Etilo (KOMS_Cs, T_{90}=210 ºC) > Acetona (KOMS, T_{90}=210 ºC) >Tolueno (KOMS_Ce, T_{90}=281 ºC) .

No sistema simulado de misturas, o composto a ser degradado com mais facilidade foi o acetato de etilo, seguido pela acetona, etanol e tolueno. Apesar dos comportamentos supramencionados, é de visar que o KOMS_Cs conseguiu degradar a 90% da mistura a 212ºC. Na mistura realizada com acetato de etilo e etanol, o composto com mais fácil degradação foi o etanol. Neste caso, o KOMS_Cs, conseguiu converter 90% da mistura a CO_2 a 200ºC.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Apreciação global do trabalho

Os objetivos desta dissertação foram o estudo da atividade catalítica de óxidos de criptomelano na oxidação de diferentes compostos orgânicos voláteis, o estudo do efeito da permuta catiónica do potássio do criptomelano com outros metais (césio, lítio, sódio e cério) nas propriedades físico químicas e no desempenho catalítico dos materiais e avaliar o melhor catalisador num sistema simulado de misturas de COVs.

Com o trabalho desenvolvido, foi possível aprofundar e adquirir conhecimentos nesta área, tais como os estudos das características de materiais. Para tal, foi fulcral a aprendizagem e a realização dos ensaios laboratoriais, assim como a recolha e o tratamento de dados para a verificação dos objetivos esperados. Ocorreram alguns constrangimentos durante a realização dos ensaios devido aos equipamentos não estarem nas melhores condições, no entanto todos os obstáculos foram ultrapassados.

Deste modo, pode-se concluir que os objetivos propostos foram atingidos. No entanto, é de salientar a importância do estudo das propriedades dos catalisadores nestes tipos de reação de modo a aumentar a eficiência de remoção de compostos em contexto industrial.

5.2 Trabalho Futuro

Este projeto focou-se no estudo da atividade de óxidos de manganês na oxidação catalítica de quatro poluentes distintos. Deste modo, estes catalisadores apresentaram uma elevada eficiência de remoção de COVs, tendo conseguido degradar todos os poluentes.

Apesar dos catalisadores em pó terem uma elevada eficiência, seria interessante a introdução destes pós num suporte macrostruturado, de modo aferir as possíveis alterações do desempenho catalítico.

Adicionalmente também seria relevante, o estudo de sistemas simulados de mistura com outras combinações de compostos, na presença de vapor de água de modo a estudar os possíveis fenómenos de competição entre os poluentes em efluentes industriais reais.

6 Referências

[1] M. C. Pereira, «Gestão e Controlo de Emissões Gasosas». 2021.

[2] «Poluição atmosférica — Agência Europeia do Ambiente». https://www.eea.europa.eu/pt/themes/air/intro (acedido 1 de Maio de 2023).

[3] «Poluição do ar | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/poluicao-do-ar (acedido 1 de Maio de 2023).

[4] «Fontes de emissão antropogénicas | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/fontes-de-emissao-antropogenicas (acedido 1 de Maio de 2023).

[5] «Emissões de origem natural | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/emissoes-de-origem-natural (acedido 1 de Maio de 2023).

[6] «Poluentes | Agência Portuguesa do Ambiente». https://www.apambiente.pt/ar-e-ruido/poluentes (acedido 1 de Maio de 2023).

[7] «Compostos Orgânicos Voláteis (COV) | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/compostos-organicos-volateis-cov (acedido 1 de Maio de 2023).

[8] «Controlo de emissões | Agência Portuguesa do Ambiente». https://www.apambiente.pt/ar-e-ruido/controlo-de-emissoes (acedido 1 de Maio de 2023).

[9] Diário da República, *Decreto-Lei nº 127/2013, de 30 de agosto*. 2013, pp. 1–66.

[10] Diário da República, *Decreto-Lei nº 39/2018, de 11de junho*. 2018, pp. 1–23.

[11] Diário da República, *Decreto-Lei nº 181/2006, de 6 de setembro*. 2006, pp. 1–6.

[12] «What is carbon monoxide? | US EPA». https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-carbon-monoxide (acedido 17 de Maio de 2023).

[13] John C. Seinfield e Spyros N. Pandis, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS: From Air Pollution to Climate Change*, Third. Wiley, 2016.

[14] «The Ongoing Challenge of Managing Carbon Monoxide Pollution in Fairbanks, Alaska», *The Ongoing Challenge of Managing Carbon Monoxide Pollution in Fairbanks, Alaska*, Ago. 2002, doi: 10.17226/10378.

[15] Anna. Lewicke *et al.*, «The habitable planet : a systems approach to environmental science», 2007, Acedido: 25 de Maio de 2023. [Em linha]. Disponível em: https://www.learner.org/series/the-habitable-planet-a-systems-approach-to-environmental-science/atmospheric-pollution/online-textbook/

[16] «Dióxido de enxofre (SO2) | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/dioxido-de-enxofre-so2 (acedido 25 de Maio de 2023).

[17] D. A. Vallero, *Fundamentals of Air Pollution*, Fourth. Elsevier, 2006.

[18] «What are volatile organic compounds (VOCs)? | US EPA». https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs (acedido 26 de Maio de 2023).

[19] Abhishek Tiwary e Jeremy Colls, *Air Pollution: Measurement, modelling and mitigation*, Third. 2010.

[20] «Compostos Orgânicos Voláteis (COV) | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/compostos-organicos-volateis-cov (acedido 26 de Maio de 2023).

[21] «Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality | US EPA». https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality (acedido 27 de Maio de 2023).

[22] K. Slezakova, S. Morais, M. Do, e C. Pereira, «Encyclopedia of Environmental Management Air Pollution: Particulate Matter», 2013, doi: 10.1081/E-EEM-120047689.

[23] «Partículas em suspensão (PM) | Agência Portuguesa do Ambiente». https://apambiente.pt/ar-e-ruido/particulas-em-suspensao-pm (acedido 27 de Maio de 2023).

[24] «Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) | US EPA». https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm (acedido 27 de Maio de 2023).

[25] Maria Neves Almeida, «O ozono tropósférico(O3) e particulas (PM10):Admissão hospitalar dos residentes nos conselhos de Amadora e Sintra», 2013.

[26] APA, «Relatório do Estado do Ambiente (REA)», 2020.

[27] T. Nunes, C. Poceiro, M. Evtyugina, M. Duarte, C. Borrego, e M. Lopes, «Mapping anthropogenic and natural volatile organic compounds around estarreja chemical

industrial complex», *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, vol. 174, pp. 55–64, 2013, doi: 10.2495/AIR130051.

[28] Z. Liu, K. Hu, K. Zhang, S. Zhu, M. Wang, e L. Li, «VOCs sources and roles in O3 formation in the central Yangtze River Delta region of China», *Atmos Environ*, vol. 302, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.atmosenv.2023.119755.

[29] Diogo Santos, «Development of Structured Catalysts for Pollution Control», 2019.

[30] F. I. Khan e A. Kr Ghoshal, «Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air», 2000. [Em linha]. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jlp

[31] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, e L. Delgado Sancho, «Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)».

[32] V. S. Engleman, «UPDATES ON CHOICES OF APPROPRIATE TECHNOLOGY FOR CONTROL OF VOC EMISSIONS».

[33] Vera P. Santos, «Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds», 2010.

[34] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattisson, e Z. Hao, «Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources», *Chemical Reviews*, vol. 119, n. 7. American Chemical Society, pp. 4471–4568, 10 de Abril de 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00408.

[35] C. Yang *et al.*, «Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review», *Chemical Engineering Journal*, vol. 370. Elsevier B.V., pp. 1128–1153, 15 de Agosto de 2019. doi: 10.1016/j.cej.2019.03.232.

[36] Y. Guo, M. Wen, G. Li, e T. An, «Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review», *Appl Catal B*, vol. 281, Fev. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119447.

[37] M. S. Kamal, S. A. Razzak, e M. M. Hossain, «Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review», *Atmospheric Environment*, vol. 140. Elsevier Ltd, pp. 117–134, 1 de Setembro de 2016. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.

[38] S. Ojala *et al.*, «Catalysis in VOC abatement», em *Topics in Catalysis*, Nov. 2011, pp. 1224–1256. doi: 10.1007/s11244-011-9747-1.

[39] D. F. M. Santos, O. S. G. P. Soares, J. L. Figueiredo, e M. F. R. Pereira, «Effect of ball milling on the catalytic activity of cryptomelane for VOC oxidation», *Environmental*

Technology (United Kingdom), vol. 41, n. 1, pp. 117–130, Jan. 2020, doi: 10.1080/09593330.2018.1491639.

[40] Y. S. Ding *et al.*, «Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method», *Chemistry of Materials*, vol. 17, n. 21, pp. 5382–5389, Out. 2005, doi: 10.1021/cm051294w.

[41] «Ethyl acetate CAS 141-78-6 | 822277». https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Ethyl-acetate,MDA_CHEM-822277?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (acedido 7 de Junho de 2023).

[42] «Ethanol CAS 64-17-5 | 818760». https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Ethanol,MDA_CHEM-818760 (acedido 7 de Junho de 2023).

[43] «Toluene CAS 108-88-3 | 108327». https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Toluene,MDA_CHEM-108327 (acedido 7 de Junho de 2023).

[44] «Acetone CAS 67-64-1 | 822251». https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Acetone,MDA_CHEM-822251 (acedido 7 de Junho de 2023).

[45] «International Chemical Safety Cards (ICSCs)». https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3 (acedido 20 de Junho de 2023).

[46] Débora de Oliveira Pereira, «Imobilização de sistemas catalíticos em substratos de base têxtil para tratamento de efluentes gasosos», 2018.

[47] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n. 9–10, pp. 1051–1069, Out. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

[48] V. R. Galakhov *et al.*, «Mn (formula presented) exchange splitting in mixed-valence manganites», *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 65, n. 11, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.113102.

[49] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, e J. L. Figueiredo, «The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds», *Appl Catal B*, vol. 99, n. 1–2, pp. 353–363, Ago. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.007.

[50] O. S. G. P. Soares, R. P. Rocha, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, e J. L. Figueiredo, «Ethyl and butyl acetate oxidation over manganese oxides», *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 39, n. 1, pp. 27–36, Jan. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62986-3.

[51] X. Mu *et al.*, «Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone», *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n. 4, Ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105650.

Anexo1 Catalisadores Sintetizados

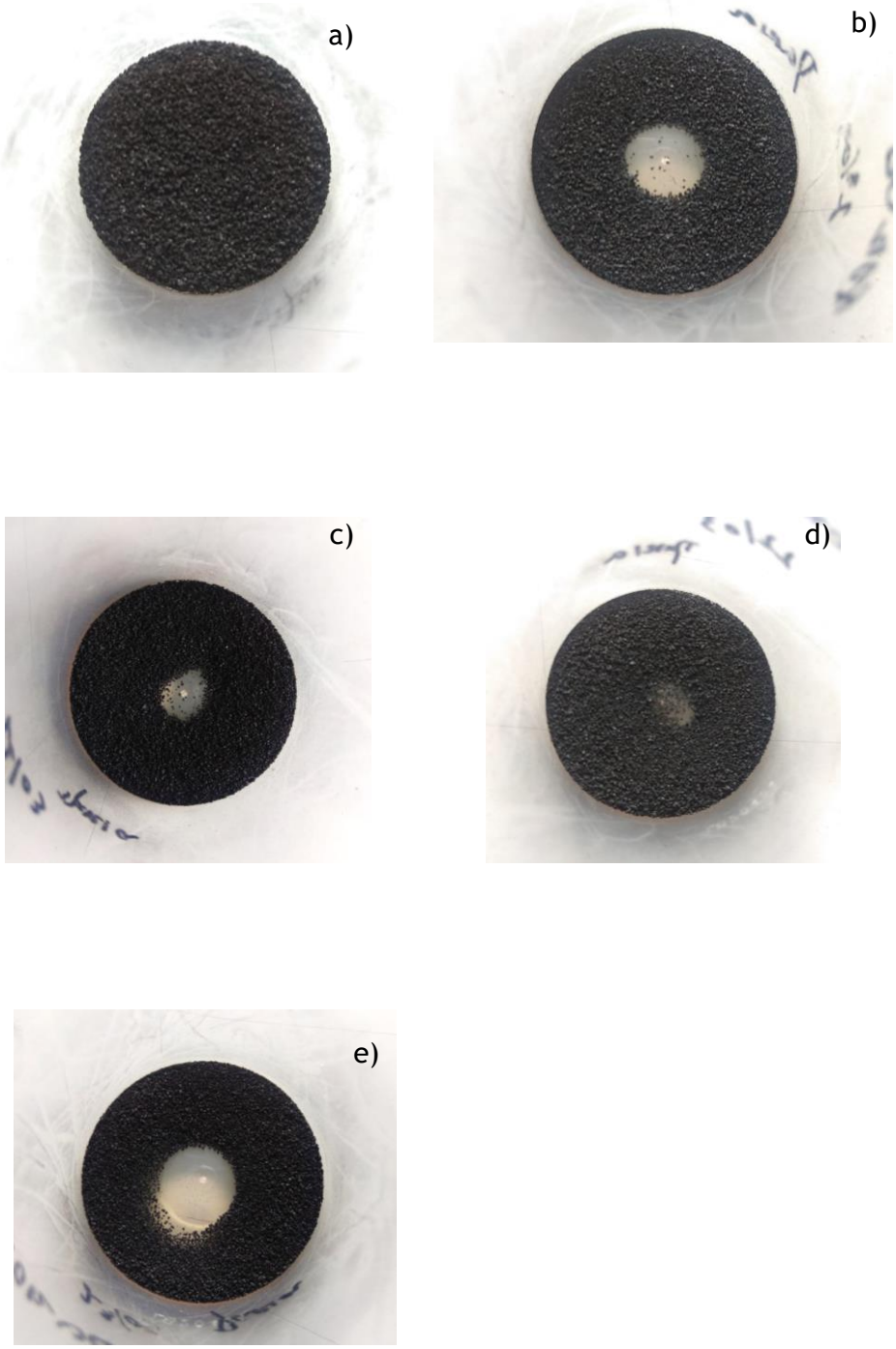


Figura A. 1- Catalisadores sintetizados: a) KOMS; b) KOMS_Cs; c) KOMS_Li; d) KOMS_Na; e) KOMS_Ce.