

Preparação e Modificação de Materiais de Carbono para o Controlo das Emissões de NO_x

Juliana Patrícia da Silva Sousa

*Dissertação de Doutoramento em Engenharia
Química e Biológica pela Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto*

Orientador: **Professor José Luís C. C. Figueiredo**

Co-orientador: **Professor Manuel F. R. Pereira**

LCM – Laboratório de Catálise e Materiais

Laboratório Associado LSRE/LCM

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

Portugal



2012

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor José Luís Figueiredo e Professor Doutor Manuel Fernando Pereira agradeço todo o apoio, motivação, disponibilidade e todos os conhecimentos que me transmitiram, bem como todas as sugestões ao longo destes anos, sem as quais não teria sido possível realizar este trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) agradeço a concessão da bolsa de Doutoramento (SFRH / BD / 45720 / 2008). Este trabalho foi também parcialmente financiado pelo programa COMPETE (FCT Pest-C/EQB/LA0020/2011)

Ao Professor Doutor José Melo Órfão por tudo o que me ensinou aquando da realização da minha tese de mestrado.

A todos os colegas, os que foram passando pelo laboratório e os que ainda cá estão, agradeço toda a ajuda e companheirismo. Em particular, à Doutora Filomena, à Alexandra, à Carla, à Salomé, à Raquel, à Luísa, ao João, ao Tiago e ao Sérgio de uma forma muito especial a amizade, o companheirismo, a ajuda, as conversas, os desabafos, e todos os bons momentos que passámos juntos.

Embora a minha família saiba que estou eternamente grata por tudo o que fazem por mim, não poderia deixar de citar a minha Mãe, o meu Pai e o meu irmão.

Resumo

Os óxidos de azoto estão envolvidos numa série de fenómenos de poluição ambiental tornando-se importante o desenvolvimento de técnicas para o tratamento das emissões destes gases resultantes de processos de combustão. Os processos existentes para a eliminação do NO, para além de apresentarem muitos problemas, utilizam catalisadores caros, o que dificulta a sua comercialização. Os materiais de carbono são relativamente baratos e têm revelado uma atividade significativa nos processos a baixas temperaturas, constituindo assim uma alternativa de grande potencial aos catalisadores tradicionais. A química superficial é um factor determinante no desempenho dos materiais de carbono no controlo das emissões do NO, em particular as funcionalidades azotadas, às quais é atribuído um importante efeito promotor na remoção do NO.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar de uma forma detalhada a oxidação do NO com materiais de carbono com diferentes propriedades texturais e químicas. A química superficial será amplamente explorada de modo a otimizar o desempenho dos materiais e esclarecer os mecanismos e interações NO_x-carbono.

Na primeira fase do trabalho os materiais de carbono (carvões ativados e nanotubos de carbono) foram submetidos a uma série de tratamentos, visando a introdução de grupos superficiais oxigenados e azotados. Posteriormente foram preparadas novas séries de materiais, xerogéis e fibras de carbono, nas quais os grupos funcionais azotados foram introduzidos durante o próprio processo de síntese. De modo a poder avaliar o efeito do azoto na atividade catalítica dos materiais de carbono, também foram preparados xerogéis de carbono sem azoto.

Os materiais obtidos foram extensivamente caracterizados por diferentes técnicas (adsorção de N₂ a -196 °C, ensaios de dessorção a temperatura programada, espectroscopia de fotoelectrões de raios X, microscopia eletrónica, difração de raios X, análise elementar, análise imediata, neutralizações seletivas e pH no ponto de carga nula), de forma a correlacionar o seu desempenho com as respetivas propriedades químicas e texturais.

Os materiais de carbono preparados foram aplicados na adsorção e oxidação do NO. Nas experiências de adsorção do NO realizadas à temperatura ambiente sem oxigénio verificou-se que o NO praticamente não fica adsorvido nos materiais de carbono.

Nas reações de oxidação do NO a 25 °C, verificou-se que a concentração de oxigênio é um parâmetro de extrema importância. As conversões de NO mais elevadas foram obtidas nas experiências realizadas com 10% de oxigênio. As amostras CX-5.3-900°C, CXE-900°C e CXEU-900°C apresentaram as conversões de NO mais elevadas: 98%, 96% e 94%, respectivamente. As fibras de carbono e os nanotubos de carbono apresentaram, no geral, as conversões de NO mais baixas.

A incorporação do azoto aumentou significativamente a atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO. No caso dos xerogéis de carbono, verificou-se que os grupos azotados que mais contribuem para a sua atividade catalítica são os grupos piridina em combinação com os grupos pirrole.

Nos materiais de carbono sem azoto verificou-se que a conversão de NO aumenta com a área superficial. As propriedades texturais contribuem para a atividade catalítica dos materiais de carbono desde que a sua superfície não seja sujeita a nenhuma modificação química, e nessa situação a propriedade textural mais importante é a área superficial específica de mesoporos.

A oxidação catalítica do NO é uma reação exotérmica sendo favorecida a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura de reação os materiais de carbono perdem a sua atividade catalítica.

Nos ensaios de longa duração e de reutilização dos catalisadores verificou-se que as alterações químicas e texturais das amostras, em resultado da reação, não provocaram a desativação do catalisador.

Foi proposto um mecanismo para a oxidação do NO, que consiste na adsorção do oxigênio na superfície do material de carbono; posteriormente o NO reage com o oxigênio adsorvido e forma NO₂, que fica adsorvido na superfície dos materiais de carbono e que posteriormente desorve como produto.

Verificou-se que o NO₂ produzido fica retido nos microporos dos materiais de carbono. Nos materiais que não têm microporos, o NO₂ é libertado desde do início da reação.

Abstract

Nitrogen oxides are involved in several environmental pollution phenomena, therefore the development of techniques for treating the gaseous effluents from combustion processes is important. Existing processes for the removal of NO, in addition to causing many problems, use expensive catalysts, which hinders their commercialization. Carbon materials are relatively inexpensive and have revealed significant activity at low temperatures, thus being an interesting alternative to the traditional catalysts. The surface chemistry is a key factor in the performance of carbon materials to control emissions of NO, in particular the nitrogen functionalities which show a promoting effect is on the removal of NO.

The main objective of this work is to study the oxidation of NO on carbon materials with different textural and chemical properties. The surface chemistry will be studied in detail, in order to optimize the performance of the materials and to clarify the reaction mechanisms and NO_x-carbon interactions.

In the first part of the work, carbon materials (activated carbons and carbon nanotubes) were submitted to a series of treatments for the introduction of oxygen and nitrogen surface groups. Subsequently, a new series of materials was prepared, including carbon xerogels and activated carbon fibers, in which the nitrogen functional groups were introduced during the synthesis process. In order to evaluate the effect of nitrogen on the catalytic activity of the carbon materials, carbon xerogels without nitrogen were also prepared.

The materials were extensively characterized by different techniques (N₂ adsorption at -196 °C, temperature programmed desorption, pH of point of zero charge, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, elemental analysis, proximate analysis and selective neutralization), in order to correlate their performances with the respective chemical and textural properties. The prepared carbon materials were applied on adsorption and oxidation of NO. In the NO adsorption experiments, performed at room temperature without oxygen, NO practically was not adsorbed on carbon materials.

In the oxidation reactions of NO at 25°C, it was found that the oxygen concentration is a very important parameter. The highest NO conversions were obtained in experiments carried out with 10% oxygen. The samples CX-5.3-900°C, CXE-900°C and CXEU-900°C showed the highest conversion of NO: 98%, 96% and 94%, respectively. Carbon fibers and carbon nanotubes showed, in general, the lowest NO conversions.

The incorporation of nitrogen increased significantly the catalytic activity of carbon materials in the oxidation of NO. In the case of carbon xerogels, it was found that the nitrogen-containing surface groups that most contribute to their catalytic activity are the pyridine groups in combination with the pyrrole groups.

With carbon materials without nitrogen, it was found that NO conversion increases with the surface area. The textural properties contribute to the catalytic activity of carbon materials provided that their surface is not submitted to any chemical modification, and in this situation the most important textural property is the mesopore surface area.

The catalytic oxidation of NO is favored at low temperatures. With the increase of the reaction temperature the carbon materials lose their catalytic activity.

In the long term and reutilization experiments, it was found that the changes of the chemical and textural properties of the catalyst, as a result of the reaction, did not cause any deactivation.

The proposed mechanism for the oxidation of NO consists on the adsorption of oxygen on the surface of carbon materials, followed by the reaction of NO with the adsorbed oxygen producing adsorbed NO₂, which is subsequently desorbed.

It was found that the NO₂ produced is retained in the micropores of carbon materials. In materials without micropores, NO₂ is released from the beginning of the reaction.

The carbon materials were also used in the reduction of NO with and without the presence of oxygen. The activated carbons with the best performance on NO reduction are the activated carbons with the largest amount of nitrogen. In experiments carried out with oxygen, it was found that the carbon materials begin to reduce NO at lower temperatures than in experiments without oxygen.

Résumé

Les oxydes d'azote sont impliqués dans une variété de phénomènes de pollution de l'environnement, il est donc important de développer des techniques de traitement des gaz issus des procédés de combustion. Les procédés existants pour l'élimination de NO, en plus d'avoir de nombreux problèmes, utilisent des catalyseurs coûteux, qui entravent leur commercialisation. Les matériaux de carbone sont relativement peu coûteux et ont révélé une activité importante dans les procédés à basse température, constituant ainsi une alternative potentielle aux catalyseurs traditionnels. La chimie de surface est un facteur déterminant de la performance des matériaux de carbone pour réduire les émissions de NO, en particulier les fonctions azotées à qui est attribuée la promotion d'un effet sur l'élimination de NO.

L'objectif principal de ce travail était d'étudier d'une manière détaillée l'oxydation de NO sur matériaux de carbone avec différentes propriétés texturales et chimiques. La chimie de surface sera largement exploitée afin d'optimiser la performance des matériaux et de clarifier les mécanismes et les interactions NOx-carbone.

Dans la première phase du travail les matériaux de carbone (charbon actif et nanotubes de carbone) ont été soumis à une série de traitements pour l'introduction des groupes d'oxygène et d'azote dans la surface. En suite ont été préparés une nouvelle série de matériaux, xérogels et fibres de carbone, dans lesquelles les groupes fonctionnels azotés ont été introduits au cours du procédé de synthèse. Afin d'évaluer l'effet de l'azote sur l'activité catalytique, des xérogels de carbone sans azote ont également été préparés.

Les matériaux ont été amplement caractérisés par différentes techniques (adsorption d'azote à -196°C , désorption à température programmée, spectroscopie de photoélectrons de rayons X, microscopie électronique, diffraction des rayons X, analyse élémentaire, analyse immédiate, neutralisations sélectifs et le pH au point de charge nulle), afin de corrélérer leurs performances avec les propriétés texturales et chimiques.

Les matériaux de carbone préparés ont été appliqués dans l'adsorption et la l'oxydation de NO. Dans les tests d'adsorption de NO effectués à température ambiante sans apport d'oxygène il a été constaté que le NO n'est pas adsorbé dans les matériaux carbonés.

Dans les réactions d'oxydation du NO à 25°C, il a été constaté que la concentration d'oxygène est un paramètre très important. Les conversions de NO plus élevées ont été obtenues dans les expériences conduites avec 10% d'oxygène. Les échantillons CX-5.3-900°C, CXE-900°C et CXEU-900°C ont présenté les plus grandes conversions de NO: 98%, 96% et 94%, respectivement. Les fibres de carbone et les nanotubes de carbone ont exhibé, en général, conversions inférieures de NO.

L'incorporation d'azote a augmenté de façon significative l'activité catalytique des matériaux carbonés dans l'oxydation de NO. Dans le cas des xérogels de carbone, il a été constaté que les groupes azotés qui contribuent le plus pour l'activité catalytique sont les groupes pyridine, en association avec les groupes pyrrole.

Dans les matériaux de carbone sans azote il a été vérifié que la conversion de NO augmente avec la surface spécifique. Les propriétés texturales contribuent pour l'activité catalytique des matériaux de carbone, à condition que la surface des matériaux ne soit pas soumise à une modification chimique, et dans ce cas, la propriété texturale la plus importante est la surface spécifique.

L'oxydation catalytique du NO est une réaction exothermique étant favorisée à basses températures. Avec l'augmentation de la température, les matériaux de carbone perdent leur activité catalytique.

Dans les tests de longue durée et de réutilisation des catalyseurs il a été constaté que les modifications chimiques et texturales des échantillons, en résultat de la réaction, ne provoquent pas la désactivation du catalyseur.

Un mécanisme pour l'oxydation de NO a été proposé, il consiste en l'adsorption de l'oxygène sur la surface du matériau carboné, puis le NO réagit avec l'oxygène adsorbé et le NO₂ se forme. Le dioxyde d'azote est adsorbé sur la surface des matériaux carbonés et en suite se désorbe comme produit.

Il a été constaté que le NO₂ produit est retenu dans les micropores des matériaux carbonés. En matériaux qui ne possèdent pas de micropores, le NO₂ est libéré à partir du début de la réaction.

Índice

Índice de Figuras	xix
Índice de Tabelas	xxv
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Poluição atmosférica	2
1.2 Óxidos de azoto	2
1.3 Emissões dos óxidos de azoto	4
1.4 Impacto dos óxidos de azoto no meio ambiente.....	6
1.5 Efeitos na saúde humana.....	7
1.6 Legislação.....	7
1.7 Métodos de controlo das emissões.....	8
1.7.1 Medidas primárias	9
1.7.1.1 Combustão em leito fluidizado	9
1.7.1.2 Recirculação dos gases de exaustão	9
1.7.1.3 Combustão por estágios	9
1.7.2 Medidas secundárias.....	10
1.7.2.1 Catalisadores de três vias.....	10
1.7.2.2 Redução catalítica seletiva do NO com amónia.....	11
1.7.2.3 Redução catalítica com hidrogénio.....	13
1.7.2.4 Redução catalítica do NO com monóxido de carbono	13
1.7.2.5 Redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (SCR-HC)	13
1.7.2.6 Redução catalítica selectiva com carbono.....	14
1.7.2.7 Acumulação e redução do NO (ARN).....	15
1.7.2.8 Decomposição catalítica do NO	16

1.7.2.9 Adsorção, Oxidação e Redução do NO utilizando materiais de carbono.....	16
1.8 Materiais de carbono.....	30
1.8.1 Carvão ativado.....	31
1.8.2 Xerogéis de carbono.....	32
1.8.3 Fibras de carbono ativadas.....	34
1.8.4 Nanotubos de carbono.....	35
1.9 Grupos funcionais.....	36
1.9.1 Funcionalidades oxigenadas.....	37
1.9.2 Funcionalidades azotados.....	38
.....	40
1.10 Objetivos do trabalho.....	40
Capítulo 2 – Parte Experimental.....	43
2.1 Modificação da química superficial do carvão ativado.....	45
2.1.1 Tratamentos oxidativos.....	45
2.1.1.1 Oxidação em fase líquida com ácido nítrico.....	45
2.1.1.2 Oxidação em fase gasosa com 5% de O ₂	45
2.1.2 Tratamentos com precursores de azoto.....	46
2.1.2.1 Tratamento com ureia à temperatura ambiente.....	46
2.1.2.2 Tratamento com ureia num reator de alta pressão.....	46
2.1.2.3 Tratamento com melamina à temperatura ambiente.....	47
2.1.3 Tratamento térmico.....	48
2.1.3.1 Tratamento térmico a 1100°C sob atmosfera inerte.....	48
2.2 Preparação de xerogéis de carbono com e sem azoto.....	50
2.2.1 Xerogéis de carbono com azoto- Método 1.....	50
2.2.2 Xerogéis de carbono sem grupos azotados – Método 1.....	51

2.2.3 Xerogéis de carbono com azoto- Método 2	52
2.2.4 Xerogéis de carbono sem azoto-Método 2	53
2.3 Fibras de carbono ativadas	55
2.4 Modificação da química superficial dos nanotubos de carbono	58
2.4.1 Tratamentos oxidativos.....	58
2.4.1.1 Oxidação em fase líquida com HNO ₃	58
2.4.1.2 Tratamento em fase líquida com ozono.....	59
2.4.1.3 Oxidação em fase gasosa com 5% O ₂	59
2.4.2 Tratamentos com precursores de azoto	59
2.4.2.1 Tratamento com ureia à temperatura ambiente	59
2.4.2.2 Tratamento com amónia	59
2.4.3 Tratamentos térmicos	60
2.4.3.1 Tratamentos térmicos em atmosfera inerte e com hidrogénio	60
2.5 Técnicas de caracterização	60
2.5.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C.....	60
2.5.2 Ensaio de dessorção a temperatura programada (TPD)	61
2.5.3 Determinação do pH _{pzc}	61
2.5.4 Acidez e Basicidade totais	62
2.5.5 Análise Elementar	62
2.5.6 Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS)	62
2.5.7 Análise Imediata.....	63
2.5.8 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	63
2.6 Ensaio catalítico.....	64
Capítulo 3 - Resultados e Discussão	67
3.1 Propriedades texturais e químicas dos carvões ativados	69
3.1.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C.....	69

3.1.2 Propriedades químicas dos carvões ativados.....	71
3.2 Xerogéis de carbono	82
3.2.1 Xerogéis de carbono sem azoto-Método 1.....	82
3.2.1.1 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto	82
3.2.1.2 Análise elementar	87
3.2.1.3 TPD e pH_{pzc}	88
3.2.2 Xerogéis com azoto-Método 1	91
3.2.2.1 Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C dos xerogéis de carbono com azoto	91
3.2.2.2 Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com azoto	93
3.2.3 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono-Método 2	101
3.2.3.1 Caracterização textural dos xerogéis de carbono preparados pelo método 2.....	101
3.2.3.2 Caracterização química	104
3.3 Caracterização das fibras de carbono ativadas.....	110
3.3.1 Isotérmicas de adsorção das fibras de carbono ativadas.....	110
3.3.2 Propriedades estruturais da fibra original, da fibra carbonizada a 800°C e da fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 10 horas.	112
3.3.3 Quantidade de azoto determinada por análise elementar e por XPS..	113
3.4 Caracterização textural e química dos nanotubos de carbono.....	119
3.4.1 Quantidade de azoto determinada por análise elementar e por XPS..	124
3.5 Oxidação do NO utilizando os carvões ativados como catalisadores.....	131
3.5.1 Efeito da quantidade de catalisador	131
3.5.2 Influência da concentração de entrada do NO.....	134
3.5.3 Influência da concentração de oxigénio na oxidação do NO.....	139
3.5.4 Captura do NO_2 em água.....	142
3.5.5 Efeito da temperatura de reação.....	143
3.5.6 Comparação com a literatura	144

3.5.7 Ensaio de dessorção a temperatura programada (TPD) com os carvões ativados após a reação com NO.....	145
3.5.8 Propriedades texturais dos carvões ativados após reação	147
3.5.9 Estudo cinético e mecanístico da oxidação do NO	149
3.5.9.1 Mecanismo	149
3.5.9.2 Estudo cinético	156
3.6 Oxidação do NO com xerogéis de carbono.....	164
3.6.1 Oxidação do NO utilizando como catalisadores os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1.....	164
3.6.1.1 Oxidação do NO com as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C.....	164
3.6.1.2 Influência da concentração de oxigênio e de NO.....	166
3.6.1.3 Experiências cíclicas.....	171
3.6.1.4 Influência dos complexos oxigenados na oxidação do NO.....	173
3.6.1.5 Influência da temperatura de reação	175
3.6.1.6 Influência da presença do CO e do CO ₂ na remoção do NO.....	177
3.6.1.7 Ensaio de dessorção a temperatura programada realizados com xerogéis de carbono após reação	178
3.6.1.8 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C para a amostra CXM-5.3-500°C após reação	182
3.6.2 Ensaio catalítico com os xerogéis de carbono sem azoto-Método 1	184
3.6.2.1 Influência da concentração de O ₂	184
3.6.2.2 Influência da química superficial dos xerogéis de carbono na oxidação do NO.....	188
3.6.2.3 Estabilidade da amostra CX-5.3-900°C na oxidação do NO	191
3.6.2.4 Influência da temperatura de reação	192
3.6.2.5 Influência do CO e CO ₂ na oxidação do NO.....	194
3.6.2.6 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto após reação	194

3.6.3 Oxidação do NO com xerogéis de carbono com e sem azoto- Método 2	197
3.6.3.1 Efeito da concentração de oxigénio na oxidação do NO utilizando como catalisadores os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2.	197
3.6.3.2 Influência da temperatura de reação nos perfis de oxidação das amostras CXE-900°C e CXEU-900°C	201
3.6.3.3 Efeito da composição da corrente de entrada.....	204
3.6.3.4 Estabilidade dos catalisadores CXEU-900°C e CXE-900°C	206
3.7 Oxidação do NO com fibras de carbono ativadas	212
3.7.1 Oxidação do NO com as fibras de carbono carbonizadas a 850°C e posteriormente ativadas durante 0, 7 e 12 horas.	212
3.7.2 Efeito da concentração de NO	217
3.7.3 Estabilidade da amostra FI-800°C-20h.....	218
3.7.4 Influência dos complexos oxigenados na oxidação do NO	218
3.7.5 Ensaio de dessorção a temperatura programada com a amostra FI-800°C-20h.....	222
3.8 Oxidação do NO com nanotubos de carbono.....	226
3.8.1 Efeito da concentração de oxigénio na oxidação do NO utilizando como catalisadores os nanotubos de carbono.....	226
3.8.2 Perfis de oxidação de NO com a amostra tratada com hidrogénio, a amostra tratada com oxigénio durante 6 horas e a amostra tratada com ureia	229
3.8.3 Reações realizadas a 50, 100 e a 150°C com as amostras CNT-U, CNT-H ₂ -900°C e CNT-O ₂ -6h	232
3.8.4 Reações com 250 e 2000 ppm de NO	233
3.8.5 Propriedades químicas e texturais dos nanotubos de carbono após reação.....	234
3.9 Comparação das atividades catalíticas dos diferentes materiais de carbono na oxidação do NO	237

3.9.1 Influência da concentração de oxigênio	237
3.9.2 Influência da concentração de NO	238
3.9.3 Influência da temperatura de reação.....	239
3.9.4 Ensaios de dessorção a temperatura programada	239
3.9.5 Influência da química superficial e das propriedades texturais na oxidação do NO	240
4. Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro	245
4.1 Conclusões gerais.....	245
4.2 Trabalho Futuro.....	247
Referências	249
Anexo A.....	264
Anexo A. Estudos preliminares da redução do NO com materiais de carbono	265
Anexo A.1 - Redução do NO com carvões ativados sem a presença de oxigênio	265
Anexo A.2- Redução do NO com carvões ativados na presença de oxigênio..	271
Anexo A.3 Redução do NO sem a presença de oxigênio com os xerogéis de carbono.....	276
Anexo A.4 Ensaios de redução a temperatura programada com as fibras de carbono ativadas.....	283
Anexo A.5 Ensaios de redução a temperatura programada com os nanotubos de carbono.....	284

Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução das emissões dos NO _x em Portugal entre 1999 e 2009 [13, 14].	5
Figura 2 – Formação das chuvas ácidas [17].	6
Figura 3 – Diagrama esquemático da redução catalítica seletiva (SCR).	12
Figura 4 – Mecanismo de acumulação – redução [37].	15
Figura 5 – Efeito do pH da solução inicial do resorcinol com o formaldeído na área superficial específica e no volume de poros dos xerogéis de carbono [104].	34
Figura 6- Representação de um nanotubo de carbono de parede simples (a) e de parede múltipla (b) [137].	36
Figura 7 - Exemplos de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície de um material de carbono [144].	37
Figura 8 - Intervalos de temperatura correspondentes a evolução do CO ₂ (a) e do CO (b) resultantes da decomposição das várias funcionalidades oxigenadas [144].	38
Figura 9 – Representação esquemática dos grupos azotados que poderão estar presentes nos materiais de carbono [155].	40
Figura 10 – Instalação experimental da oxidação em fase líquida com HNO ₃	46
Figura 11 – Reator de alta pressão.	47
Figura 12 – Xerogel orgânico com grupos azotados obtido a pH 6,0 usando como precursor: (a) melamina e (b) ureia.	51
Figura 13 – Xerogel orgânico obtido a pH 6,0.	52
Figura 14 – Fibra têxtil acrílica: (a) Original e (b) Carbonizada.	55
Figura 15 – Representação simplificada do sistema de reação e análise.	65
Figura 16- Espectros de XPS (N1s) dos carvões ativados.	74
Figura 17 – Mecanismo de inserção do azoto nos carvões ativados (adaptado de [168]).	77
Figura 18 – Espectros de TPD dos carvões ativados.	79
Figura 19 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para os xerogéis de carbono sem azoto.	83

Figura 20 - Espectros de XPS (N1s) dos xerogéis de carbono preparados com melamina.....	97
Figura 21 - Espectros de XPS (N1s) dos xerogéis de carbono preparados com ureia.	98
Figura 22- Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C dos xerogéis de carbono com e sem azoto.....	102
Figura 23- Quantidade de azoto obtida por análise elementar e por XPS para os xerogéis de carbono preparados com os precursores de azoto.	106
Figura 24 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C das fibras de carbono ativadas.....	110
Figura 25 - Imagens de SEM da fibra original (a), fibra carbonizada a 800°C (b), fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 10 horas.....	113
Figura 26 – Quantidade de azoto obtida por análise elementar e por XPS.....	114
Figura 27 – Espectros de TPD dos nanotubos de carbono tratados com precursores de oxigénio.	129
Figura 28 – Evolução da concentração adimensional do NO, NO ₂ e NO _x (NO+NO ₂) com o tempo de reação para as seguintes quantidades de catalisador: (a) m:0,1 g, (b) m:0,2 g e (c) m:0,5 g.....	132
Figura 29 – Conversão do NO em função da área específica de mesoporos dos carvões ativados.....	136
Figura 30 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos carvões ativados.....	137
Figura 31- Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade dos grupos piridina. ...	139
Figura 32 – Adsorção de NO a 25°C sobre o carvão ativado original e tratado com ureia.	139
Figura 33- Influência da concentração de oxigénio na conversão de NO em estado estacionário.....	140
Figura 34 – Oxidação do NO na experiência realizada com frascos lavadores....	142
Figura 35 – Conversão de NO em função da temperatura de reação.....	143

Figura 36 – Perfis de NO e NO ₂ obtidos na oxidação do NO com 0,2 g de amostra AC-U.....	145
Figura 37 – Perfis de dessorção das diferentes amostras após reação com 1000 ppm NO e 20% O ₂ : (a) NO e (b) NO ₂	147
Figura 38 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para a amostra AC-HNO ₃ antes de depois da oxidação do NO.....	148
Figura 39 – Complexos azotados presentes nas diferentes amostras.....	153
Figura 40 – Complexos oxigenados presentes nas diferentes amostras.....	154
Figura 41 – Efeito do caudal de alimentação na oxidação do NO sobre o catalisador AC-HNO ₃ : a) Evolução de NO e b) Evolução de NO ₂	158
Figura 42 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, em função da concentração de centros ativos.....	162
Figura 43 – Evolução dos perfis de NO e de NO ₂ para as amostras: (a) CXM-5.3-500°C e (b) CXU-5.3-500°C.....	165
Figura 44 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade dos grupos piridina e pirrole presentes nos xerogéis de carbono com azoto.....	171
Figura 45 – Evolução dos perfis de NO (a) e de NO ₂ (b) durante as experiências consecutivas de reutilização da amostra CXM-5.3-500°C.....	172
Figura 46 – Conversões de NO obtidas com as amostras CXU-6-500°C e CXM-5.3-900°C em função da temperatura de reação.....	176
Figura 47 - Perfis de dessorção dos xerogéis de carbono preparados com melamina depois da reação com 1000 ppm NO e 20% O ₂ : (a) NO e (b) NO ₂	180
Figura 48 - Perfis de dessorção dos xerogéis de carbono preparados com ureia depois da reação com 1000 ppm NO e 20% O ₂ : (a) NO e (b) NO ₂	181
Figura 49- Evolução da concentração adimensional do NO em função do tempo para diferentes amostras.....	182
Figura 50 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para a amostra CXM-5.3-500°C antes e depois da reação.....	183
Figura 51 - Conversões de NO obtidas com xerogéis de carbono sem azoto em função da concentração de oxigênio.....	185

Figura 52 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono tratados com ureia.....	190
Figura 53 - Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de oxigênio presente nos xerogéis de carbono originais e modificados quimicamente pelos tratamentos oxidativos (CX-5.3-700°C, CX-5.3-700°C-O ₂ , CX-5.3-700°C-HNO ₃ , CX-6-700°C, CX-6-700°C-O ₂ , CX-6-700°C-HNO ₃ , CX-6.9-500°C, CX-6.9-500°C-O ₂ , CX-6.9-500°C-HNO ₃).	191
Figura 54 – Evolução dos perfis de NO e de NO ₂ obtidos com a amostra CX-5.3-900°C durante uma semana de reação.	192
Figura 55 – Influência da temperatura de reação no perfil de NO (a) e no perfil de NO ₂ (b).	193
Figura 56 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade azoto.	200
Figura 57 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de grupos piridina e pirrole.	201
Figura 58 – Perfis de NO (a) e de NO ₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C para as temperaturas de reação de 25°C, 50°C, 100°C e 150°C.....	202
Figura 59 – Perfis de NO (a) e de NO ₂ (b) obtidos com a amostra CXE-900°C para as temperaturas de reação de 25, 50, 100 e 150°C.	203
Figura 60 – Perfis de oxidação do NO (a) e do NO ₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C.....	205
Figura 61 – Perfis do NO (a) e do NO ₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C durante as 3 experiências consecutivas.	207
Figura 62 – Perfis do NO (a) e do NO ₂ (b) obtidos com a amostra CXE-900°C durante 3 experiências consecutivas.....	208
Figura 63 – Espectros de NO e de NO ₂ das amostras: (a) CXEU-900°C e (b) CXE-900°C.	210

Figura 64 - Perfis de concentração adimensional do NO (a) e do NO ₂ (b) obtidos com a fibra carbonizada a 850°C e posteriormente ativada durante 0, 7 e 12 horas.	213
Figura 65 - Influência da concentração de O ₂ na conversão de NO no estado estacionário.	214
Figura 66 – Conversões de NO obtidas sobre as fibras carbonizadas vs. a quantidade de azoto determinada por análise elementar.	215
Figura 67 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, na reação realizada com 20% de oxigénio normalizada pela área específica de mesoporos em função da quantidade azoto das fibras de carbono ativadas.	217
Figura 68 – Espectro de CO ₂ da fibra FI-800°C-0h (a) e da fibra FI-800°C-20h (b) original, tratada com ácido nítrico e da amostra tratada com ácido nítrico e posteriormente tratada termicamente a 900°C.	220
Figura 69 – Espectros de CO ₂ (a), CO (b), NO e NO ₂ (c) da fibra carbonizada a 800°C e ativada por 20 horas.	224
Figura 70 – Conversão de NO em função da concentração de oxigénio.	227
Figura 71 – Perfis de NO (a) e de NO ₂ (b) obtidos nas reações realizadas com a amostra tratada com hidrogénio a 900°C, com a amostra tratada com oxigénio durante 6 horas e com a amostra tratada com ureia.	231
Figura 72 – Influência da concentração de NO na conversão de NO obtidas com as amostras CNT-U, CNT-H ₂ -900°C e CNT-O ₂ -6h.	233
Figura 73 – Espectros de NO (a) e de NO ₂ (b) das amostras CNT-U e CNT-H ₂ -900°C.	235
Figura 74 – Velocidade de conversão de NO, normalizado pela área de mesoporos, em função da quantidade de azoto.	240
Figura 75 – Conversão de NO em função da área específica de mesoporos dos xerogéis de carbono sem azoto.	241
Figura 76 - Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos para as amostras que apresentam áreas superficiais de mesoporos entre os 100 e os 200 m ² g ⁻¹	242
Figura 77 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, em função da concentração de sítios ativos.	243

Figura A.1– Perfis de conversão de NO obtidos para as amostras AC e AC-U. ...	266
Figura A.2 – Perfis de atividade isotérmicos a 622°C do carvão ativado original, tratado termicamente a 1100°C e oxidado com 5% de oxigénio em fase gasosa.	268
Figura A.3 – Sinais do espectrómetro de massa: (a) sinal 28 e (b) sinal 44.....	270
Figura A.4– Análise térmica da amostra AC.	272
Figura A.5– Ensaio de redução a temperatura programa com a amostra AC com e sem oxigénio.....	273
Figura A.6– Ensaio de redução a temperatura programa com a amostra AC-U sem e com oxigénio.....	274
Figura A.7– Ensaio isotérmico a 350°C com os carvões ativados.....	275
Figura A.8- Quantidades de NO ₂ e N ₂ libertadas durante a reação isotérmica a 350°C na presença de oxigénio.....	276
Figura A.9 – Curvas de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada sobre os xerogéis de carbono preparados com melamina pelo método 1.....	278
Figura A.10 - Ensaio de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono preparados com ureia pelo método 1.....	279
Figura A.11- Ensaio de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono sem azoto preparados pelo método 1.....	280
Figura A.12- Ensaio de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono preparados pelo método 2.....	281
Figura A.13 - Ensaio de redução a temperatura programada com as amostras CXEU-900°C e CXE-900°C na presença de oxigénio.	282
Figura A.14- Ensaio de redução a temperatura programada com as amostras FI-800°C-0h, FI-800°C-10h, FI-800°C-20h e FI-850°C-7h.	283
Figura A.15 – Ensaio de redução do NO a temperatura programada com as amostras CNT-H ₂ -900°C, CNT-O ₂ -6h, CNT-U, CNT-HNO ₃ -900°C e CNT-U-600°C.	285

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos óxidos de azoto [5].	3
Tabela 2 – Propriedades texturais dos carvões ativados.	69
Tabela 3 – Propriedades químicas dos carvões ativados.....	71
Tabela 4 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidas por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.	75
Tabela 5 – Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto.	86
Tabela 6 – Análise elementar dos xerogéis de carbono.	88
Tabela 7 – Quantidades de CO e CO ₂ obtidas a partir dos espectros de TPD e valores de pH _{pzc} dos xerogéis de carbono.	89
Tabela 8- Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com azoto.....	92
Tabela 9 – Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com azoto.	94
Tabela 10 – Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.	100
Tabela 11 – Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com e sem azoto..	103
Tabela 12 - Quantidades de CO e CO ₂ obtidas por TPD, valores de pH _{pzc} , basicidade e acidez dos materiais de carbono.....	105
Tabela 13 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.	108
Tabela 14 – Propriedades texturais das fibras de carbono ativadas.....	111
Tabela 15 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.	115
Tabela 16 – Propriedades químicas das fibras de carbono ativadas.	116
Tabela 17 – Propriedades texturais e químicas dos nanotubos de carbono.	120
Tabela 18 – Análise imediata dos nanotubos de carbono.	123
Tabela 19 – Análise elementar dos nanotubos de carbono.....	125
Tabela 20 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.	127

Tabela 21 – Influência da concentração de entrada de NO na quantidade de NO _x (NO+NO ₂) adsorvido e na conversão de NO: resultados no estado estacionário. 135	135
Tabela 22 – Quantidade de azoto determinada por XPS e as concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS das amostras resultantes dos ensaios e após reação. 152	152
Tabela 23 – Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para amostras AC, AC-U e AC-HNO ₃ 161	161
Tabela 24 – Conversão do NO a NO ₂ no estado estacionário, quantidade de NO _x (NO+NO ₂) adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO ₂ obtidos nas reações realizadas com os xerogéis de carbono preparados com melamina. 167	167
Tabela 25 – Conversão do NO a NO ₂ no estado estacionário, quantidade de NO _x (NO+NO ₂) adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO ₂ obtidos nas reações realizadas com os xerogéis de carbono preparados com ureia. 168	168
Tabela 26 - Conversões de NO obtidas para as diferentes composições da corrente de entrada. 177	177
Tabela 27 – Conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono originais e quimicamente modificados. 189	189
Tabela 28 - Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto antes e depois reação. 195	195
Tabela 29 – Conversão de NO a NO ₂ no estado estacionário, quantidade de NO _x adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO ₂ obtidos com os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2. 198	198
Tabela 30 – Influência da concentração de NO na conversão de NO. 218	218
Tabela 31 – Conversões de NO obtidas para as diferentes temperaturas de reação. 232	232
Tabela A.1- Conversões de NO obtidas para as várias temperaturas de reação. 269	269

Capítulo 1 – Introdução

O primeiro capítulo desta tese apresenta uma breve introdução ao tema, focando de uma forma geral a problemática dos óxidos de azoto, referindo as suas origens, efeitos na saúde humana e no meio ambiente. Nesta secção serão apresentados, um resumo da legislação existente sobre os óxidos de azoto (NO_x) na Europa, uma breve descrição das tecnologias existentes para a remoção dos NO_x, uma visão global dos resultados e mecanismos sobre a remoção dos óxidos de azoto com materiais de carbono reportados na literatura e os objetivos deste trabalho.

1.1 Poluição atmosférica

A poluição do ar é definida como a presença de substâncias em quantidades suficientes para induzir efeitos adversos nos seres vivos e nos materiais expostos [1]. Muitos dos poluentes têm origens naturais dificilmente controláveis pelo homem; no entanto, os fenómenos de poluição estão normalmente associados a atividades humanas.

De entre os inúmeros poluentes que contaminam a atmosfera, os óxidos de azoto são considerados como um dos que causam maiores preocupações, devido a estarem associados a vários processos de poluição ambiental e terem um efeito adverso direto sobre a saúde humana [1, 2].

Nos processos de combustão das unidades móveis e estacionárias são geradas grandes quantidades de óxidos de azoto [1, 3]. Tendo em conta os efeitos adversos deste poluente, torna-se crucial o controlo das emissões destes gases.

1.2 Óxidos de azoto

Óxidos de azoto é um termo genérico dado a um grupo de gases altamente reativos, os quais contêm diferentes quantidades de oxigénio e azoto: monóxido de azoto (NO), dióxido de azoto (NO₂), óxido nitroso (N₂O), trióxido de azoto (N₂O₃), tetróxido de azoto (N₂O₄) e pentóxido de azoto (N₂O₅) [4]. As propriedades químicas destes gases estão representadas na Tabela 1 [5].

O NO e o NO₂ são os dois óxidos de azoto mais comuns e são normalmente referidos como NO_x. O NO é um gás incolor, enquanto o NO₂ mais tóxico e irritante que o NO, apresenta uma coloração castanho-avermelhado e um cheiro desagradável [6].

Os óxidos de azoto são emitidos para a atmosfera em consequência de processos de combustão em fontes estacionárias e móveis. Os gases de exaustão destes processos contêm óxidos de azoto maioritariamente na forma de NO. O NO representa cerca de 90 a 95% do total dos óxidos de azoto emitidos [7].

Tabela 1 – Propriedades dos óxidos de azoto [5].

Óxidos de azoto						
Propriedades	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
Cor	Incolor	Incolor	Preto	Castanho-avermelhado	Incolor	Branco
Solubilidade g dm ⁻³	0,111	0,032	500	213	213	500
Estado 25°C	Gás	Gás	Líquido	Gás	Líquido	Sólido
Densidade g dm ⁻³	1,8	1,3 (20°C)	1447 (3°C)	3,4	1492,7 (0°C)	2050 (15°C)

Existem basicamente três mecanismos que levam à formação de NO durante os processos de combustão; deste modo, podem ser identificados três tipos de NO, consoante a sua origem [1, 6, 8, 9]:

NO térmico – O NO é formado pela reação entre o azoto e o oxigénio a temperaturas elevadas segundo o mecanismo proposto por Zeldovich [8-12]:



A formação de NO por este mecanismo é extremamente dependente da temperatura e da concentração de oxigénio na zona de combustão. Por isso, diminuir a temperatura e evitar o excesso de ar na zona de combustão pode reduzir a formação de NO térmico.

NO combustível - Formado por oxidação dos compostos azotados presentes no combustível [9, 11, 12]:



em que, $C(N)$ é o azoto presente no combustível enquanto $I(N)$ representa as espécies intermediárias com azoto.

O combustível contém compostos azotados, existindo nomeadamente ligações N-H e C-N em estruturas do tipo piridina e pirrole. Durante a combustão, a estrutura em

anel é quebrada, formando-se eventualmente espécies HCN, NH₃ ou radicais NH₂ e CN, os quais por reação com o oxigénio dão origem ao NO.

O NO formado por este mecanismo depende do teor de azoto no combustível e da concentração de oxigénio na zona de combustão.

NO_x imediato – Durante a combustão, formam-se radicais hidrocarbonetos, de acordo com o mecanismo de Fenimore, estes radicais reagem com o N₂, sendo produzidos radicais N (Equação 5 e 6), que por reação com o O₂ dão origem ao NO (Equação 7) [9, 11, 12]:



A formação de NO imediato ocorre predominantemente durante a combustão rica (défice de O₂), em que há uma maior concentração de hidrocarbonetos e portanto uma maior probabilidade de se formarem os respetivos radicais. Como a energia de ativação é relativamente baixa, eles formam-se rapidamente durante a combustão, daí a designação de imediato.

Durante a combustão os NO térmico, imediato e combustível, bem como os radicais envolvidos na sua formação podem interagir entre si [6]. A importância relativa de cada tipo de NO na quantidade total emitida depende da temperatura de combustão, tempo de residência, razão ar/combustível e tipo de combustível.

1.3 Emissões dos óxidos de azoto

As fontes de poluição atmosférica podem ser classificadas quanto à sua origem como naturais ou antropogénicas, isto é, que resultam da atividade humana.

Os NO_x derivam naturalmente da atividade vulcânica e da decomposição da matéria orgânica por ação solar e microbiológica; contudo, uma fração muito significativa das emissões deste poluente resulta de uma série de atividades exercidas pelo homem. Entre as fontes antropológicas das emissões dos NO_x destacam-se os setores dos transportes, da produção de energia e da indústria.

As emissões dos NO_x em Portugal provêm principalmente do setor dos transportes, sendo que em 2009, 44% das emissões deste poluente foram provenientes deste

setor [13]. Na Figura 1 apresenta-se a evolução das emissões nacionais dos NO_x , entre 1999 e 2009.

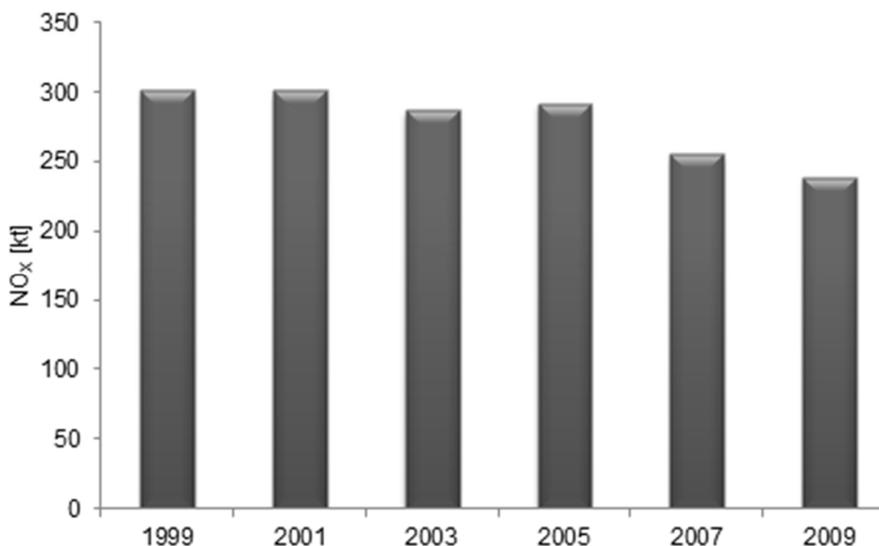


Figura 1 – Evolução das emissões dos NO_x em Portugal entre 1999 e 2009 [13, 14].

De 1999 até 2009 existe pouca variabilidade nas emissões dos NO_x . Apesar do rápido crescimento do setor dos transportes desde os anos 90, a introdução de conversores catalíticos nos automóveis e as regulamentações mais rígidas têm limitado o crescimento das emissões dos NO_x .

Segundo os dados do relatório do estado do ambiente de 2011 da Agência Portuguesa do Ambiente, as emissões dos NO_x nacionais têm sofrido um decréscimo ao longo dos anos como se pode verificar na Figura 1, situando-se, no ano de 2009 (239 kt), abaixo do teto de emissão definido pelo Protocolo de Gotemburgo (260 kt) para 2010 [13].

Em 2020 as emissões dos NO_x em Portugal devem ser de 118,71 kt [15]. Uma vez que a legislação ambiental impõe limites cada vez mais apertados, torna-se imperioso o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento deste poluente.

1.4 Impacto dos óxidos de azoto no meio ambiente

Os poluentes atmosféricos podem ser caracterizados, quanto ao seu mecanismo de formação, como primários quando são emitidos diretamente pelas fontes para a atmosfera (dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV) e partículas primárias carbônicas e não carbônicas) e secundários quando resultam de reações químicas que ocorrem na atmosfera entre os poluentes primários [5] como ozono troposférico (O_3) e o material particulado (PM) secundário.

As emissões dos NO_x têm grandes implicações ambientais, uma vez que contribuem para formação do ozono troposférico e para a formação das chuvas ácidas. Além disso, a mistura dos óxidos de azoto com os compostos orgânicos voláteis na atmosfera na presença de luz solar pode resultar na formação do nevoeiro fotoquímico.

A formação das chuvas ácidas (Figura 2) ocorre quando os óxidos de azoto reagem com outras substâncias no ar e formam ácido nítrico, o qual se abate sobre a superfície na forma líquida [16], o que leva à acidificação dos solos e redes hidrográficas e acelera a degradação de monumentos e edifícios [8].

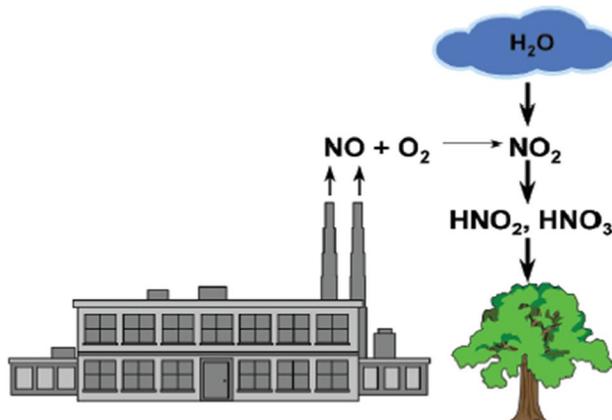
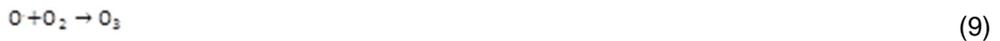


Figura 2 – Formação das chuvas ácidas [17].

O ozono troposférico é um poluente formado na atmosfera em resultado de atividade fotoquímica. A destruição fotoquímica do NO_2 origina um átomo de oxigênio (Equação 8) que posteriormente se combina com a molécula de oxigênio, formando o ozono (Equação 9).



Na presença dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera amplia-se a probabilidade de formação do ozono, uma vez que os radicais orgânicos reagem com o NO formando NO₂, que por sua vez, na presença de luz solar pode levar à produção do ozono.

Outros potenciais oxidantes do NO são os radicais orgânicos peróxido, resultantes da oxidação dos compostos orgânicos voláteis e do monóxido de carbono. Das reações entre estes compostos e o NO formam-se novos radicais peróxido, que podem novamente reoxidar os poluentes primários (NO a NO₂, e os COV e o CO a radicais peróxido), e assim sucessivamente, numa série de reações em cadeia. Da complexa cadeia de reações entre os poluentes primários e os seus derivados formam-se vários produtos, nomeadamente: aldeídos, cetonas e nitratos de peroxiacetileno [18]. Quando reunidas as condições climatéricas apropriadas, a concentração destes poluentes na atmosfera leva à formação do nevoeiro fotoquímico.

1.5 Efeitos na saúde humana

O monóxido de azoto é um gás relativamente inerte e moderadamente tóxico, ainda que, tal como o monóxido de carbono, se possa combinar com a hemoglobina presente na corrente sanguínea formando compostos que interferem com o transporte de oxigénio no sangue.

O NO também afeta o sistema respiratório, provocando infeções nos pulmões e alergias respiratórias devido à sua capacidade de se difundir através das células, alvéolos e vasos capilares dos pulmões [19].

1.6 Legislação

O primeiro protocolo a ser elaborado com o objetivo de controlar as emissões dos óxidos de azoto foi assinado em 1986 em Sófia [7]. Este protocolo estabeleceu que as emissões dos NO_x em 1994 deveriam ser iguais às verificadas em 1987. Apesar dos objetivos deste protocolo terem sido alcançados na União Europeia como um todo, nem todos os estados membros conseguiram atingir esta meta, registando-se mesmo em alguns países um incremento nas emissões deste poluente.

Em 1999 foi assinado o protocolo de Gotemburgo, que estabeleceu valores-limite de emissão para quatro poluentes atmosféricos (SO₂, NO_x, COV's e NH₃) para o ano de 2010.

Alguns anos após a adesão da União Europeia ao Protocolo de Gotemburgo foram estipuladas novas e mais rigorosas metas para estes poluentes através da Diretiva 2001/81/CE, designada como Diretiva de Tetos de Emissões Nacionais (NEC – National Emission Ceiling directive). O Protocolo de Gotemburgo estabeleceu como meta para as emissões atmosféricas dos NO_x 260 kt; por sua vez, a Diretiva 2001/81/CE [20] estabeleceu como meta para as emissões de NO_x 250 kt.

De acordo com Relatório do Estado do Ambiente de 2011 elaborado pela Agência Portuguesa do Ambiente [13], em 2009 foram emitidas 239 kt de NO_x, valor que se situa abaixo do valor-limite de emissão do NO_x para 2010 definido pelo Protocolo de Gotemburgo e pela Diretiva 2001/81/CE.

Em 2001, a Comissão Europeia adotou o programa «Ar limpo para a Europa» (Programa CAFE-“Clean Air for Europe) [21]. No âmbito deste programa foram efetuados estudos relativos à necessidade, âmbito e custo-eficácia de ações futuras para melhorar a qualidade do ar na Europa.

A Estratégia Temática sobre Poluição Atmosférica foi adotada em Setembro de 2005, concretizando o principal objetivo do Programa CAFE [22]. A definição da estratégia a nível comunitário surge da constatação de que, apesar das significativas melhorias resultantes do conjunto das políticas de redução das emissões atmosféricas atualmente em vigor, persistirão, em 2020, impactos significativos na saúde humana e no ambiente devido à poluição atmosférica. O novo teto de emissão dos NO_x para Portugal a atingir em 2020 é de 118,71 kt [15]. Este valor-limite para as emissões dos NO_x representa, em relação ao estipulado anteriormente para 2010 na Diretiva 2001/81/CE, um esforço de redução na ordem dos 53%.

1.7 Métodos de controlo das emissões

Os métodos de controlo das emissões dos poluentes podem ser divididos em duas categorias [8]:

Medidas primárias: medidas de caráter preventivo, que consistem na alteração das condições operatórias com vista à diminuição da produção dos gases poluentes.

Medidas secundárias: são aplicadas a jusante da unidade de combustão e têm como objetivo tratar os gases de exaustão.

As medidas primárias conseguem reduzir cerca de 30-70% das emissões dos NO_x , e quando são aplicadas em combinação com as medidas secundárias podem conduzir a uma redução superior a 80% [23].

1.7.1 Medidas primárias

A análise das variáveis processuais e dos factores que determinam a formação dos óxidos de azoto levou à introdução de melhorias nas fornalhas, nos queimadores e ao desenvolvimento de técnicas para controlar as emissões dos NO_x . Entre essas técnicas destacam-se: combustão em leito fluidizado, recirculação dos gases de exaustão e a combustão por estágios.

1.7.1.1 Combustão em leito fluidizado

É uma técnica de combustão que envolve a formação de um leito fluidizado. A elevada transferência de calor conseguida neste tipo de leito reduz a temperatura média de combustão, diminuindo assim a formação do NO [23]; contudo, observa-se simultaneamente um aumento das emissões de N_2O .

1.7.1.2 Recirculação dos gases de exaustão

Uma fração dos gases de escape é reinjectada na zona de combustão, diminuindo a temperatura e o teor de oxigénio, e conseqüentemente as emissões dos NO_x . A principal desvantagem desta técnica é o aumento dos custos operatórios, devido ao considerável aumento do volume de gás processado [23].

1.7.1.3 Combustão por estágios

Tendo em conta que a formação dos NO_x é menor em condições de combustão rica, num primeiro estágio é alimentado um pequeno caudal de ar, para que a combustão se processe em condições próximas da proporção estequiométrica. Pelo facto de nestas condições ser potenciada uma combustão incompleta, neste primeiro estágio a temperatura tende a ser inferior o que, juntamente com a menor concentração de O_2 reduz as emissões dos NO_x .

Num segundo estágio é introduzida uma segunda corrente de ar para completar a combustão dos hidrocarbonetos e do CO efluentes do primeiro estágio. Neste segundo estágio, a temperatura é mantida suficientemente baixa para que a formação dos NO_x seja limitada [23].

Uma variante otimizada da combustão por estágios é a combustão sub-estequiométrica, em que a combustão rica é alternada com uma combustão pobre.

Estas técnicas são de aplicação nem sempre fácil e, na sequência da combustão incompleta, podem gerar emissões de CO e de hidrocarbonetos [23].

1.7.2 Medidas secundárias

As medidas secundárias reduzem as emissões dos óxidos de azoto já formados. Elas podem ser aplicadas independentemente ou em combinação com as medidas primárias. Nas medidas secundárias para a eliminação dos NO_x incluem-se os catalisadores de três vias, redução catalítica seletiva do NO com amônia, redução catalítica com hidrogénio, redução catalítica do NO com monóxido de carbono, redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (SCR-HC), redução catalítica com carbono, acumulação e redução do NO (ARN), decomposição catalítica do NO e adsorção, oxidação e redução do NO utilizando materiais de carbono.

1.7.2.1 Catalisadores de três vias

As primeiras normas de despoluição foram estabelecidas nos Estados Unidos em 1970, tendo sido introduzido valores limite para as emissões de NO, CO e hidrocarbonetos. Inicialmente, os conversores eram constituídos por um catalisador que transformava o CO e os hidrocarbonetos em CO₂ e em H₂O.

Em 1981, devido ao aumento da severidade das restrições, foi desenvolvido um novo sistema catalítico, o catalisador de três vias, que é capaz de eliminar simultaneamente três poluentes: CO, NO e hidrocarbonetos. Um catalisador de três vias consiste na combinação de catalisadores de metais nobres (Pt, Rh ou Pd) suportados em alumina e estabilizados com bário e óxidos de lantânio [24, 25]. Também é necessário que exista uma certa quantidade de cério para ajudar a obter uma fase metálica bem dispersa. As reações envolvidas são [25]:



A reação dos três poluentes ocorre em função da razão ar/combustível. Um desvio para o enriquecimento causa uma diminuição na conversão do CO e dos hidrocarbonetos devido à indisponibilidade do oxigénio, enquanto um desvio para a combustão pobre provoca um acentuado decréscimo do NO presente nesta reação. O facto da conversão do NO diminuir em atmosfera oxidante desencorajou o uso dos metais nobres em ambientes com um grande excesso de oxigénio como nas condições em que se utilizam os motores a gasóleo.

Para os automóveis a gasolina, os catalisadores de três vias reduzem as emissões do NO de uma maneira eficaz, e ainda removem os hidrocarbonetos e o CO. Mas é necessário desenvolver catalisadores que não desativem na presença de oxigénio [5].

1.7.2.2 Redução catalítica seletiva do NO com amónia

A redução catalítica seletiva é uma das tecnologias mais usadas no controlo das emissões do NO nas fontes estacionárias e nas fontes móveis com motores a gasóleo. Este processo envolve a mistura do ar de saída com um redutor, tal como, amónia ou ureia. Esta mistura homogénea passa pelo leito do catalisador promovendo a reação entre a amónia, os óxidos de azoto e o oxigénio, formando azoto e água. A reação é expressa pelas reações (13) e (14) [8,11, 24]:



Na Figura 3 está representado um diagrama esquemático da redução catalítica seletiva do NO, usando a amónia como redutor [26, 27].

A composição da corrente gasosa de entrada tem que ser permanentemente monitorizada e a quantidade de redutor (NH₃) adicionada tem que ser rigorosamente controlada para diminuir a quantidade de amónia que não reage na corrente de saída.

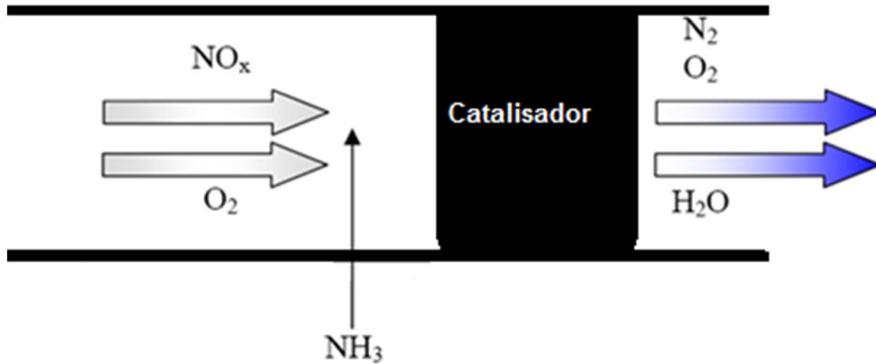


Figura 3 – Diagrama esquemático da redução catalítica seletiva (SCR).

Os catalisadores normalmente usados são à base de vanádio, tungstênio e molibdênio, suportados em óxido de titânio [8, 26]. A temperatura ótima de operação destes catalisadores situa-se entre os 300 e os 400°C [1, 26, 28]. O elevado custo destes catalisadores e a necessidade de um reaquecimento dos gases de escape, para a temperatura ótima de operação, são dois fatores sobre os quais podem ser feitas algumas melhorias ao processo.

A SCR- NH_3 foi implementada na década de 70, no Japão, Alemanha e EUA e ainda hoje é um dos processos frequentemente usados para a redução dos NO_x [2, 8]. Contudo o processo apresenta vários inconvenientes: o elevado custo da instalação, cuja dimensão também limita a sua aplicação a unidades estacionárias [8]; a potencial emissão de outros poluentes, nomeadamente os produtos formados através de reações laterais e mesmo de amónia que não reage [2, 8]; o próprio agente redutor que, para além de caro, é de manuseamento relativamente complexo e requer um sofisticado e dispendioso sistema de distribuição [2].

Os catalisadores usados para além de serem caros, operam a altas temperaturas, colocando uma série de restrições à localização do leito catalítico [2, 8].

Na maioria das aplicações, a presença de amónia nos gases de exaustão também é regulamentada juntamente com as emissões dos NO_x . Por isso, é necessário o desenvolvimento de catalisadores que operem a baixas e a altas temperaturas; e é desejável substituir a amónia por outro agente redutor.

1.7.2.3 Redução catalítica com hidrogénio

A redução do NO com hidrogénio foi alvo de intensa investigação nos anos 70 [8]. Foram estudados vários tipos de catalisadores, em particular os metais nobres (Pt, Pd, Rh e Ru) e óxidos (Cu, Fe e Ni) [24].

Stenger e Hepburn [29] descreveram as cinéticas de redução do óxido de azoto com hidrogénio utilizando catalisadores de platina, paládio e ródio suportados em alumina no intervalo de temperaturas de 80 a 200°C. A seguinte ordem de atividades foi encontrada para estes metais nobres suportados em alumina: Pd > Pt > Rh, com 50% de redução para as temperaturas inferiores a 121°C, observando-se a formação do N₂O como intermediário durante a redução.

Neste método são produzidas quantidades significativas de amónia (> 50%) [24], sendo um dos principais obstáculos à utilização prática deste processo. A redução do NO pelo H₂ é ineficaz na presença de ar sendo por isso necessárias condições não oxidativas.

1.7.2.4 Redução catalítica do NO com monóxido de carbono

Ao contrário do hidrogénio como redutor, o monóxido de carbono inibe a redução do NO sobre a platina, o paládio e o ródio, acelerando a redução do NO com o ruténio [8].

O principal problema deste processo é o facto do monóxido de carbono ser oxidado antes do NO na presença do ar; por isso, este processo tem que operar sob condições redutivas [24].

1.7.2.5 Redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (SCR-HC)

A redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos foi descrita pela primeira vez em 1979 e é considerada uma das técnicas mais promissoras para a eliminação do NO [8, 30, 31].

A principal vantagem deste método reside no agente redutor, que nas unidades de combustão pode ser disponibilizado através do próprio combustível, e portanto a implementação deste método não implica grandes alterações processuais e investimento em novas infraestruturas.

Dadas as pequenas quantidades de agente redutor necessárias para a redução do NO, este processo não implica um aumento significativo no consumo de combustível, embora na prática as quantidades de hidrocarbonetos envolvidas acabem por ser consideravelmente superiores, devido à sua oxidação a CO₂.

Um aspeto crucial deste processo é o balanço entre o consumo dos hidrocarbonetos por reação com o oxigénio resultante da dissociação do NO, e a combustão dos hidrocarbonetos com o oxigénio presente na alimentação.

Este processo pode ser dividido em três etapas [24, 30, 32]: numa primeira fase, o hidrocarboneto é adsorvido na superfície do catalisador, formando intermediários que posteriormente reagem com o NO; numa segunda fase, o NO é oxidado a NO₂, ou em complexos superficiais NO_y que depois reagem com os hidrocarbonetos na fase gasosa; e por fim, a decomposição direta do NO em azoto e oxigénio.

No mesmo catalisador, a reação pode seguir mecanismos diferentes, dependendo das condições de reação, e em particular do hidrocarboneto usado como agente redutor. A atividade catalítica é portanto influenciada pela natureza do agente redutor, tendo-se verificado que, independentemente do número de átomos de carbono, a utilização de olefinas conduz a uma maior atividade do que a registada com os alcanos [33].

Os catalisadores normalmente utilizados neste processo podem ser agrupados em dois grandes grupos: zeólitos e óxidos. Dos zeólitos usados, destacam-se o ZSM-5 e a mordenite; dos óxidos de matriz não zeolítica, a alumina é o mais comum, embora também sejam usados outros óxidos (por exemplo, TiO₂, ZrO₂, SiO₂).

Uma consequência natural da definição de SCR-HC é que o agente redutor consiste numa gama de compostos que depende do combustível usado. Com este processo, podem ser emitidos hidrocarbonetos que terão que ser posteriormente removidos por lavagem, ou eliminados por combustão, produzindo CO₂ [24].

1.7.2.6 Redução catalítica seletiva com carbono

Dadas as propriedades redutoras do carbono e a sua acessibilidade, catalisadores à base de carbono podem constituir uma alternativa aos outros métodos, evitando a necessária adição de um agente redutor externo [34-36]. Neste sistema a matriz de carbono atuará simultaneamente como suporte do catalisador e como reagente.

No entanto, a utilização de catalisadores suportados em materiais de carbono é limitada na presença de oxigénio, devido à elevada afinidade do oxigénio para o carbono, o que pode levar a perdas consideráveis por combustão [36]. Quer a reação do O_2 , quer a reação do NO com o carbono, são reações de gasificação, pelo que é difícil promover somente a reação com o NO, sem que simultaneamente seja também catalisada a reação com o O_2 . Neste processo é portanto essencial o equilíbrio entre o consumo de carbono por reação com o O_2 e com o NO.

1.7.2.7 Acumulação e redução do NO (ARN)

Acumulação-redução é um processo de remoção do NO dos gases de exaustão dos veículos. Este conceito surgiu devido à remoção do NO ser realizada em duas fases, combinando duas razões ar/combustível em vez de uma única razão fixa. Durante a fase de combustão pobre, o NO é adsorvido num adsorvente seletivo na forma de nitrato (NO_3^-). Devido à abundância de oxigénio os hidrocarbonetos, o hidrogénio e o monóxido de carbono são oxidados em água e em dióxido de carbono. Então, mudam-se as condições para combustão rica (baixa razão entre o ar e o combustível), os gases à saída tornam-se deficientes em oxigénio, e os hidrocarbonetos, o hidrogénio e o monóxido de carbono não são oxidados. Por isso, os três componentes reagem com o NO_3^- libertando azoto, água, e dióxido de carbono (Figura 4).

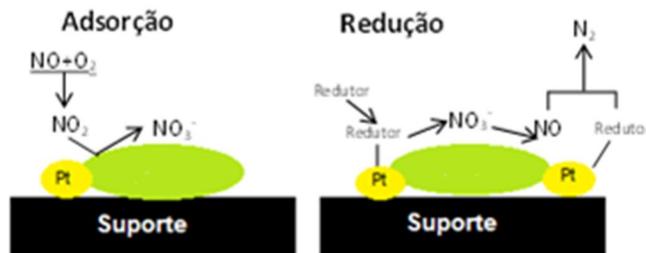


Figura 4 – Mecanismo de acumulação – redução [37].

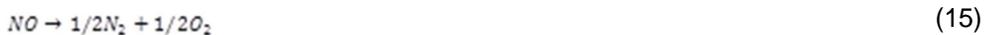
Normalmente, a fase ativa deste tipo de catalisadores é a platina modificada com metais alcalino terrosos e óxidos metálicos suportados em alumina. O metal alcalino terroso utilizado para a acumulação do NO é usualmente o bário (na forma BaO), que apresenta propriedades adequadas em termos de capacidade de

armazenamento nas condições de combustão pobre, e uma relativa facilidade de dessorção do NO, nas condições de combustão rica [11].

1.7.2.8 Decomposição catalítica do NO

A decomposição catalítica do óxido de azoto em azoto e oxigênio é um dos métodos mais atrativos, devido à sua reação ser termodinamicamente favorável e especialmente por não ser necessário adicionar um agente redutor [31, 38].

A dissociação do NO é termodinamicamente favorecida, devido à estrutura eletrônica da ligação N-O [31, 38].



Seria portanto de esperar que a decomposição do NO fosse fácil. No entanto, o NO apresenta uma considerável estabilidade cinética, devido à elevada energia de ativação (153 kcal mol⁻¹) para a dissociação da molécula [39, 40]. Portanto, é necessário um catalisador para baixar a energia de ativação e assim facilitar a reação.

Têm sido desenvolvidos vários trabalhos no âmbito da decomposição catalítica do NO. Como catalisadores têm sido testados fundamentalmente metais nobres, óxidos de metais de transição e zeólitos [8, 24, 38].

Em grande parte dos catalisadores usados, a decomposição do NO é limitada pela ocorrência de fenômenos de desativação associados à adsorção irreversível do oxigênio, formado durante a decomposição do NO ou presente na alimentação [8, 24, 41]. A atividade dos catalisadores é inibida pela presença de água [2, 8] e de SO₂ [2, 8].

Os catalisadores desenvolvidos até ao momento não apresentam atividade suficiente para a sua utilização em condições reais [41, 42].

1.7.2.9 Adsorção, Oxidação e Redução do NO utilizando materiais de carbono

Os processos referidos anteriormente para a eliminação do NO, para além de apresentarem muitos problemas, utilizam catalisadores caros, o que dificulta a sua comercialização. Os materiais de carbono são relativamente baratos e têm revelado uma atividade significativa nos processos a baixas temperaturas,

constituindo assim uma alternativa de grande potencial aos catalisadores tradicionais [28, 43-45].

Os materiais de carbono apresentam propriedades superficiais peculiares, que podem ser modificadas de acordo com as necessidades específicas das aplicações. A química superficial é um factor determinante no desempenho dos materiais de carbono no controlo das emissões do NO [46], em particular as funcionalidades azotadas, às quais é atribuído um importante efeito promotor na remoção do NO [28, 43, 47].

A oxidação catalítica do NO a NO₂ é um método interessante porque pode ser realizado à temperatura ambiente com o catalisador apropriado, e o NO₂ formado pode ser removido como ácido nítrico na presença de água [48, 49]. O NO não é removido por lavagem porque não é solúvel em água [1].

A adsorção e a oxidação do NO, para além de constituírem técnicas alternativas para o controlo das emissões do NO, em que se pode usar materiais de carbono [48-50], são duas etapas importantes no processo de redução do NO a N₂. Em particular, a oxidação do NO a NO₂ pode contribuir significativamente para um aumento da eficiência na redução do NO a N₂ a baixas temperaturas [50-52].

A seguir serão apresentados os resultados experimentais e mecanismos reportados na literatura em que os materiais de carbono são usados como catalisadores na oxidação do NO a NO₂ e na redução do NO a N₂.

Nos últimos anos têm surgido alguns estudos sobre a remoção do NO em que os carvões ativados e as fibras de carbono ativadas são usados como catalisadores. Estes materiais são normalmente utilizados porque apresentam elevadas áreas superficiais e uma estrutura porosa bem desenvolvida.

Embora se saiba que a presença de oxigénio promove a adsorção e a reação do NO com os materiais de carbono, os mecanismos, as interações NO-O₂-carbono, e a natureza das espécies adsorvidas ainda não são bem compreendidos [46, 47].

A adsorção do NO nos materiais de carbono é normalmente estudada à temperatura ambiente, tendo sido reportado [53] que a quantidade adsorvida aumenta na presença de oxigénio, devido a oxidação catalítica do NO a NO₂. Nas experiências realizadas sem oxigénio o NO praticamente não adsorve na superfície dos materiais de carbono. No entanto, tem sido reportado na literatura que a presença de grupos superficiais oxigenados nos materiais de carbono pode aumentar ligeiramente a adsorção do NO na ausência de oxigénio na fase gasosa.

Ritcher [54] propuseram que os complexos oxigenados formados pela reação do oxigénio na fase gasosa com o carvão, servem como sítios ativos para a adsorção do NO.

Kong e Cha [55] estudaram a reação do NO à temperatura ambiente na presença de oxigénio, utilizando como catalisador um carvão ativado. Estes autores concluíram que o oxigénio está diretamente envolvido na oxidação do NO, sendo que a espécie adsorvida é o NO₂ e não o NO. Eles propõem que a oxidação do NO é catalisada pelos carvões ativados e o que o mecanismo de reação deverá ser o seguinte:



O oxigénio reage com os centros ativos livres do carvão ativado $C_f(\cdot)$ e forma complexos oxigenados de superfície $C(O)$ (Equação 16), que reagem com o NO na fase gasosa e formam o NO₂ que fica adsorvido na superfície dos carvões ativados (Equação 17) e que é posteriormente dessorvido (Equação 18).

Zhang et al. [56] estudaram a remoção do NO sob várias condições experimentais, com carvões ativados com diferentes propriedades texturais e químicas. Estes autores concluíram que a atividade catalítica dos carvões ativados na remoção do NO estava relacionada com os seus microporos e era independente da área superficial específica dos materiais. Os carvões ativados com poros de 7 nm de tamanho apresentaram o melhor desempenho na remoção do NO.

Eles propuseram que a reação é de primeira ordem com respeito ao NO e de ordem 1/2 em relação ao oxigénio. A reação global entre o NO e o O₂ deverá ser a seguinte:



Neste processo está envolvida a dissociação de oxigénio coadsorvido nos microporos:



Os microporos com 0,7 nm de tamanho funcionam como nano-reatores para adsorção e reação do NO com o O₂ para formar o NO₂.

Klose e Rincón [53] estudaram a adsorção e reação do NO na presença de oxigénio e de vapor de água com carvões ativados. O seu estudo foi baseado na determinação das curvas de rutura com temperaturas de reação entre 100 e 150°C. Após os ensaios catalíticos as amostras foram submetidas a ensaios de dessorção a temperatura programada.

Estes autores defendem que a adsorção, redução e oxidação catalítica do NO juntamente com adsorção do NO₂ ocorrem simultaneamente nos carvões ativados.

Nos ensaios de dessorção a temperatura programada identificaram quatro espécies diferentes adsorvidas na superfície do carvão ativado após reação: (1) NO fracamente adsorvido, que dessorve a baixas temperaturas, (2) NO₂ fracamente adsorvido, que dessorve a baixas temperaturas; (3) NO fortemente adsorvido, que dessorve a temperaturas médias e (4) Dímeros (NO)₂ que dessorvem a altas temperaturas.

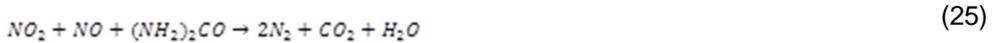
Estes autores chegaram a conclusão que o NO₂ é formado pela interação do NO fracamente adsorvido com o oxigénio na fase gasosa, tendo também observado que a quantidade de NO reduzida diminui com o aumento da temperatura de reação. O facto da quantidade de NO reduzida diminuir com o aumento da temperatura, indica que a redução ocorre ao longo do NO adsorvido, cuja formação é favorecida a baixas temperaturas. Estando de acordo com estudos anteriores que concluíram que a formação do azoto a partir do NO₂ pode ser desprezada [57, 58].

Teng e Suuberg [59] propuseram que a redução do NO com os carvões ativados ocorre sobre os dímeros (NO)₂ com a formação de complexos oxigenados. A formação dos dímeros acontece quando a concentração de NO na superfície dos materiais é alta e existe uma grande probabilidade das moléculas estarem localizadas adjacientemente para formar os dímeros (NO)₂. Estes autores observaram nas suas experiências que o NO foi reduzido a N₂ devido à presença dos dímeros (NO)₂ e que o mecanismo de reação deverá ser o seguinte:



Shirahama et al. [60] defendem que o NO pode ser reduzido a N₂ à temperatura ambiente, utilizando como catalisadores carvões ativados que foram tratados com

ureia. Estes autores estabeleceram que a redução do NO com os materiais de carbono tratados com ureia ocorre através das seguintes reações:



As equações anteriores podem ser combinadas na seguinte equação:



A oxidação do NO a NO₂ (Equação 24) é o primeiro passo da reação e é o passo chave. A ureia presente na superfície dos materiais de carbono reage com o NO₂ formado, dando a origem ao azoto. A presença do NO₂ acelera a reação, devido a sua elevada reatividade com a ureia [61].

A quantidade de ureia presente no carvão define a capacidade de redução do NO. Shirahama et al. [60] concluíram que existe uma quantidade ótima de ureia nos materiais de carbono sendo que um excesso de ureia restringe a adsorção do O₂ e posteriormente a oxidação do NO, por isso, a quantidade de ureia a estar presente nos materiais de carbono tem que ser otimizada.

Sudhakar et al. [62] estudaram a oxidação do NO a NO₂ com diferentes tipos de fibras de carbono ativadas (resinas fenólicas, *Pitch* e *Rayon*). Estes autores realizaram experiências a diferentes temperaturas de reação (30 – 80°C) e com diferentes concentrações de NO (100 – 400 ppm) e de oxigénio (5 – 100%).

Estes autores propõem que o oxigénio poderá participar no processo de oxidação do NO de duas maneiras diferentes. O oxigénio pode adsorver dissociativamente na superfície dos materiais de carbono (Mecanismo 1) ou reagir com o NO na fase gasosa (Mecanismo 2).

De acordo, com o mecanismo 1, o oxigénio e o NO adsorvem nos sítios ativos livres das fibras de carbono ativadas (Equações 16 e 27); o NO é posteriormente oxidado a NO₂, que fica adsorvido (Equação 28). O NO₂ adsorvido reage e forma vários intermediários adsorvidos, tal como o NO₃ e o NO-NO₃ (Equações 29 e 30). Finalmente, o intermediário NO-NO₃ dessorve como NO₂ (Equação 31), libertando assim os sítios ativos para adsorção do NO e do oxigénio.

Mecanismo 1

No mecanismo 2, o NO adsorve na superfície das fibras de carbono ativadas (Equação 27) e reage com o oxigénio em fase gasosa formando NO₂ adsorvido (Equação 32). As restantes reações deste mecanismo são iguais às apresentadas no mecanismo 1.

Mecanismo 2

Nestas equações, C_f() representa os sítios ativos livres e C(NO), C(O), C(NO₂), C(NO₃) e C(NO-NO₃) representam os sítios ativos ocupados com o NO, oxigénio, NO₂, NO₃ e NO-NO₃, respetivamente.

Sudhakar et al. [62] concluíram que o mecanismo 2 é o que melhor se ajusta aos seus resultados experimentais.

As fibras fenólicas apresentaram as maiores conversões de NO. Os autores deste trabalho concluíram que os diferentes desempenhos das fibras de carbono na remoção do NO devem-se a uma combinação de factores, tais como, a quantidade de grupos oxigenados presente na superfície das fibras, a área superficial específica e o volume de microporos.

A oxidação do NO com as fibras de carbono depende da temperatura de reação e das concentrações de entrada de NO e de oxigénio. No seu trabalho, Sudhakar et al. [62] observaram que a atividade catalítica das fibras de carbono na oxidação do NO diminui com o aumento da temperatura de reação. A conversão máxima de NO foi obtida na reação realizada a 30°C. A conversão de NO diminui bastante com o aumento da temperatura de reação, o que suporta a ideia de se usar este método a temperatura ambiente.

O efeito da concentração de oxigénio na oxidação do NO foi estudado pela realização de experiências em que foram utilizadas concentrações de oxigénio entre 5% e 100%. Estas reações foram realizadas com 250 ppm de NO e a 30°C.

A conversão de NO no estado estacionário aumenta com a concentração de oxigénio utilizada. Na reação realizada com 5% obtiveram uma conversão de NO de 28% tendo aumentado para 90% quando foi utilizado 100% de oxigénio.

Sudhakar et al. [62] verificaram que a concentração de entrada do NO tem influência na conversão de NO obtida. A conversão de NO obtida no estado estacionário diminui com o aumento da concentração de entrada do NO.

Rathore et al. [63] investigaram a aplicação das fibras de carbono funcionalizadas com azoto para o controlo das emissões de NO e das partículas na exaustão dos motores a gasóleo. As experiências foram realizadas com fibras de carbono impregnadas com soluções de amónia de diferentes concentrações (3, 5 e 10 M) à temperatura ambiente.

A conversão máxima de NO foi obtida com a fibra impregnada com a solução de amónia 5 M e foi de 70% (condições experimentais: 300 ppm de NO e 20% de oxigénio). Esta fibra apresentou o melhor desempenho na oxidação do NO, por ser a amostra que apresentava a maior quantidade de azoto. O mecanismo de reação proposto por estes autores é igual ao mecanismo 1 proposto por Sudhakar et al. [62].

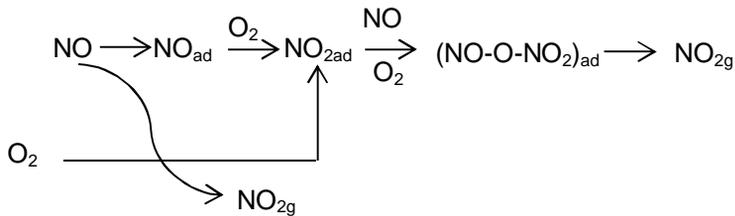
Mochida et al. [49] estudaram a oxidação catalítica do NO a NO₂ com uma fibra de carbono ativada do tipo *Pitch* com uma área superficial específica de 800 m² g⁻¹. As reações foram realizadas à temperatura ambiente na presença e na ausência de humidade.

Na experiência realizada sem a presença de humidade, com 380 ppmv de NO e 20% de oxigénio foi obtida uma conversão de NO de 87%, na reação realizada

com 80% de humidade relativa, a conversão de NO diminuiu para 62% e quando utilizaram 100% de humidade a conversão de NO passou a ser 24%.

Estes autores observaram que o tratamento térmico das fibras a 850°C aumentou a atividade catalítica destes materiais. O tratamento térmico remove os grupos oxigenados presentes na superfície das fibras, aumentando a concentração de centros ativos para a oxidação do NO.

Noutro trabalho, Mochida et al. [64] propõem o seguinte mecanismo para explicarem a oxidação do NO utilizando como catalisador as fibras de carbono:



O NO adsorve na superfície das fibras de carbono ativadas e posteriormente é oxidado a NO₂, que permanece na superfície. Estes autores sugerem a formação de um complexo intermédio (NO-O-NO₂) que fica adsorvido nas fibras e que depois produz NO₂ como produto gasoso.

Mochida et al. [64] observaram que no estado estacionário a espécie predominantemente adsorvida é o NO₂. García et al. [65] e Long et al. [66] através de análises de XPS e de FTIR também identificaram o NO₂ como a espécie mais adsorvida na superfície dos materiais de carbono.

Guo et al. [67] investigaram a oxidação catalítica do NO a NO₂ à temperatura ambiente utilizando como catalisadores duas fibras de carbono (PAN e *Pitch*) e um carvão ativado (Coconut-AC).

O carvão ativado com uma área superficial específica de 1200 m² g⁻¹ apresentou conversões de NO de 81-94% com o aumento da concentração de oxigénio de 2 para 20%, sendo as experiências realizadas com uma concentração inicial de NO de 400 ppm.

A fibra de carbono *Pitch* com uma área superficial específica de 1000 m² g⁻¹ apresentou conversões de NO de 44-75% e a fibra de carbono de poliácilonitrilo (PAN) com uma área superficial específica de 1800 m² g⁻¹ apresentou conversões de NO de 25-68%.

O carvão ativado utilizado neste estudo demonstrou ser mais ativo para esta reação do que as fibras de carbono, apresentando elevadas conversões de NO mesmo quando se usou apenas 2% de oxigênio.

Estes autores concluíram que atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO não está relacionada com a sua área superficial específica.

Ahmed et al. [68] sugerem que o NO é oxidado pelo oxigênio a NO₂ na fase gasosa e posteriormente é adsorvido na superfície do carvão. Esta interpretação é suportada pelas suas observações experimentais em que a quantidade de NO₂ adsorvido foi aproximadamente 50 vezes maior do que NO.

Wang et al. [69] estudaram a remoção do NO com nanofibras de carbono à temperatura ambiente. As experiências foram realizadas à temperatura ambiente com 20 ppm de NO, 21% O₂ e com 0,10 g de amostra. Foram obtidas conversões de NO superiores a 60%. O mecanismo de reação proposto por estes autores é igual ao mecanismo 2 proposto por Sudhakar et al. [62].

Matzner e Boehm [70] defendem que a presença de azoto nos carvões ativados aumenta a adsorção do NO e que a quimissorção do NO está relacionada com a transferência dos eletrões da superfície do carbono para a molécula do NO. Os mesmos autores defendem que o oxigênio é quimissorvido na superfície do carbono, devido à formação do ião superóxido O₂⁻. Este superóxido resulta da transferência de eletrões dos estados de energia elevados para o oxigênio adsorvido. Quando os átomos de carbono são substituídos por átomos de azoto nas camadas de grafeno, os eletrões extra dos grupos azotados ocupam estados de energia elevados.

A reação do NO com os materiais de carbono a altas temperaturas sem a presença de oxigênio é bastante complexa. Existem alguns estudos sobre esta reação, no entanto os mecanismos envolvidos ainda não estão completamente esclarecidos.

Smith et al. [71] estudaram a reação do NO com um carvão ativado a temperaturas inferiores a 200°C e chegaram a conclusão que a quimissorção do NO na superfície do carbono resulta na formação de complexos oxigenados e na libertação de azoto:



A formação dos complexos de superfície C(N) parece ser o primeiro passo da reação entre o NO e o carbono no regime de altas temperaturas:



Yang et al. [72] estudaram em detalhe o mecanismo de redução do NO com um carvão ativado sem a presença de oxigênio. Estes autores realizaram ensaios de redução a temperatura programada, em que a temperatura foi aumentada de 25 até 850°C com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e com 1500 ppm de NO.

Nestas condições, observaram a formação simultaneamente de complexos oxigenados C(O) e azotados C(N) para temperaturas de reação inferiores a 200°C.

Além disso, foi reportado por estes autores que a adsorção do NO a altas temperaturas resulta numa maior formação de complexos C(N). Os resultados obtidos por Yang et al. [72] parecem suportar a Equação 34 como o primeiro passo da reação e que pode ser dividido em duas reações elementares:



A dissociação da ligação N-O leva a formação de complexos C(O) e C(N). Nas reações a altas temperaturas, são formadas maiores quantidades de complexos C(O) e C(N), não existindo NO na superfície do material, o que sugere que a dissociação do NO para formar os complexos oxigenados e azotados é uma reação rápida, devido à baixa energia de ativação. Foi proposto que a formação destes complexos é o passo controlante na fase inicial da reação, e a sua decomposição é o passo controlante no estado estacionário. A dessorção destes complexos praticamente não ocorre para temperaturas de reação inferiores a 600°C.

O mecanismo de formação de azoto ainda não é bem compreendido mas é geralmente aceite que a decomposição dos complexos C(N) a temperaturas elevadas conduz à formação do azoto:



Yang et al. [72], nos ensaios de redução a temperatura programada observaram a libertação de CO e de CO₂. O CO poderá resultar da decomposição dos complexos oxigenados C(O):



O mecanismo de formação do CO₂ é mais complexo. O CO₂ deverá ser formado pela interação do NO com os complexos oxigenados C(O) [73]:



As altas temperaturas fazem com que aumente a concentração de CO, e assim a formação do CO₂ também poderá ocorrer pela seguinte reação:



Estes autores chegaram à conclusão que o mecanismo de reação do NO com os materiais de carbono depende da temperatura de reação, existindo dois mecanismos diferentes, dependendo das temperaturas de reação. Para temperaturas de reação inferiores a 300°C, o mecanismo da reação poderá ser resumizado como:



A reação do NO com os materiais de carbono a baixas temperaturas é governada pela quimissorção do NO na superfície do carbono com a formação de complexos oxigenados. A decomposição dos complexos de superfície só ocorre a altas temperaturas, por isso a reação entre o NO e o carvão cessa quando a superfície do carvão estiver saturada com complexos C(O) e C(N).

Tomita et al. [23] também estudaram a reação dos materiais de carbono com o NO e demonstraram por balanço de massa e por análises de XPS que as espécies azotadas ficam adsorvidas na superfície dos materiais de carbono.

Para as altas temperaturas, o mecanismo de reação do NO com os materiais de carbono pode ser representado pelas seguintes reações:



Com o aumento da temperatura, a reação de gasificação é mais relevante do que a quimissorção do NO na superfície do carbono. Os complexos oxigenados na superfície desorvem como CO₂ criando mais sítios ativos para a reação com o NO. Assim essas reações dependem fortemente das condições de reação, que controlam a desorção dos complexos oxigenados de superfície. A altas temperaturas existe um maior número de sítios suscetíveis para a quimissorção do NO, e portanto para a formação de C(N).

Os mecanismos propostos por estes autores para o regime de baixas e altas temperaturas estão de acordo com os resultados experimentais obtidos por Guerrero et al.[74], Sorensen et al.[75], Arenillas et al. [76], Pevida et al.[77] e Teng et al. [78].

Tighe et al. [79] investigaram a redução do NO com diferentes materiais de carbono: carvão ativado, carvão ativado impregnado com metais de transição (ferro, níquel, cobre e nitrato de platina), fulerenos, nanotubos de carbono e fuligem produzida a partir de um motor de pesados a gásóleo. Foram realizados ensaios de redução a temperatura programada, com o aquecimento da amostra de 25 até 850°C com 560 ppm de NO e com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Verificou-se que o NO não é reduzido a temperaturas inferiores a 500°C.

Nos materiais sem metais observou-se a libertação de CO e de CO₂, não havendo redução de NO a temperaturas inferiores a 550°C, começando a reduzir o NO a 650°C. Aos 850°C foram obtidas conversões de NO de 13% com os nanotubos de carbono e 88% com o carvão ativado.

Os materiais com metais apresentaram conversões de redução do NO superiores às observadas com os materiais sem metais. Nos ensaios realizados com os carvões com metais foi observado que, para além de ser libertado CO e CO₂, também é libertado N₂O. O N₂O exerce, direta e indiretamente, um grande impacto no clima terrestre. Apresenta um elevado potencial de estufa, cerca de 200-300 vezes superior ao do CO₂ [80, 81].

Matzner e Boehm [70] estudaram a redução do NO com carvões ativados com diferentes quantidades de azoto na sua estrutura. A redução do NO tornou-se importante aos 400°C com os materiais de carbono sem azoto, nos carvões com azoto a redução do NO começa aos 300°C. A presença do azoto nos carvões ativados faz com que a redução do NO comece a temperaturas inferiores às verificadas quando a reação é realizada com os materiais sem azoto.

A influência de oxigénio na redução do NO com os materiais de carbono tem atraído bastante atenção. O aumento da redução do NO pelos materiais de carbono na presença de oxigénio tem sido observado por muitos investigadores [34, 82, 83]. No entanto, poucas publicações se focaram no mecanismo desta reação, sendo que ainda existem muitas dúvidas sobre o papel do oxigénio na redução do NO a N₂ com os materiais de carbono [84]: (a) o oxigénio converte o NO a NO₂; (b) oxigénio produz CO que é eficaz para a redução do NO; (c) o oxigénio cria sítios ativos no carbono; e (d) o oxigénio ativa as espécies C(N). Todos estes efeitos podem aumentar a velocidade de reação entre o carbono e o NO, mas não é fácil de interpretar sem ambiguidade.

Yamashita et al. [82] concluíram que a presença do oxigénio aumenta significativamente a redução do NO. Mesmo uma pequena quantidade de oxigénio aumenta a redução do NO. Com base nos seus resultados experimentais, propuseram o seguinte mecanismo para a redução do NO com o carvão na presença do oxigénio:



Estes autores observaram a libertação de azoto desde do início da reação do NO com o carvão, tendo por isso assumido que o passo inicial da reação é a quimissorção do NO nos sítios ativos livres (Equação 42). Dando-se a regeneração dos sítios ativos C_f(·) de acordo com as Equações 43 e 44. O papel do oxigénio é

aumentar a concentração dos complexos reativos intermediários C(O) e complexos estáveis C-O de acordo com as Equações 16 e 45. O aumento da concentração das espécies C(O) aumenta o número de sítios ativos para a reação.

A presença do CO que é formado pela decomposição dos complexos oxigenados, também reduz o NO produzindo CO₂ [84]:



Alguns autores propõem que o aumento da atividade catalítica dos materiais de carbono na redução do NO na presença de oxigénio é devido a formação do NO₂. O NO é oxidado pelo oxigénio a NO₂, que então reage com o carbono e forma NO e N₂ [85]. No entanto, Suzuki et al. [57] descobriram que oxidação do NO a NO₂ não é assim tão benéfica, porque o principal produto da reação entre o NO₂ e o carbono é o NO e não o N₂.

Yang et al. [58] também estudaram a reação de redução do NO com os materiais de carbono na presença de oxigénio. Observaram que a presença de oxigénio aumenta a atividade catalítica dos materiais de carbono na redução do NO. Os autores deste trabalho explicam este aumento pelo facto de oxigénio e do NO₂, que é formado pela reação entre o NO e o oxigénio, aumentarem a concentração de sítios ativos para a redução do NO.

Estes autores também estudaram a redução do NO com um carvão oxidado, e observaram que o efeito dos complexos oxigenados presentes neste material é similar ao observado com o oxigénio na fase gasosa, existindo uma concentração ótima de complexos oxigenados na superfície, porque se estiverem em excesso a redução do NO é inibida.

Wan et al. [86] testaram carvões ativados com e sem azoto na redução do NO na presença de oxigénio. Foram realizados ensaios de redução a temperatura programada utilizando 0,1% NO+0,6% O₂. A redução do NO começa aos 300°C quando se utilizam os materiais de carbono com azoto, e nos materiais que não apresentam azoto a redução só começa aos 500°C.

De acordo com alguns estudos [43, 47, 87] as espécies azotadas são centros catalíticos ativos que facilitam a formação do NO₂ devido à ativação do oxigénio molecular, de acordo com as reações (49) e (50):



Os sítios livres do carbono desempenham um papel importante na redução do NO com os materiais de carbono. A quimissorção do O₂ e do NO na superfície do carbono ocorre pelas Equações 16 e 42 e os sítios ativos podem ser regenerados pela decomposição das espécies oxigenadas de superfície C (O) a altas temperaturas de acordo com as reações 51 e 52. A decomposição do C(O) é o passo controlante para a quimissorção do NO no regime a baixas temperaturas.



O NO₂ é um oxidante mais forte do que o oxigénio facilitando a decomposição dos complexos oxigenados (Equação 53) a baixas temperaturas [88-90]. Assim os sítios ativos necessários para a redução do NO ficam livres a baixas temperaturas. É por esta razão que a redução do NO na presença de oxigénio ocorre a temperaturas mais baixas do que nas reações de redução do NO sem oxigénio.

A presença de oxigénio aumenta a redução do NO, mas do ponto de vista económico é preciso ter em atenção o consumo do material de carbono pela presença do oxigénio.

1.8 Materiais de carbono

Os materiais de carbono têm sido aplicados em diversas áreas, tais como separação de gases, purificação da água e do ar, células de combustível, cromatografia e principalmente em adsorção e catálise [91-93]. Estes materiais são bastante utilizados devido às suas propriedades, como por exemplo, elevada área superficial específica, grande volume de poros, boa estabilidade mecânica, quimicamente inertes na maioria dos meios líquidos e em atmosferas não

oxidantes, e a possibilidade de se poderem ajustar as suas propriedades texturais e químicas para fins específicos.

Os materiais de carbono considerados nestas aplicações têm uma estrutura gráfica, baseada em átomos de carbono agrupados em camadas de anéis aromáticos unidos, com um certo grau de planaridade, que depende do grau de grafitação dos carbonos. Os materiais de carbono possuem grandes quantidades de carbono hibridizado sp^2 .

Interações de van der Waals ligam as camadas de grafeno, que podem ter uma estrutura ordenada (por exemplo, grafite, carbonos grafitados) ou uma estrutura desordenada (por exemplo, carvões ativados e negro de carbono). O arranjo estrutural das camadas de grafeno é responsável pelas propriedades físico-químicas dos materiais de carbono, e assim pelas suas aplicações.

A reatividade dos materiais de carbono está relacionada com o seu grau de desordem, nomeadamente as imperfeições e defeitos (por exemplo, anéis não aromáticos e estruturas de carbono livres). Estes locais juntamente com as extremidades das camadas de grafeno, são centros ativos porque têm muitos eletrões desemparelhados onde os heteroátomos, como oxigénio, azoto, hidrogénio e enxofre, podem quimiosorver, dando origem a vários grupos funcionais superficiais.

A concentração e distribuição dos grupos superficiais presentes no carbono dependem do tipo de carbono e dos pré-tratamentos aplicados. Os heteroátomos presentes na superfície dos materiais de carbono são responsáveis pelas propriedades químicas dos materiais de carbono.

Os grupos superficiais podem atuar como sítios de ancoragem para as fases ativas na preparação de catalisadores suportados, ou podem ser sítios ativos para as reações catalíticas.

1.8.1 Carvão ativado

Os carvões ativados são materiais de carbono porosos produzidos a partir de matérias vegetais ou minerais, por ativação química ou física. A estrutura porosa dum carvão ativado depende do precursor a partir do qual é preparado, do método de ativação usado e da extensão (grau de queima) dessa ativação [94, 95]. O desenvolvimento da estrutura porosa de um carvão ativado pode ser efetuado por gasificação parcial com dióxido de carbono, vapor de água (ativação física), ou por

ativação direta do precursor com ácido fosfórico, cloreto de zinco ou hidróxido de potássio (ativação química).

A sua resistência aos meios ácidos e básicos, a possibilidade de controlar, dentro de certos limites, a sua porosidade e a sua química de superfície, o seu baixo custo, a sua elevada área superficial específica e a sua estrutura porosa bem desenvolvida [96] são responsáveis pela vasta utilização destes materiais em diversas aplicações, tais como purificação de águas, recuperação de solventes, separação de oxigénio e azoto e suportes para catalisadores [97-99].

Embora as propriedades texturais destes materiais sejam extremamente importantes, a natureza química da sua superfície exerce uma forte influência no seu desempenho [100]. Os carvões ativados possuem na sua estrutura átomos de hidrogénio, oxigénio, azoto, cloro e enxofre cuja origem pode estar associada ao precursor usado, ao método de ativação ou podem ser introduzidos por pós-tratamentos. Eles podem existir na forma de grupos funcionais neutros, básicos e ácidos [101]. Para além dos heteroátomos, os eletrões deslocalizados dos anéis aromáticos e as valências insaturadas também contribuem para a basicidade destes materiais.

1.8.2 Xerogéis de carbono

Os xerogéis de carbono têm recebido uma especial atenção na literatura na última década devido ao seu grande potencial e versatilidade [102-105] desde a sua introdução por Pekala em 1989 [106].

Os xerogéis de carbono são preparados por policondensação sol-gel de derivados de benzeno (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, ...) e aldeídos (formaldeído e furfural) num solvente, seguida de secagem e carbonização. Os precursores mais comuns são o resorcinol e o formaldeído, utilizando água como solvente e hidróxido de sódio (ou carbonato de sódio) como catalisador [107, 108].

A popularidade crescente dos xerogéis de carbono é em grande parte devida às suas únicas e controláveis propriedades físico-químicas, nomeadamente uma elevada área superficial específica ($400-1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), elevada porosidade, tamanho médio de poro controlável, massa volúmica elevada ($0,6-0,8 \text{ g cm}^{-3}$), condutividade elevada e podem ser preparados na forma desejada (monólitos, película fina ou pó) [109-111].

Devido às suas excelentes propriedades, eles são utilizados em diversas aplicações tais como, catálise [107, 112], adsorção [113, 114] e no armazenamento de energia [115, 116].

A textura porosa [108, 117] e a química superficial dos xerogéis de carbono [118] podem ser adaptadas às necessidades específicas do processo em que vão ser utilizados. A textura porosa dos xerogéis de carbono depende fortemente das variáveis de síntese (pH do processo sol-gel, técnica de secagem do gel orgânico e do procedimento de carbonização).

Todos os passos de síntese interferem no desenvolvimento da porosidade dos xerogéis de carbono. Isto dá ideia não apenas da versatilidade deste tipo de materiais de carbono, mas também da sua complexidade. Um dos parâmetros mais importantes é o pH da solução inicial, uma vez que a sua variação causa mudanças significativas nas propriedades porosas dos xerogéis de carbono. Dependendo do pH, podem obter-se materiais não porosos ou materiais de carbono com uma estrutura porosa muito desenvolvida.

O efeito do pH na área superficial específica e no volume total de poros dos xerogéis de carbono é mostrado na Figura 5.

Observando a Figura 5, verifica-se que o volume de poros e a área superficial específica são praticamente nulos nos xerogéis de carbono sintetizados com um pH inicial entre 7,0 e 7,5. Com a diminuição do pH de 7,0 para 6,5 a área superficial específica aumenta para $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, permanecendo constante na gama de pH entre 6,0 e 5,5. O volume de poros aumenta aproximadamente de modo linear com a diminuição de pH de 7,0 para 5,7 e permanece constante à volta dos $0,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na gama de pH entre 5,7 e 5,5.

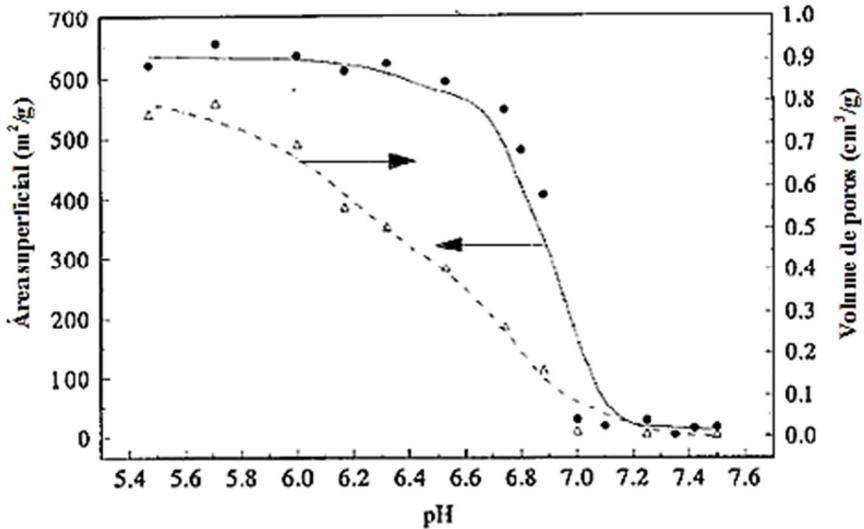


Figura 5 – Efeito do pH da solução inicial do resorcinol com o formaldeído na área superficial específica e no volume de poros dos xerogéis de carbono [104].

Um pH elevado na solução inicial do resorcinol com o formaldeído origina poros com uma estrutura pouco resistente, que não suporta as condições de secagem e de carbonização, o que faz com que a nanoestrutura colapse, conduzindo a xerogéis de carbono não porosos. Por outro lado, um pH baixo na solução inicial do resorcinol com o formaldeído origina materiais com uma estrutura forte, de tal modo que, mesmo após o tratamento a altas temperaturas, a textura permanece intacta [119].

1.8.3 Fibras de carbono ativadas

As fibras de carbono ativadas são materiais de carbono com um número significativo de vantagens em relação aos carvões ativados convencionais [120, 121]. Relativamente aos carvões ativados estes materiais apresentam velocidades de transferência de massa [98], capacidades de adsorção e velocidades de adsorção/dessorção mais elevadas [122].

As fibras de carbono apresentam elevadas áreas superficiais, poros estreitos e muito uniformes, regra geral em forma de fenda, cuja dimensão pode ser controlada pela escolha do precursor, ajuste das condições de produção ou por modificação por pós-tratamentos [123].

O facto das fibras de carbono ativadas poderem ser produzidas na forma de fio, em pó ou em monólitos [124], faz com possam ser aplicadas em reatores estruturados, o que pode ser vantajoso nas aplicações industriais.

As fibras de carbono são materiais de morfologia fibrosa, geralmente de estrutura não gráfica, obtidas por carbonização de fibras orgânicas naturais, sintéticas ou procedentes de precursores orgânicos. Os precursores utilizados para a produção das fibras de carbono ativadas incluem materiais fibrosos poliméricos sintéticos e naturais tais como materiais celulósicos, resinas fenólicas [125], resinas de vinilpiridina, poliácridonitrilo e fibras têxteis acrílicas [126].

O processo de produção das fibras de carbono ativadas pode ser dividido em três fases; (i) estabilização da estrutura do polímero; (ii) carbonização em atmosfera inerte e (iii) ativação física com um gás oxidante [127].

1.8.4 Nanotubos de carbono

Em 1991, Sumio Iijima [128] apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanómetros e comprimentos da ordem de microns, levando a grandes razões comprimento/diâmetro.

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades especiais devido à combinação da sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Os nanotubos de carbono são folhas de grafeno enroladas constituídas por carbonos sp^2 [129]. Devido às suas características, os nanotubos de carbono suscitaram um grande interesse nos investigadores, como pode ser verificado pelo crescimento exponencial do número de publicações desde a sua descoberta [130-136].

Os nanotubos de carbono podem ser constituídos por apenas uma folha de grafeno (single-walled carbon nanotubes (SWCNT) como se mostra na Figura 6 (a)) ou por múltiplas folhas de grafeno (multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) como se mostra na Figura 6 (b)).

As dimensões típicas de um MWCNT são: diâmetro externo 2-20 nm, diâmetro interno 1-3 nm, comprimento 1 μ m. A distância entre os tubos é de 340 pm, que é ligeiramente maior do que a distância entre os planos na grafite. Na literatura são reportados valores de área superficial específica para os nanotubos de parede

simples entre os 400 e os 900 m² g⁻¹, enquanto para os nanotubos de parede múltipla variam entre 150 e os 300 m² g⁻¹ [133].

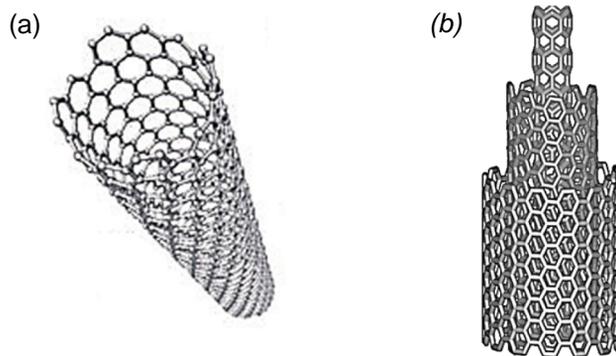


Figura 6- Representação de um nanotubo de carbono de parede simples (a) e de parede múltipla (b) [137].

A funcionalização química dos nanotubos de carbono é essencial para que estes materiais possam ser aplicados. Os grupos funcionais com oxigénio e/ou azoto e os eletrões deslocalizados na estrutura de grafeno definem o carácter básico/ácido e hidrofílico/hidrofóbico da superfície dos nanotubos de carbono. Estes factores, por sua vez determinam o comportamento de adsorção, as propriedades catalíticas e eletroquímicas destes materiais.

Os nanotubos de carbono representam uma alternativa aos carvões ativados [133] pelas seguintes razões: (i) elevada pureza; (ii) excelentes propriedades mecânicas, (iii) elevada condutividade, (iv) elevada estabilidade térmica e (v) ausência de microporos, minimizando as limitações à transferência de massa [138].

1.9 Grupos funcionais

Os materiais de carbono apresentam propriedades superficiais peculiares, que podem ser modificadas de acordo com as necessidades específicas das aplicações [139, 140].

Em geral, a química superficial é o factor determinante no desempenho destes materiais no controlo das emissões de NO_x [46]. Desta forma, especial atenção será dada a este ponto, e em particular às funcionalidades azotadas, às quais é atribuído um importante efeito promotor na remoção do NO [28, 47].

1.9.1 Funcionalidades oxigenadas

Os grupos funcionais oxigenados são os grupos usualmente introduzidos na superfície dos materiais de carbono e influenciam fortemente o seu desempenho em sensores [141], no armazenamento de energia, em sistemas de conversão [134, 142] e nas reações catalíticas [96].

A presença dos grupos oxigenados aumenta o número de sítios ativos e a densidade eletrônica na superfície dos materiais de carbono, melhorando assim as suas propriedades catalíticas [143].

As funcionalidades oxigenadas que normalmente estão presentes na superfície dos materiais de carbono estão representadas na Figura 7.

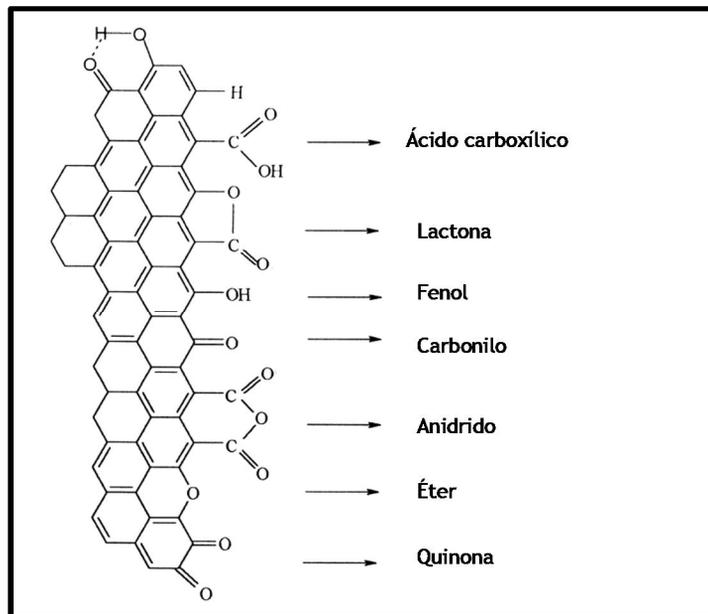


Figura 7 - Exemplos de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície de um material de carbono [144].

Os grupos oxigenados podem ser introduzidos nos materiais de carbono recorrendo a tratamentos oxidativos, em fase gasosa (oxigênio, ozono, protóxido de azoto, dióxido de carbono, etc.) ou em fase líquida (ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, etc.) [96, 145].

Estes tratamentos produzem três tipos de grupos oxigenados: ácidos, básicos ou neutros. Os grupos ácidos incluem ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas e fenóis,

enquanto os carbonilos e éteres são neutros ou podem formar estruturas básicas [145].

A introdução de grupos oxigenados ácidos faz com que a superfície dos materiais de carbono fique mais hidrofílica, diminui o valor de pH no ponto de carga zero e aumenta a densidade de cargas negativas na superfície dos materiais.

A oxidação em fase gasosa e em fase líquida aumenta a concentração de grupos superficiais oxigenados; enquanto os tratamentos térmicos podem ser usados para remover seletivamente alguns dos grupos oxigenados formados, aumentando a basicidade dos materiais de carbono.

Os ensaios de dessorção a temperatura programada realizados nos materiais de carbono mostram que os grupos superficiais oxigenados se decompõem sob aquecimento. Os gases libertados consistem nomeadamente em CO_2 a baixas temperaturas e predominantemente CO a altas temperaturas [139]. A Figura 8 sumariza os intervalos de temperatura correspondentes a evolução do CO e do CO_2 resultantes da decomposição das várias funcionalidades oxigenadas.

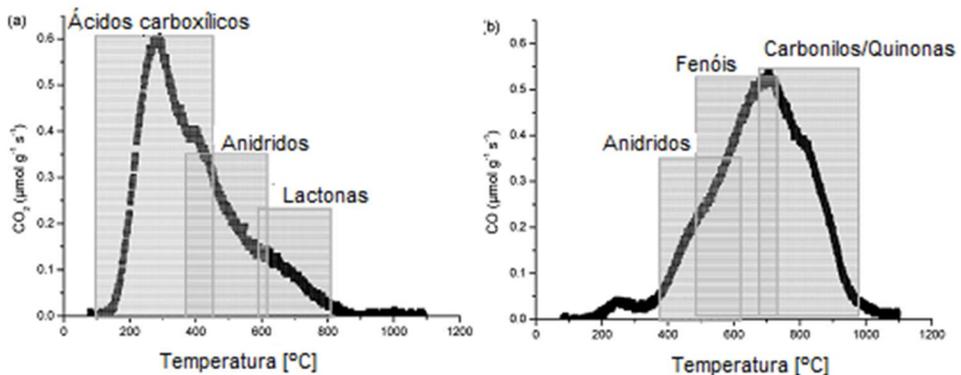


Figura 8 - Intervalos de temperatura correspondentes a evolução do CO_2 (a) e do CO (b) resultantes da decomposição das várias funcionalidades oxigenadas [144].

1.9.2 Funcionalidades azotados

Em catálise heterogénea, a introdução de azoto nos materiais de carbono tem como objetivo tornar a superfície destes materiais básica, e assim melhorar as suas propriedades de adsorção. Os grupos azotados contribuem com um ou dois eletrões adicionais para o sistema aromático de eletrões- π da matriz do carbono, aumentando a mobilidade eletrónica e a sua atividade catalítica nas reações de

oxidação [91, 146, 147]. Além disso, o papel catalítico das espécies azotadas nas propriedades oxidativas do carbono também está relacionada com a sua capacidade para ativar o oxigênio pela formação de íons superóxido [87].

Os três métodos mais frequentemente utilizados para a obtenção de materiais de carbono enriquecidos com azoto são os seguintes:

(1) Os materiais de carbono são sujeitos a pós-tratamentos em fase líquida ou em fase gasosa com precursores de azoto [148, 149];

(2) Carbonização e ativação de polímeros com azoto na sua estrutura (por exemplo, poliamidas, poliimidas e fibras acrílicas) [126, 149-151]. Os materiais de carbono obtidos por este método apresentam grandes quantidades de azoto na sua estrutura. Nomeadamente grupos azotados termicamente estáveis, devido a estes tratamentos serem realizados a altas temperaturas. Outra vantagem deste método de preparação é a possibilidade de se obter materiais com a forma pretendida, elevada resistência mecânica e poder controlar a sua composição química.

(3) Introdução de precursores de azoto durante o processo de síntese dos materiais de carbono. Por exemplo no caso dos xerogéis de carbono, o mecanismo de polimerização do resorcinol e do formaldeído envolve substituições aromáticas eletrofílicas seguidas de reações de condensação para a formação do polímero. Similarmente aos fenólicos podem ser usados outros nucleófilos na reação com o formaldeído, tais como a melamina e a ureia, obtendo-se assim xerogéis de carbono com uma estrutura porosa bem desenvolvida e com azoto uniformemente distribuído na sua matriz [152-154].

O tipo de funcionalidades azotadas presentes na superfície dos materiais de carbono depende do tratamento aplicado. Isto incluiu os precursores com azoto utilizados, a atividade química da superfície dos materiais de carbono e a temperatura do tratamento. As funcionalidades azotadas que poderão estar presentes na superfície dos materiais de carbono estão representadas na Figura 9.

O N-6 corresponde ao azoto piridínico, que contribui com um eletrão-p para o sistema aromático. O N-5 corresponde ao azoto pirrólico e ao azoto piridínico associado a uma funcionalidade oxigenada sendo este grupo denominado de piridona. Este grupo contribui para o sistema π com dois eletrões-p. Estas funcionalidades azotadas são responsáveis pelo aumento da basicidade dos materiais de carbono, uma vez que a piridina e a pirrole são bases de Lewis (piridina: k_b : $2,3 \times 10^{-9}$; pirrole: k_b : $2,5 \times 10^{-14}$) [149]. No entanto, a natureza básica-

ácida dos materiais de carbono é governada pelo grau de heterogeneidade dos grupos superficiais com azoto criados na superfície dos materiais de carbono.

N-Q é denominado de azoto quaternário e é representado pelo azoto que substitui o carbono na estrutura aromático do grafeno, está sub-coordenado e contribui com um eletrão para o sistema π conjugado da matriz aromática do carbono [155]. Este grupo azotado não contribui para a basicidade nos materiais de carbono. O grupo N-X representa os óxidos de azoto, que têm um caráter ácido [156].

Observando a Figura 9, verifica-se que todas as funcionalidades azotadas estão localizadas nas bordas das estruturas de grafeno dos materiais de carbono, exceto o azoto quaternário.

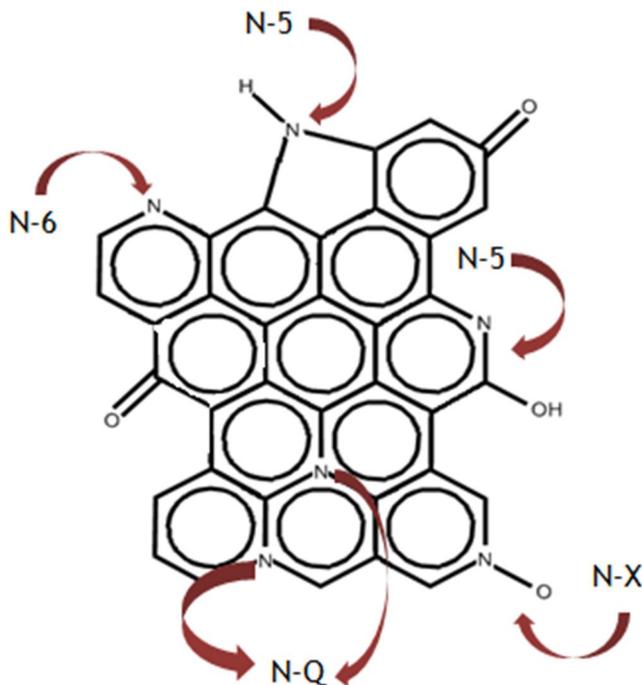


Figura 9 – Representação esquemática dos grupos azotados que poderão estar presentes nos materiais de carbono [155].

1.10 Objetivos do trabalho

Neste trabalho pretende-se explorar as potencialidades dos próprios materiais de carbono como catalisadores e/ou adsorventes no controlo das emissões de NO_x . Neste contexto, um dos objetivos do trabalho é a preparação e funcionalização de materiais com propriedades físico-químicas (textura e química superficial)

controladas, de forma a avaliar isoladamente a sua influência na adsorção de NO, na oxidação do NO a NO₂. Particular atenção será dada aos grupos superficiais azotados, uma vez que a estes grupos é atribuído um efeito promotor nas aplicações visadas.

Os grupos azotados serão introduzidos na superfície dos materiais de carbono por meio de pós-tratamentos com compostos azotados (ureia, melamina e amónia). Também serão preparados materiais de carbono com azoto, em que o azoto está inserido na matriz do carbono, usando precursores com azoto no processo de síntese dos materiais (fibras têxteis acrílicas, xerogéis de carbono).

Para se avaliar o efeito promotor dos grupos azotados também serão preparados materiais de carbono sem azoto e com propriedades texturais semelhantes às dos materiais preparados com os precursores de azoto.

Neste trabalho pretende-se utilizar os materiais preparados na adsorção e na oxidação do NO.

Será analisado o efeito da composição da alimentação (concentração de NO, NO₂, O₂, CO, CO₂), na oxidação do NO a baixas temperaturas. Também será estudado o efeito da temperatura de reação na atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO.

Será proposto um mecanismo de reação do NO com o oxigénio e com os materiais de carbono.

Serão realizados ensaios de dessorção a temperatura programada nos materiais após reação, para estudar a força de adsorção dos diferentes compostos na superfície dos materiais de carbono.

Um parâmetro muito importante para a eventual viabilização deste processo é a estabilidade dos catalisadores, que será avaliada realizando reações de longa duração.

Capítulo 2 – Parte Experimental

Este capítulo está dividido em seis partes: na primeira descrevem-se os tratamentos usados para modificar a química superficial dos carvões ativados; na segunda explicam-se os procedimentos utilizados na preparação dos xerogéis de carbono com e sem azoto; na terceira descreve-se o processo utilizado para a preparação das fibras de carbono ativadas; na quarta são descritos os tratamentos realizados para modificar a química superficial dos nanotubos de carbono (tratamentos com precursores de oxigénio e de azoto e tratamentos térmicos); na quinta são explicadas as técnicas utilizadas para caraterizar os materiais preparados; e por fim descreve-se o sistema de reação e análise, que inclui o equipamento usado e o procedimento experimental.

Carvão ativado



2.1 Modificação da química superficial do carvão ativado

O carvão ativado escolhido para material base foi o Norit Rx 3 (amostra AC). Um dos objetivos deste trabalho consiste em avaliar a influência da química superficial do carvão ativado na remoção do NO. Para tal, foram realizados tratamentos de oxidação, tratamentos com precursores de azoto e um tratamento térmico. A seguir, descrevem-se os respetivos procedimentos experimentais.

2.1.1 Tratamentos oxidativos

Com o objetivo de introduzir grupos superficiais oxigenados com diferentes propriedades na superfície do carvão ativado, foi realizado um tratamento em fase líquida com uma solução de ácido nítrico que permite obter materiais com características ácidas, e um tratamento em fase gasosa com 5% de oxigénio que introduz grupos superficiais oxigenados com propriedades neutras / básicas [139].

2.1.1.1 Oxidação em fase líquida com ácido nítrico

A modificação da química superficial do carvão ativado pela oxidação em fase líquida com ácido nítrico foi realizada num Soxhlet de extração de 250 mL no qual se colocaram 5 g de amostra. Ligou-se o Soxhlet ao condensador e ao balão contendo 400 mL de HNO₃ 5 M (Figura 10). O ácido foi aquecido até a temperatura de ebulição e o sistema foi mantido em refluxo durante 6 h. No final do tratamento, o carvão ativado foi lavado com água destilada até pH neutro (amostra AC-HNO₃).

2.1.1.2 Oxidação em fase gasosa com 5% de O₂

Colocaram-se 5 g de amostra num reator tubular de quartzo. A amostra foi aquecida com uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 425°C sob um caudal de 75 cm³ min⁻¹ de azoto, após o que se adicionou um caudal de 25 cm³ min⁻¹ de ar, tendo-se mantido estas condições durante 1 hora. Ao fim deste tempo a amostra foi arrefecida até à temperatura ambiente em corrente de azoto (amostra AC-O).



Figura 10 – Instalação experimental da oxidação em fase líquida com HNO_3 .

2.1.2 Tratamentos com precursores de azoto

Para introduzir grupos superficiais azotados nos carvões ativados foram realizados pós-tratamentos com precursores de azoto (melamina e ureia) sob diferentes condições experimentais. O tratamento com melamina deverá introduzir grupos azotados doadores de elétrons nos planos basais, enquanto o tratamento com ureia deverá introduzir grupos azotados reativos (amidas, aminas e nitrilos) que deverão localizar-se sobretudo nas extremidades das camadas grafénicas [143].

2.1.2.1 Tratamento com ureia à temperatura ambiente

Colocaram-se 0,5 g de carvão ativado em contato com 100 mL de uma solução de ureia 1,0 M durante 24 h sob agitação. O carvão foi filtrado e colocado na estufa. Para estabilizar os grupos azotados introduzidos, as amostras foram aquecidas a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 600°C sob um caudal de azoto de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, tendo-se mantido esta temperatura durante 50 min (amostra AC-U).

2.1.2.2 Tratamento com ureia num reator de alta pressão

Este tratamento foi realizado num reator de alta pressão com 160 mL de capacidade (Figura 11). Colocaram-se 70 mL de uma solução de ureia com uma concentração de 0,1 M (1,0 M) com 0,2 g de carvão ativado original no reator. De seguida realizou-se a purga do reator fazendo passar azoto durante 3 minutos, com o objetivo de remover o oxigénio presente no sistema. Em seguida, pressurizou-se o reator com 5 bar de azoto, após o que se procedeu ao

aquecimento da solução sob agitação constante (180 rpm) até 200°C, temperatura que foi mantida durante 2 horas. Quando essa temperatura foi atingida, a pressão do reator era de 20 bar. Após o tratamento o carvão foi submetido ao tratamento térmico descrito anteriormente (Secção 2.1.2.1).

As amostras obtidas serão referidas como AC-U-0.1M-T-P e AC-U-1M-T-P, quando a concentração da solução de ureia utilizada foi de 0,1 M e 1,0 M, respectivamente.

Este tratamento também foi realizado com carvão ativado previamente oxidado com ácido nítrico (amostra AC-HNO₃), utilizando uma solução de ureia com uma concentração de 1,0 M. Este ensaio foi realizado nas mesmas condições de agitação, pressão e temperatura utilizadas para o carvão ativado original. A amostra resultante deste tratamento foi designada como AC-HNO₃-U-1M-T-P.



Figura 11 – Reator de alta pressão.

2.1.2.3 Tratamento com melamina à temperatura ambiente

Colocaram-se 3 g de carvão ativado em contato com uma solução de melamina (1,3 g de melamina com 100 mL de etanol 80%), tendo-se agitado esta solução durante 5 horas. A mistura foi aquecida até a evaporação do solvente [157,158].

A amostra impregnada com melamina foi aquecida a 10 °C min⁻¹ até 600°C sob um caudal de azoto de 100 cm³ min⁻¹, tendo-se mantido esta temperatura durante 50 min (amostra AC-M).

2.1.3 Tratamento térmico

O carvão ativado original foi tratado termicamente em atmosfera inerte para remover os grupos funcionais superficiais presentes nesta amostra.

2.1.3.1 Tratamento térmico a 1100°C sob atmosfera inerte

Cerca de 3 g de amostra de carvão ativado foram colocadas num reator de quartzo. A amostra foi aquecida sob um caudal de azoto de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1100°C , tendo ficado a esta temperatura durante uma hora (amostra AC-1100°C).

Xerogéis de carbono



2.2 Preparação de xerogéis de carbono com e sem azoto

Nesta secção é descrita a preparação dos xerogéis de carbono com e sem azoto. Os xerogéis de carbono com azoto foram preparados introduzindo precursores azotados (melamina e ureia) durante o processo de síntese.

O desempenho destes xerogéis de carbono na remoção do NO será comparado com o desempenho de xerogéis de carbono preparados nas mesmas condições experimentais, mas em que não foi inserido nenhum precursor de azoto.

Foram preparados xerogéis de carbono com e sem azoto seguindo dois procedimentos diferentes, descritos a seguir.

2.2.1 Xerogéis de carbono com azoto- Método 1

Este método baseia-se no procedimento descrito na referência [152]. Com o objetivo de obter materiais com diferentes propriedades texturais, usaram-se três pHs diferentes na síntese (5,3, 6,0 e 6,9) e três temperaturas diferentes de carbonização (500, 700 e 900°C).

Misturou-se 15 g de resorcinol com 3 g de melamina (4 g de ureia) em 18 mL de água destilada. A solução foi aquecida com agitação até atingir a temperatura de 90°C, sendo esta temperatura mantida até completa dissolução da melamina (ureia). Após arrefecimento até a temperatura ambiente, adicionaram-se 20 mL de formaldeído com agitação e juntaram-se umas gotas de NaOH 2 M até que o pH fosse de 5,3 (6,0 e 6,9). A gelação foi realizada a 85°C durante 3 dias (Figura 12). O gel foi moído e colocado na estufa durante 4 dias (1º dia a 60°C, 2º dia a 80°C, 3º dia a 100°C e 4º dia a 120°C).

Como se ver na Figura 12, os xerogéis preparados com melamina apresentam uma cor vermelha, enquanto os xerogéis preparados com ureia apresentam uma coloração acastanhada.

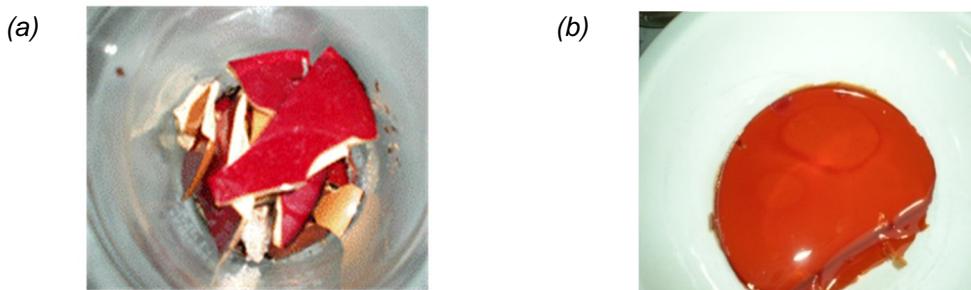


Figura 12 – Xerogel orgânico com grupos azotados obtido a pH 6,0 usando como precursor: (a) melamina e (b) ureia.

O procedimento de carbonização dos xerogéis engloba os seguintes passos em que se usou sempre a mesma velocidade de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$: (1) aquecimento até 200°C , temperatura que se manteve durante 2 horas; (2) aquecimento até 300°C , mantendo-se por 1 hora; (3) aquecimento até 500°C (700 e 900°C), temperatura que se manteve durante 2 horas.

Os materiais serão designados por CXM se o precursor usado tiver sido a melamina ou por CXU se o precursor usado tiver sido a ureia, seguido dos respectivos valores de pH e temperatura de carbonização (CXM(U)-pH-temperatura de carbonização).

2.2.2 Xerogéis de carbono sem grupos azotados – Método 1

Os xerogéis de carbono sem azoto foram sintetizados pelo método convencional sol-gel usando três diferentes pHs iniciais (5,3, 6,0 e 6,9) e foram carbonizados a três diferentes temperaturas (500 , 700 e 900°C).

O procedimento de preparação dos xerogéis de carbono sem azoto é o seguinte: adicionaram-se 40 mL de água destilada a 25 g de resorcinol num gobelé com agitação magnética. Depois da dissolução do resorcinol mediu-se o pH e juntaram-se umas gotas de NaOH 2 M até que o pH fosse próximo de 5,3 (6,0 e 6,9). Posteriormente juntou-se 34 mL de formaldeído à mistura anterior sob agitação, mediu-se o pH e juntou-se umas gotas de solução de HCl 0,1 M para que o pH fosse de 5,3 (6,0 e 6,9).

A gelação foi realizada a 85°C durante 3 dias. O gel foi moído (Figura 13) e colocado na estufa durante 4 dias (1° dia a 60°C , 2° dia a 80°C , 3° dia a 100°C e 4° dia a 120°C). A cor do gel obtido depende do pH da solução inicial. O gel

apresentava cor laranja, castanha e preto-avermelhada quando pH inicial foi 5,3, 6,0 e 6,9, respetivamente.

O gel seco foi carbonizado sob um caudal de azoto de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a 500, a 700 e a 900°C (o procedimento de carbonização destes xerogéis é igual ao usado na carbonização dos xerogéis com azoto).



Figura 13 – Xerogel orgânico obtido a pH 6,0.

Os materiais serão designados por CX seguido do respetivo valor de pH e da respetiva temperatura de carbonização (CX-pH-temperatura de carbonização).

2.2.3 Xerogéis de carbono com azoto- Método 2

Este método baseia-se no procedimento descrito na referência [153]. Misturou-se 11 g de resorcinol com 7,6 g de melamina (3,6 g de ureia), 0,03 g de carbonato de potássio e 29 mL de formaldeído num litro de água destilada. A solução foi colocada num banho de água a 80°C durante 24 h. O pH de preparação destes xerogéis foi de 6,5.

O gel obtido foi carbonizado por aquecimento a 1°C min^{-1} sob caudal de azoto de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ até 500, 700 e 900°C , sendo as temperaturas mantidas durante 5 horas.

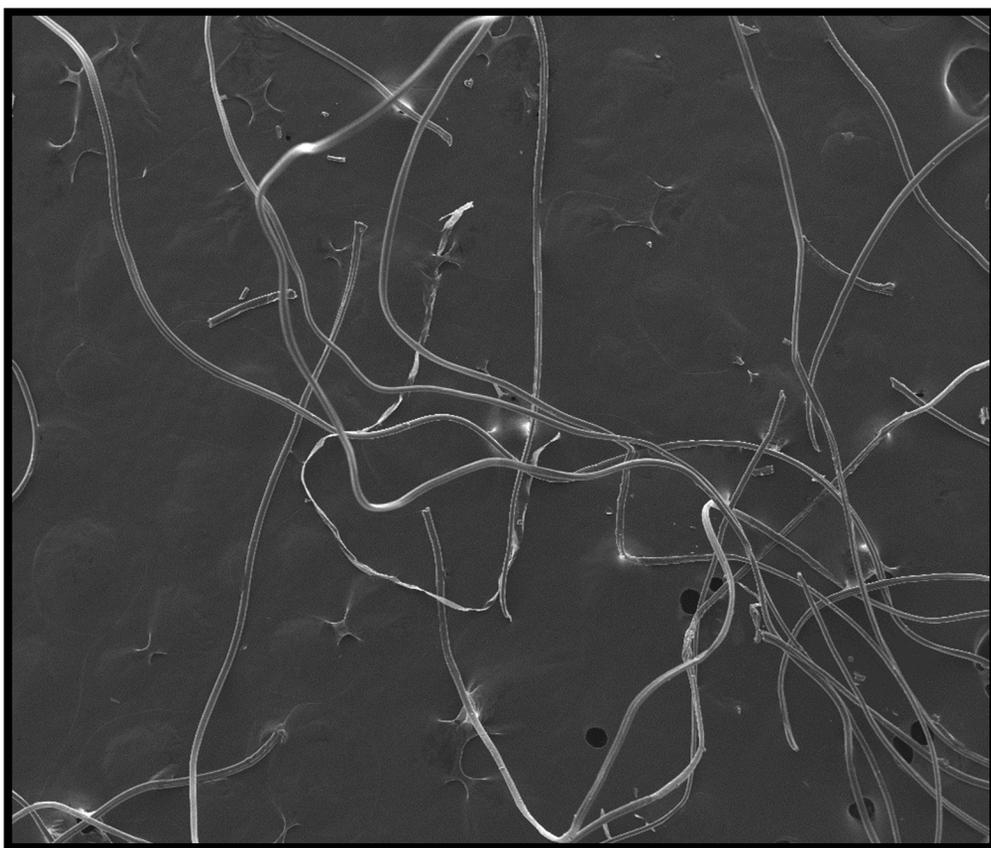
Os materiais serão designados por CXEM se o precursor usado tiver sido a melamina ou por CXEU se o precursor usado tiver sido a ureia, seguido da respetiva temperatura de carbonização (CXEM(U)-temperatura de carbonização).

2.2.4 Xerogéis de carbono sem azoto-Método 2

Adicionou-se 11 g de resorcinol a 0,03 g de carbonato de potássio e 15 mL de formaldeído num litro de água destilada. A solução foi colocada num banho de água a 80°C durante 24 h. O pH de preparação destes xerogéis foi de 6,5.

O procedimento de carbonização destes materiais foi igual ao descrito na secção anterior. Os materiais serão designados por CXE seguido da respetiva temperatura de carbonização (CXE-Temperatura de carbonização).

Fibras ativadas de carbono



2.3 Fibras de carbono ativadas

As fibras de carbono ativadas foram preparadas por carbonização e ativação de uma fibra têxtil acrílica. Foi escolhido este material porque as fibras acrílicas têm elevadas quantidades de azoto na sua estrutura, permitindo assim obter fibras de carbono ativadas com elevadas quantidades de azoto.

A fibra têxtil acrílica (Figura 14 (a)) utilizada neste trabalho foi fornecida pelo CITEVE. De acordo com os fabricantes as fibras foram polimerizadas a partir de monómeros de acrilonitrilo (~90% em massa) e de acetato de vinilo (~10% em massa).

A preparação das fibras de carbono ativadas foi realizada em três fases: estabilização, carbonização e ativação. A estabilização das fibras foi realizada por aquecimento da amostra até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 1 °C min⁻¹ sob caudal de azoto de 85 cm³ min⁻¹, tendo-se mantido esta temperatura durante 2 horas. Posteriormente as fibras foram carbonizadas por aquecimento a uma velocidade de 5 °C min⁻¹ até 800°C (850 e 900°C) e mantendo esta temperatura durante 1 hora (Figura 14 b imagem de uma fibra carbonizada a 800°C) [126].

Observando a Figura 14 verifica-se que a carbonização provoca a contração das fibras, mas não altera a sua forma.

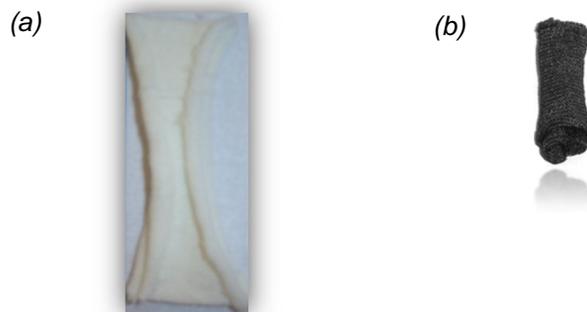


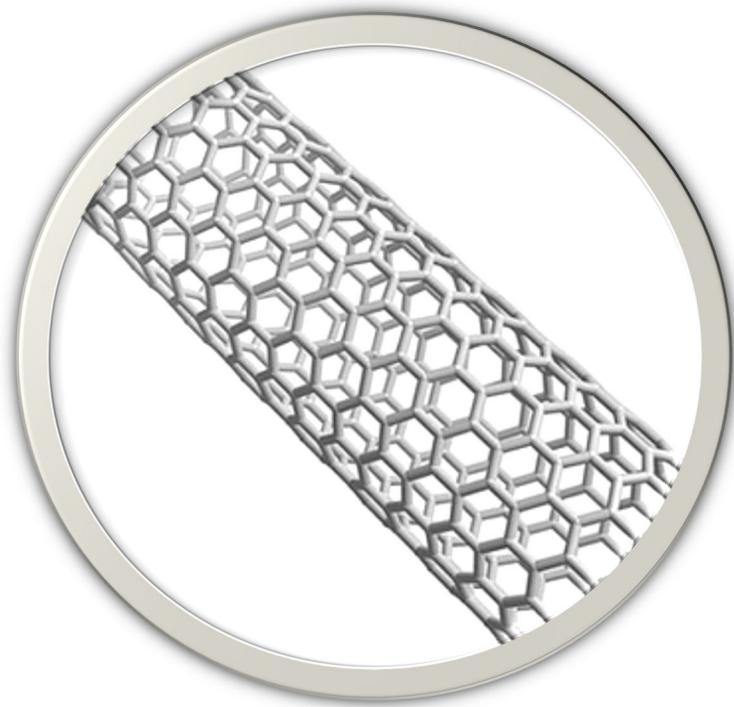
Figura 14 – Fibra têxtil acrílica: (a) Original e (b) Carbonizada.

A ativação foi realizada aumentando novamente a temperatura a uma velocidade de aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 800°C (850 e a 900°C) sob caudal de azoto de 85 cm³ min⁻¹, quando esta temperatura foi atingida, mudou-se o gás para CO₂ e

2. Parte Experimental

manteve-se esta temperatura durante um período de tempo previamente definido. A referência dada a cada amostra indica a respectiva temperatura de carbonização e tempo de ativação (FI-temperatura de carbonização-tempo de ativação).

Nanotubos de carbono



2.4 Modificação da química superficial dos nanotubos de carbono

A fim de obter nanotubos de carbono com diferentes químicas superficiais, foram realizados tratamentos oxidativos com diferentes precursores de oxigênio, tratamentos com diferentes precursores de azoto e tratamentos térmicos em diferentes atmosferas.

Os nanotubos de carbono (CNT-O) usados neste trabalho foram fornecidos pela empresa Nanocyl com a referência 3100. De acordo com o fornecedor, estes materiais tem um diâmetro médio de 9,5 nm, um comprimento médio de 1,5 μm e uma pureza superior a 95%. Num trabalho anterior [159] foi demonstrado que estes materiais têm um diâmetro interno e externo de 4 e 10 nm, respetivamente. Estes materiais contêm impurezas resultantes do seu crescimento, nomeadamente Fe e Co (0,19% e 0,07%, respetivamente), enxofre (0,14%), que provavelmente é devido ao processo de purificação, e alguns traços de Al (0,03%).

2.4.1 Tratamentos oxidativos

Realizaram-se tratamentos em fase gasosa com 5% de oxigênio com diferentes tempos de contato de modo a obter materiais com diferentes graus de oxidação e tratamentos em fase líquida com ácido nítrico e com ozono, tendo em vista a introdução de grupos superficiais oxigenados.

2.4.1.1 Oxidação em fase líquida com HNO_3

Introduziram-se 300 mL de uma solução de ácido nítrico 7M num balão volumétrico de 500 mL, que foi aquecido até à ebulição. A duração do tratamento foi de 3 horas. O material de carbono foi lavado com água destilada até pH neutro e seco na estufa a 110°C durante 24 horas (amostra CNT- HNO_3).

Esta amostra foi usada como material de partida para os tratamentos térmicos sob atmosfera inerte, a fim de se produzirem materiais de carbono com um caráter cada vez mais básico, pela remoção seletiva de alguns grupos introduzidos pelo tratamento com ácido nítrico. Colocaram-se 3 g da amostra CNT- HNO_3 num reator de quartzo que foi aquecida até 700°C (amostra CNT- HNO_3 -700°C) e até 900°C (amostra CNT- HNO_3 -900°C) com uma rampa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ sob caudal de azoto de 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ durante 1 hora.

2.4.1.2 Tratamento em fase líquida com ozono

Os nanotubos de carbono (400 mg) foram tratados com ozono num reator semi-batch com um caudal de ozono constante de $0,0075 \text{ g min}^{-1}$, a pressão e temperatura ambiente. O ozono foi produzido num gerador BMT 802N e alimentado ao reator durante 4 horas (amostra CNT-O₃).

2.4.1.3 Oxidação em fase gasosa com 5% O₂

A amostra CNT-O foi aquecida a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 425°C passando apenas azoto ($75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Quando se atingiu esta temperatura adicionaram-se $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de ar durante 3 horas (CNT-O₂-3h), arrefecendo em atmosfera inerte. Realizou-se um tratamento idêntico, mas aumentou-se o tempo do ensaio para 6 horas (amostra CNT-O₂-6h).

2.4.2 Tratamentos com precursores de azoto

Os grupos funcionais azotados foram introduzidos nos nanotubos de carbono por tratamentos em fase líquida com ureia e com amónia.

2.4.2.1 Tratamento com ureia à temperatura ambiente

Adicionaram-se 2 g de amostra a 100 mL de uma solução de ureia 1,0 M, que esteve sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente (amostra CNT-U).

A amostra CNT-U foi tratada termicamente a 300°C e a 600°C . O tratamento foi realizado por aquecimento da amostra CNT-U até 300°C (CNT-U- 300°C) e até 600°C (CNT-U- 600°C) sob caudal de azoto de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ tendo-se mantido as temperaturas durante 1 hora.

2.4.2.2 Tratamento com amónia

A amostra CNT-O (2,0 g) foi impregnada com 100 mL de solução de amónia 1 M durante 24 horas à temperatura ambiente (CNT-NH₃). Esta amostra foi tratada termicamente sob caudal de azoto de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 600°C (CNT-NH₃- 600°C) sendo a temperatura mantida durante 1 h.

2.4.3 Tratamentos térmicos

Foram realizados tratamentos térmicos nos nanotubos de carbono em diferentes atmosferas (hidrogénio e inerte). Os tratamentos térmicos provocam a decomposição dos grupos superficiais aumentando assim a basicidade da superfície dos materiais. Contudo, a atmosfera em que os tratamentos são realizados tem influência na natureza da superfície dos materiais. O tratamento com hidrogénio remove os grupos superficiais oxigenados e estabiliza alguns dos sítios reativos, estabelecendo ligações C-H. Quando o tratamento é realizado em atmosfera inerte, a superfície resultante, sem grupos oxigenados, é muito suscetível a uma reoxidação e formação de novos grupos ácidos [160].

2.4.3.1 Tratamentos térmicos em atmosfera inerte e com hidrogénio

Cerca de 3 g da amostra CNT-O foram tratadas termicamente sob caudal de hidrogénio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a 700°C (CNT-H₂-700°C) e a 900°C (CNT-H₂-900°C), estas temperaturas foram mantidas durante 1 hora.

Foi efetuado o mesmo tratamento em atmosfera inerte, tendo-se obtido as amostras CNT-N₂-700°C e CNT-N₂-900°C, quando a temperatura do tratamento foi 700 e 900°C, respetivamente.

2.5 Técnicas de caracterização

O comportamento catalítico dos materiais de carbono está relacionado com as suas propriedades físicas e/ou químicas. Como tal, é necessário proceder à caracterização química, textural e estrutural dos catalisadores, o que se consegue através da combinação de várias técnicas de análise. Nesta secção descrevem-se as técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho.

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

A caracterização textural das amostras foi feita a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto a -196°C . As isotérmicas foram determinadas no equipamento Quantachrom Instruments Nova 4200.

Colocaram-se aproximadamente 100 mg de amostra num porta-amostras de vidro. A desgaseificação das amostras foi feita a 350°C durante 3 horas. Posteriormente,

a célula contendo a amostra é colocada num banho de azoto líquido e inicia-se a determinação das isotérmicas.

Calculou-se a área superficial específica pelo método de BET (S_{BET}) e o diâmetro médio dos mesoporos pelo método Barret-Jayner-Halenda (BJH).

O volume específico de microporos (V_{micro}) e a área específica de mesoporos (S_{meso}) foram calculados pelo método t, usando a isotérmica padrão do Carbon Black, dada pela seguinte equação:

$$t_{\text{CB}}(\text{Å}) = 0.88 (P/P_0)^2 + 6.45(P/P_0) + 2.98 \quad (54)$$

2.5.2 Ensaio de dessorção a temperatura programada (TPD)

Colocou-se 100 mg de amostra num reator tubular de quartzo, em forma de U, que foi introduzido num forno elétrico da unidade de caracterização AMI-200, da Altamira Instruments. O gás de arraste, hélio, é introduzido no sistema a um caudal de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido à pressão e temperatura ambiente). O programa de temperaturas usado consistiu num aquecimento desde da temperatura ambiente até 1100°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min^{-1} .

As quantidades de CO e CO_2 resultantes da decomposição dos grupos superficiais oxigenados das amostras foram monitorizadas através de um espectrómetro de massa (Dymaxion 200 amu, Ametek). As massas monitorizadas para todas as amostras foram as seguintes: 2 (H_2), 18 (H_2O), 28 (CO) e 44 (CO_2) [139].

2.5.3 Determinação do pH_{pzc}

Para determinar o pH_{pzc} das amostras colocaram-se 20 cm^3 de solução de NaCl 0,01 M em matrizes fechados e ajustou-se o pH de cada um para valores entre 2 e 12, por adição de uma solução de NaOH ou HCl 0,1 M. Seguidamente adicionou-se a cada matraz 0,05 g da amostra a caraterizar. As suspensões foram mantidas em agitação, à temperatura ambiente, durante 48 h, tendo-se então registado o pH final. O pH_{pzc} é o ponto onde a curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ intercepta a reta $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$. Em todas as determinações foram realizados ensaios em branco que serviram como controlo, sendo o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ a considerar para traçar a curva o correspondente ao pH_{final} do ensaio em branco [161].

2.5.4 Acidez e Basicidade totais

A acidez e a basicidade dos materiais foram determinadas de acordo com o método de Boehm. A basicidade foi determinada juntando 0,2 g de cada amostra a 25 mL de HCl 0,025 M em matrizes fechados, posteriormente colocados em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. No final a suspensão foi decantada e o HCl remanescente foi titulado com uma solução de NaOH 0,025 M.

A acidez total de cada amostra foi determinada seguindo um procedimento em tudo semelhante ao anterior, em que as amostras foram colocadas em contato com uma solução de NaOH 0,025 M e uma solução de HCl 0,025 M foi o titulante [161].

2.5.5 Análise Elementar

A determinação do teor em carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio dos materiais preparados em base seca foi efetuado num analisador CHNS-O, Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108. O controlo do analisador e a aquisição dos resultados é efetuado por um computador através do programa Eager 200.

O método é baseado na completa e instantânea oxidação das amostras, que converte todas as substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de combustão, sendo o instrumento calibrado com a análise de compostos padrão. Neste trabalho foi usado a sulfanilamida como padrão.

2.5.6 Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS)

Os ensaios de XPS foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O espectrómetro utilizado foi um ESCALAB 200A- VG Scientific, usando uma radiação Mg K α não monocromática (1253,6 eV).

Na técnica de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) mede-se a energia cinética dos eletrões emitidos pelos átomos quando sujeitos a uma radiação de raios X. O espectro de energias resultantes da emissão desses eletrões contém informação sobre a composição elementar e a natureza das ligações químicas entre os átomos que constituem a superfície.

Para cada amostra foram efetuados varrimentos em toda a gama de energias e, posteriormente, varrimentos para as regiões características do pico do azoto (N 1s).

A sua posição foi calibrada utilizando a energia de ligação do C1s (285 eV) como referência.

2.5.7 Análise Imediata

Utilizando o sistema de análise térmica Netzsch STA 409 PC Luxx determinaram-se os teores em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas dos materiais de carbono, aquecendo as amostras em atmosfera inerte até 950°C a 15 °C min⁻¹. A esta temperatura fez-se um patamar isotérmico de 20 minutos de duração. Ao minuto 7 deste patamar, a corrente de azoto foi substituída por uma corrente de ar dando-se a combustão do material em estudo.

Após uma perda de massa inicial devido á humidade da amostra, o teor em voláteis foi determinado pela perda de massa que ocorre até 950°C. Após a introdução do ar, o carvão entra em combustão, provocando uma nova perda de massa correspondente ao teor de carbono fixo. A massa residual obtida corresponde ao teor de cinzas da amostra.

Em todos os ensaios foi realizado um ensaio em branco, no qual foram reproduzidas todas as condições experimentais do ensaio, apenas não se colocando a amostra. Este ensaio em branco foi depois subtraído ao resultado obtido com o material, eliminando-se assim os possíveis erros na variação de peso devido ao aquecimento.

2.5.8 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dá informação sobre a morfologia do material. Os ensaios de microscopia eletrónica de varrimento foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O sistema usado é constituído por um microscópio de varrimento (SEM) JEOL JSM 35C associado a um sistema de microanálise X que dispõe de um espectrómetro de dispersão de energias (EDS) Voyager.

2.6 Ensaios catalíticos

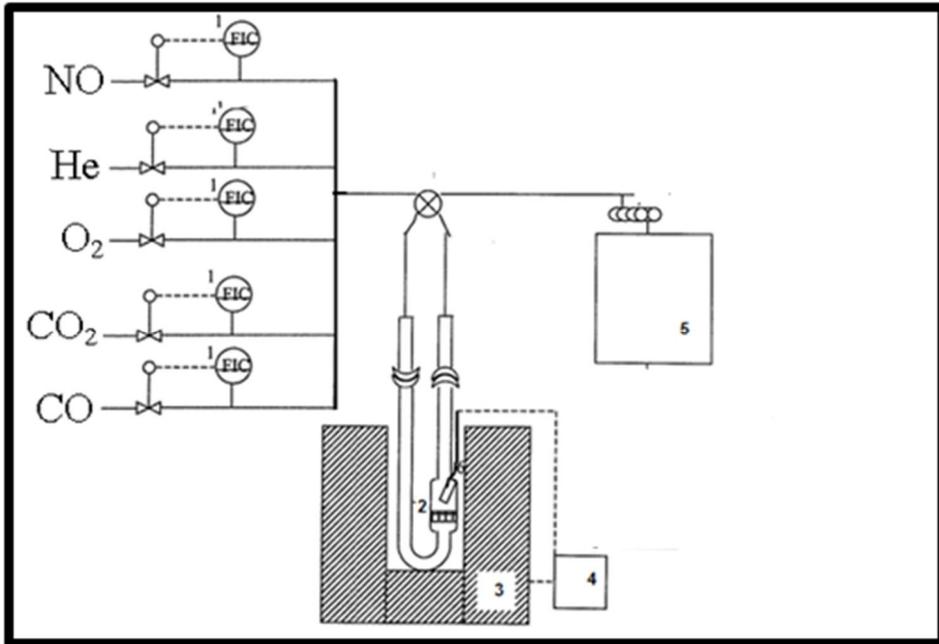
Os materiais de carbono foram aplicados nas experiências de oxidação do NO a baixas temperaturas em que foram alimentadas diferentes concentrações de oxigênio (2-20%) e de NO (250-1000 ppm).

O efeito da quantidade de catalisador na oxidação do NO também foi avaliado pela realização de experiências com 0,1-0,5 g de catalisador.

Foram realizadas experiências com diferentes temperaturas de reação (25-150°C).

Por uma questão de aplicabilidade deste processo em condições reais, foram realizadas experiências na presença de CO e de CO₂ (4%) e ensaios de longa duração.

A instalação experimental usada neste trabalho está representada simplificada na Figura 15.



1- Controlador mássico, 2- Reator, 3- Forno, 4- Controlador/programador de temperatura, 5- Analisador de NO-NO₂-NO_x.

Figura 15 – Representação simplificada do sistema de reação e análise.

A instalação é constituída por três secções: secção de alimentação de gases, secção reacional e secção de análise. A secção de alimentação é constituída por 5 linhas: NO, O₂, He, CO e CO₂. A secção reacional é constituída por um microreactor de quartzo em forma de U. A secção de análise compreende um analisador de NO-NO₂-NO_x (Thermo Fisher Scientific 42i HL).

Capítulo 3 - Resultados e Discussão

Nesta secção dividida em 9 partes são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Nas quatro primeiras descreve-se a caracterização textural, química e estrutural dos carvões ativados, dos xerogéis de carbono com e sem azoto, das fibras de carbono e dos nanotubos de carbono.

Da quinta parte até a oitava, são discutidos os resultados obtidos na oxidação do NO com os diferentes materiais de carbono. Será avaliada a influência de várias variáveis, tais como a quantidade de catalisador, as concentrações de NO e de oxigénio, a presença de CO e de CO₂ e a temperatura de reação, na oxidação do NO. As propriedades texturais e químicas dos catalisadores após a reação também serão avaliadas nestas secções.

As atividades catalíticas dos diferentes materiais na oxidação do NO são comparadas na nona secção.

Carvão ativado



3.1 Propriedades texturais e químicas dos carvões ativados

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

As propriedades texturais das amostras de carvão ativado foram determinadas recorrendo as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C. Da análise das isotérmicas foi calculado o volume específico de microporos (V_{micro}), a área específica de mesoporos (S_{meso}) pelo método t e a área superficial específica calculada pelo método de BET (S_{BET}). Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos para as várias amostras de carvão ativado.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos carvões ativados.

Amostra	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$S_{\text{meso}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]^a$	$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]^a$
AC	1357	116	0,52
AC-1100°C	1726	156	0,70
AC-O	1468	219	0,49
AC-HNO ₃	1450	219	0,53
AC-U	1174	125	0,43
AC-U-0.1M-T-P	1259	91	0,52
AC-U-1M-T-P	1312	83	0,53
AC-HNO ₃ -U-1M-T-P	1517	112	0,62
AC-M	1227	79	0,49

^a Volume de microporos (V_{micro}) e área específica de mesoporos (S_{meso}) calculados pelo método t

Analisando a Tabela 2, verifica-se que os tratamentos realizados modificaram as propriedades texturais dos carvões ativados.

As amostras submetidas aos tratamentos oxidativos apresentam áreas superficiais específicas ligeiramente superiores relativamente ao material original. Este

aumento pode ser explicado, pelo facto de estes tratamentos removerem impurezas que poderão estar a bloquear o acesso do azoto aos poros, também poderão alargar os poros já existentes e criar novos poros.

As amostras tratadas com os precursores de azoto (exceto a amostra AC-HNO₃-U-1M-T-P) apresentam as áreas superficiais mais baixas, isto acontece porque estes tratamentos introduzem grandes quantidades de grupos azotados, tornando parte da superfície do carvão inacessível para a adsorção do N₂. Os grupos azotados introduzidos deverão estar a bloquear os poros e / ou as suas entradas.

A amostra que foi tratada com ácido nítrico e posteriormente tratada com ureia apresenta uma área superficial específica superior (S_{BET} : 1517 m² g⁻¹) relativamente à amostra que lhe deu origem (AC-HNO₃; S_{BET} : 1450 m² g⁻¹). Este aumento da área superficial específica poderá ser explicado pelo facto da amostra AC-HNO₃-U-1M-T-P, posteriormente a ser tratada com ureia no reator de alta pressão foi tratada termicamente a 600°C, fazendo com que exista decomposição térmica de parte dos grupos oxigenados introduzidos no tratamento com ácido nítrico (ácidos carboxílicos). A remoção dos grupos oxigenados torna a superfície do material mais acessível para o azoto. No entanto, a área específica de mesoporos desta amostra é inferior à da amostra AC-HNO₃. Os grupos azotados introduzidos pelo tratamento com ureia deverão estar a ocupar os mesoporos.

O carvão ativado tratado termicamente a 1100°C apresenta a maior área superficial específica (S_{BET} : 1726 m² g⁻¹) e o maior volume de microporos (V_{micro} : 0,70 cm³ g⁻¹). O tratamento térmico a 1100°C remove todos os grupos funcionais superficiais presentes no carvão original, fazendo com a superfície deste carvão fique completamente disponível para adsorção do azoto. Este tratamento também poderá abrir alguns poros.

Ao contrário do que seria de esperar, o tratamento realizado com ureia à temperatura ambiente altera numa maior extensão as propriedades texturais do carvão original, comparativamente aos tratamentos realizados com ureia com temperatura e pressão, o que poderá estar relacionado com a quantidade de grupos azotados introduzidos pelos diferentes tratamentos.

Quando comparamos as amostras tratadas com melamina e com ureia à temperatura ambiente verifica-se que a amostra tratada com melamina apresenta uma área específica de mesoporos (S_{meso} : 79 m² g⁻¹) inferior e um volume de microporos superior relativamente à amostra AC-U (S_{meso} : 125 m² g⁻¹). Como a

molécula de melamina é maior do que a molécula de ureia, apenas fica adsorvida nos poros de maior tamanho.

3.1.2 Propriedades químicas dos carvões ativados

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de pH_{pzc} , as concentrações de centros ácidos e básicos determinadas pelas titulações de Boehm e a quantidade de azoto determinada por análise elementar (N_{CHNO}) e por XPS (N_{XPS}) dos carvões ativados.

Tabela 3 – Propriedades químicas dos carvões ativados.

Amostra	N_{CHNO} [% m/m]	N_{XPS} [% m/m]	pH_{pzc}	Basicidade [mmol g ⁻¹]	Acidez [mmol g ⁻¹]
AC	0,4	0,5	7,0	0,14	0,77
AC-1100°C	0,1	0,1	8,5	0,46	0,39
AC-O	0,5	0,6	8,0	0,64	0,44
AC-HNO ₃	0,6	1,0	5,5	0,21	1,29
AC-U	1,3	1,7	8,6	0,47	0,30
AC-U-0.1M-T-P	0,8	0,9	7,6	0,50	0,44
AC-U-1M-T-P	1,0	0,8	8,4	0,52	0,35
AC-M	1,0	–	9,3	0,46	0,10
AC-HNO ₃ -U-1M-T-P	1,5	1,4	8,7	0,31	0,43

Analisando a Tabela 3, verifica-se que se conseguiu introduzir grupos azotados nos carvões ativados com os diferentes tratamentos realizados.

A análise elementar dá informações sobre a composição global dos materiais, enquanto a técnica de XPS fornece informação sobre a superfície até uma profundidade de 2-3 nm. Observando a Tabela 3, verifica-se que para a maioria das amostras a quantidade de azoto determinada por XPS é superior à quantidade de azoto determinada por análise elementar. O que significa que o azoto

introduzido pelos diferentes pós-tratamentos se encontra essencialmente na superfície dos carvões ativados.

O carvão ativado original apresenta uma pequena quantidade de azoto (N_{CHNO} : 0,4%; N_{XPS} : 0,5%), sendo aumentada pelos tratamentos com os precursores de azoto (melamina e ureia).

As amostras AC-U-1M-T-P e AC-HNO₃-U-1M-T-P foram sujeitas ao mesmo tratamento, no entanto, a amostra previamente tratada com ácido nítrico apresenta uma quantidade de azoto maior, podendo-se concluir que os ácidos carboxílicos introduzidos pelo tratamento com ácido nítrico funcionam como sítios ativos para a incorporação do azoto.

A melamina contém uma percentagem de azoto na sua estrutura maior do que a ureia (67% e 47%, respetivamente) [159]; no entanto o carvão ativado tratado com melamina apresenta uma quantidade de azoto inferior em relação ao carvão tratado com ureia; isto resulta do tamanho da molécula da melamina, que sendo uma molécula grande, não tem acesso aos poros mais estreitos.

A concentração da solução de ureia usada nos tratamentos com temperatura e pressão não parece exercer uma influência significativa na quantidade de azoto introduzida nos carvões ativados. Quando se utilizaram as concentrações de ureia de 0,1 M e 1,0 M, a quantidade de azoto introduzida nos carvões ativados foi praticamente a mesma.

O tratamento com ácido nítrico para além de introduzir grupos oxigenados nos materiais de carbono também introduz grupos azotados (N_{CHNO} : 0,6%, N_{XPS} : 1,0%).

Observando a Tabela 3 verifica-se, que a amostra tratada com melamina apresenta o valor de pH_{pzc} mais elevado (pH_{pzc} : 9,3).

As características básicas da amostra AC-1100°C (pH_{pzc} : 8,5) devem-se ao facto do tratamento térmico remover os grupos funcionais que estavam presentes na superfície do carvão ativado original, fazendo ressaltar a influência dos eletrões π deslocalizados nos planos basais do carvão ativado (Basicidade de Lewis).

O tratamento com oxigénio em fase gasosa conduziu à introdução preferencial de grupos oxigenadas com características neutras/básicas, uma vez que apresenta um pH_{pzc} significativamente superior relativamente a amostra tratada com ácido nítrico, enquanto este tratamento introduziu essencialmente grupos oxigenados ácidos (ácidos carboxílicos).

A basicidade e a acidez dos carvões ativados foram determinadas por titulações de Boehm. A basicidade global dos carvões ativados engloba os impactos dos eletrões π deslocalizados dos planos basais, alguns grupos com oxigénio (piridonas, cromenos), possíveis impurezas inorgânicas e finalmente as funcionalidades azotadas [145].

A amostra AC-HNO₃ é o carvão ativado mais ácido; para além de apresentar o valor de pH_{pzc} mais baixo (pH_{pzc}: 5,5) também apresenta o valor de acidez mais elevado (1,29 mmol g⁻¹).

A introdução do azoto aumenta a basicidade dos materiais, especialmente nas amostras que não foram previamente oxidadas, o que sugere que os tratamentos com ureia e com melamina poderão ter inserido grupos piridina (K_b : $2,3 \times 10^{-9}$) e pirrole (K_b : $2,5 \times 10^{-14}$), que são bases de Lewis [149].

Para se determinar a natureza dos grupos azotados introduzidos nos carvões ativados foram realizadas análises de XPS. Os espetros de XPS obtidos para as diferentes amostras estão representados na Figura 16.

Com base na literatura [157,164-166] os espetros de azoto dos carvões ativados foram decompostos em 5 picos: O primeiro pico é identificado a cerca de 398,0 eV e é atribuído ao azoto piridínico, designado como N6. O segundo pico situado entre 400,0-400,9 eV é atribuído a piridona e a pirrole sendo referido como N5. O próximo pico identificado entre 401,2-401,7 eV é atribuído ao azoto quaternário (NQ). O pico observado entre 402,0 e 403,0 eV representa o azoto oxidado (N-X). O último pico observado a elevadas energias de ligação é atribuído aos complexos nitro (-NO₂).

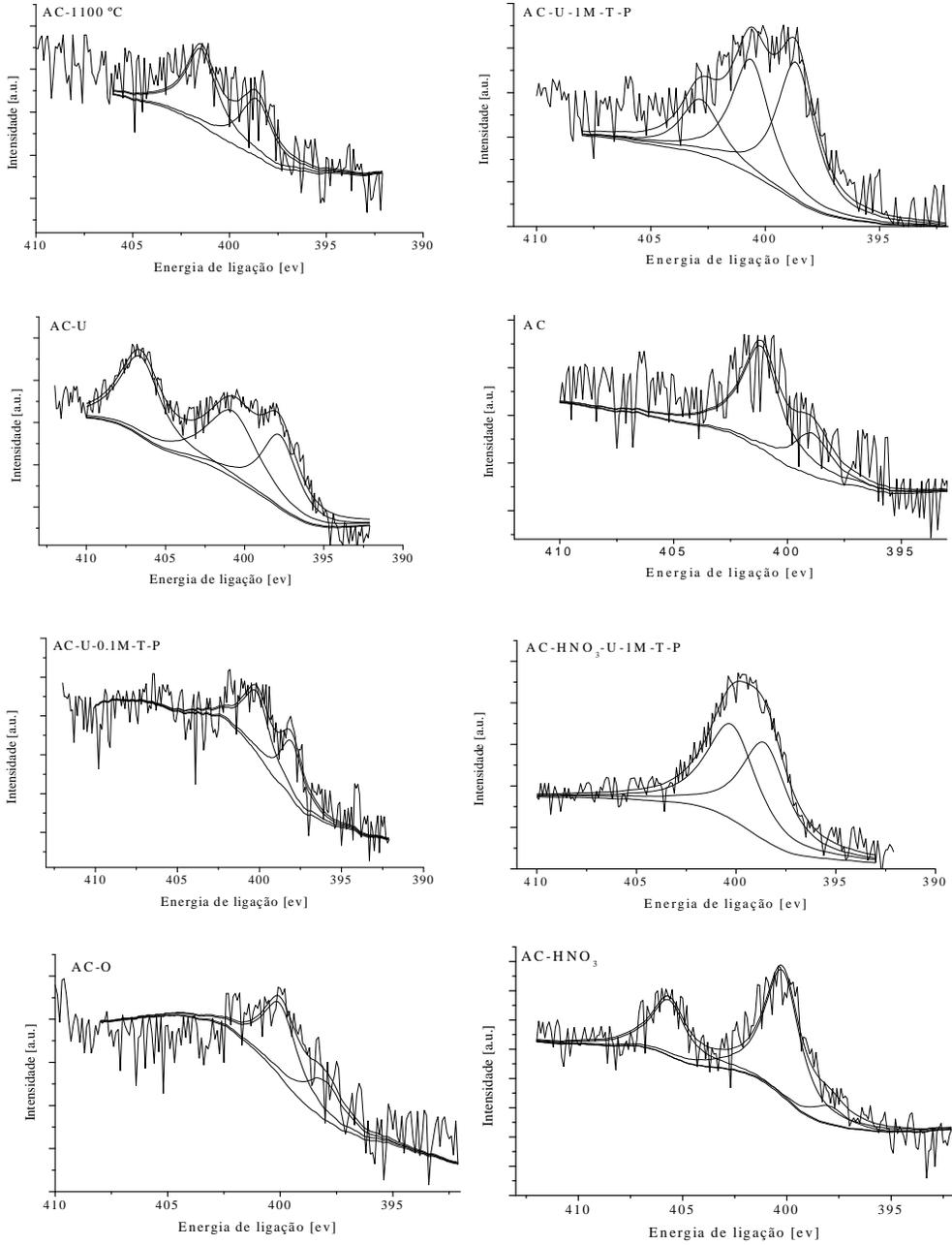


Figura 16- Espectros de XPS (N1s) dos carvões ativados.

Os resultados obtidos pela desconvolução do pico de azoto do espectro de XPS estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidas por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.

Amostra	Grupos N6		Grupos N5		Grupos N-Q		Grupos N-X		-NO ₂	
	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]
AC	398,9	0,13	—	—	401,2	0,35	—	—	—	—
AC-1100°C	398,6	0,06	—	—	401,5	0,08	—	—	—	—
AC-O	398,0	0,38	400,0	0,22	—	—	—	—	—	—
AC-HNO ₃	398,0	0,09	400,2	0,60	—	—	—	—	405,7	0,28
AC-U	398,0	0,78	400,8	0,54	—	—	—	—	406,6	0,33
AC-U-0.1M-T-P	398,0	0,40	400,2	0,50	—	—	—	—	—	—
AC-U-1M-T-P	398,7	0,37	400,6	0,30	—	—	402,8	0,15	—	—
AC-HNO ₃ -U-1M-T-P	398,6	0,69	400,2	0,72	—	—	—	—	—	—

Como se pode observar na Tabela 4, todas as amostras quimicamente modificadas apresentam grupos piridina e pirrole/piridona na sua superfície.

A piridina e o azoto quaternário apenas estão presentes no material original (AC) e no carvão tratado termicamente a 1100°C, embora na amostra tratada termicamente estejam em menor quantidade.

Os tratamentos realizados aumentaram a quantidade dos grupos piridina e fazem com que o azoto quaternário desapareça. A diminuição do azoto quaternário pode ser explicada pela diminuição do tamanho das camadas de grafeno em consequência dos tratamentos realizados.

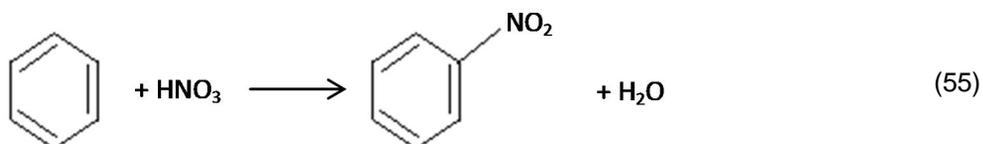
A amostra AC-HNO₃-U-1M-T-P apresenta a maior quantidade de grupos N5. Os grupos piridona são grupos azotados que têm oxigênio na sua estrutura; como esta

amostra antes de ser tratada com ureia foi tratada com ácido nítrico, é provável que a inserção do azoto ocorra através da reação da ureia com as espécies superficiais oxigenadas. E por isso seja a amostra com a maior quantidade deste grupo azotado.

Apenas a amostra AC-U-1M-T-P tem complexos N-X, que podem ter sido formados pela oxidação da superfície do carbono pela exposição ao ar.

Os tratamentos com ácido nítrico e com ureia originam complexos nitro (-NO₂) na superfície dos carvões ativados.

Os complexos azotados são formados no carvão tratado com ácido nítrico de acordo com a seguinte reação [167]:



O azoto foi introduzido na matriz do carbono no tratamento com ácido nítrico por uma reação similar a reação de nitração do benzeno. O mecanismo envolve a formação de iões altamente reativos (NO₂⁺) que posteriormente formam um produto nitrado [91].

A Figura 17 ilustra a incorporação do azoto na matriz do carbono pelo tratamento com ureia. A incorporação do azoto ocorre através dos ácidos carboxílicos [168]. Isto explica que a amostra AC-HNO₃-U-1M-T-P apresente uma quantidade de azoto superior à da amostra AC-U-1M-T-P, já que foi previamente oxidada com ácido nítrico, tratamento que introduz ácidos carboxílicos que são centros ativos para a reação com a ureia.

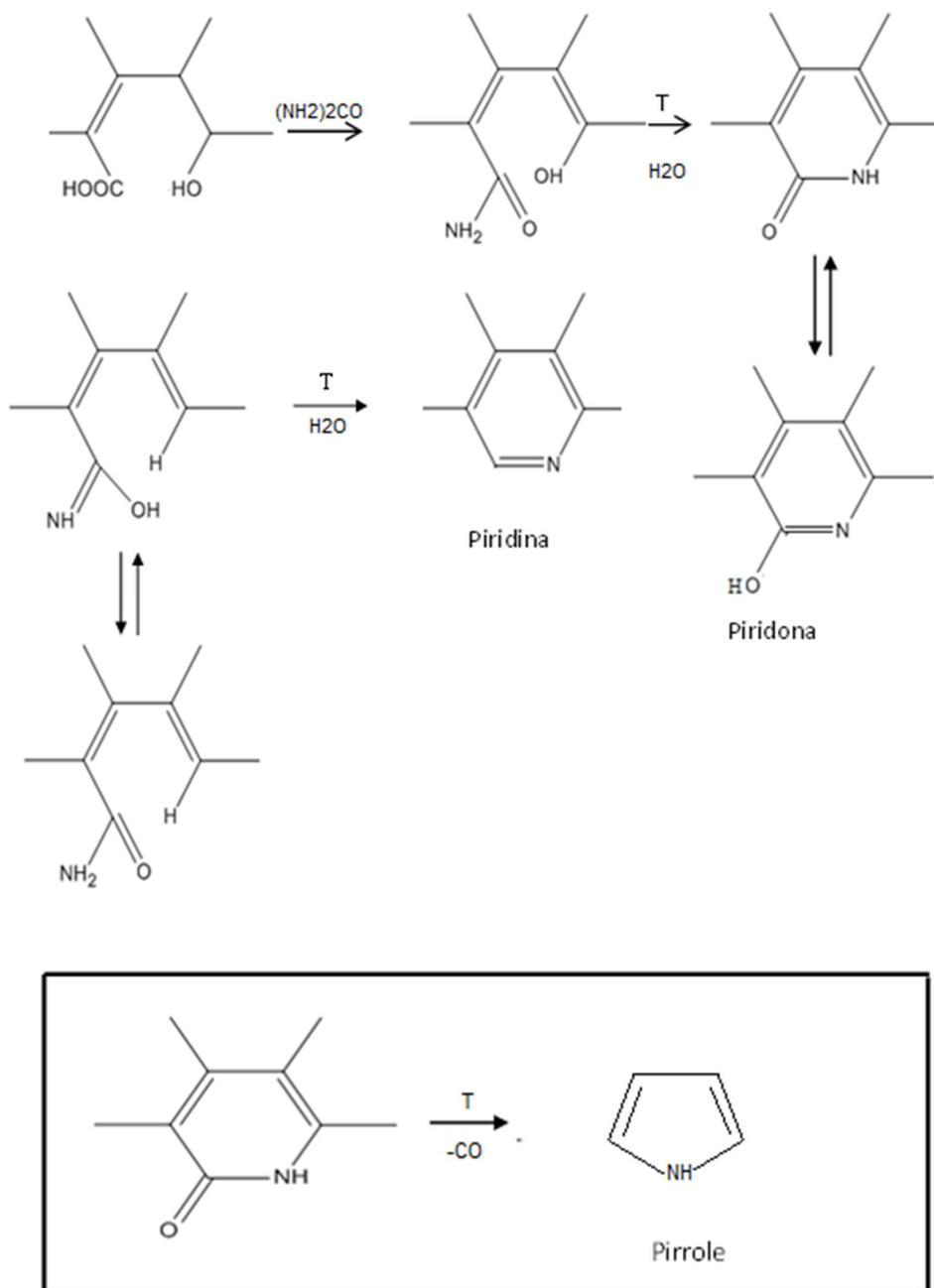


Figura 17 – Mecanismo de inserção do azoto nos carvões ativados (adaptado de [168]).

A ureia reage com os ácidos carboxílicos presentes na superfície do carbono para formar intermediários, possivelmente espécies como amidas. Para as temperaturas

de funcionalização entre 200 e 400°C, o azoto introduzido tende a estar presente em funcionalidades oxigenadas. Essas espécies sofrem reações de desidratação (por exemplo, piridona e piridina) e descarbonilação (por exemplo, pirrole) formando misturas aromáticas heterocíclicas mais estáveis [168].

A natureza e a quantidade dos grupos funcionais, introduzidos pelos tratamentos oxidativos e com os precursores de azoto ou removidos pelo tratamento térmico, podem ser determinadas por ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD).

Os grupos funcionais oxigenados existentes na superfície dos carvões ativados são geralmente estáveis a temperaturas inferiores a 200°C. Quando os carvões são aquecidos gradualmente em atmosfera inerte a temperaturas superiores, esses grupos decompõem-se, libertando CO e/ou CO₂ a diferentes temperaturas. Com base neste pressuposto, é possível identificar a quantidade de grupos oxigenados existentes na superfície dos carvões. Em termos gerais, as estruturas superficiais que originam CO₂ são menos estáveis e a sua temperatura de decomposição ronda os 300°C. Os grupos que originam CO são mais estáveis e decompõem-se para temperaturas acima dos 700°C. Os picos de CO₂ resultam principalmente da decomposição dos ácidos carboxílicos a baixas temperaturas, ou das lactonas a temperaturas mais altas. Os anidridos originam, CO e CO₂, enquanto os fenóis, éteres, grupos carbonilo e quinonas decompõem-se originando CO.

Na Figura 18 estão representados os espetros de TPD das diferentes amostras de carvão ativado.

Os tratamentos oxidativos conduzem a um aumento das quantidades de grupos funcionais oxigenados que se decompõem sob a forma de CO₂ e de CO. No entanto, os espetros de TPD de CO₂ e de CO evidenciam tipos de grupos funcionais diferentes. A oxidação com oxigénio em fase gasosa conduz à formação de grupos funcionais que se decompõem sob a forma de CO a altas temperaturas. Na oxidação com ácido nítrico formam-se predominantemente grupos funcionais (ácidos carboxílicos) que se decompõem sob a forma de CO₂ a baixas temperaturas.

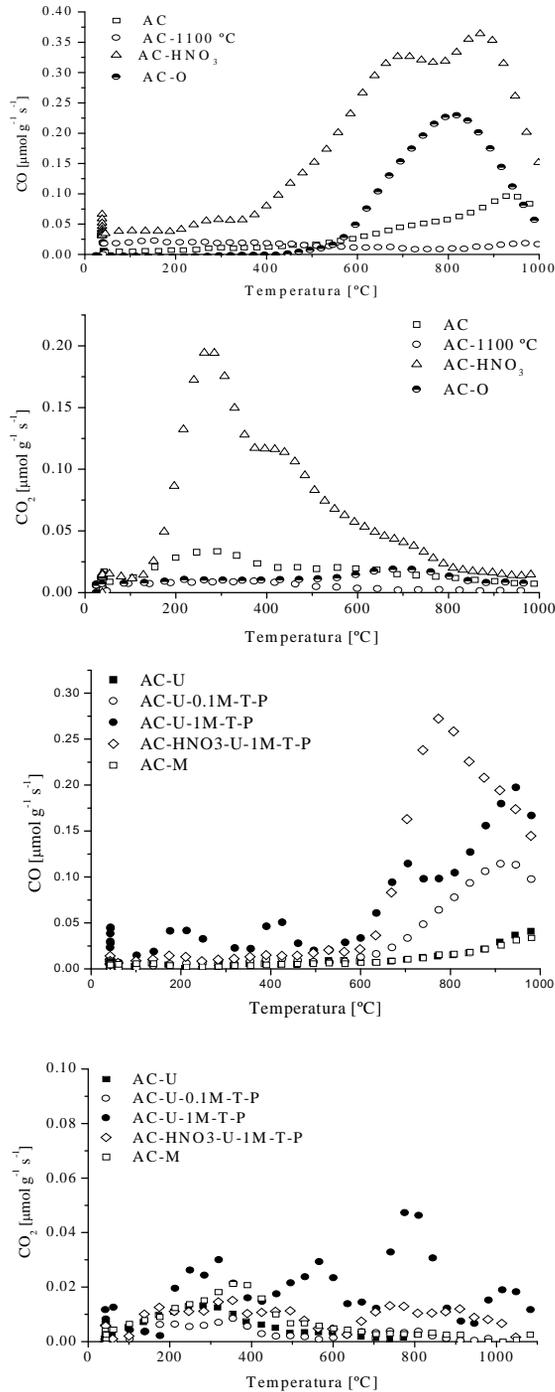


Figura 18 – Espectros de TPD dos carvões ativados.

Como seria de esperar, o carvão ativado que foi tratado termicamente não tem praticamente grupos oxigenados na sua superfície.

As amostras que foram tratadas com os precursores de azoto apresentam poucos grupos oxigenados na sua superfície, que se decompõem como CO_2 . Como se observou na Figura 17, os ácidos carboxílicos são sítios ativos para a incorporação do azoto, por isso os ácidos carboxílicos presentes nas amostras reagiram com os precursores de azoto para formar os grupos azotados. O facto das amostras depois de serem tratadas com melamina e ureia serem tratadas termicamente a 600°C , faz com que os ácidos carboxílicos que pudessem estar presentes na superfície das amostras fossem eliminados, uma vez que estes se decompõem entre os 200 e 400°C .

Observando o espectro de CO das amostras tratadas com os precursores de azoto, verifica-se que estes tratamentos aumentaram a quantidade de grupos que se decompõem libertando CO. Os grupos que se decompõem libertando CO deverão ser os grupos piridona [98].

Das amostras tratadas com os precursores de azoto a amostra AC- HNO_3 -U-1M-T-P liberta a maior quantidade de CO, o que poderá ser explicado pelo facto de esta amostra apresentar a maior quantidade de grupos piridona, além disso a amostra que lhe deu origem foi um carvão oxidado (AC- HNO_3) e como se pode ver no espectro de TPD desta amostra, para além do tratamento com ácido nítrico introduzir grandes quantidades de ácido carboxílicos também introduz grupos que se decompõem libertando CO, que são grupos estáveis e por isso não reagem com a ureia.

Xerogéis de carbono



3.2 Xerogéis de carbono

3.2.1 Xerogéis de carbono sem azoto-Método 1

3.2.1.1 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto

A Figura 19 mostra as isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para os xerogéis de carbono sem azoto. As propriedades texturais dos xerogéis de carbono são fortemente afetadas pelo pH de preparação e pela temperatura de carbonização.

As isotérmicas são típicas de materiais com micro e mesoporosidade, exceto no caso de xerogéis sintetizados a $\text{pH}=6,9$, que mostram muito pouca ou nenhuma microporosidade. Quando o pH é alto, a polimerização é retardada e a formação da rede polimérica é impedida [104], conduzindo a poros com uma estrutura fraca que não resiste a carbonização a altas temperaturas (700 e 900°C), causando o colapso da nanoestrutura.

As isotérmicas dos materiais preparados a $\text{pH}=5,3$, independentemente da temperatura de carbonização, exibem um grande aumento na quantidade de azoto adsorvido a pressões relativas acima de $0,9$, indicando a presença de poros com grandes dimensões.

Nos materiais preparados a $\text{pH}=6,0$, existe um desenvolvimento significativo da porosidade com o aumento da temperatura de carbonização. Pela forma da isotérmica dos materiais carbonizados a 500°C , verifica-se que estes materiais não apresentam uma estrutura porosa bem desenvolvida. As amostras carbonizadas a 700 e a 900°C apresentam isotérmicas do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

As isotérmicas dos materiais preparados a $\text{pH}=5,3$ são do tipo II, independentemente da temperatura de carbonização usada.

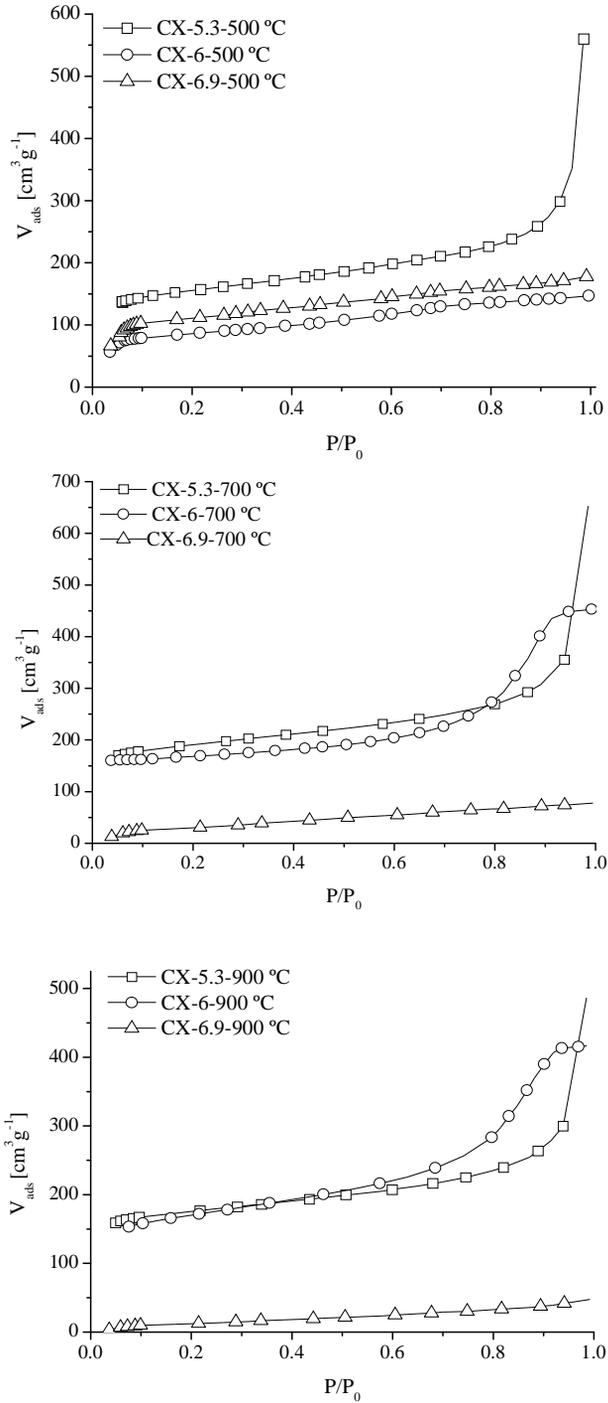


Figura 19 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para os xerogéis de carbono sem azoto.

A Tabela 5 mostra os resultados quantitativos das isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C .

De forma a avaliar a influência da química superficial destes materiais na oxidação do NO, os xerogéis de carbono que apresentaram as maiores áreas superficiais em cada gama de pH foram modificados quimicamente através de tratamentos com ácido nítrico, com 5% de oxigénio em fase gasosa e com ureia à temperatura ambiente, de acordo com os procedimentos descritos nas secções 2.1.1.2, 2.1.1.1 e 2.1.2.1, respetivamente. As amostras serão designadas por CX seguido do respetivo pH, da temperatura de carbonização e da referência HNO_3 , se o tratamento foi realizado com ácido nítrico, O_2 se o tratamento foi realizado com oxigénio em fase gasosa e U se o xerogel de carbono foi tratado com ureia.

Os xerogéis de carbono preparados a $\text{pH}=6,9$ e carbonizados a 700 e a 900°C praticamente não apresentam microporos.

Os xerogéis de carbono preparados a $\text{pH}=5,3$ apresentam os valores mais elevados de área superficial específica e de volume de microporos relativamente aos xerogéis de carbono preparados a $\text{pH}=6,0$ e a $\text{pH}=6,9$, quando se comparam as amostras carbonizadas às mesmas temperaturas.

Para os xerogéis de carbono preparados a $\text{pH}=5,3$ e a $\text{pH}=6,0$, a área superficial específica e volume de microporos aumentam com o aumento da temperatura de carbonização desde que esta não exceda os 700°C . O aumento da área superficial específica e do volume de microporos poderá ser devido à remoção dos grupos funcionais.

Verifica-se que o pH elevado na solução inicial ($\text{pH}=6,9$) contribui para a formação de xerogéis de carbono com uma estrutura porosa fraca que não resiste às condições de carbonização (700 e 900°C), o que aparentemente causa o colapso da nano estrutura. Este efeito também foi observado por Lin e Ritter [104].

Observando a Tabela 5, verifica-se que é possível controlar as propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto pelo ajuste do pH da solução inicial e pela escolha da temperatura de carbonização.

Com a diminuição do pH existe um aumento da área superficial específica e do volume de microporos, indicando que são produzidos mais poros no polímero resorcinol-formaldeído e que permanecem intactos depois da carbonização.

As reações entre o formaldeído e o resorcinol incluem: (1) reações de adição para formar derivados hidroximetil do resorcinol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) e (2) reações de condensação dos derivados hidroximetil [104].

O catalisador (hidróxido de sódio) tem um papel importante na reação de adição, promovendo a formação do anião resorcinol pela remoção de um hidrogénio [104].

Durante a formação dos derivados hidroximetil a condensação prossegue, catalisada pelo H^+ . O derivado hidroximetil do resorcinol perde o seu grupo OH^- formando um catião benzilo ($-\text{ph} - \text{CH}_2^+$). O catião submete-se então a uma reação eletrofílica com um anel benzeno de uma outra molécula, resultando em dois anéis de benzeno ligados por uma ponte de metileno [104].

O hidróxido de sódio como catalisador básico, e o protão como catalisador ácido, têm um papel importante nas reações de adição e de condensação, respetivamente. Se o pH for baixo, o número de aniões de resorcinol formados é pequeno, diminuindo a formação dos derivados hidroximetil, o que favorece a condensação, formando géis com uma estrutura forte, e a maioria dos poros permanece intactas mesmo após o tratamento a altas temperaturas.

A utilização de um pH elevado na preparação origina géis com uma estrutura de poros fraca, em consequência de ocorrerem poucas reações de condensação. Estes géis não conseguem aguentar as condições de carbonização, o que aparentemente causa o colapso da nanoestrutura, formando xerogéis de carbono com uma estrutura porosa pouco desenvolvida.

Os tratamentos realizados alteram as propriedades texturais dos xerogéis de carbono. Os tratamentos com ácido nítrico e com o oxigénio aumentam a área superficial específica dos xerogéis de carbono preparados a $\text{pH} = 6,0$ e a $\text{pH} = 6,9$ devido ao alargamento dos poros, à criação de novos poros e pela abertura de alguns poros inacessíveis.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto.

Amostra	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]^{\text{a}}$	$S_{\text{meso}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]^{\text{a}}$
CX-5.3-500°C	583	0,14	230
CX-5.3-700°C	707	0,20	226
CX-5.3-700°C-HNO ₃	634	0,18	184
CX-5.3-700°C-O ₂	628	0,23	136
CX-5.3-700°C-U	714	0,19	266
CX-5.3-900°C	661	0,19	189

CX-6-500°C	367	0,07	156
CX-6-700°C	625	0,19	167
CX-6-700°C-HNO ₃	677	0,17	277
CX-6-700°C-O ₂	1049	0,29	342
CX-6-700°C-U	708	0,19	246
CX-6-900°C	567	0,07	380

CX-6.9-500°C	486	0,10	174
CX-6.9-500°C-HNO ₃	641	0,05	514
CX-6.9-500°C-O ₂	618	0,08	236
CX-6.9-500°C-U	526	0,10	200
CX-6.9-700°C	149	0,01	110
CX-6.9-900°C	87	0	87

^aVolume de microporos (V_{micro}) e área específica de mesoporos (S_{meso}) calculados pelo método t

O aumento da área superficial específica da amostra CX-6.9-500°C após o tratamento com ureia poderá ser justificado pelo desenvolvimento da estrutura porosa do material causado pelo tratamento térmico a 600°C, uma vez que este material tinha sido preparado a 500°C.

Nas outras amostras, CX-5.3-700°C-U e CX-6-700°C-U, também houve um aumento da área superficial específica após o tratamento com ureia, mas estas amostras tinham sido carbonizadas a 700°C, por isso o tratamento térmico poderá ter removido algumas impurezas que estivessem a bloquear os poros.

3.2.1.2 Análise elementar

Os resultados da análise elementar dos xerogéis de carbono originais e dos xerogéis de carbono modificados quimicamente estão representados na Tabela 6.

Os tratamentos oxidativos reduzem a quantidade de carbono e aumentam a quantidade de oxigénio nos xerogéis de carbono. O xerogel preparado a pH=6,9, carbonizado a 500°C e tratado com 5% de oxigénio apresenta a maior quantidade de oxigénio (O_{CHNO} : 19,0%).

O tratamento com ácido nítrico para além de introduzir grupos oxigenados também introduz grupos azotados nos xerogéis de carbono.

O tratamento com ureia introduz grupos azotados nos xerogéis de carbono. A maior quantidade de azoto foi introduzida no xerogel de carbono preparado a pH=6,0 e carbonizado a 700°C.

O aumento da temperatura de carbonização de 500 para 900°C fez com que as quantidades de oxigénio e hidrogénio diminuíssem. A carbonização dos xerogéis provoca a decomposição de alguns grupos funcionais com oxigénio e hidrogénio, o que origina um aumento da percentagem de carbono na superfície. Por exemplo, o xerogel de carbono preparado a pH=5,3 quando é carbonizado a 500°C apresenta uma quantidade de carbono de 79,9%, tendo aumentando para 95,0% com o aumento da temperatura de carbonização para 900°C.

Tabela 6 – Análise elementar dos xerogéis de carbono.

Amostra	N [% m/m]	C [% m/m]	H [% m/m]	O [% m/m]
CX-5.3-500°C	-	79,9	2,5	17,6
CX-5.3-700°C	-	92,4	1,1	6,5
CX-5.3-700°C-HNO ₃	0,3	89,5	1,2	9,0
CX-5.3-700°C-O ₂	-	90,8	1,3	7,9
CX-5.3-700°C-U	0,4	94,5	1,6	3,5
CX-5.3-900°C	-	95,0	0,4	4,6

CX-6-500°C	-	83,9	3,1	13,0
CX-6-700°C	-	90,2	2,8	7,0
CX-6-700°C-HNO ₃	0,4	87,2	0,4	12,0
CX-6-700°C-O ₂	-	82,7	1,3	16,0
CX-6-700°C-U	0,7	91,2	0,3	7,8
CX-6-900°C	-	94,9	0,5	4,6

CX-6.9-500°C	-	82,6	2,4	15,0
CX-6.9-500°C-HNO ₃	0,2	80,9	0,9	18,0
CX-6.9-500°C-O ₂	-	77,7	3,3	19,0
CX-6.9-500°C-U	0,3	89,6	1,5	8,6
CX-6.9-700°C	-	98,5	1,4	0,1
CX-6.9-900°C	-	98,9	1,0	0,1

3.2.1.3 TPD e pH_{pzc}

A quantidade total dos vários grupos superficiais oxigenados presentes nos xerogéis de carbono sem azoto (ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, fenóis e carbonilos/quinonas) pode ser determinada a partir do espectro de TPD, devido a esses grupos se decomporem em CO e em CO₂ sob aquecimento.

As quantidades totais de CO e CO₂ libertadas foram calculadas a partir do espectro de TPD e estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Quantidades de CO e CO₂ obtidas a partir dos espectros de TPD e valores de pH_{pzc} dos xerogéis de carbono.

Amostra	pH _{pzc}	CO [μmol g ⁻¹]	CO ₂ [μmol g ⁻¹]	CO/CO ₂
CX-5.3-500°C	7,0	2989	548	5,5
CX-5.3-700°C	7,6	865	551	1,6
CX-5.3-700°C-HNO ₃	6,2	908	1714	0,5
CX-5.3-700°C-O ₂	7,1	3179	318	10,0
CX-5.3-700°C-U	7,6	1004	123	8,2
CX-5.3-900°C	8,1	232	464	0,5
CX-6-500°C	6,9	1138	912	1,2
CX-6-700°C	6,9	614	446	1,4
CX-6-700°C-HNO ₃	6,2	1640	3466	0,5
CX-6-700°C-O ₂	7,2	2945	805	3,7
CX-6-700°C-U	7,5	1843	654	2,8
CX-6-900°C	6,9	583	184	3,2
CX-6.9-500°C	7,0	1226	444	2,8
CX-6.9-500°C-O ₂	7,5	1482	376	3,9
CX-6.9-500°C-HNO ₃	6,5	1354	5374	0,3
CX-6.9-500°C-U	7,5	1791	482	3,7
CX-6.9-700°C	7,3	856	421	2,0
CX-6.9-900°C	7,3	721	312	2,3

A razão CO/CO_2 pode ser considerada como uma medida de acidez e de basicidade dos xerogéis de carbono sem azoto. Os valores mais baixos correspondem a uma superfície ácida enquanto os valores mais elevados deste parâmetro correspondem a uma superfície básica.

As amostras tratadas com ácido nítrico apresentam, a razão de CO/CO_2 mais baixa, indicando que a superfície destas amostras tem um carácter marcadamente ácido, devido ao tratamento com ácido nítrico introduzir grupos funcionais ácidos (ácidos carboxílicos) na superfície dos materiais de carbono. Os resultados obtidos são consistentes com os valores de pH_{pzc} ; estas amostras apresentam os valores de pH_{pzc} mais baixo.

Os materiais originais e tratados com oxigénio em fase gasosa apresentam propriedades neutras ou básicas ($\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 6,9-8,1$), independentemente do pH usado na sua preparação.

3.2.2 Xerogéis com azoto-Método 1

3.2.2.1 Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C dos xerogéis de carbono com azoto

Nos xerogéis de carbono preparados com os precursores de azoto (melamina e ureia) verifica-se que as propriedades texturais são fortemente afetadas pelo pH de preparação e pela temperatura de carbonização, tal como foi observado nos xerogéis de carbono sem azoto (Secção 3.2.1.1). As propriedades texturais dos xerogéis de carbono com azoto também são afetadas pelo precursor de azoto usado na sua síntese.

Na Tabela 8 estão representados os resultados quantitativos das isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C : área superficial específica determinada pelo método BET (S_{BET}), área específica de mesoporos (S_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}) calculados pelo método t.

A área superficial específica dos xerogéis de carbono preparados com melamina, S_{BET} , varia de $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=6,0) até $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=5,3). O volume de microporos varia de: 0 (pH=6,0; pH=6,9) até $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (pH=5,3).

Quando os xerogéis de carbono são preparados com melamina com um pH inicial de 5,3 apresentam isotérmicas de adsorção de azoto do tipo IV, características dos materiais mesoporosos.

Observando a Tabela 8, verifica-se que os xerogéis de carbono preparados com melamina apresentam os valores mais elevados de área superficial específica e de volume de microporos quando são preparados a pH=5,3, quando se comparam com as outras amostras carbonizadas às mesmas temperaturas. Aumentando o pH de síntese, a área superficial específica e volume de microporos diminuem.

Nos xerogéis de carbono preparados com ureia, a área superficial específica, S_{BET} , varia de $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=5,3) até $516 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=6,9). O volume de microporos segue a mesma tendência: 0 (pH=5,3) até $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (pH=6,9). O que significa que existe um desenvolvimento da porosidade com o aumento do pH de síntese.

Tabela 8- Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com azoto.

Amostra	S_{BET} [m² g⁻¹]	V_{micro} [cm³ g⁻¹]^a	S_{meso} [m² g⁻¹]^a
CXM-5.3-500°C	549	0,15	166
CXM-5.3-700°C	630	0,17	93
CXM-5.3-900°C	438	0,09	118
CXM-6-500°C	19	0	19
CXM-6-700°C	148	0	148
CXM-6-900°C	135	0,03	64
CXM-6.9-500°C	60	0	60
CXM-6.9-700°C	287	0,10	35
CXM-6.9-900°C	331	0,07	156
CXU-5.3-500°C	43	0	43
CXU-5.3-700°C	435	0,09	87
CXU-5.3-900°C	221	0,06	69
CXU-6-500°C	77	0	77
CXU-6-700°C	432	0,08	173
CXU-6-900°C	110	0,01	92
CXU-6.9-500°C	516	0,11	256
CXU-6.9-700°C	461	0,12	122
CXU-6.9-900°C	460	0,07	269

^aVolume de microporos (V_{micro}) e área específica de mesoporos (S_{meso}) calculados pelo método t

Os xerogéis de carbono preparados com ureia apresentam os valores mais elevados de área superficial específica e volume de microporos quando são preparados a pH=6,9. A reação entre o resorcinol, o formaldeído e a ureia é favorável quando se utiliza um pH elevado de síntese, mas a estrutura porosa do xerogel formado com este pH é fraca e não resiste à carbonização a 700°C.

Para os xerogéis de carbono preparados a pH=5,3 e a pH=6,0, o aumento da temperatura de carbonização de 500 para 700°C causa um grande aumento da área superficial específica, mas o aumento da temperatura de carbonização para 900°C causa o colapso parcial da nanoestrutura.

3.2.2.2 Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com azoto

Foram realizados ensaios de dessorção a temperatura programada para caracterizar os grupos superficiais oxigenados presentes nos xerogéis de carbono com azoto. Na Tabela 9 encontram-se as quantidades de CO e CO₂ libertadas, obtidas pela integração dos espectros de TPD.

Os xerogéis de carbono carbonizados a 500°C apresentam grandes quantidades de CO e CO₂, o que poderá ser explicado pela baixa temperatura de carbonização usada na sua preparação. A maioria do CO e do CO₂ libertado nestas amostras deverá ser resultado da carbonização da matriz do xerogel.

Com o aumento da temperatura de carbonização a quantidade de CO e de CO₂ libertada diminui.

Todos os materiais preparados têm propriedades neutras ou básicas, independentemente do pH usado na sua preparação.

A quantidade de azoto obtida por análise elementar e por XPS está sumarizada na Tabela 9.

A quantidade de azoto determinada por análise elementar nos xerogéis de carbono preparados com melamina (5,3-3,6%) é superior comparativamente com os xerogéis de carbono preparados com ureia (3,1-2,0%). Resultados que podem ser atribuídos ao facto da melamina conter uma maior percentagem de azoto na sua estrutura do que a ureia (67% vs. 47%) [159].

Tabela 9 – Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com azoto.

Amostra	N^a_{CHNO}	N^b_{XPS}	pH_{pzc}	CO	CO ₂
	[% m/m]	[% m/m]		[$\mu\text{mol g}^{-1}$]	[$\mu\text{mol g}^{-1}$]
CXM-5.3-500°C	5,3	4,5	6,8	11000	2595
CXM-5.3-700°C	4,0	2,8	7,1	1880	1046
CXM-5.3-900°C	3,7	2,8	8,0	1046	433
CXM-6-500°C	4,5	3,7	6,7	3621	633
CXM-6-700°C	4,4	2,6	7,2	1346	414
CXM-6-900°C	3,8	2,2	7,3	1141	541
CXM-6.9-500°C	5,1	4,5	7,1	2873	556
CXM-6.9-700°C	4,0	3,8	7,1	454	489
CXM-6.9-900°C	3,6	3,2	7,6	395	169
CXU-5.3-500°C	2,8	2,4	7,0	3795	709
CXU-5.3-700°C	2,4	1,9	6,9	826	222
CXU-5.3-900°C	2,0	2,0	7,1	805	153
CXU-6-500°C	2,6	2,0	6,9	3701	321
CXU-6-700°C	2,5	2,1	7,0	774	288
CXU-6-900°C	2,4	2,0	7,5	221	187
CXU-6.9-500°C	3,1	2,7	7,1	4177	807
CXU-6.9-700°C	2,9	2,5	7,4	1292	579
CXU-6.9-900°C	2,7	1,7	7,1	990	945

^a Quantidade de azoto determinada por análise elementar

^b Quantidade de azoto determinada por XPS

A quantidade de azoto diminui com o aumento da temperatura de carbonização; no entanto, mesmo depois a carbonização a 900°C, os materiais apresentam grandes quantidades de azoto.

Os grupos azotados introduzidos quando se utilizou a ureia na preparação dos xerogéis de carbono são termicamente mais estáveis do que os introduzidos com melamina, porque a perda de azoto com o aumento da temperatura de carbonização é inferior relativamente ao observado com os xerogéis de carbono preparados com melamina.

A pequena variação da quantidade de azoto com o aumento da temperatura de carbonização poderá indicar que o azoto está inserido na estrutura do xerogel de carbono.

A quantidade de azoto determinada por análise elementar é maior do que a quantidade de azoto determinada por XPS, o que significa que azoto introduzido encontra-se principalmente na matriz dos xerogéis de carbono.

O mecanismo de formação dos xerogéis de carbono envolve uma substituição eletrofílica aromática, seguida de reações de condensação que leva à formação do polímero [104]. A reação de condensação da melamina com o formaldeído é similar à reação de condensação da ureia com o formaldeído. No entanto, a adição do formaldeído com a melamina ocorre mais facilmente e completamente do que a adição da ureia com o formaldeído. O grupo amina presente na melamina aceita facilmente as duas moléculas do formaldeído. Assim, a completa metilação da melamina é possível, o que não acontece com a ureia [169].

A maior quantidade de azoto encontra-se na matriz dos xerogéis de carbono preparados com melamina (maior diferença entre a quantidade de azoto determinada por análise elementar e por XPS), enquanto a maioria dos grupos azotados se encontra na superfície dos xerogéis de carbono preparados com ureia (a quantidade de azoto determinada por XPS e por análise elementar são similares).

As quantidades de azoto obtidas são muito semelhantes quando comparamos as amostras que foram carbonizadas à mesma temperatura para os diferentes valores de pH de preparação; isto é observado tanto nos xerogéis de carbono preparados com melamina como nos xerogéis preparados com ureia. O pH de preparação não exerce nenhuma influência na quantidade de azoto introduzida nos xerogéis de carbono.

Com o procedimento adotado é possível obter xerogéis de carbono com diferentes quantidades de grupos azotados, que dependem dos precursores e da temperatura de carbonização utilizados.

Para conhecer a natureza dos grupos azotados introduzidos, foram realizados ensaios de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.

Nas Figuras 20 e 21 estão representados os espectros do azoto e as respectivas desconvoluções para os xerogéis de carbono preparados com melamina e com ureia, respetivamente.

Os espectros de azoto foram decompostos usando o mesmo procedimento usado para os carvões ativados, mas foram decompostos apenas em três picos (piridina (B.E.: 398,0 eV), pirrole (B.E.: 400,0-400,9 eV) e azoto quaternário (B.E.: 401,2-401,7 eV).

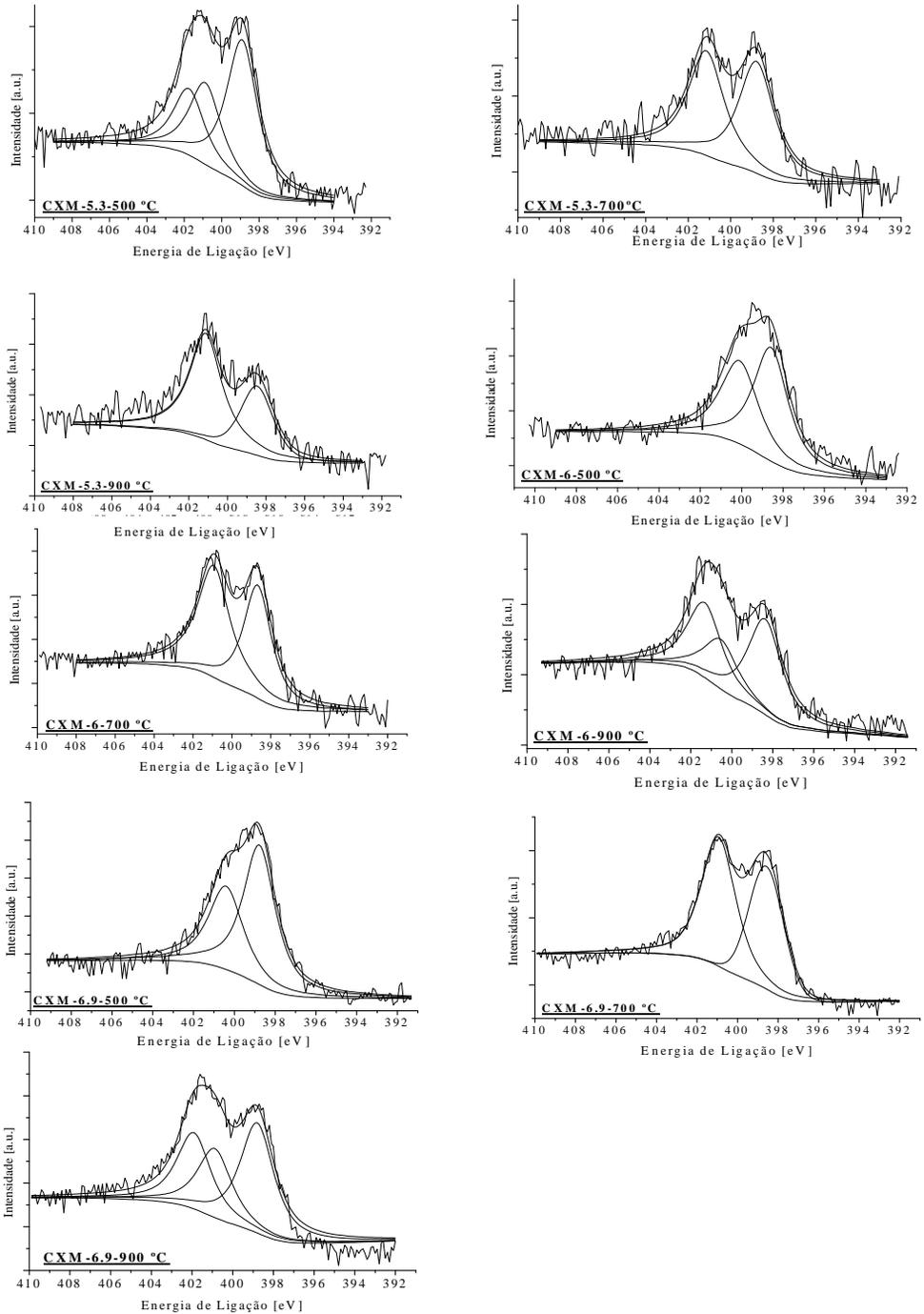


Figura 20 - Espectros de XPS (N1s) dos xerogéis de carbono preparados com melamina.

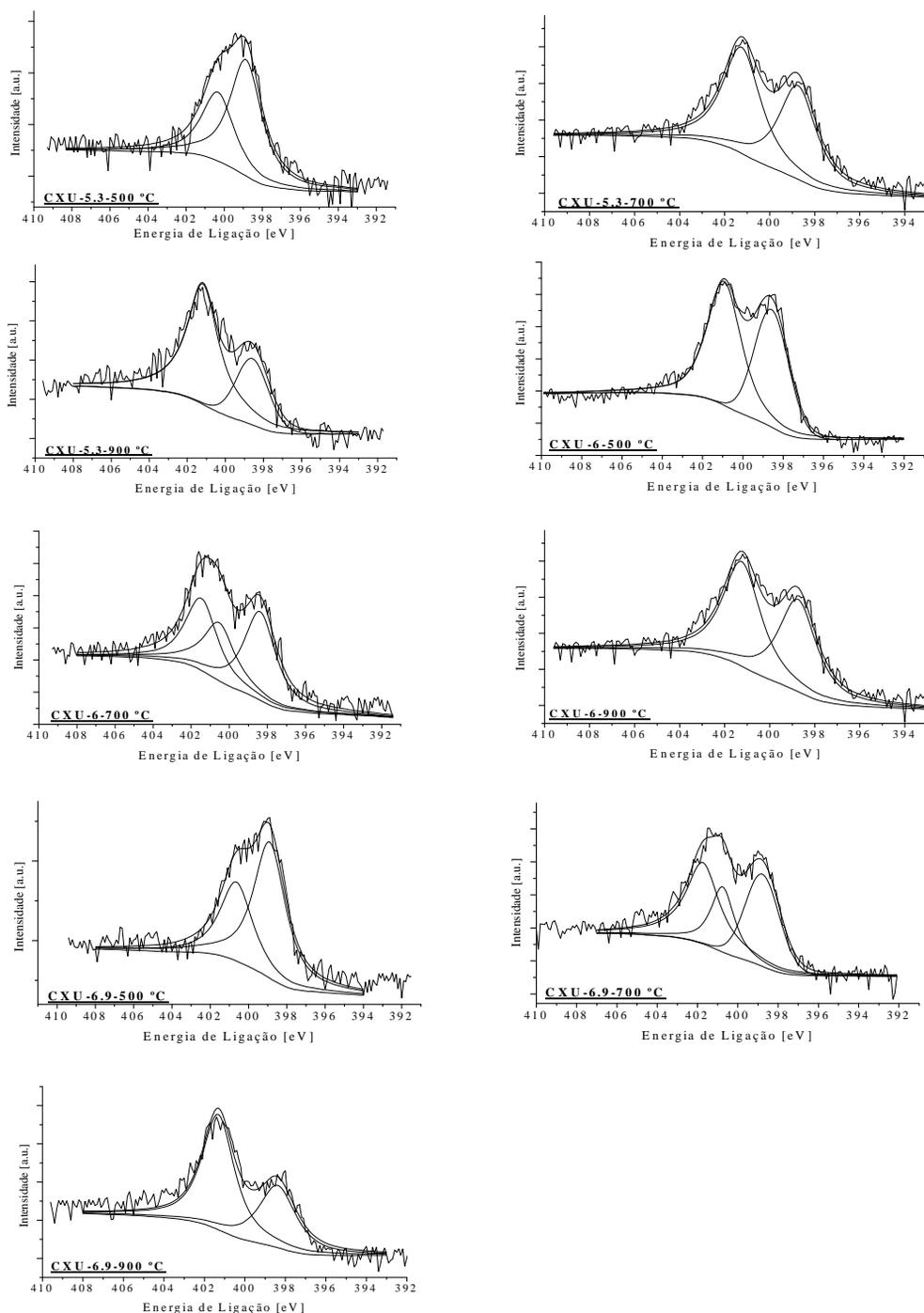


Figura 21 - Espectros de XPS (N1s) dos xerogéis de carbono preparados com ureia.

Os resultados obtidos pela desconvolução do pico de azoto do espectro de XPS são mostrados na Tabela 10.

Embora a ureia e a melamina tenham grupos amino na sua estrutura, estes grupos não foram detetados nas análises de XPS, o que significa que a 500°C estes grupos já devem ter sido eliminados ou transformados em grupos azotados termicamente mais estáveis.

Analisando a Tabela 10, verifica-se que todas as amostras apresentam grupos piridina. As amostras carbonizadas a 500°C apresentam as maiores quantidades deste grupo azotado. Com o aumento da temperatura de carbonização, as quantidades dos grupos N5 e N6 diminuem, enquanto a quantidade de azoto quaternário aumenta.

O aumento da quantidade do azoto quaternário com o aumento da temperatura de carbonização é devido ao facto do azoto piridínico estar a ser transformado em azoto quaternário, termicamente mais estável.

O N5 é convertido em N6 a temperaturas elevadas e depois é convertido em NQ devido à incorporação do azoto nas camadas de grafeno. Estes resultados indicam que os grupos piridina são quimicamente transformados em espécies azotadas com energias de ligação mais elevadas através das reações de condensação. No entanto, mesmo depois da carbonização a 900°C, as amostras ainda contém grupos piridina.

Lahaye et al. [165] mostraram que a transformação dos grupos N6 em NQ começa aos 450°C e que existe uma relação próxima entre estas duas funcionalidades.

Tabela 10 – Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.

Amostra	Grupos N6		Grupos N5		Grupos N-Q	
	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]
CXM-5.3-500°C	398,9	2,3	400,9	1,3	401,7	1,0
CXM-5.3-700°C	398,8	1,4	-	-	401,1	1,3
CXM-5.3-900°C	398,5	1,0	-	-	401,0	1,8
CXM-6-500°C	398,6	2,1	400,1	1,6	-	-
CXM-6-700°C	398,7	1,2	400,9	1,4	-	-
CXM-6-900°C	398,4	0,9	400,5	0,6	401,5	0,7
CXM-6.9-500°C	398,6	2,7	400,4	1,7	-	-
CXM-6.9-700°C	398,6	1,6	400,9	2,2	-	-
CXM-6.9-900°C	398,8	1,4	400,9	0,9	401,9	1,0
CXU-5.3-500°C	398,9	1,5	400,3	0,9	-	-
CXU-5.3-700°C	398,7	0,9	-	-	401,0	1,0
CXU-5.3-900°C	398,5	0,6	-	-	401,1	1,4
CXU-6-500°C	398,7	1,2	400,5	0,8	-	-
CXU-6-700°C	398,4	0,8	400,2	0,6	401,4	0,7
CXU-6-900°C	398,7	1,0	-	-	401,2	1,1
CXU-6.9-500°C	398,9	1,7	400,6	1,0	-	-
CXU-6.9-700°C	398,8	0,9	400,7	0,6	401,7	1,1
CXU-6.9-900°C	398,3	0,7	-	-	401,3	1,0

3.2.3 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono-Método 2

3.2.3.1 Caracterização textural dos xerogéis de carbono preparados pelo método 2

Na Figura 22 estão representadas as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C dos xerogéis de carbono preparados com e sem precursores de azoto e carbonizados a 500, a 700 e a 900°C .

Os xerogéis de carbono preparados com melamina e com ureia apresentam o mesmo tipo de isotérmica para as diferentes temperaturas de carbonização. Estes materiais apresentam isotérmicas do tipo II. As isotérmicas deste tipo são características da adsorção em multicamadas e, portanto, podem ocorrer em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer a elevadas pressões de saturação.

Observando a Figura 22 verifica-se que os xerogéis de carbono preparados com melamina e com ureia apresentam isotérmicas com quantidades de azoto adsorvido muito similares.

Os xerogéis de carbono sem azoto independentemente da temperatura de carbonização usada apresentam isotérmicas do tipo IV com uma histerese do tipo H1, que é característica de materiais com mesoporos cilíndricos abertos. A única diferença que existe entre as isotérmicas das diferentes amostras é a quantidade de azoto adsorvido, que aumenta com o aumento da temperatura de carbonização.

As isotérmicas do tipo IV apresentam um aumento acentuado na zona da condensação capilar para os valores mais altos das pressões relativas o que indica que os poros destas amostras são de grandes dimensões.

A temperatura de carbonização não parece exercer uma grande influência nas propriedades texturais dos materiais preparados com e sem azoto.

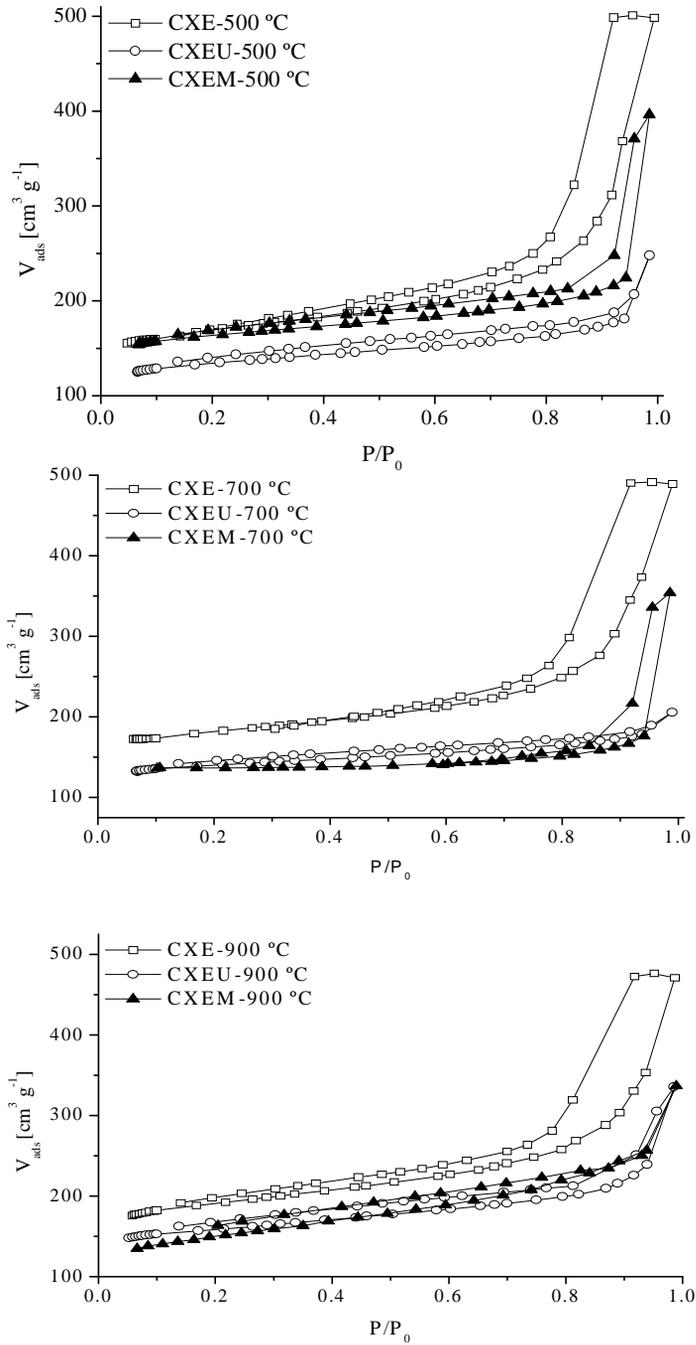


Figura 22- Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C dos xerogéis de carbono com e sem azoto.

Na Tabela 11 estão representados os resultados quantitativos das isotérmicas de adsorção-dessorção dos xerogéis de carbono com e sem azoto; a área superficial específica determinada pelo método BET, a área específica de mesoporos e volume de microporos determinados pelo método t e tamanho médio dos mesoporos determinado usando o método Barret-Johner-Halenda (BJH).

Tabela 11 – Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com e sem azoto.

Amostra	S_{BET} [m² g⁻¹]	V_{micro} [cm³ g⁻¹]	S_{meso} [m² g⁻¹]	d_p [nm]
CXEU-500°C	509	0,17	89	3,3
CXEU-700°C	534	0,18	88	3,3
CXEU-900°C	598	0,19	137	3,3

CXEM-500°C	625	0,20	126	3,3
CXEM-700°C	600	0,17	177	3,3
CXEM-900°C	515	0,14	210	3,3

CXE-500°C	622	0,17	192	12,1
CXE-700°C	655	0,21	164	12,2
CXE-900°C	726	0,21	189	12,5

Observando a Tabela 11, verifica-se que os xerogéis de carbono preparados apresentam áreas superficiais e volume de microporos muito similares.

Os xerogéis de carbono com azoto, independentemente do precursor de azoto utilizado na sua preparação, apresentam o mesmo diâmetro médio de poros.

Se compararmos os diferentes xerogéis de carbono para as mesmas temperaturas de carbonização, verifica-se que os xerogéis de carbono sem azoto apresentam as maiores áreas superficiais específicas.

Os xerogéis de carbono preparados com melamina apresentam valores de área específica de mesoporos superiores relativamente aos preparados com ureia, quando se comparam os materiais carbonizados às mesmas temperaturas.

Os xerogéis de carbono preparados sem azoto apresentam diâmetros médios de poros bastante superiores relativamente aos materiais preparados com os precursores de azoto. Este facto pode ser explicado pelo maior grau de encolhimento do gel preparado com os precursores de azoto, originando uma estrutura mais densa.

3.2.3.2 Caracterização química

Na Tabela 12 estão representadas as quantidades de CO e de CO₂ obtidas pela integração dos espectros de TPD, os valores de pH_{pzc} e os valores de basicidade e de acidez determinados pelas titulações de Boehm.

Tal como se observou nos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1 (Secção 3.2.2.2), os xerogéis de carbono carbonizados a 500°C apresentam grandes quantidades de CO e de CO₂, que poderão resultar da carbonização do xerogel de carbono, uma vez que a temperatura final dos ensaios de dessorção a temperatura programada é de 1100°C.

Todas as amostras preparadas são neutras/básicas (pH_{pzc} ~ 6,9-7,4) o que está de acordo com as quantidades de CO e de CO₂ libertadas para as diferentes amostras. Para todas as amostras a quantidade de CO libertada (decomposição dos grupos funcionais com propriedades neutras/básicas) é superior à quantidade de CO₂ libertada (decomposição de grupos funcionais com características ácidas).

Tabela 12 - Quantidades de CO e CO₂ obtidas por TPD, valores de pH_{pzc}, basicidade e acidez dos materiais de carbono.

Amostra	pH _{pzc}	CO [μmol g ⁻¹]	CO ₂ [μmol g ⁻¹]	Basicidade [mmol g ⁻¹]	Acidez [mmol g ⁻¹]
CXEU-500°C	7,0	4884	946	1,37	0,04
CXEU-700°C	7,0	1334	600	1,25	0,53
CXEU-900°C	7,1	1365	199	0,63	0,85
CXEM-500°C	7,0	5798	536	0,69	0,15
CXEM-700°C	7,0	1045	55	0,62	0,85
CXEM-900°C	7,4	795	354	0,48	1,07
CXE-500°C	6,9	1638	486	0,06	0,41
CXE-700°C	6,9	842	153	0,19	0,23
CXE-900°C	7,0	522	145	0,43	0,01

De todos os heteroátomos (oxigênio, enxofre, hidrogênio, azoto) que podem estar presentes nos materiais de carbono, o azoto é o que mais contribui para a basicidade dos materiais de carbono. Observando a Tabela 12, verifica-se que os xerogéis de carbono sem azoto apresentam os valores de basicidade mais baixos comparativamente aos valores de basicidade apresentados pelos xerogéis de carbono com azoto, podendo-se concluir que os grupos azotados têm influência na basicidade destes materiais.

Dos grupos azotados que podem estar presentes nos xerogéis de carbono, os que mais contribuem para a basicidade dos materiais são os grupos piridina e pirrólicos. As amostras carbonizadas a 500°C apresentam os valores de basicidade mais elevados, devendo por isso ser as amostras com a maior quantidade de grupos piridina e pirrólicos.

Para os xerogéis de carbono sem azoto, os valores de basicidade aumentam com o aumento da temperatura de carbonização, devido à eliminação dos grupos oxigenados presentes na superfície dando a origem a sítios ativos com elétrons deslocalizados que são bases de Lewis.

A quantidade de azoto obtida por análise elemental e por XPS está sumarizada na Figura 23.

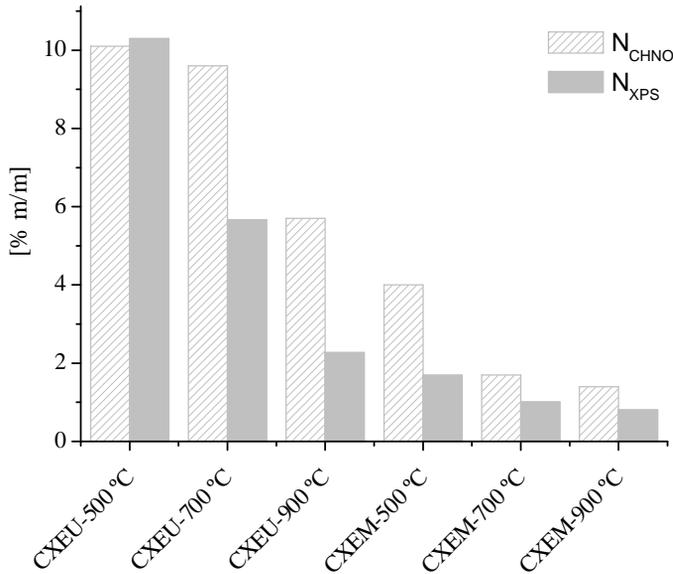


Figura 23- Quantidade de azoto obtida por análise elemental e por XPS para os xerogéis de carbono preparados com os precursores de azoto.

A quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono diminui com o aumento da temperatura de carbonização. A quantidade de azoto determinada por análise elemental nos xerogéis de carbono preparados com ureia varia de 10,1% para 5,7% com o aumento da temperatura de carbonização de 500 para 900°C, e nos xerogéis de carbono preparados com melamina a quantidade de azoto varia de 4,0% para 1,4%. Mesmo depois da carbonização a 900°C, os xerogéis de carbono ainda apresentam grandes quantidades de azoto, principalmente os xerogéis de carbono preparados com ureia.

A melamina tem na sua estrutura uma quantidade de azoto maior do que a ureia; no entanto, os xerogéis de carbono que foram tratados com ureia dão origem a xerogéis de carbono com as maiores quantidades de azoto na sua estrutura. O azoto introduzido quando se utiliza a ureia é termicamente mais estável do que o introduzido com melamina na preparação dos xerogéis de carbono.

Utilizando este método de preparação, consegue-se introduzir maiores quantidades de azoto do que descrito pelo método 1 utilizando a ureia como precursor de azoto.

A quantidade de azoto determinada por análise elementar é superior à quantidade de azoto determinada por XPS, o que significa que a maior parte do azoto se encontra na matriz do material.

Na amostra CXEU-500°C a quantidade de azoto determinada por XPS é ligeiramente superior a quantidade de azoto determinada pela análise elementar ($N_{\text{CHNO}}: 10,1\%$ $N_{\text{XPS}}: 10,3\%$). Pode-se concluir que o aumento da temperatura de carbonização faz com que os grupos azotados fiquem termicamente mais estáveis e inseridos nas camadas de grafeno.

Os espectros de azoto dos xerogéis de carbono com azoto obtidos pelas análises de XPS foram descompostos em 4 picos, que correspondem aos grupos piridina, pirrólicos, ao azoto quaternário e aos óxidos de azoto. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 13.

Observando a Tabela 13, verifica-se que todas as amostras apresentam grupos piridina.

Nos xerogéis de carbono preparados com ureia, observa-se que existem três tipos de grupos azotados, piridínicos, pirrólicos e óxidos de azoto, sendo que as quantidades destes grupos diminuem com o aumento da temperatura de carbonização. Nestas amostras não se observa a transformação dos grupos piridínicos e pirrólicos em grupos azotados com uma maior estabilidade térmica, como o azoto quaternário.

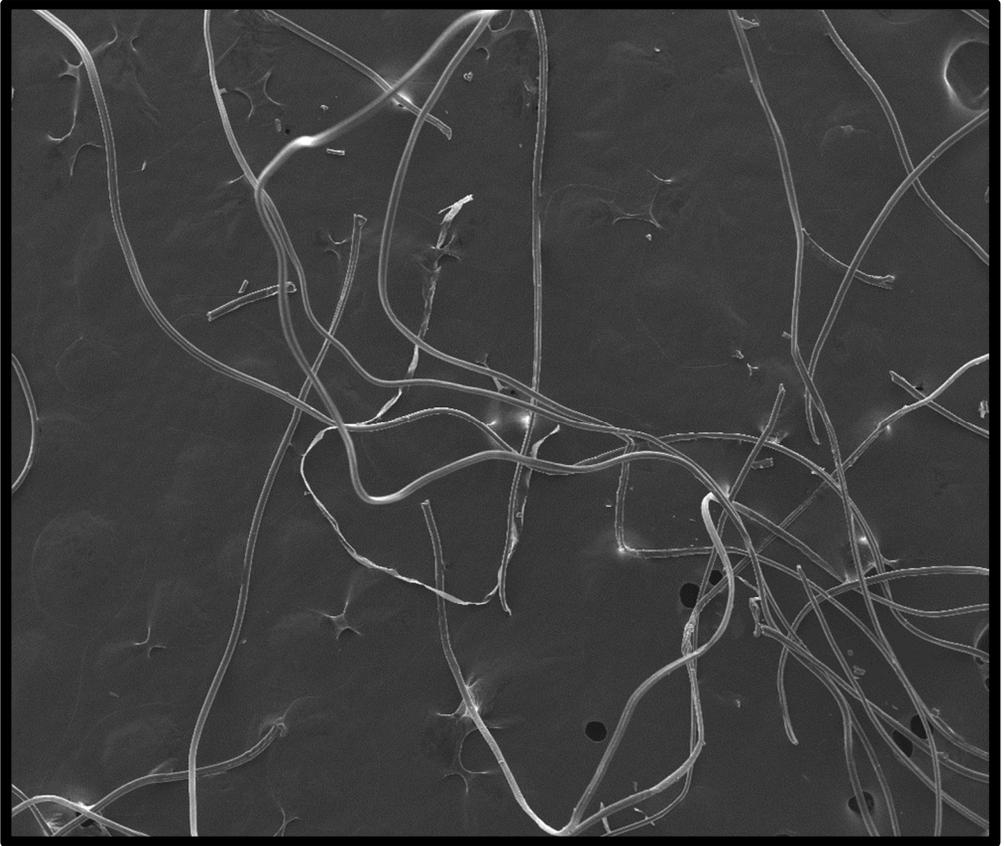
O xerogel preparado com melamina e carbonizado a 500°C tem grupos piridínicos e pirrólicos; com o aumento da temperatura de carbonização, estes grupos são parcialmente transformados em azoto quaternário.

O xerogel de carbono preparado com ureia e carbonizado a 500°C apresenta a maior quantidade de grupos piridina e pirrólicos ($N_6: 3,95\%$; $N_5: 5,92\%$). Os grupos piridina e pirrólicos são os grupos azotados com as características mais básicas, estando de acordo com os resultados obtidos na Tabela 12, uma vez que esta amostra apresenta o valor de basicidade mais elevado (Basicidade: $1,37 \text{ mmol g}^{-1}$).

Tabela 13 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.

Amostra	Grupos N6		Grupos N5		Grupos N-Q		Grupos N-X	
	B.E.	[% m/m]	B.E.	[% m/m]	B.E.	[% m/m]	B.E.	[% m/m]
	[eV]		[eV]		[eV]		[eV]	
CXEU-500°C	398,8	3,95	400,6	5,62	—	—	402,3	0,73
CXEU-700°C	398,4	1,34	400,8	3,83	—	—	403,0	0,49
CXEU-900°C	398,5	0,77	400,8	0,97	—	—	402,6	0,53
CXEM-500°C	398,5	0,81	400,2	0,88	—	—	—	—
CXEM-700°C	398,8	0,43	—	—	401,3	0,44	402,8	0,14
CXEM-900°C	398,6	0,32	—	—	401,2	0,35	402,5	0,14

Fibras de carbono



3.3 Caracterização das fibras de carbono ativadas

3.3.1 Isotérmicas de adsorção das fibras de carbono ativadas

Na Figura 24 estão representadas as isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C das fibras de carbono ativadas. As isotérmicas de adsorção das amostras carbonizadas não foram incluídas, devido a apresentarem áreas superficiais desprezáveis.

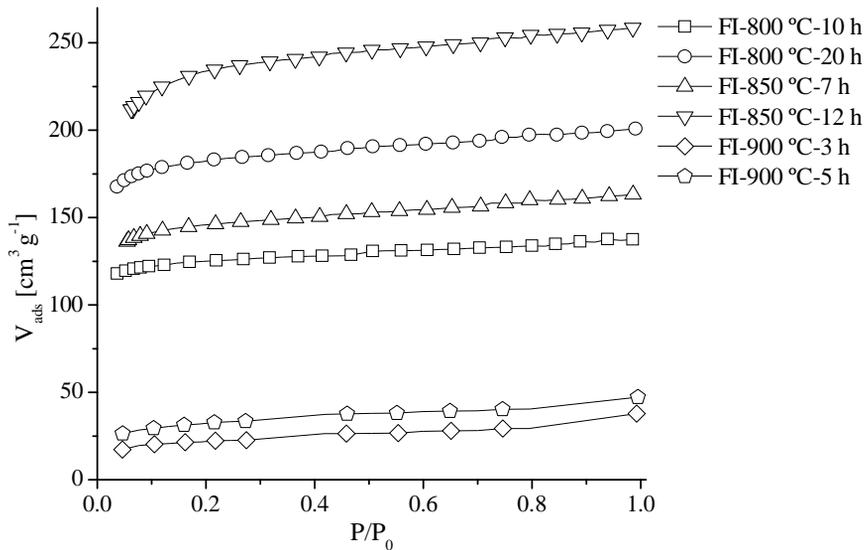


Figura 24 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C das fibras de carbono ativadas.

As fibras de carbono carbonizadas e ativadas a 800 e a 850°C apresentam isotérmicas do tipo I, o que indica que são materiais microporosos. As fibras de carbono carbonizadas e ativadas a 900°C mostram muito pouca ou nenhuma microporosidade

Observando a Figura 24 verifica-se que as isotérmicas das fibras de carbono ativadas a 800 e a 850°C apresentam um baixo declive na zona da adsorção em multicamadas indicando que estas amostras apresentam baixas áreas superficiais e ausência de uma mesoporosidade significativa.

A análise das isotérmicas de adsorção de azoto permite determinar os seguintes parâmetros: área superficial específica (S_{BET}), área específica de mesoporosos

(S_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}). Na Tabela 14, estão representadas as propriedades texturais das fibras de carbono ativadas.

Tabela 14 – Propriedades texturais das fibras de carbono ativadas.

Amostra	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	S_{meso} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] ^a	V_{micro} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] ^a
FI-800°C-0h	<0,5	-	-
FI-800°C-10h	430	36	0,20
FI-800°C-20h	637	49	0,30
FI-850°C-0h	<0,5	-	-
FI-850°C-7h	528	43	0,21
FI-850°C-12h	845	58	0,38
FI-900°C-0h	<0,5	-	-
FI-900°C-3h	76	49	0,01
FI-900°C-5h	116	44	0,03

^aVolume de microporos (V_{micro}) e área específica de mesoporos (S_{meso}) calculados pelo método t

Analisando a Tabela 14, verifica-se que as fibras carbonizadas apresentam áreas superficiais desprezáveis independentemente da temperatura de carbonização usada.

A ativação tem um forte impacto nas propriedades texturais das fibras de carbono. A área superficial específica e o volume de microporos aumentam com o aumento do tempo de ativação.

A fibra carbonizada a 850°C e ativada durante 12 horas (FI-850°C-12h) é a amostra que apresenta os maiores valores de área superficial específica (S_{BET} : $845 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) e de volume de microporos (V_{micro} : $0,38 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Nas fibras carbonizadas a 900°C, a ativação com CO₂ não desenvolve as propriedades texturais das fibras como se observou nas fibras que foram carbonizadas a 800 e a 850°C.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que é possível alterar as propriedades texturais das fibras de carbono selecionando as condições de carbonização e de ativação.

3.3.2 Propriedades estruturais da fibra original, da fibra carbonizada a 800°C e da fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 10 horas.

A Figura 25 mostra imagens de SEM da fibra de carbono original (Figura 25 a), da fibra carbonizada a 800°C (Figura 25 b) bem como a imagem da fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 10 horas (Figura 25 c).

As amostras FI-800°C-0h e FI-800°C-10h têm morfologias de superfície similares, porque os poros são muito pequenos para serem claramente visíveis por esta técnica.

Analisando a Figura 25 (a) verifica-se que as nanofibras apresentam uma superfície lisa com pouca rugosidade e estão separadas. Com a carbonização as fibras juntam-se e formam aglomerados, mantendo-se assim depois da ativação.

Observando a Figura 25 (a) e (b) verifica-se que o diâmetro das fibras diminui com a carbonização. Como foi observado na Figura 14, a carbonização provoca a contração das fibras.

As fibras antes de serem carbonizadas foram estabilizadas em azoto de forma a serem capazes de suportar as altas temperaturas de carbonização e de ativação sem perder a sua forma física. No entanto, analisando a Figura 25 verifica-se que o processo de carbonização alterou a forma física das fibras, havendo a formação de aglomerados.

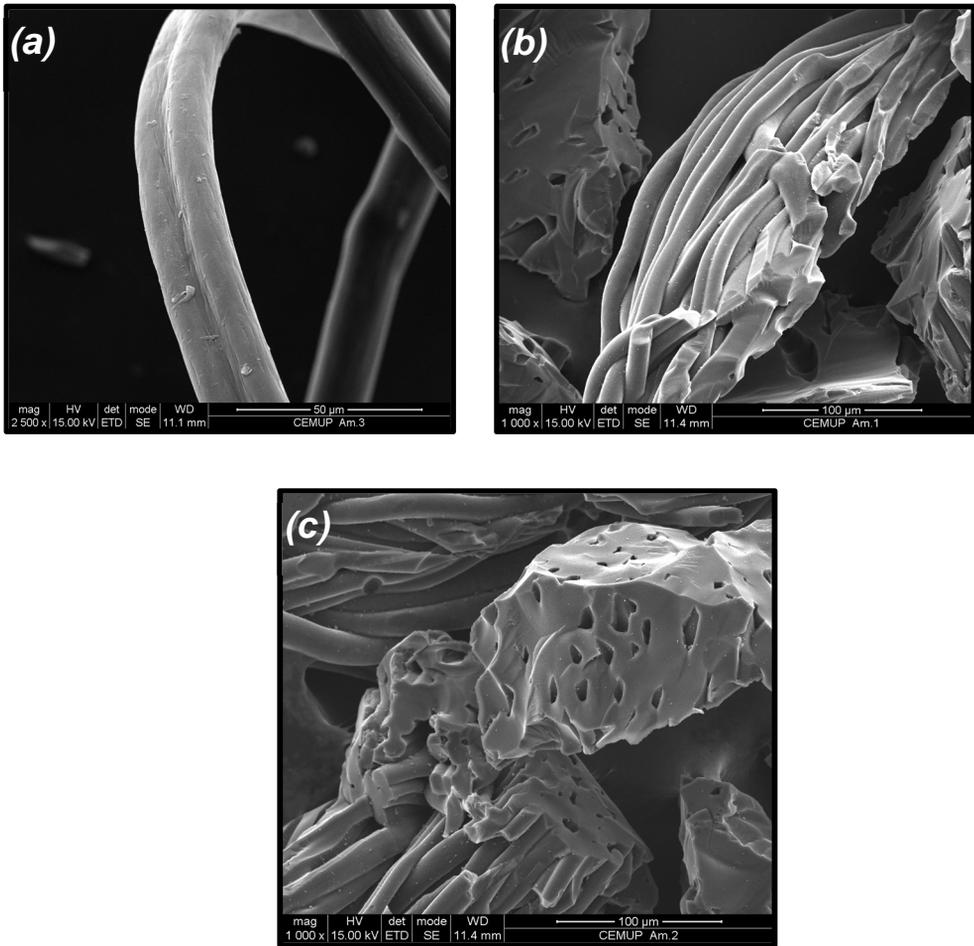


Figura 25 - Imagens de SEM da fibra original (a), fibra carbonizada a 800°C (b), fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 10 horas.

3.3.3 Quantidade de azoto determinada por análise elementar e por XPS

A quantidade de azoto presente nas fibras depois de terem sido carbonizadas e ativadas foi determinada por análise elementar e por XPS, os resultados obtidos estão compilados na Figura 26.

Observando a Figura 26, verifica-se que a fibra original tem uma grande quantidade de azoto na sua estrutura (N_{CHNO} : 24,0%).

A quantidade de azoto (obtida por análise elementar) diminui com o aumento da temperatura de carbonização e com o aumento do tempo de ativação. No entanto,

mesmo depois da carbonização a 900°C, ainda apresentam uma quantidade relativamente alta de azoto (N_{CHNO} : 4,6%).

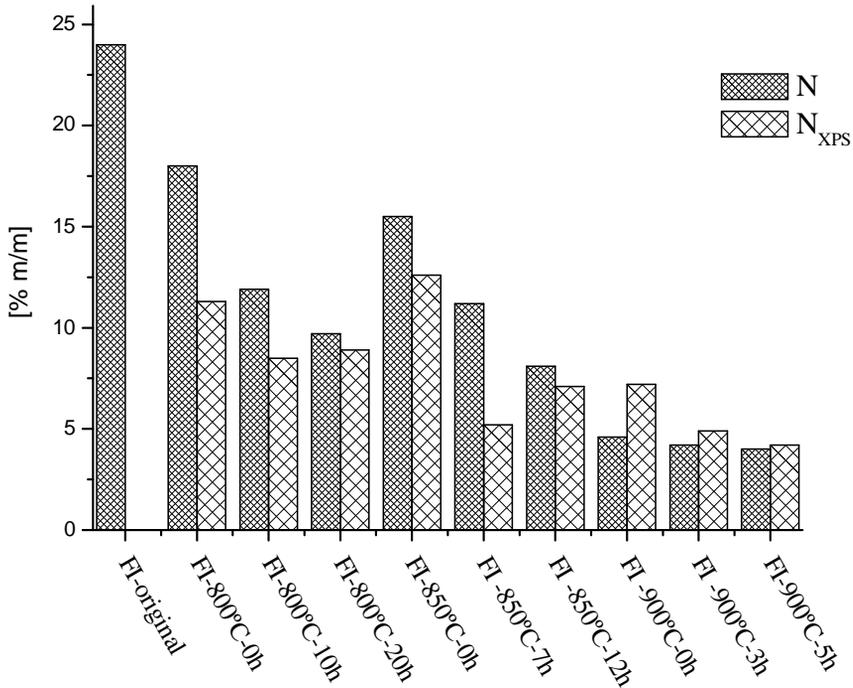


Figura 26 – Quantidade de azoto obtida por análise elemental e por XPS.

Nas fibras carbonizadas e ativadas a 800 e a 850°C, a quantidade de azoto determinada por análise elemental é superior a quantidade de azoto determinada por XPS. O que significa que a maior quantidade de azoto está presente na estrutura do material, estando de acordo com o esperado, uma vez que estes materiais são preparados por carbonização de um polímero com azoto na sua estrutura.

Nas fibras carbonizadas e ativadas a 900°C a quantidade de azoto determinada por XPS é superior a quantidade de azoto determinada por análise elemental.

A técnica de XPS determina a quantidade de azoto presente no material até uma profundidade de 2-3 nm. A carbonização e ativação a 900°C fez com que o diâmetro das fibras diminuísse e por isso a quantidade de azoto determinada por XPS deverá corresponder a quantidade de azoto do leito das fibras, que é determinada por análise elemental.

As análises de XPS foram realizadas para se determinar a natureza dos grupos azotados presentes nas fibras. O espectro de azoto foi descomposto em 4 picos centrados a 398,0 eV, 400,0-400,9 eV, 401,2-401,7 eV e 403,0 eV. Eles são atribuídos aos grupos piridina (N-6), piridona/pirrole (N-5), azoto quaternário (NQ) e N-X que representa certas formas de azoto oxidado. Os resultados obtidos da desconvolução do espectro do azoto estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.

Amostra	Grupos N6		Grupos N5		Grupos N-Q		Grupos N-X	
	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]
FI-800°C-0h	398,9	9,6	400,6	1,7	-	-	-	-
FI-800°C-10h	398,4	3,7	400,4	2,7	401,7	1,6	404,0	0,4
FI-800°C-20h	398,1	2,9	400,0	2,5	401,4	2,6	403,7	0,9
FI-850°C-0h	398,4	6,2	400,3	3,4	401,7	2,3	404,2	0,8
FI-850°C-7h	398,3	2,2	400,7	2,4	-	-	403,1	0,5
FI-850°C-12h	398,5	3,0	400,8	3,1	-	-	402,9	0,1
FI-900°C-0h	398,1	3,3	400,6	3,3	-	-	402,7	0,6
FI-900°C-3h	398,4	1,8	400,7	2,1	-	-	402,4	1,1
FI-900°C-5h	398,6	2,0	400,9	1,7	-	-	402,0	0,6

As fibras apresentam dois picos dominantes (grupos N5 e N6) mais duas pequenas contribuições (grupos NQ e NX). O aumento da temperatura de carbonização conduz a uma diminuição da concentração de grupos piridina.

A fibra carbonizada a 800°C é a única que não apresenta os grupos azotados N-X. O aparecimento deste grupo nas outras amostras pode ser explicado pela oxidação dos materiais durante a exposição ao ar.

Foram realizados ensaios de dessorção a temperatura programada nas fibras carbonizadas e ativadas. As quantidades de CO e de CO₂ libertadas por estes materiais foram calculadas e estão listadas na Tabela 16. Nesta tabela também estão representados os valores de pH_{pzc} e as concentrações de centros ácidos e básicos determinadas pelas titulações de Boehm.

Tabela 16 – Propriedades químicas das fibras de carbono ativadas.

Amostra	pH _{pzc}	Basicidade [mmol g ⁻¹]	Acidez [mmol g ⁻¹]	CO [μmol g ⁻¹]	CO ₂ [μmol g ⁻¹]
FI-800°C-0h	7,5	0,66	0,10	3852	150
FI-800°C-10h	7,2	0,50	0,16	607	110
FI-800°C-20h	7,2	0,10	0,24	1495	141
FI-850°C-0h	8,5	0,63	0,18	2945	144
FI-850°C-7h	7,5	0,54	0,22	1253	152
FI-850°C-12h	7,8	0,52	0,21	1415	95
FI-900°C-0h	8,2	0,33	0,15	2261	142
FI-900°C-3h	7,8	0,21	0,17	935	185
FI-900°C-5h	7,9	0,18	0,45	952	263

Para todas as fibras de carbono, a quantidade de CO libertado é superior a quantidade de CO₂ libertado. O que significa que as fibras têm na sua estrutura mais grupos oxigenados com propriedades neutras/ básicas do que ácidas. O que está de acordo com os valores de pH_{pzc}, que são todos básicos.

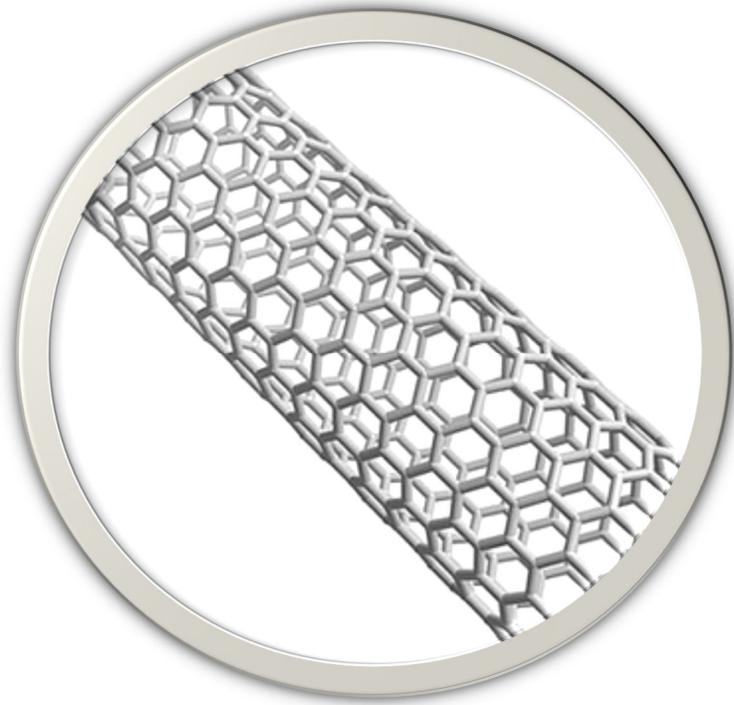
Os materiais preparados apresentam valores de pH_{pzc} entre 7,2 e 8,5. As fibras carbonizadas apresentam os valores de pH_{pzc} e de basicidade mais elevados, sendo por isso as amostras mais básicas.

Para a mesma temperatura de carbonização, os valores de basicidade diminuem com o aumento do tempo de ativação. Uma possível explicação para isto acontecer, é a diminuição dos grupos piridina com aumento do tempo de ativação,

uma vez que de todos os grupos azotados presentes nestas amostras os grupos piridina são os grupos azotados com o caráter mais básico.

A amostra FI-800°C-0h é amostra que apresenta o valor de basicidade mais elevado, uma vez que apresenta a maior quantidade de grupos piridina (N6: 9,6%) e não apresenta grupos N-X, que são grupos azotados com características ácidas.

Nanotubos de carbono



3.4 Caracterização textural e química dos nanotubos de carbono

Um dos objetivos deste trabalho era obter um conjunto de nanotubos de carbono com diferentes químicas superficiais mas sem grandes variações nas propriedades texturais.

Para se alterar a química superficial dos nanotubos de carbono foram selecionados os seguintes tratamentos: (a) oxidação em fase líquida com ácido nítrico e em fase gasosa com ozono, para produzir amostras com uma grande quantidade de grupos superficiais ácidos, nomeadamente ácidos carboxílicos; (b) tratamento com amónia e ureia a baixas temperaturas, para introduzir grupos superficiais azotados; (c) tratamento térmico sob atmosfera inerte e com hidrogénio para remover grupos superficiais oxigenados presentes nos nanotubos de carbono, originando materiais com características básicas.

Os valores da área superficial específica (S_{BET}), de pH_{pzc} , de basicidade e de acidez determinados para os diferentes nanotubos de carbono estão representados na Tabela 17.

As isotérmicas de adsorção de azoto determinadas a -196°C para estes materiais foram semelhantes entre si e são do tipo II. As isotérmicas deste tipo são características da adsorção em multicamadas e, portanto, podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação. Os materiais em estudo são sólidos não porosos e, neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa do material.

Observando a Tabela 17 verifica-se que os tratamentos realizados (exceto os tratamentos com os precursores de azoto e com ozono) modificaram as propriedades texturais dos nanotubos de carbono.

Analisando a Tabela 17, é possível verificar que os tratamentos com ácido nítrico (CNT- HNO_3) e com oxigénio em fase gasosa durante 3 horas conduzem a um aumento da área superficial específica. Este facto é devido a abertura das extremidades dos nanotubos e a introdução de defeitos nas paredes laterais durante os processos de oxidação.

Tabela 17 – Propriedades texturais e químicas dos nanotubos de carbono.

Amostra	S_{BET} [m² g⁻¹]	pH_{pzc}	Basicidade [mmol g⁻¹]	Acidez [mmol g⁻¹]
CNT-O	290	7,3	0,04	0,28
CNT-N ₂ -700°C	389	7,3	0,22	0,21
CNT-N ₂ -900°C	415	7,4	0,39	0,10
CNT-H ₂ -700°C	408	7,4	1,25	0,28
CNT-H ₂ -900°C	302	7,4	1,90	0,01
CNT-HNO ₃	340	5,6	0,10	2,02
CNT-HNO ₃ -700°C	424	7,0	0,28	1,25
CNT-HNO ₃ -900°C	441	7,0	2,08	0,68
CNT-O ₂ -3h	429	7,0	0,10	1,25
CNT-O ₂ -6h	111	7,0	0,14	0,25
CNT-O ₃	280	5,4	0,89	1,34
CNT-U	309	7,6	1,15	0,48
CNT-U-300°C	305	7,3	0,42	0,63
CNT-U-600°C	280	7,3	0,10	0,78
CNT-NH ₃	283	7,2	1,05	0,20
CNT-NH ₃ -600°C	300	7,2	0,67	0,48

A estrutura porosa dos nanotubos de carbono oxidados com ozono (CNT-O₃) praticamente não sofre alterações. O efeito do ozono nas propriedades texturais dos materiais de carbono depende da concentração de ozono utilizada. Nos ensaios realizados com uma baixa concentração de ozono, as propriedades texturais praticamente não sofrem alterações, mas quando os tratamentos são

realizados com elevadas concentrações de ozono em fase gasosa, este tratamento pode destruir a estrutura porosa dos materiais de carbono [170].

O aumento da área superficial específica dos nanotubos de carbono com os tratamentos térmicos era expectável, devido a estes tratamentos removerem os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais.

Existe um ligeiro aumento da área superficial específica nas amostras tratadas termicamente CNT-HNO₃-700°C (S_{BET} : 424 m² g⁻¹) e CNT-HNO₃-900°C (S_{BET} : 441 m² g⁻¹) relativamente à amostra que lhe deu origem (CNT-HNO₃, S_{BET} : 340 m² g⁻¹), devido à decomposição térmica dos grupos funcionais superficiais introduzidos pelo tratamento com ácido nítrico.

Comparando os tratamentos térmicos realizados em azoto e em hidrogénio à mesma temperatura (CNT-N₂-700°C vs. CNT-H₂-700°C), o facto da amostra tratada com hidrogénio apresentar um área superficial específica ligeiramente superior poderá ser resultado de uma gasificação adicional que ocorra a esta temperatura na presença do hidrogénio [171]. Com o aumento da temperatura do tratamento de 700°C para 900°C a área superficial específica da amostra tratada com hidrogénio diminui, o que poderá estar relacionado com uma gasificação adicional ou encolhimento da estrutura do material.

Os grupos funcionais e os eletrões deslocalizados na estrutura gráfica definem o carácter básico/ácido da superfície do carbono. As concentrações dos centros básicos e ácidos na superfície dos nanotubos de carbono foram calculadas pelas titulações de Boehm e estão sumarizadas na Tabela 17.

Os tratamentos com os precursores de azoto praticamente não alteraram as propriedades texturais dos nanotubos de carbono, mas mudaram as suas funcionalidades químicas pela adição e/ou substituição dos átomos de azoto na rede de carbono, como se pode verificar pelos valores de basicidade e de acidez obtidos.

Os tratamentos com ureia e com amónia dão origem a materiais bastante básicos, o que poderá ser explicado pelo facto de estes tratamentos introduzirem grupos azotados.

As amostras CNT-HNO₃ e CNT-O₃ apresentam os valores de acidez mais elevados e os valores de pH_{pzc} mais baixos, porque os tratamentos com ácido nítrico e com ozono introduzem grupos ácidos na superfície dos materiais.

Os tratamentos térmicos efetuados na amostra CNT-HNO₃ a 700 e a 900°C, fizeram com que os valores de acidez diminuíssem e com que o valor de pH_{pzc} aumentasse, devido à eliminação dos grupos oxigenados com propriedades ácidas.

Os tratamentos térmicos realizados na amostra tratada com ureia e na amostra tratada com amónia fizeram com que o valor da basicidade diminua e de acidez aumente, o que poderá estar relacionado com a eliminação dos grupos azotados.

A basicidade dos materiais tratados com hidrogénio resulta dos sítios básicos de Lewis sem oxigénio e de alguns grupos de superfície com oxigénio (carbonilos, pironas) que ainda permanecem na superfície. Comparando os tratamentos térmicos realizados à mesma temperatura em atmosfera de azoto e hidrogénio, conclui-se que o tratamento com hidrogénio dá origem a materiais com características mais básicas, uma vez que o tratamento com hidrogénio estabiliza os sítios ativos pela formação da ligação C-H, contrariamente do que acontece com o tratamento com azoto, que depois de remover os grupos oxigenados, deixa átomos de carbono insaturados que são muito reativos para a adsorção de oxigénio, podendo formar outra vez os grupos removidos pela exposição ao ar ambiente.

Com exceção das amostras oxidadas com ácido nítrico e com ozono, as restantes apresentam valores de pH_{pzc} superiores a 7. A amostra tratada com ureia apresenta o valor de pH_{pzc} mais elevado (pH_{pzc}: 7,6), o que poderá significar que é a amostra que apresenta a maior quantidade de azoto.

Os ensaios de análise imediata consistem na decomposição térmica das amostras em atmosfera inerte e oxidante e permitem determinar o teor em voláteis, carbono fixo e cinzas. Na Tabela 18 estão listados os resultados em base isenta de humidade.

Tabela 18 – Análise imediata dos nanotubos de carbono.

Amostra	Voláteis [% m/m]	Carbono fixo [% m/m]	Cinzas [% m/m]
CNT-O	2,70	96,73	0,57
CNT-N ₂ -700°C	1,57	97,52	0,91
CNT-N ₂ -900°C	1,27	98,46	0,27
CNT-H ₂ -700°C	0,65	99,13	0,22
CNT-H ₂ -900°C	0,60	99,16	0,24
- - - - -			
CNT-HNO ₃	13,71	84,91	1,06
CNT-HNO ₃ -700°C	2,24	95,34	2,56
CNT-HNO ₃ -900°C	1,60	96,45	1,95
CNT-O ₂ -3h	3,21	93,97	2,82
CNT-O ₂ -6h	6,52	90,39	3,09
CNT-O ₃	5,24	92,99	1,77
- - - - -			
CNT-U	3,54	96,42	0,04
CNT-U-300°C	3,10	95,98	0,92
CNT-U-600°C	1,97	95,98	2,05
CNT-NH ₃	1,60	96,63	1,77
CNT-NH ₃ -600°C	1,54	96,13	2,33

Analisando a Tabela 18, verifica-se que os tratamentos oxidativos provocam um aumento da quantidade de voláteis e de cinzas e uma diminuição da percentagem de carbono fixo, estes tratamentos produzem grupos funcionais que se decompõem termicamente.

Comparando os resultados obtidos com as amostras CNT-HNO₃, CNT-O₃, CNT-O₂-3h e CNT-O₂-6h com o obtido com o nanotubo original, conclui-se que estes tratamentos incorporam grandes quantidades de grupos oxigenados nos

nanotubos de carbono, como é evidenciado pelas quantidades de matéria volátil bastante superiores comparativamente com o material original.

Os tratamentos térmicos realizados na amostra CNT-HNO₃ a 700 e a 900°C provocam uma diminuição da quantidade de voláteis devido a decomposição de alguns grupos oxigenados introduzidos no tratamento com ácido nítrico.

Os tratamentos térmicos realizados na amostra original provocam uma diminuição do teor de voláteis.

As amostras tratadas com hidrogénio apresentam quantidades de voláteis inferiores em comparação com as quantidades de voláteis obtidas com os materiais tratados termicamente com azoto, o que significa que a superfície resultante do tratamento térmico com azoto foi reoxidada em contato com o ar.

3.4.1 Quantidade de azoto determinada por análise elementar e por XPS

Os resultados obtidos por análise elementar dos nanotubos de carbono estão apresentados na Tabela 19.

O material original possui na sua estrutura uma pequena quantidade de azoto (N_{CHNO}: 0,15%). Dos tratamentos aplicados para a introdução de azoto nos nanotubos de carbono, o mais eficaz foi o tratamento com ureia, que conseguiu introduzir 0,76% de azoto. A quantidade de azoto presente nas amostras tratadas com ureia e com amónia diminui com os tratamentos térmicos.

Dos resultados obtidos pela análise elementar é possível concluir que o tratamento com amónia é menos eficiente para introdução de azoto nos nanotubos de carbono do que o tratamento com ureia.

O tratamento com ácido nítrico também introduziu azoto nos nanotubos de carbono, cerca de 0,50%, devido à capacidade do ácido nítrico para nitratar os anéis aromáticos na superfície de carbono.

Tabela 19 – Análise elementar dos nanotubos de carbono

Amostras	N [% m/m]	C [% m/m]	H [% m/m]	O [% m/m]
CNT-O	0,15	97,23	0,24	2,38
CNT-N ₂ -700°C	0,15	98,59	0,14	1,12
CNT-N ₂ -900°C	0,13	98,76	0,03	1,08
CNT-H ₂ -700°C	-	99,31	0,06	0,63
CNT-H ₂ -900°C	-	99,49	0,08	0,43
CNT-HNO ₃	0,50	88,80	0,25	10,45
CNT-HNO ₃ -700°C	0,22	97,12	0,12	2,54
CNT-HNO ₃ -900°C	0,10	97,7	0,10	2,10
CNT-O ₂ -3h	0,13	96,91	0,06	2,90
CNT-O ₂ -6h	0,12	83,22	0,12	16,54
CNT-O ₃	0,15	92,62	0,28	6,95
CNT-U	0,76	97,44	0,29	1,51
CNT-U-300°C	0,19	92,84	0,15	6,82
CNT-U-600°C	0,19	96,25	0,14	3,42
CNT-NH ₃	0,21	96,26	0,29	3,24
CNT-NH ₃ -600°C	0,17	98,79	0,14	0,90

Os tratamentos térmicos realizados na amostra original aumentam a quantidade de carbono e diminuem o hidrogénio, o que indica uma mudança no grau de carbonização destes materiais.

Como foi referido anteriormente durante a análise dos resultados da análise imediata, os tratamentos com ácido nítrico, com ozono e com oxigénio durante 3 horas e 6 horas introduziram grandes quantidades de oxigénio (Tabela 19).

Com o aumento do tempo do tratamento em fase gasosa com 5% de oxigénio de 3 horas para 6 horas, a quantidade de oxigénio passa de 2,90% para 16,54%.

Podendo-se concluir que para se obter materiais de carbono com grandes quantidades de oxigénio é melhor realizar este tratamento durante 6 horas.

Os tratamentos térmicos aplicados após ao tratamento com ácido nítrico diminuem a quantidade de oxigénio e azoto relativamente à amostra que lhe deu origem.

Observando a Tabela 19, verifica-se que a quantidade de azoto introduzida nos materiais de carbono depende do precursor de azoto usado e do material de carbono. O tratamento com ureia à temperatura ambiente introduziu maiores quantidades de azoto nos carvões ativados (Secção 3.1.2) do que nos nanotubos de carbono.

As amostras tratadas termicamente com azoto apresentam quantidades de oxigénio superiores relativamente as amostras tratadas com hidrogénio, devido à incorporação de oxigénio quando as amostras foram expostas ao ar depois do tratamento térmico.

Foram realizadas análises de XPS nas amostras tratadas com ureia, com amónia e com ácido nítrico, devido a amostra CNT-HNO₃ apresentar uma grande quantidade de azoto.

A quantidade de azoto determinada por XPS (N_{xps}) e os resultados da desconvolução do pico do azoto, encontram-se representados na Tabela 20.

Os grupos azotados introduzidos pelos diferentes tratamentos apresentam naturezas diferentes. O tratamento com ureia à temperatura ambiente introduz dois tipos de grupos azotados, pirrólicos e óxidos de azoto, que se mantêm depois da amostra ser tratada termicamente a 300°C, embora as quantidades de azoto diminuam. O tratamento com amónia introduz grupos piridina, azoto quaternário e óxidos de azoto. O tratamento com ácido nítrico introduz pirrole e complexos nitro (-NO₂) que apresentam elevadas energias de ligação (B.E.: 406,0 eV).

Não foi determinado azoto por XPS nas amostras tratadas termicamente a 600°C (Tabela 20).

Tabela 20 - Energias de ligação e concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espectro de XPS.

Amostra	N _{XPS}	Grupos N6		Grupos N5		Grupos N-Q		Grupos N-X		-NO ₂	
		B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]	B.E. [eV]	[% m/m]
CNT-U	0,59	—	—	400,3	0,40	—	—	402,9	0,19	—	—
CNT-U-300°C	0,23	—	—	400,6	0,13	—	—	405,4	0,10	—	—
CNT-U-600°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CNT-NH ₃	0,07	398,5	0,02	—	—	401,5	0,02	404,5	0,03	—	—
CNT-NH ₃ -600°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CNT-HNO ₃	0,03	—	—	400,7	0,01	—	—	—	—	406,3	0,02

Nos ensaios de dessorção a temperatura programada os grupos oxigenados superficiais são termicamente decompostos libertando CO e/ou CO₂ a diferentes temperaturas.

A modificação do teor e da natureza de grupos funcionais oxigenados pode ser efetuada por diferentes tratamentos oxidantes em fase gasosa ou em fase líquida, como se pode verificar pelos resultados da Figura 27, em que estão representados os espectros de dessorção do CO e do CO₂ dos nanotubos de carbono que foram submetidos aos tratamentos oxidativos (CNT-O₃, CNT-HNO₃, CNT-HNO₃-700°C, CNT-HNO₃-900°C, CNT-O₂-3h e CNT-O₂-6h). O tipo de oxidação (fase gasosa ou fase líquida) conduz à formação de diferentes grupos funcionais.

Comparando de uma forma genérica a oxidação dos materiais em fase líquida (ácido nítrico e com ozono) com a oxidação em fase gasosa, verifica-se que as oxidações em fase líquida conduzem predominantemente à formação de ácidos carboxílicos (aumento acentuado da quantidade de CO₂ a baixas temperaturas). Por outro lado, as oxidações em fase gasosa com 5% de O₂ conduzem a um maior

desenvolvimento de grupos funcionais do tipo carbonilo, fenol, éter, quinona (grupos que se decompõem na forma de CO).

Os tratamentos térmicos a 700 e a 900°C realizados após o tratamento com ácido nítrico removem quase completamente os grupos que libertam CO₂.

O aumento do tempo do tratamento em fase gasosa de 3 horas para 6 faz com que a quantidade de grupos oxigenados aumente bastante.

Os voláteis incluem produtos libertados por decomposição dos grupos superficiais; os resultados representados na Tabela 18 estão de acordo com o aumento da quantidade de oxigênio observado nos espectros de TPD. As amostras que apresentam a maior quantidade de voláteis (CNT-O₃ e CNT-HNO₃) são amostras que nos espectros de TPD apresentam as maiores quantidades de CO e CO₂ libertados (Figura 27).

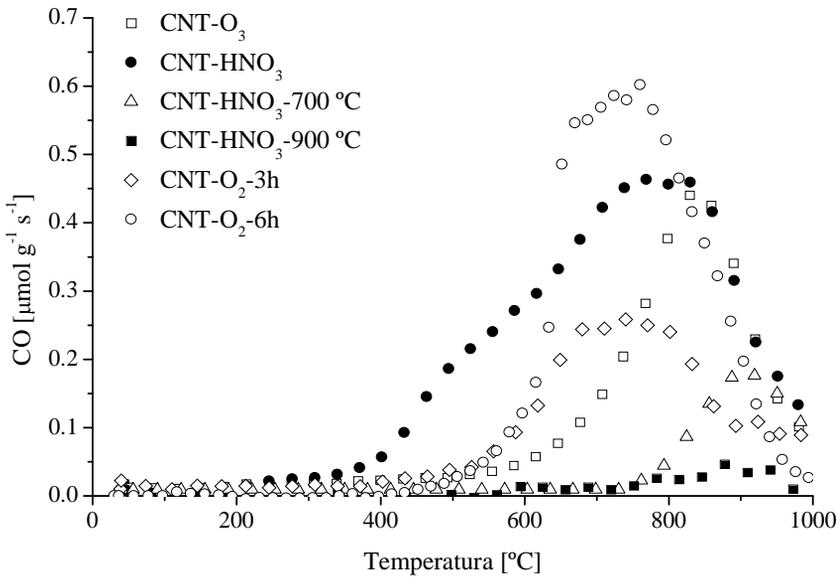
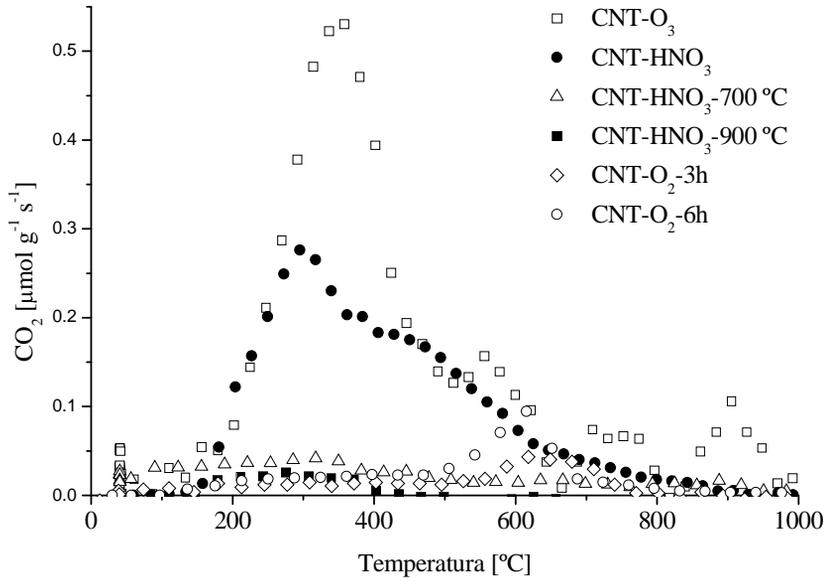


Figura 27 – Espectros de TPD dos nanotubos de carbono tratados com precursores de oxigênio.

Carvão ativado



3.5 Oxidação do NO utilizando os carvões ativados como catalisadores

Tem sido reportado na literatura que a química superficial dos materiais de carbono é o factor determinante para o seu desempenho no controlo das emissões dos NO_x [46]. Nesta secção será discutida a influência das propriedades texturais e químicas dos carvões ativados na oxidação do NO.

Será ainda analisado o efeito da quantidade de catalisador, da composição da corrente de alimentação (concentração de NO e de O_2) e da temperatura de reação na remoção do NO.

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho e na literatura, será proposto um mecanismo para a oxidação do NO e será desenvolvido o seu modelo cinético.

3.5.1 Efeito da quantidade de catalisador

Para estudar o efeito da quantidade de catalisador na oxidação do NO, foram realizadas experiências à temperatura ambiente com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de caudal de gás e com as seguintes quantidades de catalisador (carvão ativado original): 0,1, 0,2 e 0,5 g.

Os perfis obtidos na oxidação do NO para as diferentes quantidades de catalisador estão representados na Figura 28 (a), (b) e (c).

Analisando a Figura 28 (a), (b) e (c) verifica-se que a quantidade de catalisador utilizada tem influência na conversão de NO, no tempo de saída do NO_2 e no tempo necessário para que a reação atinja o estado estacionário. No entanto, independentemente da quantidade de catalisador, utilizada obtiveram-se perfis semelhantes nas concentrações de NO e NO_2 .

O NO sai logo no início na reação porque, sendo um fluido supercrítico, praticamente não é adsorvido fisicamente pelo catalisador [170].

A conversão do NO aumenta com o aumento da quantidade de catalisador. A conversão obtida foi 49% com 0,1 g de catalisador e 83% com 0,5 g.

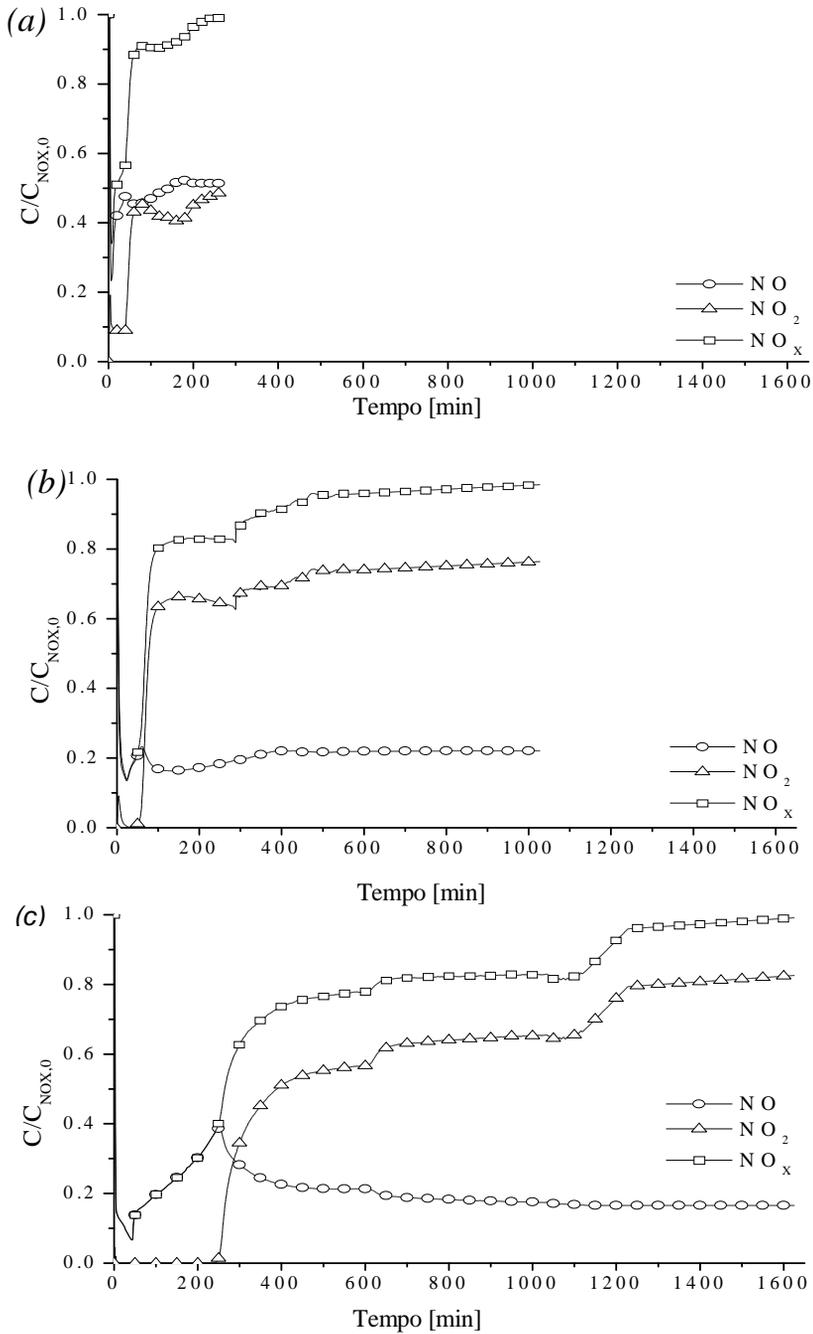


Figura 28 – Evolução da concentração adimensional do NO, NO₂ e NO_x (NO+NO₂) com o tempo de reação para as seguintes quantidades de catalisador: (a) m:0,1 g, (b) m:0,2 g e (c) m:0,5 g.

Na reação realizada com 0,2 g de catalisador obteve-se uma conversão de NO de 78%, não existindo uma diferença significativa entre as conversões de NO obtidas com 0,2 g e 0,5 g de catalisador. Por isso, a quantidade de catalisador usada nas restantes experiências deste trabalho foi de 0,2 g.

Observando a Figura 28 (a), (b) e (c) verifica-se que a concentração adimensional do NO diminui rapidamente nos primeiros minutos de reação, o que deverá corresponder a uma rápida adsorção do NO nos carvões ativados. Em seguida, começa a aumentar observando-se a formação de um pico de concentração máxima do NO, voltando a diminuir até atingir o estado estacionário.

Depois desta diminuição inicial, a concentração do NO aumenta, porque os centros ativos disponíveis para a reação começam a ficar ocupados com NO₂, havendo por isso menos sítios ativos para reagirem com o NO.

Durante o tempo em que a concentração de saída do NO aumenta, o NO₂ produzido é completamente adsorvido pelo catalisador. A libertação do NO₂ só ocorre quando a superfície do catalisador fica saturada.

A concentração máxima do NO à saída ocorre quando começa a dessorção do NO₂. Pode-se concluir que o tempo de saída do NO₂ e a concentração máxima do NO estão relacionados. Como os sítios ativos para a reação estão saturados com NO₂, existem poucos sítios ativos disponíveis para reagirem com o NO, sendo formado o pico de concentração máxima do NO, só quando os sítios ativos ficam livres pela libertação do NO₂ é que a concentração do NO começa a diminuir até atingir o estado estacionário.

No ensaio realizado com 0,1 g de catalisador (Figura 28 (a)), o NO₂ sai ao fim de poucos minutos de reação, mas com o aumento da quantidade de catalisador para 0,5 g o tempo de saída do NO₂ aumenta para 238 minutos.

O tempo de saída do NO₂ e o tempo necessário para se atingir o estado estacionário aumentam com a quantidade de catalisador utilizado. Quanto maior for a quantidade de catalisador utilizada maior é o número de centros ativos disponíveis para a reação e para a adsorção do NO₂.

Quando se utilizou 0,2 g de catalisador atingiu-se o estado estacionário ao fim de 17 horas, tendo aumentado para 27 horas quando se utilizou 0,5 g de catalisador.

3.5.2 Influência da concentração de entrada do NO

Para estudar a influência da concentração de entrada do NO na atividade catalítica dos carvões ativados, foram realizadas experiências com diferentes concentrações de entrada de NO e utilizando sempre a mesma concentração de oxigênio e quantidade de catalisador.

As experiências foram realizadas com 250 a 1000 ppm de NO, 20% de oxigênio, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de caudal de gás e 0,2 g de catalisador.

A Tabela 21 resume a influência da concentração de entrada do NO na quantidade de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) adsorvido e na conversão do NO no estado estacionário.

A conversão de NO no estado estacionário é definida como: $((C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}) / C_{\text{entrada}}) \times 100$, em que C_{entrada} e $C_{\text{saída}}$ são as concentrações de entrada e de saída de NO, respetivamente.

A quantidade de NO_x adsorvido foi calculada subtraindo da quantidade de NO_x que deveria sair durante a reação se não existisse adsorção do NO_x nos carvões ativados a quantidade de NO_x que realmente é libertada.

A quantidade de NO_x adsorvido corresponde essencialmente à quantidade de NO_2 adsorvido, uma vez que o NO praticamente não fica adsorvido nos materiais de carbono.

Analisando a Tabela 21, verifica-se que a conversão de NO aumenta com o aumento da concentração de entrada do NO.

A quantidade de NO_x adsorvido também aumenta com o aumento da concentração inicial de NO; por exemplo, na reação realizada com 250 ppm de NO verifica-se que cerca de $0,167 \text{ mmol g}^{-1}$ de NO_x fica adsorvido na superfície do carvão ativado original aumentando para $0,741 \text{ mmol g}^{-1}$ quando a concentração de entrada do NO aumentou para 1000 ppm.

Quanto maior for a concentração de entrada de NO maior é a quantidade de NO que é convertido e por isso a quantidade de NO_2 que fica adsorvido nos materiais é maior.

Tabela 21 – Influência da concentração de entrada de NO na quantidade de NO_x (NO+NO₂) adsorvido e na conversão de NO: resultados no estado estacionário.

Amostras	Concentração de NO [ppm]							
	250		500		750		1000	
	X _{NO} [%]	NO _{x,ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	NO _{x,ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	NO _{x,ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	NO _{x,ads} [mmol g ⁻¹]
AC	65	0,167	68	0,322	72	0,487	78	0,741
AC-HNO ₃	71	0,162	81	0,333	80	0,569	88	0,984
AC-O	76	0,087	78	0,337	81	0,416	86	0,490
AC-U	69	0,239	78	0,330	81	0,583	87	0,581
AC-U-0.1M-T-P	50	0,081	71	0,489	71	0,741	80	0,573
AC-U-1M-T-P	76	0,418	80	0,327	87	0,573	87	0,655
AC-M	70	0,333	78	0,323	77	0,819	88	1,147
AC-HNO ₃ -U-1M-T-P	72	0,017	82	0,082	84	1,416	86	1,531

As maiores diferenças entre as conversões de NO obtidas com 250 e 1000 ppm de NO foram observadas com a amostra AC-U-0.1M-T-P, tendo a conversão aumentando de 50% para 80%.

Observando a Tabela 21, verifica-se que as conversões de NO mais elevadas foram obtidas nas reações realizadas com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio. Com estas condições experimentais, todas as amostras apresentam conversões de NO elevadas. A amostra AC exibiu o pior desempenho na oxidação do NO (X_{NO}: 78%) e as amostras AC-M e AC-HNO₃ apresentaram as conversões de NO mais altas (X_{NO}: 88%).

As amostras AC-M e AC-HNO₃ apresentam a mesma conversão de NO, no entanto estas amostras têm propriedades texturais e químicas muito diferentes. A amostra tratada com ácido nítrico apresenta uma área específica de mesoporos de

219 m² g⁻¹ e uma quantidade de azoto determinada por análise elementar de 0,6%, enquanto a amostra tratada com melamina apresenta uma área específica de mesoporos de 79 m² g⁻¹ e uma quantidade de azoto de 1,0%.

De forma a avaliar se o factor determinante no desempenho dos carvões ativados na oxidação do NO são as propriedades texturais, representaram-se as conversões de NO em função da área específica de mesoporos destes materiais (Figura 29). Apenas foi considerada a área de mesoporos, porque no estado estacionário os microporos estão ocupados com o NO_x adsorvido, ficando apenas os mesoporos disponíveis para a reação.

Analisando a Figura 29, verifica-se que não existe nenhuma relação entre as conversões de NO obtidas e a área específica de mesoporos dos carvões ativados. Podendo-se concluir que o desempenho dos materiais de carbono na oxidação do NO não está relacionado com as suas propriedades texturais, devendo por isso estar relacionado com a sua química superficial, nomeadamente com a quantidade de azoto.

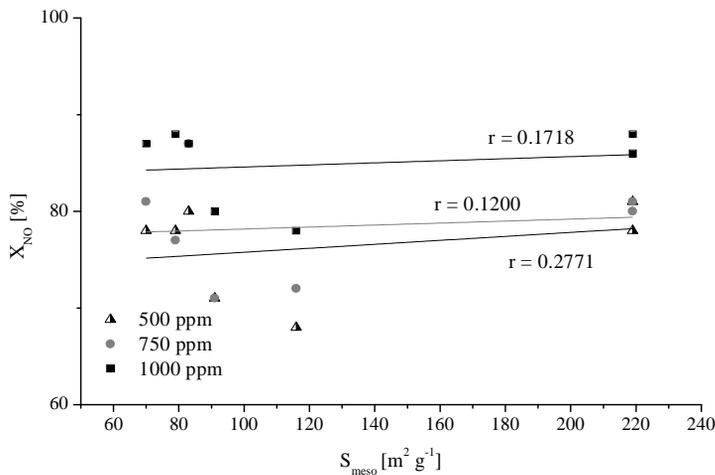


Figura 29 – Conversão do NO em função da área específica de mesoporos dos carvões ativados.

Para se avaliar se a quantidade de azoto é o factor que determina a atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO, representou-se a quantidade de NO convertido por unidade de tempo, em função da quantidade de azoto presente nos carvões ativados determinada por análise elementar (Figura 30).

A quantidade de NO convertida por unidade de tempo, foi normalizada pela área de mesoporos, para remover a influência da área específica de mesoporos, uma vez que as amostras apresentam áreas específicas de mesoporos bastante diferentes. Por outro lado, assume-se que os microporos estão totalmente ocupados com NO₂ adsorvido, não afetando a velocidade de reação em estado estacionário.

Analisando a Figura 30, verifica-se que existe uma correlação forte entre a quantidade de azoto presente nas amostras e a velocidade observada nas reações realizadas com 500, 750 e 1000 ppm de NO normalizada pela área específica de mesoporos. A quantidade de monóxido de azoto convertido por unidade de tempo e de área específica de mesoporos aumenta com a quantidade de azoto presente nos carvões ativados.

A incorporação do azoto aumenta significativamente a atividade catalítica dos carvões ativados, efeito que também já foi observado por Matzner e Boehm [70]. Estes autores estudaram a redução do NO utilizando como catalisadores carvões ativados com diferentes quantidades de azoto, tendo observado que o azoto incorporado nos carvões ativados aumenta a sua atividade catalítica na redução do NO.

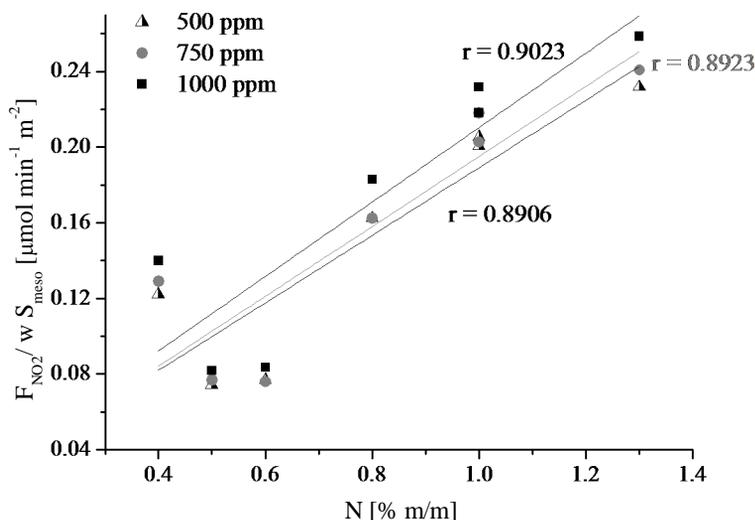


Figura 30 – Quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos carvões ativados.

O aumento da velocidade de oxidação de NO com a quantidade de azoto presente nos carvões ativados pode ser explicado pelo aumento da densidade eletrónica na superfície [146, 171]. Os eletrões π extra dos grupos azotados facilitam a formação do NO₂ devido a ativação do oxigénio molecular [86, 87].

Foi proposto na literatura [88, 172] que a formação do NO₂ ocorre pela interação do NO com o oxigénio quimissorvido. As espécies de oxigénio quimissorvido são descritas como superóxidos O₂⁻ [87].

Stöhr et al. [87] demonstraram que o tratamento do carvão ativado com amónia facilita a quimissorção do oxigénio molecular. Quando os átomos de carbono são substituídos por átomos de azoto nas camadas de grafeno, aumenta o número de eletrões deslocalizados, que são facilmente transferidos para as espécies adsorvidas formando espécies reativas na superfície.

Estudos sobre a remoção catalítica do SO₂ com fibras de carbono ativadas tratadas com amónia mostraram que a atividade catalítica dos materiais de carbono aumenta com a quantidade dos grupos azotados [98, 173, 174]. Em particular, foi descoberto que os grupos piridina são os mais ativos na oxidação catalítica do SO₂ em SO₃ e H₂SO₄, tendo sido encontrada uma correlação linear entre a atividade dos materiais de carbono utilizados e a concentração dos grupos piridina [148].

Tendo como objetivo verificar se na oxidação do NO os grupos azotados que mais contribuem para atividade catalítica dos carvões ativados são os grupos piridina, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função dos grupos piridina (N6) (Figura 31).

Observando a Figura 31, verifica-se que existe uma correlação forte entre a quantidade dos grupos piridina e a quantidade de NO convertido por unidade de tempo e área específica de mesoporos. Os grupos piridina contribuem com um eletrão-p para o sistema aromático dos carvões ativados.

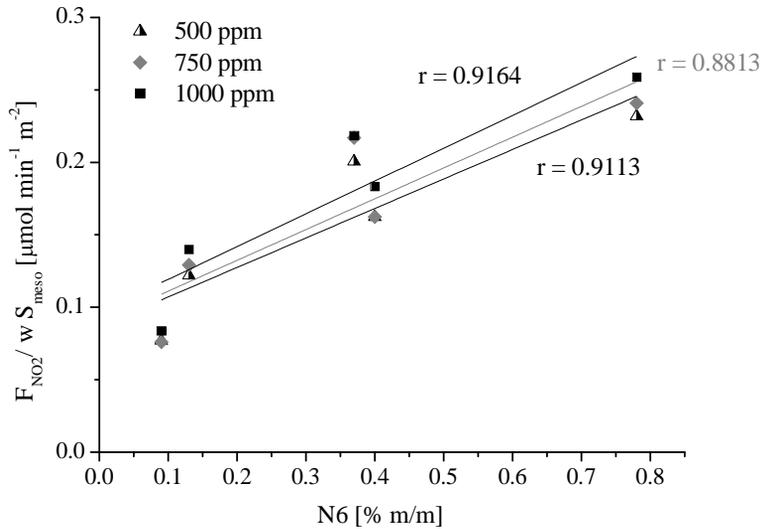


Figura 31- Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade dos grupos piridina.

3.5.3 Influência da concentração de oxigênio na oxidação do NO

A presença de oxigênio é indispensável, para que o NO seja oxidado a NO₂, como se confirmou em experiências realizadas sem oxigênio (Figura 32).

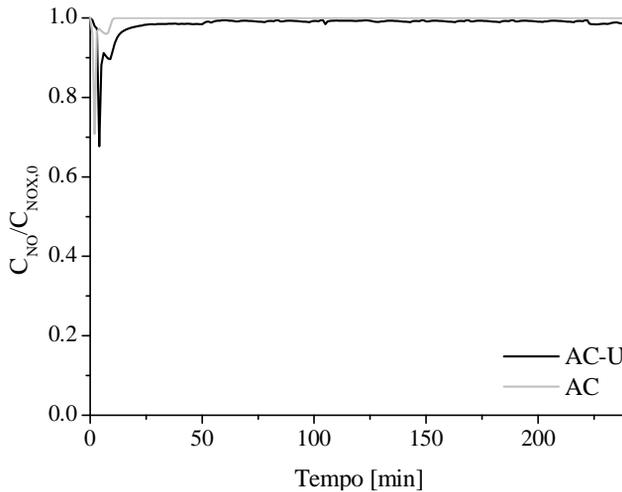


Figura 32 – Adsorção de NO a 25°C sobre o carvão ativado original e tratado com ureia.

Observando a Figura 32, verifica-se que o NO praticamente não é adsorvido no carvão ativado. A presença dos grupos azotados na superfície (amostra AC-U) pode aumentar ligeiramente a adsorção do NO na ausência de oxigênio. No entanto, a quantidade de NO adsorvida continua a ser baixa.

Para se avaliar a influência da concentração de oxigênio na conversão de NO, foram realizadas experiências com diferentes concentrações de oxigênio (2%, 5%, 10% e 20%), com 1000 ppm de NO e 0,2 g de catalisador.

Na Figura 33 apresentam-se as conversões de NO em função da concentração de oxigênio.

Analisando a Figura 33 verifica-se que a concentração de oxigênio tem uma grande influência na conversão de NO obtida. As conversões de NO mais elevadas foram obtidas nas reações realizadas com 20% de oxigênio.

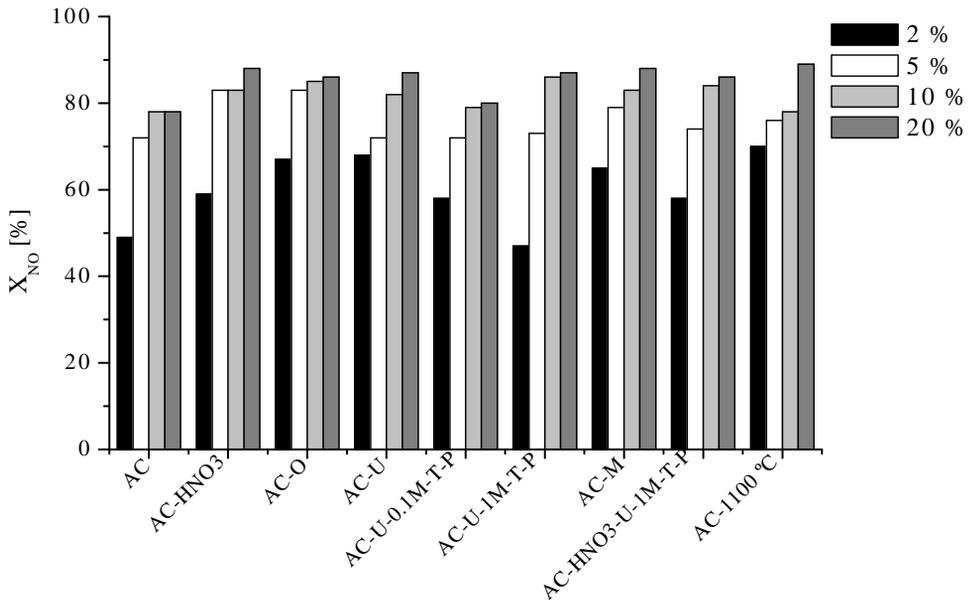


Figura 33- Influência da concentração de oxigênio na conversão de NO em estado estacionário

Foi realizada uma experiência em fase homogênea (sem catalisador) com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio, tendo-se obtido uma conversão de NO de 36%.

A conversão de NO obtida na reação em fase homogênea é bastante inferior às obtidas nas experiências realizadas com os carvões ativados, podendo-se pois concluir que os carvões ativados são catalisadores eficazes para esta reação, especialmente aqueles que apresentam as maiores quantidades de azoto na sua estrutura (Figura 30).

A oxidação do NO a NO₂ aumenta com o aumento da concentração de oxigénio utilizada. Esse aumento é elevado quando a concentração de oxigénio passa de 2% para 5%, mas não é tão significativo quando a concentração passa de 10% para 20%. Para algumas amostras as conversões de NO obtidas com 10% e com 20% de oxigénio são praticamente iguais. No entanto, utilizando apenas 2% de oxigénio consegue-se obter altas conversões de NO; por exemplo, com a amostra AC-U obteve-se uma conversão de NO de 68%.

Para as condições experimentais de 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio a amostra AC apresenta a conversão de NO mais baixa (X_{NO} : 78%). Com o objetivo de aumentar a conversão de NO obtida com esta amostra foi realizada uma experiência adicional, em que se utilizou a mesma concentração de NO com uma concentração de oxigénio de 30%. A conversão de NO obtida nesta experiência foi de 78%, sendo igual à conversão de NO obtida na experiência realizada com 20% de oxigénio. Com base nestes resultados, pode-se concluir que aumentar a concentração de oxigénio para além dos 20% não exerce nenhuma influência na conversão de NO.

Nestas experiências realizadas com diferentes concentrações de oxigénio também foi utilizado um carvão ativado tratado termicamente a 1100°C sob atmosfera inerte (amostra AC-1100°C).

De todas as amostras utilizadas, a amostra AC-1100°C apresenta a maior área superficial específica (S_{BET} : 1726 m² g⁻¹) e a menor quantidade de azoto (N_{CHNO} : 0,1%). Embora esta amostra apresente uma pequena quantidade de azoto apresenta uma elevada conversão de NO (X_{NO} : 89%).

O tratamento térmico remove todos os grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado. A superfície do carvão resultante deste tratamento fica com átomos de carbono insaturados, que são espécies altamente reativas para a adsorção do oxigénio, aumentando assim a oxidação do NO. A elevada temperatura do tratamento térmico é essencial para a elevada atividade catalítica deste carvão ativado.

3.5.4 Captura do NO₂ em água

A oxidação catalítica do NO a NO₂ é um método interessante porque pode ser realizado a temperatura ambiente e o NO₂ formado pode ser removido como ácido nítrico na presença de água ou soluções aquosas básicas.

Para confirmar que o NO₂ produzido é capturado pela água foi realizada uma experiência em que gás de saída do reator estava ligado a frascos lavadores com água. Os frascos lavadores estavam localizados antes do analisador de NO_x.

Esta reação foi realizada com a amostra AC-U com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio. O tempo de reação foi de 4 horas. Na Figura 34, estão representados os perfis de saída do NO, do NO₂ e do NO_x.

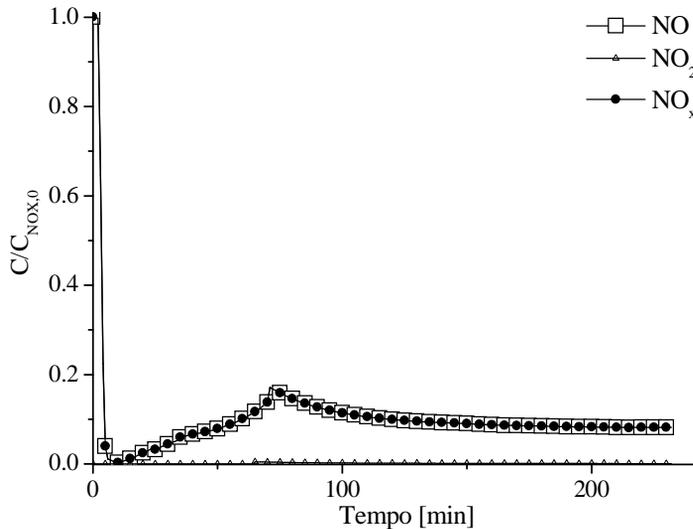


Figura 34 – Oxidação do NO na experiência realizada com frascos lavadores.

Durante o ensaio não se detetou a libertação do NO₂, o que significa que todo o NO₂ produzido por oxidação catalítica do NO foi capturado pela água.

No fim da reação procedeu-se à medição do pH da solução do frasco lavador. O pH desta solução foi de 2,85, confirmando que o NO₂ produzido foi capturado pela água formando ácido nítrico.

3.5.5 Efeito da temperatura de reação

Nas reações realizadas à temperatura ambiente com diferentes concentrações de oxigénio e de NO foram obtidas elevadas conversões de NO.

Para se analisar a influência da temperatura de reação na atividade catalítica dos catalisadores foram realizadas experiências a 3 diferentes temperaturas (50, 100 e 150°C), com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio.

O catalisador utilizado nestas experiências foi o carvão ativado tratado com melamina (amostra AC-M), porque das amostras tratadas com os precursores de azoto foi a que apresentou a conversão de NO mais elevada na reação realizada à temperatura ambiente com 20% de oxigénio e 1000 ppm de NO.

Na Figura 35 está representada a conversão de NO em função da temperatura de reação.

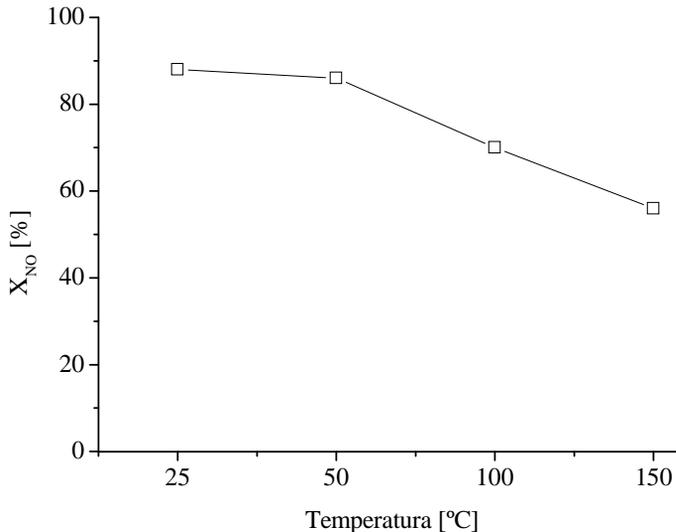


Figura 35 – Conversão de NO em função da temperatura de reação.

Observando a Figura 35, verifica-se que a conversão de NO diminui com o aumento da temperatura de reação. A conversão de NO mais elevada foi obtida na reação realizada à temperatura ambiente, tendo diminuído ligeiramente (X_{NO} : 86%) com o aumento da temperatura de reação para 50°C. Mas com o aumento da temperatura de reação para 150°C a conversão de NO diminui bastante, sendo de 56%.

Pode-se concluir que a oxidação catalítica do NO com os carvões ativados é pois favorecida a baixas temperaturas.

Foram realizadas reações homogêneas com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio para as temperaturas de reação de 50, 100 e 150°C. As conversões de NO obtidas nestas experiências foram iguais à obtida na reação realizada a 25°C (X_{NO} : 36%).

3.5.6 Comparação com a literatura

A oxidação do NO com carvões ativados tem sido estudada por vários autores [53, 56, 67, 175]. Guo et al. [67] investigaram a oxidação catalítica do NO a NO₂ com um carvão ativado que apresentava uma área superficial específica de 1200 m² g⁻¹. As condições experimentais utilizadas por Guo et al. [67] foram as seguintes: 400 ppm de NO, 20% de oxigénio, 2 g de carvão ativado e 100 cm³ min⁻¹ de caudal de gás. Nestas condições experimentais obtiveram uma conversão de NO de 94%.

A fim de comparar a atividade catalítica dos carvões ativados preparados neste trabalho, em especial o efeito do azoto na oxidação do NO, com os resultados reportados na literatura, foi realizado um ensaio nas condições experimentais reportadas por Guo et al. [67].

O catalisador escolhido para esta experiência foi amostra AC-U que apresenta uma área superficial específica semelhante ao carvão utilizado por Guo et al. [67]. E como um dos objetivos desta experiência também é avaliar o efeito do azoto, esta amostra é a mais adequada porque apresenta uma grande quantidade de azoto.

A evolução de NO e NO₂ obtida com a amostra AC-U utilizando as condições experimentais descritas por Guo et al. [67] está representada na Figura 36.

Com estas condições experimentais, observou-se a libertação do NO₂ ao fim de 4736 minutos. Como se está a usar uma grande quantidade de catalisador, há uma grande quantidade de NO₂ retido por adsorção.

A conversão de NO obtida nesta experiência foi de 98%, sendo superior à obtida por Guo et al. [67]. Embora a amostra AC-U apresente uma área superficial específica ligeiramente inferior (S_{BET} : 1174 m² g⁻¹) relativamente ao carvão ativado utilizado por Guo et al. a maior conversão de NO observada poderá ser explicada pelo facto da amostra AC-U apresentar azoto na sua estrutura, o que aumenta a

atividade catalítica dos materiais de carbono nas reações de oxidação [91, 146, 147].

Os resultados experimentais obtidos permitem concluir que os carvões ativados preparados neste trabalho apresentam atividades catalíticas ligeiramente superiores comparativamente aos resultados reportados na literatura [67]. Os carvões ativados com azoto são melhores catalisadores para esta reação do que carvões ativados sem azoto.

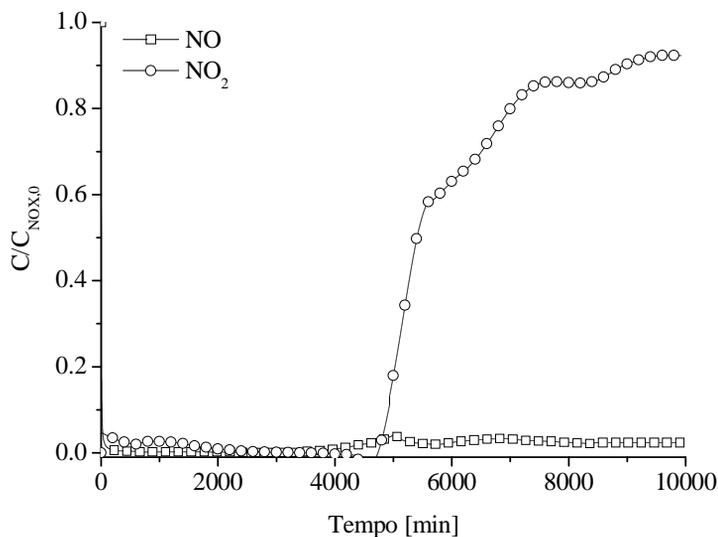


Figura 36 – Perfis de NO e NO₂ obtidos na oxidação do NO com 0,2 g de amostra AC-U.

3.5.7 Ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) com os carvões ativados após a reação com NO

Com o intuito de analisar a química superficial das amostras após reação, realizaram-se ensaios de dessorção a temperatura programada com os carvões ativados que foram sujeitos a reação com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio (exceto as amostras AC-1100°C e AC-HNO₃-U-1M-T-P).

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de verificar se as propriedades químicas dos carvões ativados sofrem alterações, e quais são as espécies (NO e/ou NO₂) que permanecem adsorvidas após reação.

Os ensaios foram realizados, por aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente até 260°C, sob um caudal de hélio ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e com uma rampa de aquecimento de 1°C min^{-1} .

Na Figura 37 (a) e (b) estão representados os espectros de NO e NO₂. Analisando esta figura verifica-se que são dessorvidas grandes quantidades de NO e de NO₂.

Observando a Figura 37 (a) e (b) verifica-se que o NO₂ é a espécie dessorvida em maior quantidade. Este resultado está de acordo com o observado nas Figuras 28 e 36, onde o NO₂ é a espécie que fica adsorvida nos carvões ativados e não o NO que é libertado desde dos primeiros minutos de reação.

Do conjunto das amostras que foram sujeitas aos ensaios de dessorção a temperatura programada, as amostras AC-HNO₃, AC-M e AC-U apresentam as maiores quantidades de NO₂ dessorvidas, sendo também as que tinham apresentado as maiores conversões de NO.

O espectro de NO mostra uma quantidade significativa de NO dessorvido, enquanto, nas experiências realizadas sem oxigénio (Figura 32), o NO praticamente não fica adsorvido no carvão ativado.

O perfil de dessorção do NO apresenta um pico que tem um máximo a 30°C e outro pico a temperaturas mais altas. Estes picos são causados pela decomposição de diferentes espécies adsorvidas com diferentes estabilidades térmicas.

O NO que dessorve a 30°C deverá corresponder ao NO fracamente adsorvido na superfície do carvão ativado. O NO que dessorve as temperaturas mais altas, deverá corresponder ao NO₂ adsorvido nos carvões ativados e que dessorve como NO. Com o aumento da temperatura, o NO₂ é reduzido a NO pelos centros ativos presentes na superfície dos carvões ativados.

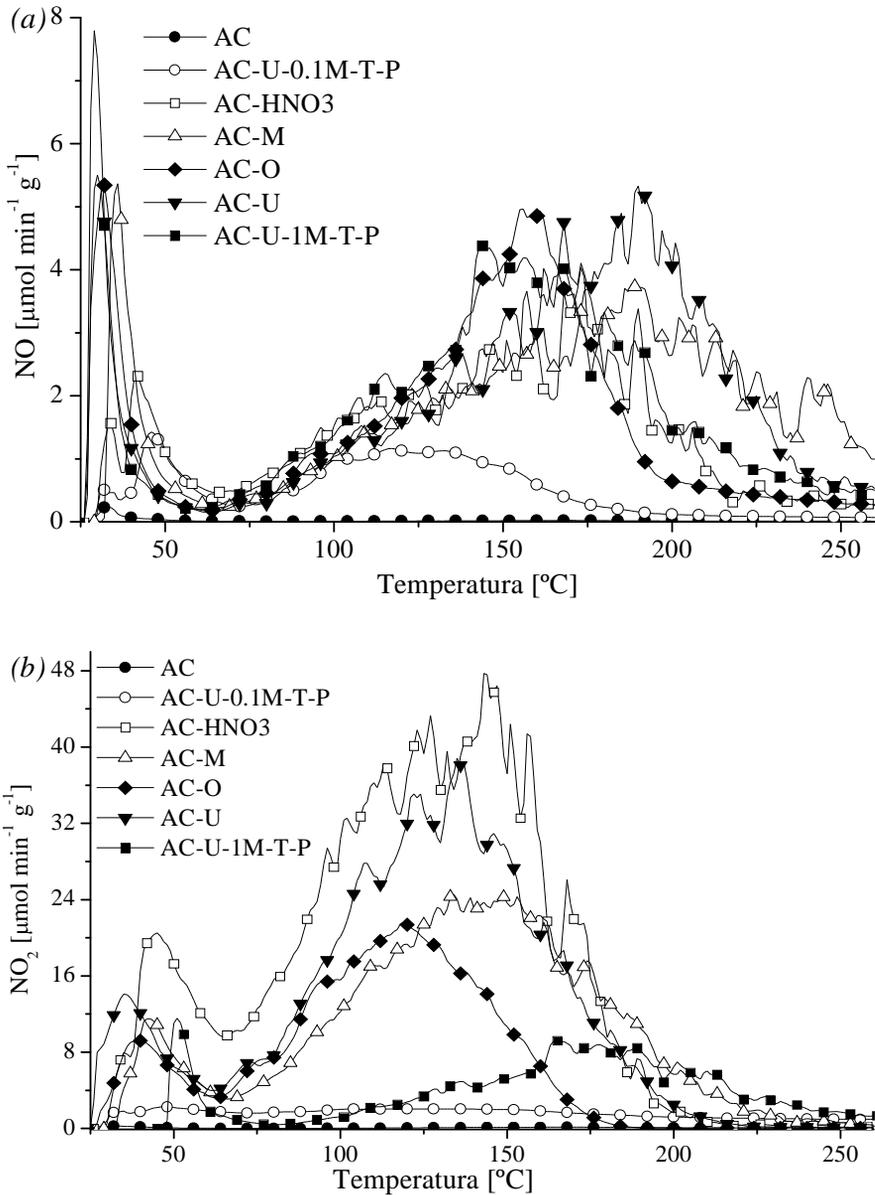


Figura 37 – Perfis de dessorção das diferentes amostras após reação com 1000 ppm NO e 20% O₂: (a) NO e (b) NO₂.

3.5.8 Propriedades texturais dos carvões ativados após reação

A oxidação do NO modificou as propriedades químicas dos carvões ativados devido às quantidades de NO e de NO₂ que ficaram adsorvidas na sua superfície (Figura 37). Por isso, foram realizadas isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C,

para se verificar se as propriedades texturais dos carvões ativados também foram alteradas.

Na Figura 38 estão representadas as isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C da amostra AC- HNO_3 antes e depois da reação com 250, 500, 750 e 1000 ppm de NO. As amostras após a reação foram desgasificadas durante 3 horas a 120°C e o material original foi desgasificado a 350°C durante o mesmo período de tempo.

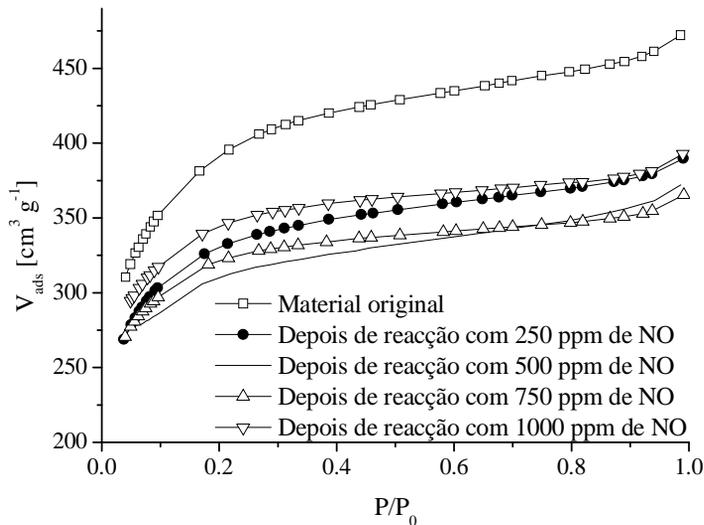


Figura 38 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para a amostra AC- HNO_3 antes e depois da oxidação do NO.

Como as reações foram realizadas a 25°C a desgasificação das amostras utilizadas na reação foi realizada a 120°C , para não alterar as propriedades das amostras sujeitas a reação pela eliminação dos grupos superficiais durante o processo de desgasificação.

As isotérmicas de adsorção antes e depois da reação são similares e todas do tipo I, características de materiais microporosos. A principal diferença entre as isotérmicas das amostras sujeitas a reação é a quantidade de azoto adsorvido.

As amostras que foram submetidas a reação com 250, 500, 750 e 1000 ppm de NO apresentam as seguintes áreas superficiais: 1241, 1106, 1172 e $1282 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente. Como se pode ver por estes valores, não existe nenhuma correlação entre a concentração inicial de NO utilizada nas reações e as alterações nas propriedades texturais das amostras.

A maior diminuição na área superficial específica verificou-se na amostra que foi submetida a reação com 500 ppm, tendo havido uma redução na área superficial específica de 24% em relação à amostra antes da reação (S_{BET} : $1450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

As amostras utilizadas na reação apresentam áreas superficiais inferiores relativamente à amostra original, o que poderá estar relacionado com o facto de mesmo após a desgasificação a 120°C ainda haver NO_2 adsorvido nos carvões ativados. Analisando a Figura 37, verifica-se que para as temperaturas superiores a 120°C ainda é libertado NO_2 . O NO_2 adsorvido no carvão ativado deverá a estar a bloquear o acesso do azoto aos poros.

3.5.9 Estudo cinético e mecanístico da oxidação do NO

O estudo do mecanismo da reação é essencial para o desenvolvimento do modelo cinético, mas existe pouca informação na literatura sobre as interações entre o NO e a superfície dos materiais de carbono.

3.5.9.1 Mecanismo

A oxidação do NO a NO_2 pode parecer simples, uma vez que apenas um átomo de oxigénio é adicionado estequiometricamente ao NO. No entanto, o processo detalhado da oxidação do NO, e os factores que controlam este processo, ainda estão sob discussão.

Ahmed et al. [68] sugerem que o NO é oxidado pelo oxigénio a NO_2 na fase gasosa e então o NO_2 é adsorvido na superfície do carvão.

Neste trabalho verificou-se conversão de NO obtida na reação em fase homogénea com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio é bastante menor que as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com os carvões ativados. Por isso o mecanismo o proposto por Ahmed et al. [68] não está de acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Mochida et al. [64] propõem que o NO é adsorvido e oxidado a NO_2 adsorvido, que posteriormente desorve como produto. O NO é um gás supercrítico à temperatura ambiente, por isso pouco NO é adsorvido fisicamente na superfície dos materiais de carbono [170].

Neste trabalho foram realizadas experiências de adsorção do NO com o carvão ativado original (AC) e com o carvão ativado tratado com ureia (AC-U). Verificou-se que o NO não adsorve nos carvões ativados (Figura 32).

Da experiência realizada com o carvão ativado tratado com ureia, pode-se concluir que os grupos azotados presentes na amostra AC-U não são centros ativos para a adsorção do NO.

Rathore et al. [63] defenderam que o NO e o O₂ na fase gasosa adsorvem nos sítios ativos da fibra de carbono ativada, sendo depois o NO oxidado a NO₂. O NO₂ adsorvido pode ainda reagir e formar vários intermédios adsorvidos tal como NO₃ e NO-NO₃. O NO-NO₃ desorve como NO₂.

Kong e Cha [55] propõem que o oxigénio reage com os centros ativos livres do carvão ativado e forma complexos oxigenados, que reagem com o NO e formam o NO₂ que fica adsorvido na superfície dos carvões ativados e que é posteriormente desorvido.

Ainda existem muitas dúvidas em relação ao mecanismo de reação do NO com o oxigénio e com os materiais de carbono. Por isso, para tentar elucidar o papel dos grupos azotados na oxidação do NO e quais são as espécies que ficam adsorvidas na superfície do catalisador foram realizados os seguintes ensaios:

✓ Colocaram-se as amostras AC-1100°C (tratada termicamente a 1100°C em atmosfera inerte) e AC-U (tratada com uma solução de ureia à temperatura ambiente) em contato com oxigénio durante 2 horas à temperatura ambiente.

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar se o oxigénio fica adsorvido na superfície dos carvões ativados nas reações realizadas à temperatura ambiente e se os grupos azotados presentes na superfície do material são centros ativos para a adsorção do oxigénio. Anteriormente verificou-se que os grupos azotados não adsorvem o NO. As amostras sujeitas a este ensaio serão designadas de AC-U-O₂ e AC-1100°C-O₂ quando o ensaio foi realizado com as amostras AC-U e AC-1100°C, respetivamente.

✓ Depois das amostras estarem em contato com oxigénio foi adicionado 1000 ppm de NO, agora sem a presença de oxigénio na fase gasosa durante 2 horas. Este ensaio foi realizado para verificar se o NO na fase gasosa interage com o oxigénio adsorvido na superfície do material.

As amostras sujeitas a este tratamento serão designadas de AC-U-O₂-NO e AC-1100°C-O₂-NO quando o tratamento foi realizado com a amostra AC-U e com a amostra AC-1100°C, respetivamente.

A superfície das amostras resultantes destes ensaios foi analisada por XPS. Também foi analisada a superfície das amostras após a reação com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio (amostras AC-U-R e AC-1100°C-R).

As amostras selecionadas para estes ensaios foram as amostras AC-1100°C e AC-U, porque a amostra AC-1100°C apresentou uma elevada conversão de NO e praticamente não tem azoto na sua superfície, e a amostra AC-U é a amostra que apresenta maior quantidade de azoto determinada por XPS.

Na Tabela 22 estão representadas a quantidade de azoto determinada por XPS e as concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto das amostras resultantes dos ensaios e após reação.

Observando a Tabela 22, verifica-se que estes ensaios praticamente não alteraram as quantidades dos grupos N6 e N5 presentes na amostra AC-U e as quantidades dos grupos N6 e NQ presentes na amostra AC-1100°C. As diferenças que existem deverão corresponder a erros experimentais da técnica de XPS.

Pode pois concluir-se que não houve interação entre os grupos azotados presentes nas amostras originais com o oxigénio, com o NO e com o NO₂ formado pela reação entre o NO e o oxigénio.

A partir dos resultados representados na Tabela 22, pode-se concluir que o oxigénio não é adsorvido pelos grupos azotados presentes nos materiais de carbono, porque as amostras AC-U-O₂ e AC-1100°C-O₂ apresentam os mesmos grupos azotados que as amostras originais. Se os grupos azotados fossem centros ativos para a adsorção de oxigénio seria de esperar que, pelo menos na amostra AC-U-O₂ depois do ensaio com oxigénio, houvesse a formação de óxidos de azoto, o que não foi verificado (Tabela 22).

Uma situação diferente foi reportada por Deliyanni et al. [176], que sugerem que os grupos amina e amida introduzidos na superfície dos carvões interagem com o NO e com o NO₂. Para além dos resultados pelas análises de XPS, na Figura 32 verificou-se que os grupos azotados presentes na amostra AC-U não adsorvem o NO.

O papel dos grupos azotados na atividade catalítica dos carvões ativados está relacionado com a sua capacidade de formar o ião superóxido, O₂⁻, que tem uma

grande influência nas reações de oxidação [87]. Este superóxido é formado pela transferência dos elétrons dos elevados estados de energia para o oxigénio adsorvido. Quando os átomos de carbono são substituídos por átomos de azoto nas camadas de grafeno, os elétrons extra dos grupos azotados ocupam elevados estados de energia.

A presença dos átomos de azoto nas camadas de grafeno aumenta a densidade eletrónica na superfície nos materiais de carbono, aumentando assim as propriedades catalíticas destes materiais.

Tabela 22 – Quantidade de azoto determinada por XPS e as concentrações relativas dos grupos azotados obtidos por ajuste do pico de azoto do espetro de XPS das amostras resultantes dos ensaios e após reação.

Amostras	N _{XPS} [%]	N6	N5	NQ	N-X	NO ₂
AC-1100°C	0,14	0,06	-	0,08	-	-
AC-1100°C-O ₂	0,14	0,06	-	0,08	-	-
AC-1100°C-O ₂ -NO	0,37	0,10	-	0,11	-	0,16
AC-1100°C-R	0,42	0,05	-	0,09	0,11	0,17
AC-U	1,65	0,78	0,54	-	-	0,33
AC-U-O ₂	1,77	0,81	0,64	-	-	0,32
AC-U-O ₂ -NO	2,14	0,95	0,55	-	0,21	0,43
AC-U-R	2,44	0,75	0,57	-	0,34	0,78

Foi detetado por XPS a presença dos grupos NO₂ na amostra AC-1100°C-O₂-NO. O que significa que o NO na fase gasosa reagiu com os complexos oxigenados previamente formados quando a amostra esteve em contato com o oxigénio.

A quantidade de NO₂ presente na amostra AC-U-O₂ é superior à quantidade de NO₂ presente na amostra original; nesta amostra, o NO também interagiu com o oxigénio previamente adsorvido.

Rathore et al. [63] defenderam que o NO e o O₂ na fase gasosa adsorvem nos sítios ativos dos materiais de carbono e formam vários intermediários, tal como o

NO₃. Nas análises de XPS das amostras sujeitas à reação não foi verificado a presença de NO₃.

Na amostra AC-U-O₂-NO, verificou-se a presença de óxidos de azoto, devido a adsorção do NO.

Nas Figuras 39 e 40 estão representadas as razões de azoto/carbono e oxigênio/carbono, respetivamente, nas amostras originais, após os diferentes ensaios e após a reação.

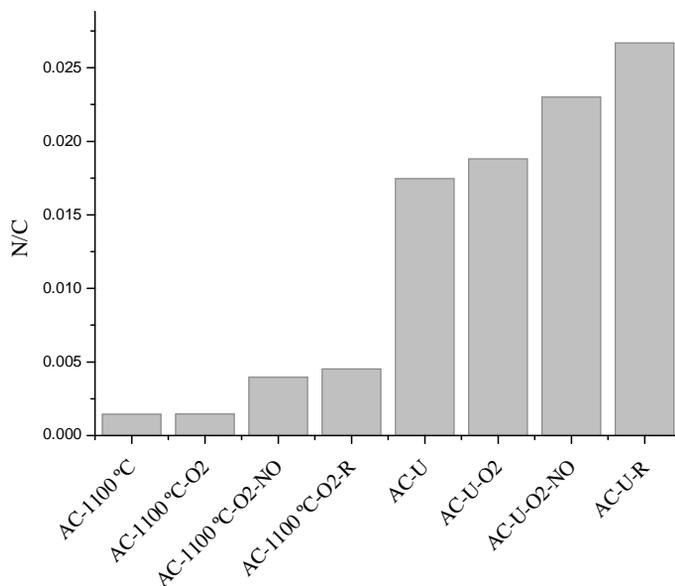


Figura 39 – Complexos azotados presentes nas diferentes amostras.

Depois das amostras estarem em contato com o NO, a razão N/C sofre um aumento devido à quimissorção de NO e à formação de NO₂ que fica adsorvido na superfície do carvão ativado (Figura 39).

As amostras sujeitas aos tratamentos com oxigênio e com NO e após a reação apresentam quantidades de complexos oxigenados superiores relativamente às amostras originais.

Observou-se a seguinte sequência para as quantidades de grupos oxigenados. Para as amostras AC-1100°C e AC-U:





Como foi observado anteriormente, o aumento da concentração de oxigênio tem um efeito positivo na conversão de NO. Este tipo de dependência sugere que o primeiro passo da reação é a adsorção de oxigênio na superfície dos materiais de carbono, que posteriormente reage com o NO formando o NO₂ adsorvido. Esta hipótese foi confirmada pelas análises de XPS, estando também de acordo com o mecanismo proposto por Kong e Cha [55].

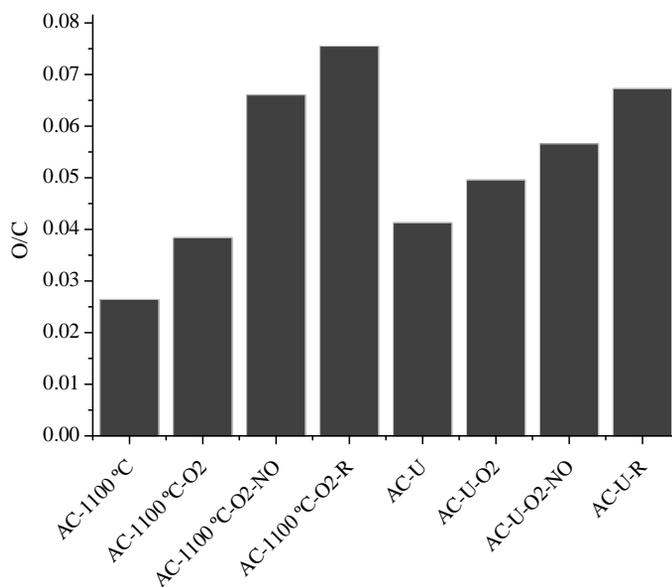


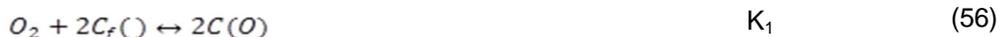
Figura 40 – Complexos oxigenados presentes nas diferentes amostras.

Para se estabelecer o mecanismo, foi considerado que os sítios ativos para a quimissorção de oxigênio são átomos de carbono insaturados situados nas extremidades das camadas de grafeno ou defeitos dos planos basais.

Com base na literatura [55, 177] e nos resultados obtidos neste trabalho, assumiu-se que o oxigênio é a primeira espécie a ser adsorvida na superfície dos materiais de carbono (adsorção dissociativa do oxigênio, Equação 56); posteriormente o NO reage com o oxigênio adsorvido e forma o NO₂ que fica adsorvido (reação de superfície do NO no estado gasoso com o oxigênio adsorvido, Equação 59) e que posteriormente desorve como produto (Equação 60).

Para além destas reações, o mecanismo reacional proposto também inclui uma reação que representa a adsorção do NO nos carvões ativados (Equação 57) e

outra equação que representa a reação entre o NO adsorvido e O₂ adsorvido (Equação 58). Mas como foi discutido anteriormente, o NO praticamente não adsorve na superfície dos carvões ativados e por isso as Equações 57 e 58 serão desprezadas.



Nestas equações, K_i representa as constantes de equilíbrio e k_d representa a constante de velocidade da etapa controlante. C_f(·) representa os sítios ativos livres e C(NO), C(O) e C(NO₂) representam os centros ativos ocupados com NO, O e NO₂, respetivamente.

Quando o catalisador começa a ficar saturado com o NO₂ verifica-se um aumento da concentração de saída do NO, alcançando um valor máximo. Ao mesmo tempo o NO₂ começa a ser libertado, o que faz com que os sítios ativos fiquem livres. A adsorção de oxigénio ocorre nos sítios livres e apenas quando o NO₂ dessorve libertando os sítios ativos para a reação. Por estas razões, a dessorção do NO₂ (Equação 60) foi considerada como o passo controlante da reação. Sudhakar et al. [62] nos seus estudos também consideram a dessorção do NO₂ como o passo controlante da reação da oxidação do NO.

Com base nesta hipótese, a equação da velocidade de reação é escrita da seguinte forma:

$$r = k_d [C(NO_2)] \quad (61)$$

A equação de velocidade tem uma variável desconhecida [C(NO₂)], que tem que ser expressa em termos de variáveis que possam ser determinadas e de constantes de equilíbrio.

Assumindo que as Equações 56 e 59 não são etapas controlantes, é possível determinar [C(O)] e [C(NO₂)], através das Equações 62 e 64, respetivamente, que traduzem a relação de equilíbrio de adsorção do O₂ e do NO₂.

$$[C(O)] = K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [C_f()] \quad (62)$$

$$[C(NO_2)] = K_4 [NO] [C(O)] \quad (63)$$

$$[C(NO_2)] = K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO] [C_f()] \quad (64)$$

Substituindo a Equação 64 na equação de velocidade (Equação 61), obtém-se:

$$r = k_d K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO] [C_f()] \quad (65)$$

Considerando que o número total de centros ativos $[C_t]$ se mantém constante, nas diferentes condições reacionais, verifica-se a seguinte relação:

$$[C_t] = [C_f()] + [C(O)] + [C(NO_2)] \quad (66)$$

Substituindo as expressões escritas acima (Equações 62 e 64) na Equação 66, obtém-se:

$$[C_t] = [C_f()] + K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [C_f()] + K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO] [C_f()] \quad (67)$$

Resolvendo a equação anterior em ordem a $[C_f()]$:

$$[C_f()] = \frac{[C_t]}{1 + K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} + K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO]} \quad (68)$$

Substituindo a Equação 68 na Equação 65, a equação de velocidade fica:

$$r = \frac{k_d K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO] [C_t]}{1 + K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} + K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [NO]} \quad (69)$$

3.5.9.2 Estudo cinético

Foram efetuados ensaios reacionais preliminares para estabelecer as condições experimentais apropriadas, de modo a avaliar os parâmetros cinéticos intrínsecos da oxidação do NO pelos materiais de carbono.

Nesta conformidade, foi analisado o efeito do caudal de alimentação e do tamanho da partícula de catalisador na conversão de NO. Através destas experiências averiguou-se a possível existência de limitações difusionais externas e internas à transferência de massa.

Limitações difusionais externas

De forma a avaliar possível existência de limitações difusionais externas à transferência de massa, foram efetuados testes catalíticos alimentando diferentes caudais de gás variando proporcionalmente a massa de catalisador, de modo a manter constante o tempo de contato (W/Q) (quociente entre a massa de catalisador e o caudal volumétrico da alimentação).

Na Figura 41 (a) e (b) apresentam-se os perfis de concentração adimensional do NO e do NO₂, respetivamente, obtidos na oxidação do NO sobre o catalisador AC-HNO₃.

Independentemente do caudal alimentado foram obtidos perfis idênticos para o NO e para o NO₂. Concluindo-se, portanto serem desprezáveis as limitações difusionais externas à transferência de massa, nas condições experimentais consideradas.

Limitações difusionais internas

De forma a averiguar a eventual existência de limitações difusionais internas à transferência de massa, foi comparado o desempenho do catalisador na forma de pellets, com o obtido sobre o mesmo catalisador moído com um diâmetro médio de partícula na gama 0,5-0,3 mm e na gama de 0,3-0,2 mm. Estes ensaios foram realizados com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio.

Obtiveram-se perfis idênticos de NO e NO₂ sobre as amostras de catalisador de diferente tamanho de partícula, pelo que eventuais limitações à transferência de massa são desprezáveis.

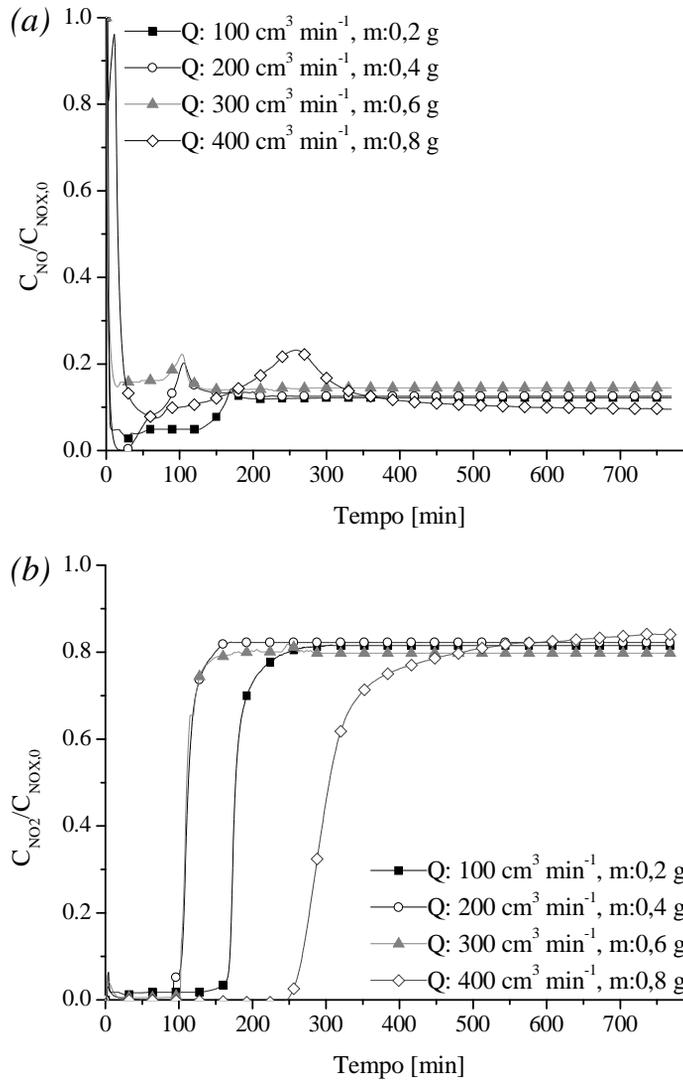


Figura 41 – Efeito do caudal de alimentação na oxidação do NO sobre o catalisador AC-HNO₃: a) Evolução de NO e b) Evolução de NO₂.

Com base nos pressupostos descritos, a Equação 69 pode ser simplificada e a expressão da equação da velocidade de reação pode ser reescrita na seguinte forma:

$$r = \frac{k_{c1}[NO]}{k_{c2} + [NO]k_{c3}} \quad (70)$$

em que,

$$k_{c1} = k_d K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} [C_t] \quad (71)$$

$$k_{c2} = 1 + K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} \quad (72)$$

$$k_{c3} = K_4 K_1^{1/2} [O_2]^{1/2} \quad (73)$$

As constantes de reações k_{c1} , k_{c2} e k_{c3} são três parâmetros que têm uma forte dependência com a concentração dos reagentes. Simplificando a Equação 70:

$$r = \frac{k_{c4}[NO]}{1 + [NO]k_{c5}} \quad (74)$$

Em que:

$$k_{c4} = \frac{k_{c1}}{k_{c2}} \quad (75)$$

$$k_{c5} = \frac{k_{c3}}{k_{c2}} \quad (76)$$

Os ensaios reacionais foram efetuados num reator pistão. Considerando que não há variação da pressão e da temperatura entre a entrada e a saída do reator e tendo em conta a elevada diluição do NO e que o caudal de gás é constante, a evolução de concentrações do NO ao longo do reator é traduzido pela seguinte equação:

$$\frac{W}{F_{NO_0}} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{r} \quad (77)$$

Em que:

W : massa do catalisador; x : conversão de NO; r : velocidade de oxidação do NO; F_{NO_0} :caudal molar de entrada do NO; x_s : conversão à saída do reator.

Exprimindo a concentração de NO como função da conversão na Equação 74:

$$r = \frac{k_{c4}[NO_0](1-x)}{1+k_{c5}[NO_0](1-x)} \quad (78)$$

Substituindo a expressão da velocidade de reação na equação do balanço de material ao reator (Equação 77), obtém-se:

$$\frac{W}{F_{NO_0}} = \int_0^{x_s} \frac{1+k_{c5}[NO_0](1-x)}{k_{c4}[NO_0](1-x)} dx \quad (79)$$

Simplificando a Equação 79:

$$\frac{W}{F_{NO_0}} = \int_0^{x_s} \left(\frac{1}{k_{c4}[NO_0](1-x)} + \frac{k_{c5}}{k_{c4}} \right) dx \quad (80)$$

Integrando a Equação 80 entre zero e a conversão à saída do reator (x_s):

$$\frac{W}{F_{NO_0}} = \frac{k_{c5}}{k_{c4}} x_s - \frac{\ln(1-x_s)}{[NO_0]k_{c4}} \quad (81)$$

Para se calcular as constantes k_{c4} e k_{c5} representou-se graficamente:

$$\frac{W}{F_{NO_0} x_s} \quad \text{vs.} \quad - \frac{\ln(1-x_s)}{[NO_0] x_s}$$

A partir do declive e da ordenada na origem das retas calcularam-se as constantes k_{c4} e k_{c5} . A constante de velocidade (k_d) é determinada pela seguinte equação:

$$k_d = \frac{k_{c4}}{k_{c5}[C_t]} \quad (82)$$

Para se calcular a constante de velocidade falta apenas determinar a concentração de centros ativos. A concentração de centros ativos foi determinada a partir da quantidade de oxigénio que é quimissorvido a 25°C durante 17 horas [178]. Posteriormente o oxigénio quimissorvido foi removido como monóxido de carbono e dióxido de carbono por aquecimento das amostras de 25 até 950°C sob um caudal de hélio (25 cm³ min⁻¹) e com uma rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹. As quantidades de CO e CO₂ foram então convertidas em concentração de oxigénio equivalente. A concentração de oxigénio quimissorvido nos materiais corresponde a concentração de centros ativos.

Foi calculada a concentração de centros ativos para as amostras AC-HNO₃, AC-U e AC. Estas amostras foram selecionadas, porque a amostra AC-HNO₃ apresentou uma conversão de NO elevada, a amostra AC-U apresenta a maior quantidade de azoto determinada por XPS e a amostra AC apresentou a pior conversão de NO.

As amostras AC-HNO₃, AC-U e AC apresentam as seguintes concentrações de centros ativos: 0,76 mmol g⁻¹, 0,57 mmol g⁻¹ e 0,21 mmol g⁻¹.

Com a concentração dos centros ativos foi calculada as constantes de velocidade para estas três amostras, que se encontram representadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para amostras AC, AC-U e AC-HNO₃.

Amostra	F _{NO} [μmol min ⁻¹]	W/F _{NO} [g min μmol ⁻¹]	X _{NO} [%]	k _d [min ⁻¹]
AC-HNO ₃	4,163	0,048	88	13,2
	6,245	0,032	78	
	8,327	0,024	64	
AC-U	4,163	0,048	87	8,8
	6,245	0,032	79	
	8,327	0,024	63	
AC	4,163	0,048	78	3,5
	6,245	0,032	66	
	8,327	0,024	52	

Representando graficamente a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, nas reações realizadas com 250, 750 e 1000 ppm de NO em função da concentração de centros ativos das amostras AC-HNO₃, AC-U e AC (Figura 42),

verifica-se que a amostra com a maior concentração de centros ativos apresenta a maior quantidade de NO convertido por unidade de tempo.

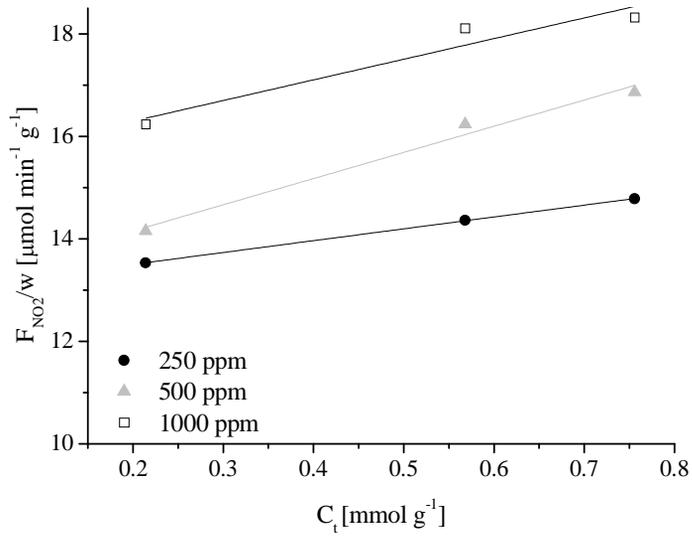


Figura 42 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, em função da concentração de centros ativos.

Xerogéis de carbono



3.6 Oxidação do NO com xerogéis de carbono

Os carvões ativados mostraram ser uns excelentes catalisadores na oxidação do NO a NO₂. Verificou-se que o azoto presente nos carvões ativados foi fundamental para que estes materiais apresentassem uma boa atividade catalítica nesta reação.

Nesta secção será estudada, a atividade catalítica dos xerogéis de carbono com azoto na oxidação do NO. Estes materiais apresentam propriedades texturais e químicas bastante diferentes dos carvões ativados. No geral, são materiais mesoporosos, ao contrário dos carvões ativados que são materiais microporosos, e as quantidades de azoto presentes nos xerogéis de carbono são superiores às dos carvões ativados. Além disso, o azoto presente nos xerogéis de carbono encontra-se principalmente na matriz dos xerogéis de carbono e não na superfície, como no caso dos carvões ativados estudados.

3.6.1 Oxidação do NO utilizando como catalisadores os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1

3.6.1.1 Oxidação do NO com as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C

Tendo como objetivo avaliar a influência das propriedades texturais e químicas dos xerogéis de carbono com azoto nos perfis de NO e NO₂ resultantes da oxidação do NO, foram realizadas experiências com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio e com as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C.

Estas amostras foram selecionadas porque apresentam propriedades texturais e químicas muito diferentes. A amostra CXM-5.3-500°C apresenta uma área superficial específica de 549 m² g⁻¹ e um volume de microporos de 0,15 cm³ g⁻¹ enquanto a amostra CXU-5.3-500°C apresenta uma área superficial específica de 43 m² g⁻¹ e não apresenta volume de microporos. Em relação à quantidade de azoto, as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C apresentam uma quantidade de azoto determinada por análise elementar de 5,3% e 2,8%, respetivamente.

Na Figura 43 (a) e (b) estão representados os perfis de NO e de NO₂, para as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C, respetivamente.

Observando a Figura 43 (a) e (b) verifica-se que os xerogéis de carbono atuam fundamentalmente como catalisadores na oxidação do NO a NO₂ e não como adsorventes, porque a concentração do NO no estado estacionário é inferior

relativamente à sua concentração de entrada, devido aos sítios ativos dos xerogéis de carbono serem continuamente regenerados pela dessorção do NO_2 . Examinando a Figura 43 (a) e (b) verifica-se que os perfis obtidos do NO e do NO_2 para as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C são diferentes. As amostras apresentam conversões de NO e tempos de saída de NO_2 muito diferentes.

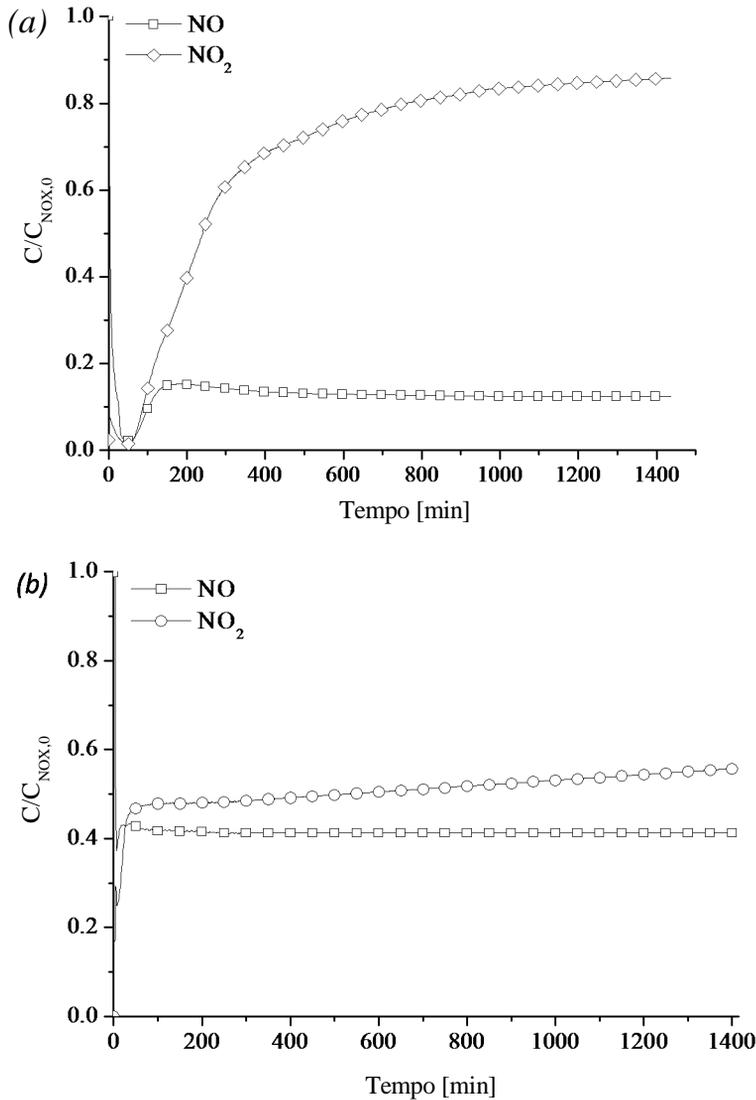


Figura 43 – Evolução dos perfis de NO e de NO_2 para as amostras: (a) CXM-5.3-500°C e (b) CXU-5.3-500°C.

Analisando a Figura 43 (a), verifica-se que o NO_2 não é detetado a saída do reator durante os primeiros 90 minutos de reação com a amostra CXM-5.3-500°C, ficando retido no xerogel de carbono.

Ao fim dos 90 minutos, os centros ativos que estavam disponíveis para a adsorção do NO_2 ficam saturados e o NO_2 começa a sair até atingir um patamar.

Ao mesmo tempo que o NO_2 começa a sair a concentração de saída do NO atinge o seu valor máximo, tal como foi observado nos carvões ativados, devido ao rápido aumento da dessorção do NO_2 .

No caso da amostra CXU-5.3-500°C (Figura 43 (b)), o NO_2 é detetado logo nos primeiros minutos de reação.

As amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C apresentam comportamentos diferentes em relação ao momento em que o NO_2 começa a ser libertado durante a reação. O que poderá ser explicado pelo facto da amostra CXU-5.3-500°C não apresentar volume de microporos e, por isso, o NO_2 formado não fica retido na amostra começando a sair logo nos primeiros minutos de reação.

Zhang et al. [56] com base nos seus resultados experimentais propuseram que os microporos atuam como nano-reatores para a adsorção do NO/O_2 , para formação e adsorção do NO_2 .

Estas amostras, para além de apresentarem diferentes tempos de saída do NO_2 , também apresentam conversões de NO bastante diferentes (88% e 59% para as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-5.3-500°C, respetivamente). Esta diferença deve-se à maior área superficial específica e maior quantidade de azoto da amostra CXU-5.3-500°C.

3.6.1.2 Influência da concentração de oxigénio e de NO

Para se avaliar a influência da concentração de oxigénio na oxidação catalítica do NO com os xerogéis de carbono com azoto, foram realizadas experiências com 1000 ppm de NO, 0,2 g de catalisador, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de caudal de gás e com as seguintes concentrações de oxigénio: 2%, 10% e 20%.

Nas Tabelas 24 e 25 apresentam-se as conversões de NO a NO_2 no estado estacionário, a quantidade de NO_x adsorvida nos xerogéis de carbono e os períodos de indução para a libertação do NO_2 obtidos nas reações realizadas com

os xerogéis de carbono preparados com melamina e com os xerogéis de carbono preparados com ureia, respetivamente.

Tabela 24 – Conversão do NO a NO₂ no estado estacionário, quantidade de NO_x (NO+NO₂) adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO₂ obtidos nas reações realizadas com os xerogéis de carbono preparados com melamina.

Amostra	Concentração de oxigénio [%]								
	2			10			20		
	X _{NO} [%]	t _{ind,NO2} [min]	NO _{x,ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]
CXM-5.3-500°C	41	98	0,824	76	100	1,294	88	90	15,884
CXM-5.3-700°C	45	226	2,941	64	150	2,235	74	54	9,413
CXM-5.3-900°C	73	375	0,824	74	87	0,824	65	68	1,177
CXM-6-500°C	46	10	0,118	65	4	1,294	56	7	0,235
CXM-6-700°C	68	0	0,235	70	0	0,471	62	6	1,177
CXM-6-900°C	44	20	0,118	49	30	0,235	66	56	0,588
CXM-6.9-500°C	22	13	0,118	54	20	0,235	73	33	0,588
CXM-6.9-700°C	70	80	0,706	85	234	2,118	87	110	12,354
CXM-6.9-900°C	13	118	0,235	68	200	1,412	80	48	0,471

O tempo de indução é o intervalo de tempo em que o NO₂ produzido foi completamente adsorvido nos xerogéis de carbono.

Os xerogéis de carbono preparados com melamina apresentam as conversões de NO mais elevadas nas reações realizadas com 20% de oxigénio.

De todos os xerogéis de carbono preparados com melamina, a amostra CXM-5.3-500°C apresenta a maior conversão de NO, o que poderá estar relacionado com o facto desta amostra apresentar a maior área de mesoporos e a maior quantidade de azoto (N_{CHNO}:5,3%).

Em geral, os xerogéis de carbono preparados com ureia apresentam conversões de NO inferiores às obtidas com os xerogéis de carbono preparados com melamina, o que pode ser justificado por os xerogéis de carbono preparados com melamina apresentarem áreas superficiais e quantidades de azoto superiores relativamente aos xerogéis preparados com ureia. No entanto, a amostra CXU-6.9-900°C apresenta uma conversão de NO de 88%, que é igual à conversão máxima de NO obtida com os xerogéis de carbono preparados com melamina. Esta amostra apresenta a maior conversão de NO entre os xerogéis de carbono preparados com ureia, o que poderá ser explicado pelo facto de apresentar a maior área superficial específica de mesoporos e de ter 2,7% de azoto.

Tabela 25 – Conversão do NO a NO₂ no estado estacionário, quantidade de NO_x (NO+NO₂) adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO₂ obtidos nas reações realizadas com os xerogéis de carbono preparados com ureia.

Amostra	Concentração de oxigénio [%]								
	2			10			20		
	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]
CXU-5.3-500°C	14	0	0,118	40	2	0,941	59	4	0,588
CXU-5.3-700°C	30	100	0,471	65	48	0,118	65	28	0,588
CXU-5.3-900°C	25	150	0,353	67	50	0,353	55	5	0,588
CXU-6-500°C	38	0	0,118	44	0	0,235	62	3	0,588
CXU-6-700°C	12	108	0,353	42	21	0,235	65	28	1,177
CXU-6-900°C	41	140	0,824	76	127	2,000	71	40	17,648
CXU-6.9-500°C	51	15	0,118	67	20	0,471	64	82	3,530
CXU-6.9-700°C	25	164	0,941	67	150	1,059	74	100	2,353
CXU-6.9-900°C	36	57	0,588	73	45	1,412	88	72	6,471

As amostras sem microporos apresentam os tempos de indução para a liberação do NO_2 mais baixos (CXM-6-500°C, CXM-6-700°C, CXM-6.9-500°C, CXU-5.3-500°C e CXU-6-500°C). As amostras com microporos têm os maiores tempos de indução, o que significa que existe uma acumulação significativa do NO_2 formado nos microporos dos xerogéis de carbono.

Na experiência realizada sem catalisador com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio, 36% do NO foi convertido a NO_2 , mas nas experiências realizadas com os xerogéis de carbono que apresentam volume de microporos o NO_2 só começa a ser libertado depois de algum tempo de reação. Pode-se concluir que existem pelo menos dois tipos de sítios para adsorção nos xerogéis de carbono, uns que adsorvem o NO e o NO_2 e outros que apenas adsorvem o NO_2 .

As conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono com azoto são similares às obtidas quando se utilizaram os carvões ativados como catalisadores. Mas no contexto de uma aplicação prática da oxidação do NO, os xerogéis de carbono tem a vantagem, quando comparados com os carvões ativados, de poderem ser preparados na forma de monólitos.

Em geral, as conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono aumentam com o aumento da concentração de oxigênio, embora para alguns materiais as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 10% de oxigênio são similares ou ligeiramente superiores às obtidas nas reações realizadas com 20% de oxigênio (CXU-5.3-700°C, CXU-5.3-900°C, CXU-6-900°C CXM-5.3-900°C CXM-6-500°C CXM-6-700°C, CXM-6.9-700°C e CXU-6.9-500°C).

A influência da concentração de NO no desempenho dos catalisadores foi estudada pela realização de reações com diferentes concentrações deste gás (250 a 1000 ppm).

Estas experiências foram realizadas com a amostra CXM-5.3-500°C, uma vez que é uma das amostras que apresenta a maior conversão de NO. As experiências foram realizadas com diferentes concentrações de entrada de NO (250, 500, 750 e 1000 ppm) e com 20% de oxigênio.

A conversão de NO aumentou de 66% para 88% quando se aumentou a concentração de NO de 250 ppm para 1000 ppm. Tal como foi observado nos carvões ativados, a conversão de NO aumenta com o aumento da concentração de alimentação do NO.

A partir dos resultados que estão representados nas Tabelas 24 e 25 e das experiências realizadas com as diferentes concentrações de entrada de NO, pode-se concluir as condições experimentais que permitem obter as conversões de NO mais elevadas são 20% de oxigênio e 1000 ppm de NO.

Com o objetivo de avaliar se as conversões de NO obtidas poderiam estar relacionadas com as propriedades texturais dos xerogéis de carbono, representaram-se as áreas específicas de mesoporos dos xerogéis de carbono com azoto em função das conversões de NO. Não foi encontrada nenhuma correlação, podendo-se concluir que atividade catalítica dos xerogéis de carbono com azoto na oxidação do NO não é dependente das suas propriedades texturais.

Visto que a atividade catalítica dos xerogéis de carbono não está relacionada com as suas propriedades texturais foi avaliada a influência da quantidade de azoto. Representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono preparados com melamina e com ureia.

Como explicado anteriormente, a quantidade de NO convertida por unidade de tempo por unidade de tempo, foi normalizada pela área de mesoporos, porque no estado estacionário os microporos estão ocupados com o NO₂ adsorvido, ficando apenas a área específica de mesoporos disponível para a reação.

Não foi encontrada uma relação entre a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, e a quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono determinada por análise elementar, nem com a quantidade de azoto presente na superfície dos xerogéis de carbono determinada por XPS. Estes resultados não estão de acordo com os obtidos com os carvões ativados, onde foi observado que a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, aumentava com a quantidade de azoto presente nos carvões ativados.

Strelko et al. [146] mostraram que os “clusters” apenas com átomos de carbono e clusters com grupos azotados piridina têm valores de “band gap” elevados ($\Delta E=4,88$ e $4,91$ eV, respetivamente). A energia de “band gap” dos “clusters” que simula carbonos com os grupos de azoto pirrole é $2,98$ eV, e nos clusters com grupos de azoto pirrole e piridina é $2,88$ eV.

Estes resultados mostram que os materiais de carbono com grupos azotados pirrole e piridina nas camadas de grafeno tem os valores de “bandgap” mais baixos e assim apresentam uma maior atividade catalítica.

Com base nos resultados obtidos por Strelko et al. [146], e admitindo um comportamento semelhante nos xerogéis de carbono, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade dos grupos piridina e pirrole presente nos xerogéis de carbono com azoto (Figura 44).

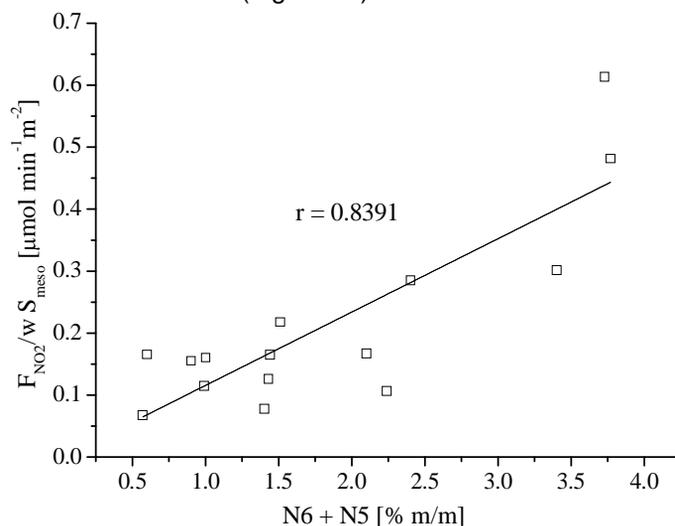


Figura 44 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade dos grupos piridina e pirrole presentes nos xerogéis de carbono com azoto.

Como se pode ver na Figura 44, os resultados obtidos são consistentes com os cálculos realizados por Strelko et al. [146], pois os materiais com as maiores quantidades de grupos N5 e N6 são os que apresentam as maiores atividades catalíticas.

3.6.1.3 Experiências cíclicas

A estabilidade dos catalisadores é um aspeto muito importante na avaliação da sua performance para aplicações industriais. A amostra CXM-5.3-500°C, que foi um

dos catalisadores mais eficientes, foi reutilizada durante 3 vezes consecutivas na oxidação do NO (Figura 45). As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio.

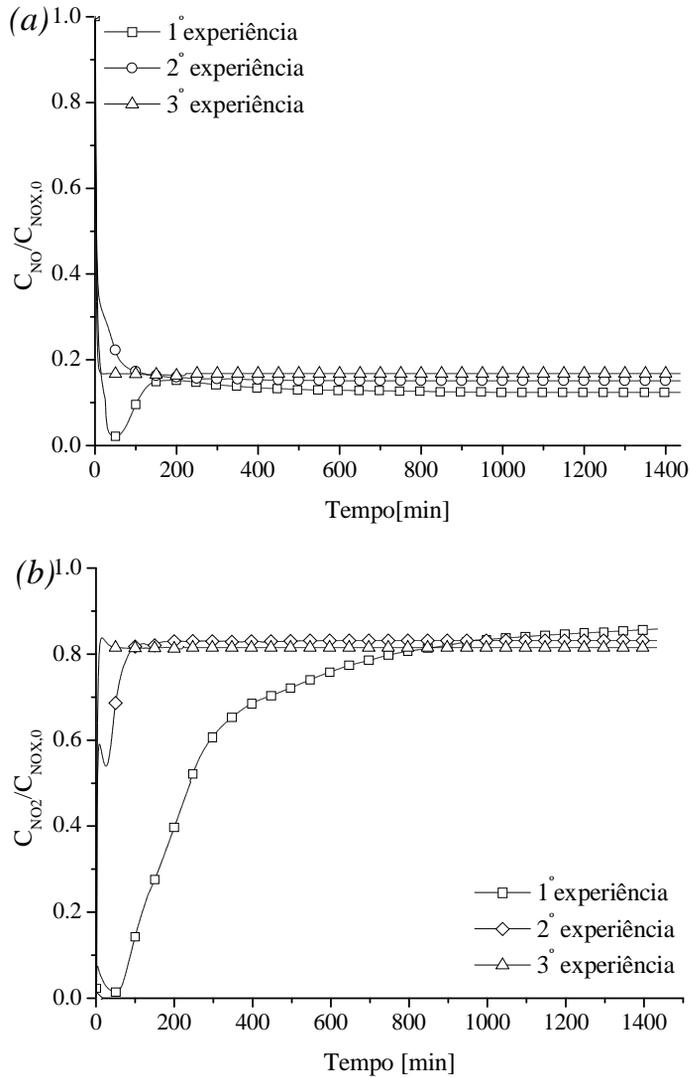


Figura 45 – Evolução dos perfis de NO (a) e de NO₂ (b) durante as experiências consecutivas de reutilização da amostra CXM-5.3-500°C.

Na experiência realizada com o catalisador fresco obteve-se uma conversão de NO de 88%, na segunda experiência existe uma pequena diminuição na conversão do NO, tendo-se obtido uma conversão de 85%.

Analisando a Figura 45 (a) verifica-se que, na reação realizada com o catalisador fresco, nos primeiros minutos existe uma rápida diminuição da concentração de NO que chega quase a ser zero. Esta diminuição deve-se a uma rápida adsorção do NO. Na segunda experiência, a diminuição da concentração de NO nos primeiros minutos de reação não é tão pronunciada como na primeira devido aos sítios ativos disponíveis para a adsorção estarem ocupados.

Observando a Figura 45 (b) verifica-se que na segunda e sobretudo na terceira experiência o NO₂ sai logo nos primeiros minutos de reação não existindo um período de indução para libertação do NO₂, como foi observado na primeira experiência (t_{ind,NO_2} :90 minutos). Isto acontece porque nessas experiências os microporos da amostra CXM-5.3-500°C estão ocupados com o NO₂ adsorvido.

A quantidade de NO₂ libertada nas três experiências é muito similar, havendo apenas uma pequena diminuição da primeira para a segunda experiência. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que adsorção do NO₂ nos microporos do material não exerce uma grande influência na atividade catalítica dos xerogéis de carbono.

Visto que a atividade catalítica da amostra CXM-5.3-500°C depois das três experiências se mantém praticamente igual pode-se concluir que a oxidação do NO utilizando como catalisadores os xerogéis de carbono com azoto é um processo viável para ser aplicado a nível industrial.

3.6.1.4 Influência dos complexos oxigenados na oxidação do NO

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 25 e 26 verificou-se que a conversão do NO aumenta com o aumento da concentração de oxigénio utilizada.

Como foi assumido na Secção 3.5.9, o primeiro passo da reação é a adsorção de oxigénio na superfície dos materiais de carbono formando-se complexos oxigenados C (O), que posteriormente reagem com o NO formando o NO₂.

Para se tentar perceber a natureza destes complexos oxigenados, os xerogéis de carbono com azoto foram sujeitos a tratamentos oxidativos com ácido nítrico e com 5% de oxigénio na fase gasosa. Estes tratamentos foram realizados com o objetivo de introduzir grupos oxigenados com diferentes propriedades na superfície dos xerogéis de carbono e para se verificar se os grupos oxigenados introduzidos por estes tratamentos favorecem a oxidação do NO.

A amostra CXM-6-500°C foi oxidada em fase líquida com uma solução de ácido nítrico 5M durante 6 h (amostra CXM-6-500°C-HNO₃) e a amostra CXM-6.9-700°C foi oxidada com 5% de O₂ em fase gasosa a 425°C durante 3 h (amostra CXM-6.9-700°C-O₂). Os procedimentos experimentais destes tratamentos estão descritos na Secção 2.1.1.

Comparando com os materiais originais, os tratamentos realizados para além de modificarem a química superficial das amostras CXM-6-500°C e CXM-6.9-700°C também modificaram as suas propriedades texturais.

Os tratamentos oxidativos aumentaram as áreas superficiais das amostras, a área superficial específica da amostra CXM-6-500°C aumentou de 19 para 64 m² g⁻¹ com o tratamento realizado com ácido nítrico e a área superficial específica da amostra tratada com oxigénio na fase gasosa aumentou de 287 para 668 m² g⁻¹.

O tratamento com ácido nítrico não introduziu grupos azotados na amostra CXM-6-500°C-HNO₃.

As amostras CXM-6-500°C-HNO₃ e CXM-6.9-700°C-O₂ foram caracterizadas por ensaios de dessorção a temperatura programada e verificou-se que o tratamento com ácido nítrico introduziu essencialmente ácidos carboxílicos na superfície dos materiais de carbono, que se decompõem libertando CO₂. A amostra original apresentava uma quantidade de CO₂ de 633 μmol g⁻¹ aumentando para 2041 μmol g⁻¹ com o tratamento com ácido nítrico.

O tratamento com oxigénio na fase gasosa introduziu essencialmente grupos funcionais oxigenados que libertam CO (fenol e carbonilos-quinonas) que têm carácter neutro/básico [139]. A amostra CXM-6.9-700°C antes do tratamento com oxigénio na fase gasosa apresentava 1346 μmol g⁻¹ de CO tendo aumentado para 1423 μmol g⁻¹ depois do tratamento.

As amostras modificadas foram utilizadas na reação com 1000 ppm de NO e 20% de O₂ à temperatura ambiente. Com estas condições experimentais foram obtidas as seguintes conversões de NO: 54% e 76% para a amostra CXM-6-500°C-HNO₃ e para amostra CXM-6.9-700°C-O₂, respetivamente. As conversões de NO obtidas com estas amostras foram mais baixas do que as obtidas com materiais originais (56% e 87% para as amostras CXM-6-500°C e CXM-6.9-700°C, respetivamente), apesar dos tratamentos realizados terem aumentado a área superficial específica dos xerogéis de carbono.

Estes resultados demonstram que a incorporação dos complexos oxigenados pelos tratamentos com ácido nítrico e com 5% de oxigênio na gasosa não aumentam a atividade catalítica dos xerogéis de carbono com azoto tendo o efeito contrário. Estes complexos inibem a oxidação do NO.

Os grupos oxigenados introduzidos pelos tratamentos oxidativos estão a ocupar os sítios ativos na superfície do material de carbono disponíveis para a oxidação do NO e por isso as conversões de NO obtidas com as amostras sujeitas aos tratamentos são inferiores às obtidas com os materiais originais.

Os complexos oxigenados que participam na oxidação do NO não são os mesmos que foram introduzidos pelos tratamentos oxidativos. Os complexos oxigenados introduzidos por estes tratamentos deverão ser estáveis e por isso não reagem com o NO.

Ritcher [54] utilizou um carvão ativado tratado com oxigênio na fase gasosa na remoção do NO. Este autor defendeu que os complexos oxigenados introduzidos pelo tratamento com oxigênio são sítios ativos para adsorção do NO. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho e em alguns trabalhos da literatura [46, 68] não estão de acordo com esse autor, tendo-se demonstrado que os complexos oxigenados presentes na superfície dos materiais de carbono inibem a reação do NO a baixas temperaturas.

3.6.1.5 Influência da temperatura de reação

A influência da temperatura de reação na atividade catalítica dos materiais de carbono foi avaliada pela realização de experiências a diferentes temperaturas de reação com 2% de oxigênio. As experiências foram realizadas com as amostras CXU-6-500°C e CXM-5.3-900°C, com 1000 ppm de NO e com as seguintes temperaturas de reação: 25, 50, 100 e 150°C. Na Figura 46 estão representadas as conversões de NO obtidas.

Nas reações realizadas com a amostra CXU-6-500°C, o aumento da temperatura de reação de 25 para 50°C fez com que a conversão de NO diminuísse de 38% para 6% mas com o aumento da temperatura de reação para os 100°C a conversão de NO aumenta para 61%.

Para a amostra CXM-5.3-900°C a conversão praticamente não se altera para temperaturas de reação entre 25 e 50°C (diminuindo de 73% para 72%), nula para

a temperatura de reação de 100°C e voltou a aumentar para 55% para a temperatura de reação de 150°C.

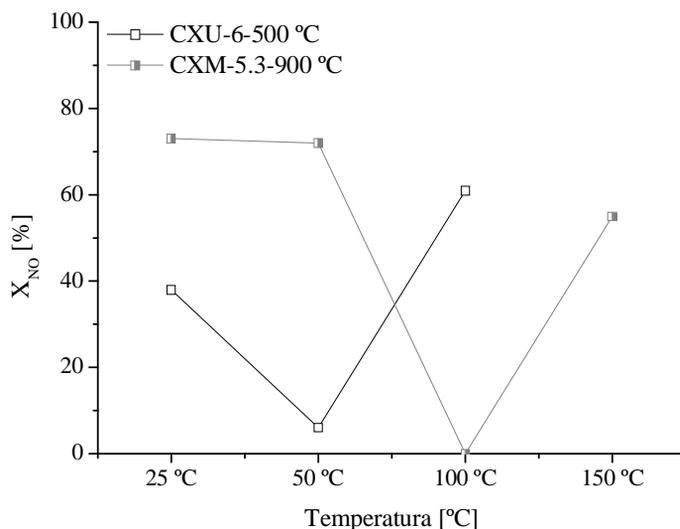


Figura 46 – Conversões de NO obtidas com as amostras CXU-6-500°C e CXM-5.3-900°C em função da temperatura de reação.

Os xerogéis de carbono apresentam um comportamento catalítico diferente comparativamente com os carvões ativados nas reações realizadas a diferentes temperaturas. Para a amostra AC-M verificou-se que o aumento da temperatura de reação faz com que a conversão de NO diminuía de forma gradual, não sendo observado um mínimo na conversão de NO.

Parece que a oxidação do NO com os xerogéis de carbono com azoto ocorre por dois mecanismos diferentes, um que opera a baixas temperaturas e outro a altas temperaturas. Esta hipótese é devida a existir um mínimo na conversão do NO, que na amostra CXU-6-500°C aconteceu aos 50°C e na amostra CXM-5.3-900°C aconteceu aos 100°C.

A baixas temperaturas o NO₂ é formado pela quimissorção de oxigénio na superfície dos carvões que posteriormente reage com o NO no estado gasoso. Assim a baixas temperaturas o processo dominante é a quimissorção do oxigénio, havendo uma diminuição da conversão de NO com o aumento da temperatura de reação.

3.6.1.6 Influência da presença do CO e do CO₂ na remoção do NO

Para além da estabilidade dos catalisadores ser muito importante para a sua aplicação na indústria, o estudo do comportamento dos catalisadores na remoção do monóxido de azoto na presença de outros gases também é essencial.

O NO é um gás que é libertado principalmente nos processos de combustão. Estes processos para além de libertarem NO também libertam monóxido e o dióxido de carbono. Para se estudar a influência da presença do CO e do CO₂ na remoção do NO, foram realizadas experiências com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio, 4% CO (CO₂), 0,2 g de catalisador e 100 cm³ min⁻¹ de caudal de gás. As experiências foram realizadas com as amostras CXU-6-700°C, CXU-6-900°C, CXM-6-700°C, CXM-5.3-700°C e CXM-6.9-700°C.

Analisando a Tabela 26 verifica-se que a presença do CO/CO₂ tem uma influência diferente segundo as amostras utilizadas.

Tabela 26 - Conversões de NO obtidas para as diferentes composições da corrente de entrada.

Amostra	X _{NO} [%]		
	NO+O ₂	NO+CO+O ₂	NO+CO ₂ +O ₂
CXU-6-700°C	65	59	55
CXU-6-900°C	71	70	71
CXM-6-700°C	62	52	51
CXM-5.3-700°C	74	68	65
CXM-6.9-700°C	87	87	87

Nas reações realizadas com as amostras CXU-6-900°C e CXM-6.9-700°C a presença do CO e do CO₂ não têm nenhuma influência na conversão do NO.

No entanto, com as amostras CXU-6-700°C, CXM-6-700°C e CXM-5.3-700°C as conversões de NO obtidas na presença do CO e do CO₂ são inferiores às obtidas quando as reações foram realizadas apenas com NO e O₂.

O motivo das amostras apresentarem diferentes comportamentos na oxidação do NO na presença do CO e do CO₂ não deverá estar relacionado com a área superficial específica dos xerogéis de carbono nem com a quantidade de azoto presente nestes materiais. As amostras CXM-5.3-700°C e CXM-6.9-700°C apresentam a mesma quantidade de azoto (N_{CHNO} : 4,0%), mas a presença do CO e do CO₂ só tem uma influência negativa na amostra CXM-5.3-700°C.

A influência do CO e do CO₂ na conversão do NO também não deverá estar relacionada com as propriedades texturais das amostras. A amostra CXM-6-700°C (S_{BET} : 148 m² g⁻¹) e a amostra CXU-6-900°C (S_{BET} : 110 m² g⁻¹) apresentam propriedades texturais muito similares, mas a presença destes gases só tem influência nas conversões de NO obtidas com amostra CXM-6-700°C.

O facto da presença do CO e do CO₂ ter ou não influência na conversão de NO poderá estar relacionado com a quantidade de grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais. Sendo que a influência negativa destes gases é apenas observada nas amostras que apresentam as maiores quantidades de CO e CO₂ libertados durante os ensaios de TPD. O CO e o CO₂ durante a oxidação do NO deverão estar a ocupar sítios ativos da superfície dos materiais de carbono que deveriam ser sítios ativos para a quimissorção de oxigénio e posterior oxidação do NO.

Como se viu anteriormente a presença dos grupos oxigenados superficiais prejudica a oxidação do NO porque estão a ocupar sítios ativos da reação. As amostras CXM-5.3-700°C, CXM-6-700°C e CXU-6-700°C para além de terem muitos grupos oxigenados que deverão estar a ocupar sítios ativos para a reação ainda têm a influência negativa do CO e do CO₂ que também estão a bloquear sítios ativos para a reação.

3.6.1.7 Ensaios de dessorção a temperatura programada realizados com xerogéis de carbono após reação

As Figuras 47 e 48 ilustram os perfis de dessorção a temperatura programada do NO e do NO₂ dos xerogéis de carbono preparados com melamina e dos xerogéis de carbono preparados com ureia, respetivamente.

Os ensaios de TPD foram realizados nos xerogéis de carbono com azoto que foram utilizados na reação com 1000 ppm de NO e 20% O₂. Os ensaios foram

realizados por aquecimento das amostras de 25 até 560°C com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob um caudal de hélio (100 cm³ min⁻¹).

Os espectros de NO e de NO₂ obtidos com os xerogéis de carbono preparados com melamina e dos xerogéis de carbono preparados com ureia são similares. O NO é a principal espécie a ser libertada, como se pode verificar na Figura 47 (a) e na Figura 48 (a), saindo entre os 100 e os 300°C.

Nas experiências realizadas com os xerogéis de carbono com azoto e com 1000 ppm de NO sem a presença de oxigénio (Figura 49). Verificou-se que o NO praticamente não fica adsorvido nos xerogéis de carbono com azoto, tal como aconteceu com os carvões ativados (Figura 32).

Observando os espectros de NO e de NO₂ obtidos com os xerogéis de carbono preparados com melamina e com ureia verifica-se que uma quantidade significativa de NO é libertada e que pouco NO₂ é desorvido. Estes resultados não eram esperados porque a espécie que fica adsorvida na superfície nos xerogéis de carbono é o NO₂ e não o NO. O NO₂ adsorvido nos xerogéis de carbono está a ser reduzido a NO por aquecimento da amostra.

Os perfis de TPD do NO e do NO₂ obtidos com os xerogéis de carbono com azoto depois da reação são diferentes dos obtidos neste trabalho com os carvões ativados. Nos ensaios de desorção a temperatura programada com os carvões ativados, verificou-se que o NO₂ foi a espécie mais desorvida e não o NO. Pode-se concluir que os xerogéis de carbono têm uma maior quantidade de centros ativos para redução do NO₂ a NO comparativamente aos carvões ativados.

Klose e Rincón [53] propuseram que o NO que desorve entre os 250 e os 300°C corresponde a desorção do dímero (NO)₂. Matzner e Boehm [70] propuseram que este dímero é formado pela transferência dos eletrões extra dos grupos azotados dos estados de energia mais elevados para as moléculas de NO.

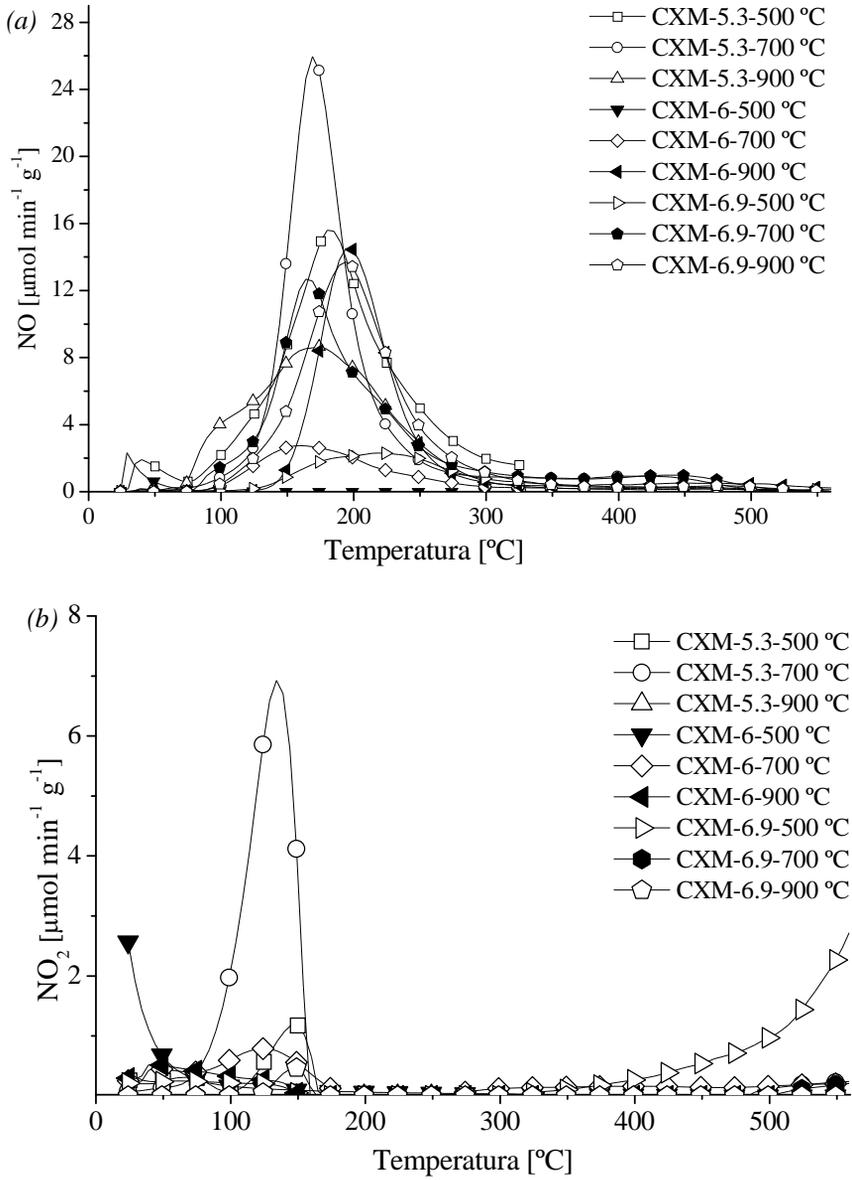


Figura 47 - Perfis de dessorção dos xerogéis de carbono preparados com melamina depois da reação com 1000 ppm NO e 20% O₂: (a) NO e (b) NO₂.

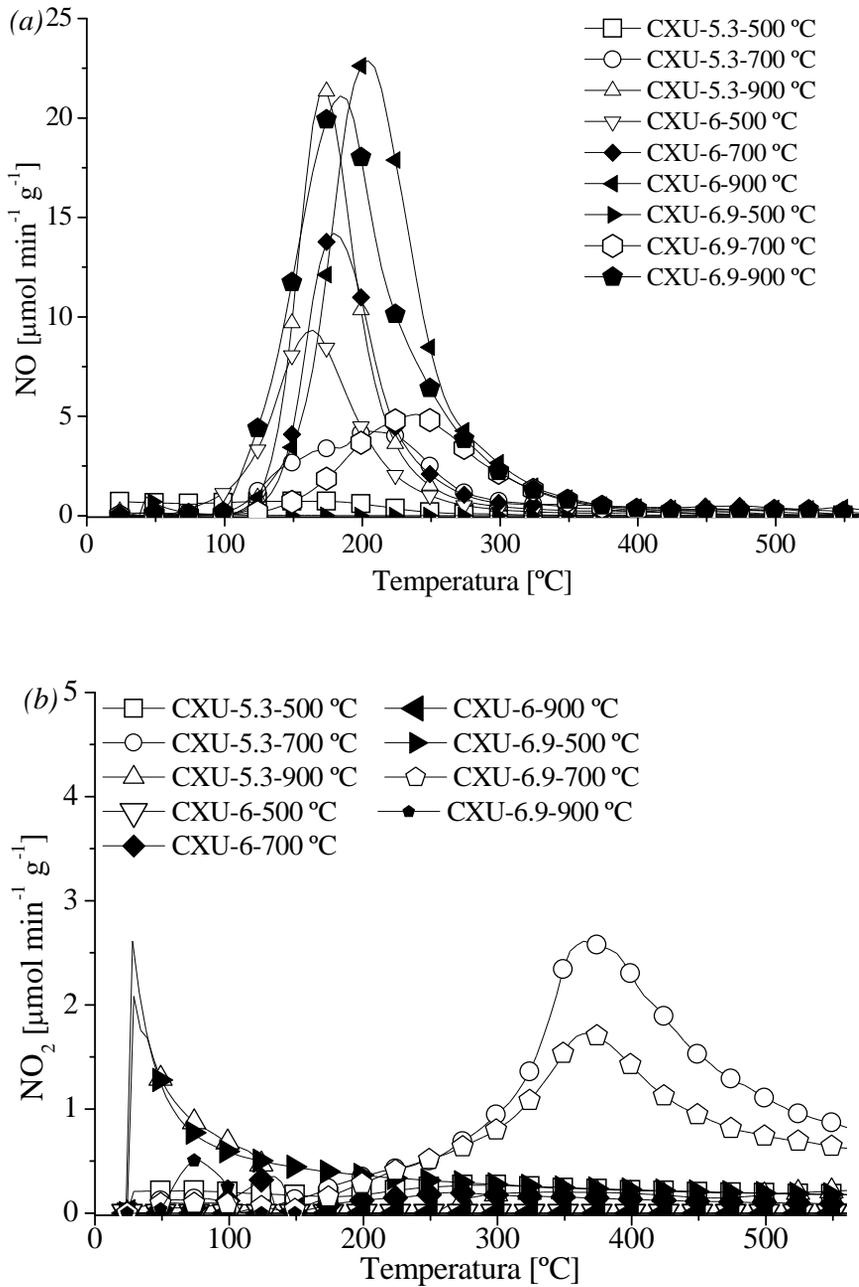


Figura 48 - Perfis de dessorção dos xerogéis de carbono preparados com ureia depois da reação com 1000 ppm NO e 20% O₂: (a) NO e (b) NO₂.

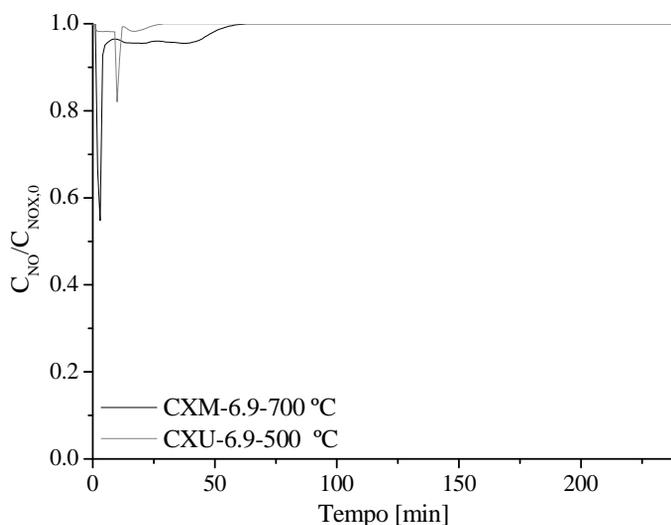


Figura 49- Evolução da concentração adimensional do NO em função do tempo para diferentes amostras.

3.6.1.8 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C para a amostra CXM-5.3-500°C após reação

A influência da oxidação do NO nas propriedades texturais dos xerogéis de carbono foi analisada com a amostra CXM-5.3-500°C. As isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C da amostra CMX-5.3-500°C depois da reação com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio estão representadas na Figura 50. Para comparação também foi incluída a isotérmica de adsorção da amostra antes da reação. As amostras foram degasificadas durante 3 horas a 120°C e a 350°C .

As isotérmicas das amostras antes e depois da reação degasificadas a 350°C e a isotérmica da amostra inicial degasificada a 120°C são muito similares, apresentam isotérmicas do tipo II, que são características dos materiais mesoporosos. A isotérmica da amostra após reação e degasificada a 120°C é bastante diferente das outras isotérmicas obtidas, apresentando um volume de azoto adsorvido muito baixo.

A amostra sujeita a oxidação do NO e degasificada a 120°C apresenta uma diminuição de 82% na área superficial específica e 99% no volume de microporos, que se justifica pelos poros estarem ocupados com o NO_2 adsorvido. Como foi observado anteriormente nos espectros de TPD (Figura 47 e 48) depois dos 120°C ainda são libertadas grandes quantidades de NO/ NO_2 .

A desgasificação a 350°C faz com que o NO₂ que se encontrava retido nos xerogéis de carbono seja dessorvido, e as propriedades texturais da amostra sejam recuperadas.

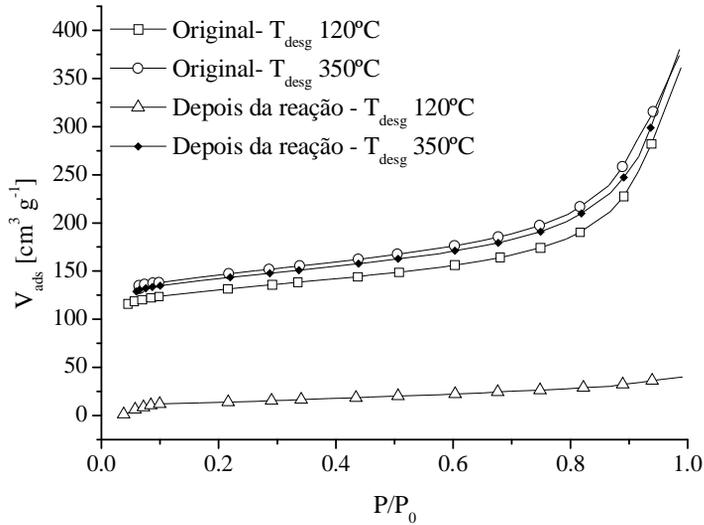


Figura 50 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C para a amostra CXM-5.3-500°C antes e depois da reação.

3.6.2 Ensaios catalíticos com os xerogéis de carbono sem azoto-Método 1

Na secção anterior verificou-se que os xerogéis de carbono com azoto apresentaram uma ótima performance na oxidação do NO, que foi parcialmente justificada com a presença dos grupos azotados.

Nesta secção será avaliado o desempenho dos xerogéis de carbono preparados pelo mesmo método e nas mesmas condições operatórias (pHs e temperaturas de carbonização) mas sem a introdução de precursores de azoto na oxidação do NO.

Para se poder avaliar o efeito promotor dos grupos azotados nesta reação, os resultados obtidos com estes materiais na oxidação do NO serão comparados com os obtidos anteriormente com os xerogéis de carbono com azoto.

Os xerogéis de carbono com as maiores áreas superficiais em cada gama de pH foram submetidos a um tratamento com ureia à temperatura ambiente. Este tratamento foi realizado com o objetivo de verificar se o azoto introduzido por este pós-tratamento, e por isso devendo estar localizado na superfície dos materiais, contribui para a atividade catalítica dos materiais de carbono da mesma forma que os grupos azotados introduzidos durante a síntese dos xerogéis de carbono.

3.6.2.1 Influência da concentração de O₂

Os xerogéis de carbono sem azoto preparados a diferentes pHs e carbonizados a diferentes temperaturas (500, 700 e 900°C) foram utilizados na oxidação de 1000 ppm de NO, com 2%, 10%, 20% de oxigénio e com 0,2 g de catalisador.

Na Figura 51 estão representadas as conversões de NO obtidas com xerogéis de carbono sem azoto em função da concentração de oxigénio.

Como se pode ver na Figura 51, foram obtidas conversões elevadas de NO com estes materiais, tendo-se confirmado que os xerogéis de carbono sem azoto oxidam cataliticamente o NO.

Para as concentrações de oxigénio de 10% e 20%, os materiais preparados a pH=5,3 apresentam os melhores desempenhos na remoção do NO, comparando com os outros materiais preparados a pH=6,0 e a pH=6,9 e carbonizados as mesmas temperaturas.

A oxidação do NO a NO₂ aumenta com o aumento da concentração de oxigênio de 2% para 10%. No entanto, com o aumento da concentração de oxigênio de 10% para 20%, o aumento da conversão de NO não é muito significativo.

Para algumas amostras, as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 10% de oxigênio são iguais ou superiores às conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 20% de oxigênio (CX-5.3-900°C, CX-6-700°C e CX-6-900°C).

Parece existir um valor ótimo para a concentração de oxigênio a ser utilizada na oxidação do NO. Os locais disponíveis para a adsorção de oxigênio ficam saturados e o aumento da conversão do NO com o aumento da concentração de oxigênio não é mais observado.

A conversão de NO mais elevada foi obtida com a amostra CX-5.3-900°C na reação realizada com 10% de oxigênio (X_{NO}: 98%).

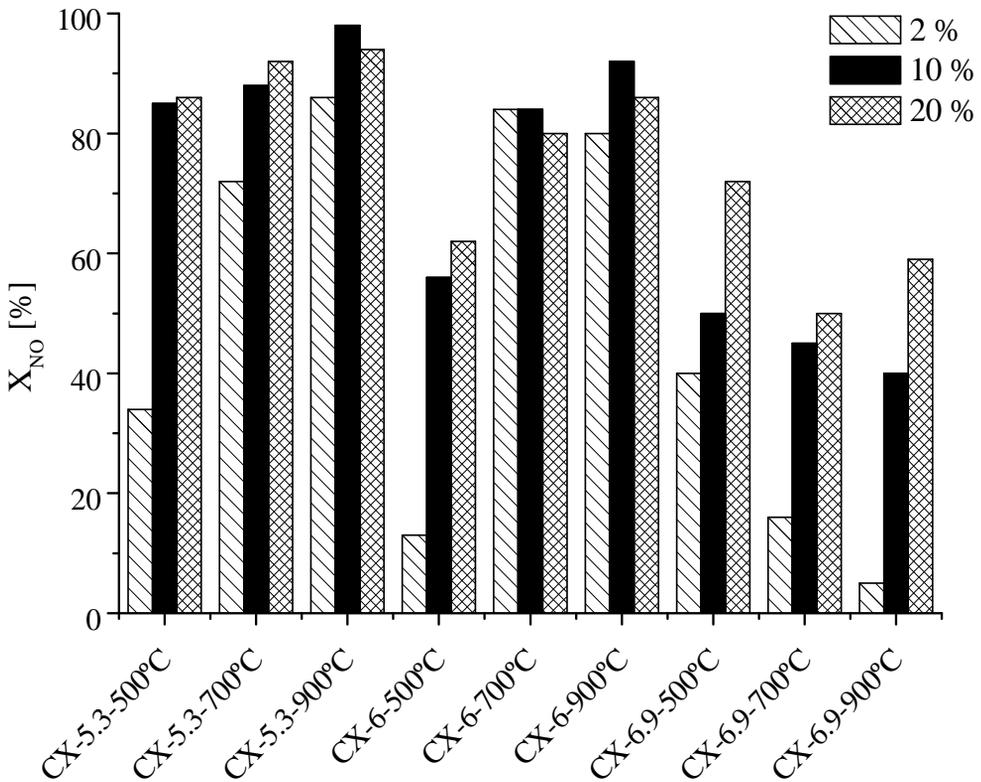


Figura 51 - Conversões de NO obtidas com xerogéis de carbono sem azoto em função da concentração de oxigênio.

Mesmo na presença de apenas 2% de oxigénio conseguem-se obter conversões de NO elevadas. Por exemplo, a amostra CX-5.3-900°C apresentou uma conversão de NO de 86% quando a reação foi realizada com 2% de oxigénio.

Na reação realizada com a amostra CX-6.9-900°C, que não tem microporos, o NO₂ começou a sair logo no início da reação, o que está de acordo com os resultados obtidos com os xerogéis de carbono com azoto que também não tinham microporos.

A conversão de NO obtida com amostra CX-5.3-900°C é superior às conversões de NO obtidas com as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-6.9-900°C, que foram de 88%, mas os três materiais apresentam propriedades texturais e químicas muito diferentes. Por isso, para se avaliar o efeito promotor do azoto na atividade catalítica dos xerogéis de carbono é preciso comparar as conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono com e sem azoto que apresentem áreas superficiais semelhantes.

A seguir, serão comparadas as conversões de NO obtidas nas experiências realizadas com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio e com as amostras CXU-6.9-900°C, CX-6.9-500°C, CXM-6.9-500°C e CX-6.9-900°C.

As amostras CXM-6.9-900°C e CX-6-500°C foram escolhidas por apresentarem a mesma área específica de mesoporos e por ser elevada, enquanto as amostras CX-6.9-900°C e CXM-6.9-500°C apresentam áreas superficiais baixas e próximas. Pretende-se verificar se a presença do azoto exerce a mesma influência na atividade catalítica dos materiais de carbono com áreas superficiais bem desenvolvidas e nos materiais pouco porosos.

A amostra CXM-6.9-900°C tem uma área específica de mesoporos de 156 m² g⁻¹ e cerca de 3,6% de azoto e apresentou uma conversão de NO de 80%. A amostra CX-6-500°C apresenta a mesma área específica de mesoporos, mas apresenta uma conversão de NO inferior (X_{NO} : 62%). Como se pode verificar por este exemplo, o catalisador com azoto na sua estrutura é mais ativo na oxidação do NO do que o catalisador sem azoto.

O xerogel de carbono com azoto CXM-6.9-500°C apresenta uma área superficial específica de 60 m² g⁻¹ e a amostra CX-6.9-900°C apresenta uma área superficial específica de mesoporos ligeiramente superior (S_{meso} : 87 m² g⁻¹). A amostra com azoto apresentou uma conversão de 73%, enquanto a amostra sem azoto apresentou uma conversão de NO bastante inferior (X_{NO} : 59%).

Por estes dois exemplos, pode-se concluir que a presença dos grupos azotados aumenta a atividade catalítica dos xerogéis de carbono, tanto nos materiais que apresentam áreas superficiais elevadas bem como nos materiais de carbono que apresentam baixas áreas superficiais.

Mas um facto mais interessante e o que demonstra o efeito promotor do azoto nesta reação é observado quando se compara as conversões de NO obtidas com as amostras CXM-6.9-500°C e CX-6.9-500°C. A amostra CXM-6.9-500°C (X_{NO} : 73%) tem uma área específica de mesoporos de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e apresenta uma conversão de NO ligeiramente superior à obtida com a amostra CX-6.9-500°C (X_{NO} : 72%) que tem uma área superficial específica de $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

As maiores conversões de NO foram obtidas com as amostras que apresentam as maiores áreas específicas de mesoporos (CX-5.3-500°C, CX-5.3-700°C, CX-5.3-900°C, CX-6-700°C, CX-6-900°C e CX-6.9-500°C). Além disso, as menores conversões de NO foram obtidas com as amostras que apresentam as menores áreas superficiais (CX-6-500°C, CX-6.9-700°C e CX-6.9-900°C).

Ao contrário do que foi verificado com os carvões ativados e com os xerogéis de carbono com azoto, as conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono sem azoto parecem estar relacionadas com as suas propriedades texturais.

A oxidação do NO com os xerogéis de carbono sem azoto mostra que a conversão de NO é uma função crescente da área específica de mesoporos, indicando que a superfície destes xerogéis de carbono tem uma distribuição uniforme dos sítios ativos para a quimissorção de oxigénio e para a posterior oxidação do NO.

Existem muitas contradições sobre a influência da estrutura porosa dos materiais de carbono na remoção do NO. Shimizu et al. [179], Illan-Gómez et al. [35] e Jan et al. [180] encontraram correlações entre a atividade dos materiais de carbono na redução do NO e a área superficial específica dos materiais de carbono. No entanto, Mochida et al. [34] não encontraram nenhuma relação do mesmo tipo; mas, os materiais de carbono utilizados por estes autores foram tratados com ácido sulfúrico sendo por isso difícil separar a contribuição da textura e a da química superficial para a atividade catalítica desses materiais de carbono.

Nas secções anteriores também não se encontrou nenhuma correlação entre as conversões de NO obtidas com os carvões ativados e com os xerogéis de carbono com azoto e as propriedades texturais destes materiais. O que é explicado pelo

facto de estes materiais apresentarem grandes quantidades de azoto, o qual tem um efeito promotor nas reações de oxidação [87, 147, 157].

Pode-se concluir que a atividade catalítica dos materiais de carbono é condicionada pelas suas propriedades texturais e pelas suas propriedades químicas. Funcionalidades químicas na superfície dos materiais de carbono, tais como grupos oxigenados com carácter básico e ácido e os heteroátomos (nomeadamente as funcionalidades azotadas) são responsáveis pela atividade catalítica dos materiais de carbono. Neste sentido, as propriedades texturais contribuem para a atividade catalítica dos materiais de carbono desde que a superfície não seja sujeita a nenhuma modificação química, e nessa situação a propriedade textural mais importante é a área superficial específica.

3.6.2.2 Influência da química superficial dos xerogéis de carbono na oxidação do NO

O xerogel de carbono sem azoto com a maior área superficial específica em cada gama de pH foi submetido a três tratamentos diferentes (oxidação com 5% de oxigénio na fase gasosa, oxidação em fase líquida com ácido nítrico 5M e com ureia à temperatura ambiente). As amostras que foram sujeitas aos tratamentos foram as seguintes: CX-5.3-700°C (S_{BET} : 707 m² g⁻¹), CX-6-700°C (S_{BET} : 625 m² g⁻¹) e CX-6.9-500°C (S_{BET} : 486 m² g⁻¹).

Nas reações de oxidação do NO com os xerogéis de carbono com azoto observou-se que a presença dos grupos azotados na matriz dos xerogéis de carbono aumentou a atividade catalítica. Nesta secção pretende-se avaliar a influência de grupos azotados introduzidos por pós-tratamento nos xerogéis de carbono sintetizados sem os precursores de azoto.

Os tratamentos realizados modificaram as propriedades texturais e químicas dos materiais como se pode verificar nas Tabelas 5, 6 e 7.

As amostras obtidas nos tratamentos oxidativos e com ureia foram utilizadas na reação com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio. As conversões de NO obtidas com os materiais originais e modificados quimicamente estão representadas na Tabela 27.

Tabela 27 – Conversões de NO obtidas com os xerogéis de carbono originais e quimicamente modificados.

Amostra	Tratamentos			
	-O	-HNO ₃	-U	-O ₂
	X _{NO} [%]			
CX-5.3-700°C	92	85	92	86
CX-6-700°C	80	88	93	87
CX-6.9-500°C	72	72	66	64

Analisando apenas a Tabela 27, não se consegue perceber qual o papel dos grupos azotados e oxigenados na oxidação do NO, sendo necessário ter em consideração que os tratamentos oxidativos e com ureia para além de modificarem a química superficial dos materiais também alteram as suas propriedades texturais (Tabela 5).

De forma a avaliar o efeito da presença dos grupos azotados sem a influência da área superficial específica, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono tratados com ureia determinada por análise elementar (Figura 52).

Embora na Figura 52 existam apenas três pontos experimentais, é claro que existe uma relação direta entre a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos e a quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono tratados com ureia. Este resultado está de acordo com os obtidos na oxidação do NO com os xerogéis de carbono sintetizados com os precursores de azoto, onde a presença dos grupos azotados nos xerogéis de carbono demonstrou aumentar a oxidação do NO a NO₂.

A partir destes resultados pode-se concluir que os grupos azotados introduzidos pelo pós-tratamento com ureia são tão ativos na oxidação do NO como os introduzidos no processo de síntese dos xerogéis.

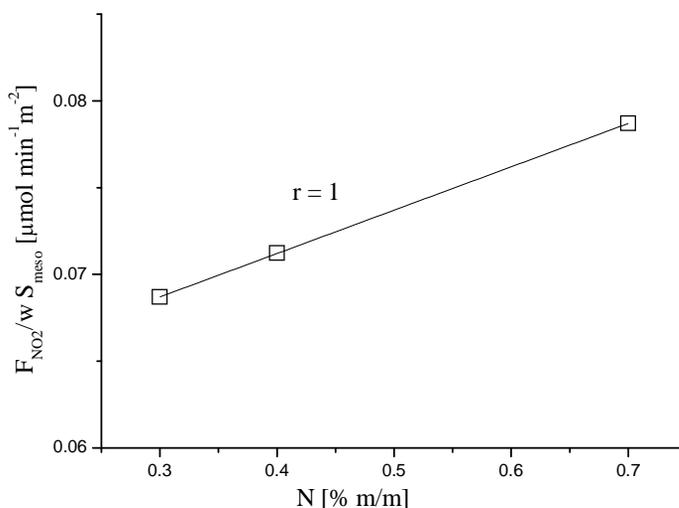


Figura 52 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono tratados com ureia.

Para se avaliar a influência dos grupos de oxigenados presentes nos xerogéis de carbono sem azoto na oxidação do NO, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada unidade de área específica de mesoporos, em função da quantidade de oxigénio presente nos xerogéis de carbono originais e nas amostras sujeitas aos tratamentos oxidativos determinada por análise elementar (Figura 53).

Observando a Figura 53, verifica-se que os grupos oxigenados introduzidos pelos tratamentos com ácido nítrico e com oxigénio prejudicam a oxidação do NO a NO_2 à temperatura ambiente.

Os complexos oxigenados formados durante os tratamentos oxidativos não são sítios ativos para a oxidação do NO, tal como foi observado com os xerogéis de carbono com azoto. Os grupos oxigenados introduzidos por estes tratamentos são estáveis nestas condições experimentais e por conseguinte estão a ocupar centros ativos dos xerogéis de carbono para a oxidação do NO, diminuindo assim a atividade catalítica destes materiais.

O tratamento com ácido nítrico introduz pequenas quantidades de azoto, e uma grande quantidade de grupos oxigenados. O efeito inibidor dos grupos oxigenados está a ocultar o efeito benéfico da presença dos grupos azotados na oxidação do NO.

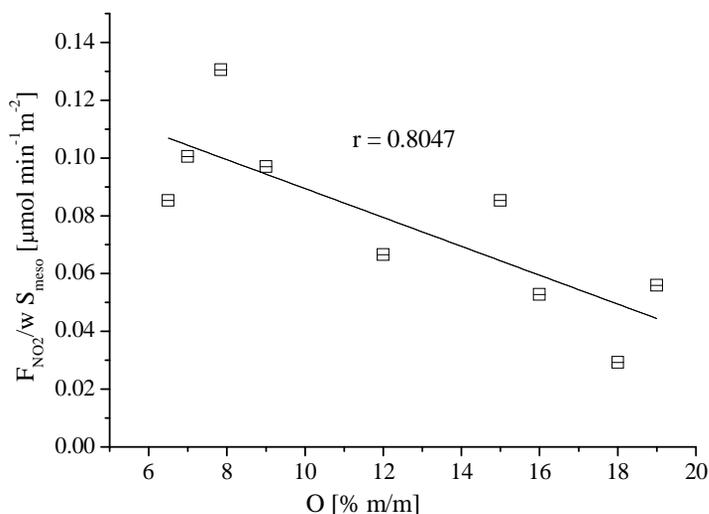


Figura 53 - Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de oxigênio presente nos xerogéis de carbono originais e modificados quimicamente pelos tratamentos oxidativos (CX-5.3-700°C, CX-5.3-700°C-O₂, CX-5.3-700°C-HNO₃, CX-6-700°C, CX-6-700°C-O₂, CX-6-700°C-HNO₃, CX-6.9-500°C, CX-6.9-500°C-O₂, CX-6.9-500°C-HNO₃).

3.6.2.3 Estabilidade da amostra CX-5.3-900°C na oxidação do NO

A estabilidade do catalisador que apresentou o melhor desempenho na oxidação do NO (CX-5.3-900°C) foi avaliada num ensaio de uma semana de duração. A reação foi realizada com 1000 ppm de NO e 10% de oxigênio. Na Figura 54 estão representados os resultados experimentais obtidos.

A reação atingiu o estado estacionário ao fim de 26 horas. A conversão de NO obtida ao fim deste tempo foi de 98%.

Analisando a Figura 54 verifica-se que ao fim de uma semana de reação a conversão de NO se mantém nos 98%, não havendo perda de atividade.

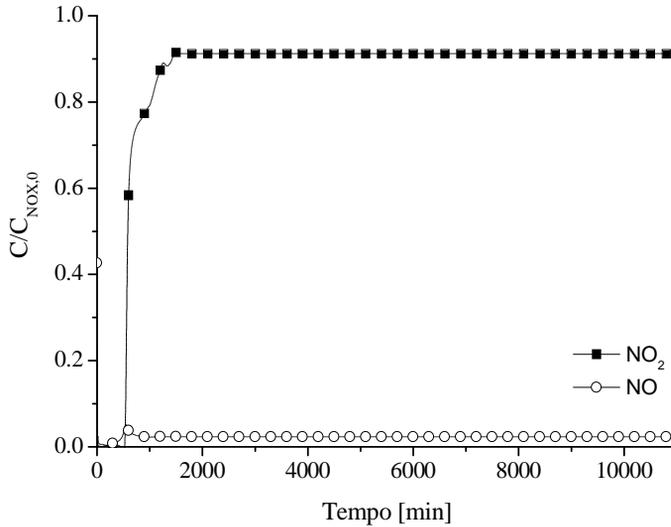


Figura 54 – Evolução dos perfis de NO e de NO₂ obtidos com a amostra CX-5.3-900°C durante uma semana de reação.

3.6.2.4 Influência da temperatura de reação

A dependência da conversão de NO com a temperatura de reação foi estudada com a amostra CX-5.3-900°C. As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO, 10% de concentração de O₂ e com as seguintes temperaturas de reação: 25, 50, 100 e 150 ° C. Na Figura 55 (a) e (b) estão representados os perfis de NO e de NO₂, respectivamente, para as várias temperaturas de reação.

Analisando a Figura 55 verifica-se que a conversão de NO diminui com o aumento da temperatura de reação. Na reação realizada à temperatura ambiente obteve-se uma conversão de NO de 98% que diminui para 53%, quando a reação foi realizada a 150°C.

Na reação realizada a 25°C, o NO₂ só sai ao fim de 525 minutos, devido ao NO₂ ficar adsorvido na amostra. Ao fim deste tempo, a superfície do carvão fica saturada e o NO₂ começa a ser libertado. Para o mesmo tempo de reação observa-se um aumento na concentração de saída do NO.

Com o aumento da temperatura de reação o NO₂ começa a sair cada vez mais cedo. O aumento da temperatura de reação faz com que menos NO₂ fique adsorvido no material do carbono e por isso os tempos para a libertação do NO₂ diminuem. Nas reações realizadas a temperatura ambiente existem dois

processos, reação e adsorção, mas o último torna-se desprezável às temperaturas mais altas.

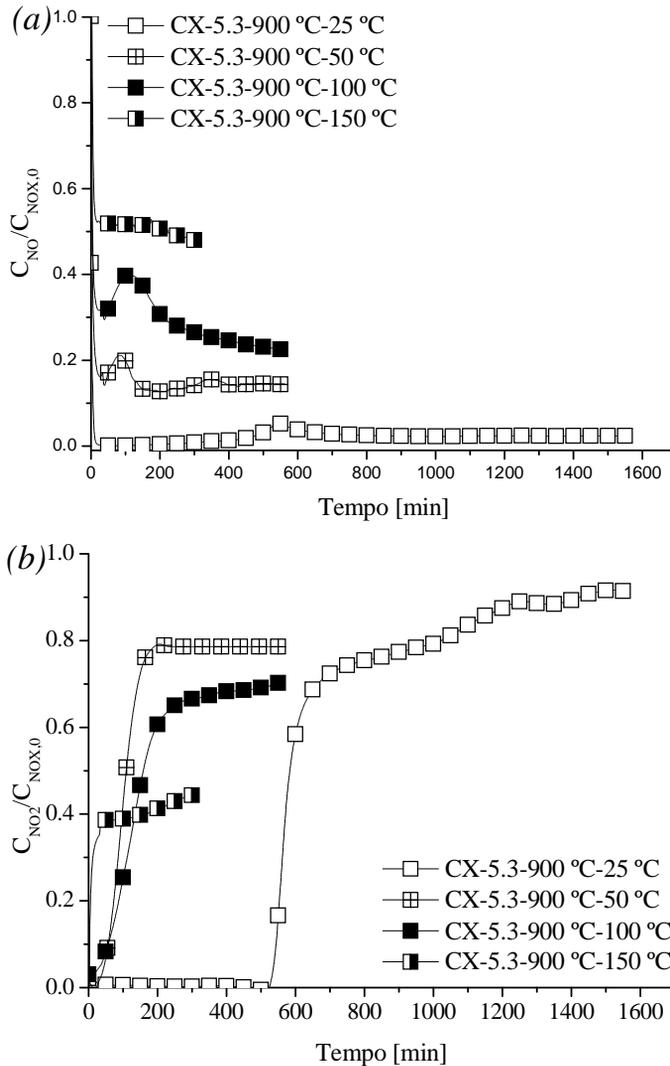


Figura 55 – Influência da temperatura de reação no perfil de NO (a) e no perfil de NO_2 (b).

Os perfis de NO representados na Figura 55 (a) também são diferentes para as diferentes temperaturas de reação. O pico de concentração máxima do NO na temperatura de reação realizada a 25°C aparece aos 525 min, aparecendo cada vez mais cedo com o aumento da temperatura de reação, porque o NO_2 também começa a sair cada vez mais cedo. Na reação realizada a 150°C não existe a

formação do pico de concentração máxima do NO, porque o NO₂ é libertado logo nos primeiros da reação.

Os xerogéis de carbono com azoto apresentam um comportamento catalítico diferente nas reações realizadas a 50, 100 e 150°C comparativamente ao verificado com os xerogéis de carbono sem azoto. Nas amostras com azoto a conversão de NO também diminui com o aumento da temperatura de reação, no entanto, a diminuição da conversão de NO é mais acentuada do que a verificada com os xerogéis de carbono sem azoto.

Nas reações realizadas com os xerogéis de carbono com azoto verificou-se que a conversão de NO diminuía com o aumento da temperatura atingindo um mínimo, tornando a aumentar com o aumento da temperatura de reação (Figura 46). Como se pode verificar na Figura 55, isto não aconteceu com estes materiais, talvez porque ainda não foi atingido o mínimo da conversão de NO.

3.6.2.5 Influência do CO e CO₂ na oxidação do NO

Foram realizadas experiências de oxidação do NO com as amostras CX-5.3-900°C e CX-6-900°C na presença de CO e de CO₂. As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO, 20% de O₂, 4% de CO (CO₂) e à temperatura ambiente.

As conversões de NO obtidas com as amostras CX-5.3-900°C e CX-6-900°C na presença de CO e CO₂ são iguais às obtidas quando a reação foi apenas realizada com NO e O₂.

Quando as experiências foram realizadas com os xerogéis de carbono com azoto verificou-se que a influência do CO e do CO₂ na conversão do NO dependia da quantidade de grupos oxigenados presentes nos materiais de carbono. Se os materiais tivessem grandes quantidades de grupos oxigenados na sua superfície a presença do CO e do CO₂ prejudicaria a conversão de NO obtida. As amostras CX-5.3-900°C e CX-6-900°C como foram carbonizadas a 900°C, tem poucos grupos oxigenados na sua superfície, e por isso a utilização de 4% de CO e de CO₂ não alterou as conversões de NO obtidas.

3.6.2.6 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto após reação

Foram realizadas isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C com as amostras CX-5.3-500°C (CX-5.3-500°C-DR) e CX-5.3-900°C (CX-5.3-900°C-DR) após a

reação com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio. As amostras foram desgasificadas a 120 °C e a 350°C. Os resultados quantitativos das isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C estão listados na Tabela 28.

Tabela 28 - Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto antes e depois reação.

Amostra	T _{desg.} [°C]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	S _{meso} [m ² g ⁻¹]	V _{micro} [m ³ g ⁻¹]
CX-5.3-500°C	350	583	230	0,14
CX-5.3-500°C-DR	120	573	165	0,17
CX-5.3-900°C	350	661	189	0,19
CX-5.3-900°C-DR	120	308	308	0
CX-5.3-900°C-DR	350	651	168	0,19

A amostra CX-5.3-500°C-DR desgasificada a 120°C, não apresenta NO₂ adsorvido nos seus microporos, porque o volume de microporos desta amostra é superior ao volume de microporos da amostra original. O NO₂ presente nos microporos desta amostra foi libertado pelo aquecimento da amostra até 120°C.

Os gases de reação alteram as propriedades texturais da amostra CX-5.3-500°C-DR, fazendo com que exista um aumento no volume de microporos e uma diminuição da área de mesoporos.

A amostra CX-5.3-900°C-DR desgasificada a 120°C não apresenta volume de microporos devido a estes estarem ocupados com o NO₂ adsorvido, mas com o aumento da temperatura de desgasificação para 350°C o NO₂ adsorvido nos microporos é libertado e a amostra apresenta o mesmo volume de microporos da amostra original.

O facto de a reação ter alterado as propriedades texturais da amostra CX-5.3-500°C e não da amostra CX-5.3-900°C poderá estar relacionado com a baixa temperatura de carbonização usada na síntese dessa amostra e, por isso a sua estrutura porosa não é tão resistente aos gases da reação como a estrutura porosa da amostra carbonizada a 900°C.

3.6.3 Oxidação do NO com xerogéis de carbono com e sem azoto- Método 2

Os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2 apresentam propriedades texturais e químicas diferentes dos xerogéis de carbono preparados pelo método 1.

Os xerogéis de carbono preparados pelo método 2 apresentam propriedades texturais mais desenvolvidas e quantidades de azoto (quando o precursor de azoto utilizado foi a ureia) superiores relativamente aos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1. Por isso, é de esperar que estes materiais apresentem conversões de NO superiores às observadas nas secções 3.6.1 e 3.6.2.

Nos ensaios realizados com os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1 verificou-se que existia uma correlação entre a quantidade dos grupos piridina e pirrole e a conversão de NO obtida. No entanto, quando os ensaios foram realizados com os xerogéis de carbono preparados sem precursores de azoto verificou-se que a conversão do NO era dependente da área específica de mesoporos destes materiais. Nesta secção o desempenho dos xerogéis de carbono com e sem azoto na remoção do NO será avaliado simultaneamente, dando ênfase ao papel das propriedades texturais e químicas dos xerogéis de carbono.

3.6.3.1 Efeito da concentração de oxigénio na oxidação do NO utilizando como catalisadores os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2.

As experiências foram realizadas com 2%, 10% e 20% de oxigénio, 1000 ppm de NO, 0,2 g de catalisador e à temperatura ambiente. A conversão do NO a NO₂ no estado estacionário, a quantidade de NO_x (NO+NO₂) adsorvido e o tempo de indução para a libertação do NO₂ obtidos nestas experiências estão representados na Tabela 29.

Observando a Tabela 29, verifica-se que em todas as amostras, o NO₂ só sai ao fim de algum tempo, o que significa que fica NO₂ adsorvido em todos materiais. Este resultado justifica-se pelo facto de todas as amostras apresentarem microporos, onde o NO₂ é parcialmente adsorvido, como já se tinha mostrado anteriormente.

Tabela 29 – Conversão de NO a NO₂ no estado estacionário, quantidade de NO_x adsorvido e tempo de indução para a libertação do NO₂ obtidos com os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2

Amostra	Concentração de oxigénio [%]								
	2			10			20		
	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]	X _{NO} [%]	t _{Ind,NO2} [min]	NO _{x, ads} [mmol g ⁻¹]
CXEU-500°C	54	102	1,177	90	86	1,412	71	168	0,235
CXEU-700°C	62	384	4,941	73	81	1,412	66	27	0,706
CXEU-900°C	55	62	1,177	94	78	0,941	74	123	1,177
CXEM-500°C	33	103	1,294	79	37	1,765	78	36	1,529
CXEM-700°C	55	123	1,647	91	142	1,647	73	143	1,177
CXEM-900°C	69	76	1,059	94	371	5,059	90	93	0,824
CXE-500°C	40	245	1,294	86	375	4,824	70	134	1,647
CXE-700°C	59	185	2,000	92	241	4,000	75	126	1,177
CXE-900°C	83	173	3,059	96	90	4,941	88	100	1,059

Estes materiais apresentam conversões de NO bastante elevadas, principalmente nas reações realizadas com 10% de oxigénio. Todas as amostras apresentam as conversões de NO mais elevadas nas reações realizadas com esta concentração de oxigénio.

A conversão de NO aumenta bastante quando se aumenta a concentração de oxigénio de 2% para 10%. Por exemplo, na amostra CXEM-500°C a conversão de NO aumenta de 33% para 78%.

O excesso de oxigénio bloqueia os sítios ativos disponíveis para a reação, fazendo com que as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 20% de oxigénio sejam inferiores às obtidas nas reações realizadas com 10% de oxigénio. Nos xerogéis de carbono sem azoto a conversão de NO aumenta com o aumento

da temperatura de carbonização das amostras, porque o aumento da temperatura de carbonização dos xerogéis desenvolveu a sua porosidade.

A conversão de NO mais elevada foi obtida com a amostra carbonizada a 900°C (X_{NO} : 96%), sendo a amostra que apresenta a maior área superficial específica. Este resultado está de acordo com as conclusões obtidas com os xerogéis de carbono sem azoto preparados pelo método 1. O facto de apresentar uma elevada área superficial específica significa que existe uma maior quantidade de centros ativos disponíveis para a reação.

Dos xerogéis de carbono preparados com precursores de azoto, as amostras CXEU-900°C e CXEM-900°C apresentam as conversões de NO mais elevadas (cerca de 94%). Estas amostras, apesar de apresentarem a mesma conversão de NO, apresentam propriedades texturais e quantidades de azoto bastante diferentes. A amostra CXEU-900°C apresenta uma área específica de mesoporos de $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e cerca de 5,7% de azoto determinado por análise elementar. A amostra CXEM-900°C tem 1,4% de azoto e apresenta uma área específica de mesoporos de S_{meso} : $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A amostra CXEU-900°C apresenta uma área de mesoporos inferior relativamente ao xerogel preparado com melamina, mas o facto de ter mais azoto na sua estrutura faz com que seja muito ativo na oxidação do NO. A atividade catalítica dos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2 é condicionada pelas suas características físicas e químicas.

Os grupos azotados presentes nos xerogéis de carbono aumentam a densidade eletrónica na superfície dos materiais de carbono aumentando assim o número de centros ativos para a reação. Por outro lado as propriedades texturais exercem algum controlo na acessibilidade dos reagentes aos centros ativos.

Com o objetivo de determinar o papel dos grupos azotados na atividade catalítica dos xerogéis de carbono sem a influência da área específica de mesoporos (Figura 56), representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de azoto determinada por análise elementar.

Na Figura 56 também está representado o ponto relativo à amostra CXE-500°C, de forma a se poder avaliar o efeito da presença do azoto nos xerogéis de carbono na oxidação do NO. Esta amostra foi selecionada porque dos xerogéis de carbono

sem azoto preparados pelo método 2 é a amostra que apresenta a maior área específica de mesoporos.

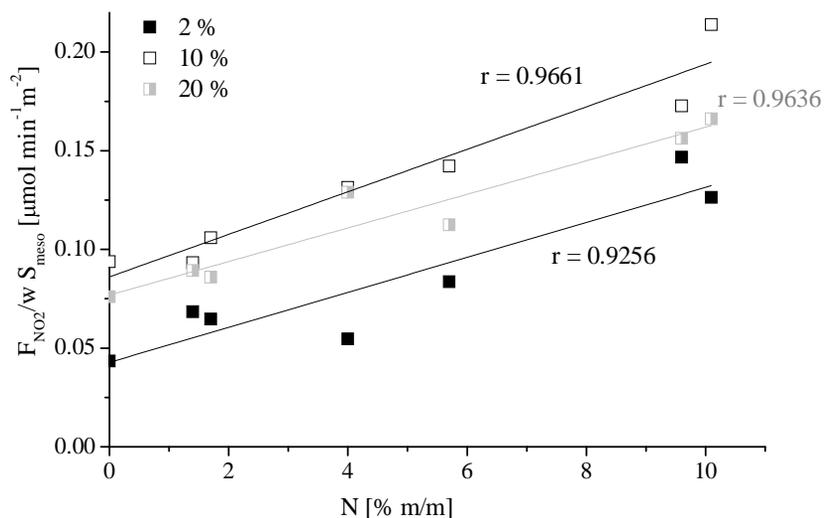


Figura 56 – Quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade azoto.

Analisando a Figura 56 verifica-se que existem correlações fortes entre a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área de mesoporos, nas reações realizadas com as diferentes concentrações de oxigênio e a quantidade de azoto presente nos xerogéis de carbono.

Na Secção 3.6.1, nas reações realizadas com os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1 também se verificou que a presença do azoto aumentava a atividade catalítica destes materiais na oxidação do NO, tendo-se concluído os grupos azotados que mais contribuem para o aumento da atividade catalítica eram os grupos piridina em combinação com os grupos pirrole. Estes grupos aumentam a mobilidade eletrónica e consequentemente a atividade catalítica destes materiais.

Com o objetivo de verificar se a correlação encontrada para os xerogéis de carbono preparados pelo método 1 entre a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, e quantidade de grupos piridina e pirrole também é válida para os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos obtida nas reações realizadas com as diferentes

concentrações de oxigénio em função da quantidade dos grupos pirrole e piridina presentes nos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2 (Figura 57), tendo-se obtido uma forte correlação para todas as concentrações de oxigénio utilizadas.

Pode-se assim concluir que os grupos piridina em combinação com os grupos pirrole também contribuem para o aumento da atividade catalítica dos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2.

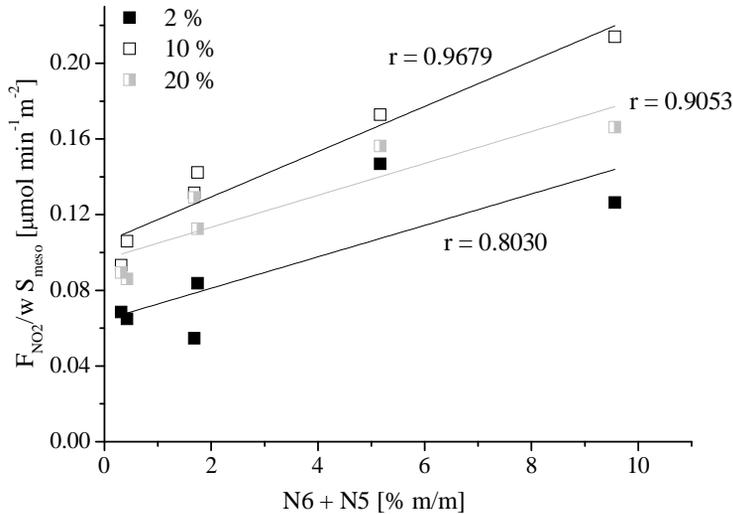


Figura 57 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos, em função da quantidade de grupos piridina e pirrole.

3.6.3.2 Influência da temperatura de reação nos perfis de oxidação das amostras CXE-900°C e CXEU-900°C

Com o objetivo de verificar se as temperaturas de reação exercem a mesma influência nos perfis de NO e de NO₂ obtidos com as amostras com azoto e sem azoto foram realizadas experiências a 25, 50, 100 e a 150°C, com 1000 ppm de NO e com 2% de oxigénio.

As reações foram realizadas com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C, por serem os que apresentam as maiores conversões de NO.

Na Figura 58 (a) e (b) estão representados os perfis de NO e de NO₂, respetivamente, obtidos com a amostra CXEU-900°C para as várias temperaturas

de reação. Os perfis de NO e de NO₂ obtidos para a amostra CXE-900°C estão representados na Figura 59 (a) e (b), respetivamente.

Observando as Figuras 58 e 59 verifica-se que os perfis de NO e de NO₂ obtidos com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C são diferentes para as temperaturas de reação de 25°C e 50°C. Mas nas reações realizadas a 100 e a 150°C nenhuma das amostras consegue converter o NO.

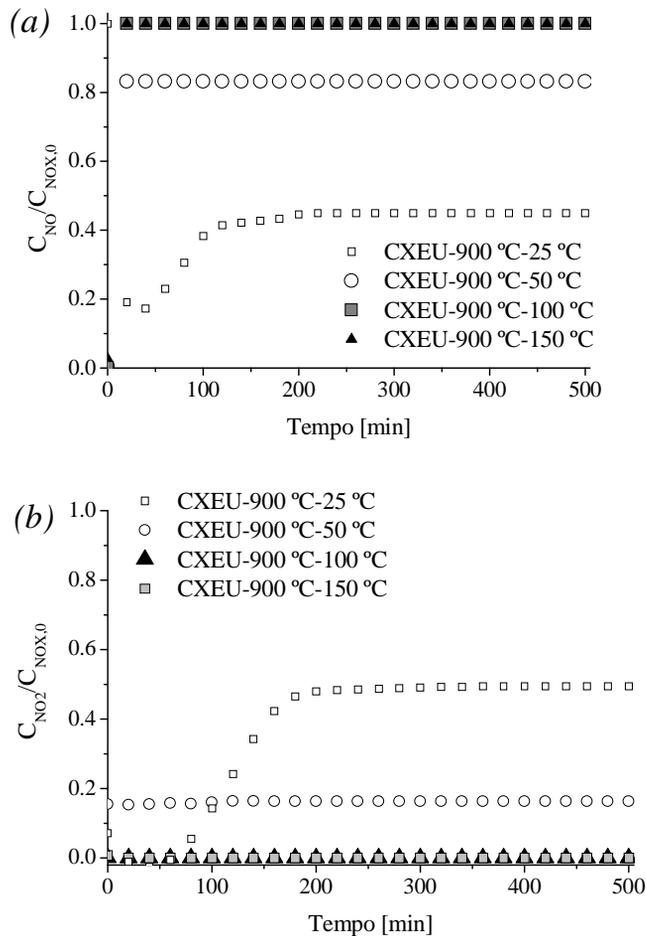


Figura 58 – Perfis de NO (a) e de NO₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C para as temperaturas de reação de 25°C, 50°C, 100°C e 150°C.

Estas amostras apresentam um comportamento diferente relativamente ao observado anteriormente com a amostra CXM-5.3-900°C. Esta amostra não apresentou nenhuma conversão de NO na reação realizada a 100°C, mas quando a reação foi realizada a 150°C apresentou uma conversão de NO de 55%. Foi assumido para esta amostra a existência de dois mecanismos diferentes de reação, um que atua a baixas e outro a altas temperaturas.

Observando as Figuras 58 e 59 verifica-se que as amostras CXEU-900°C e CXE-900°C são apenas ativas na oxidação do NO para as temperaturas de reação inferiores a 100°C. Podendo-se concluir que, ao contrário do que foi observado para os xerogéis de carbono preparados pelo método 1, estes materiais só são ativos na oxidação do NO a baixas temperaturas.

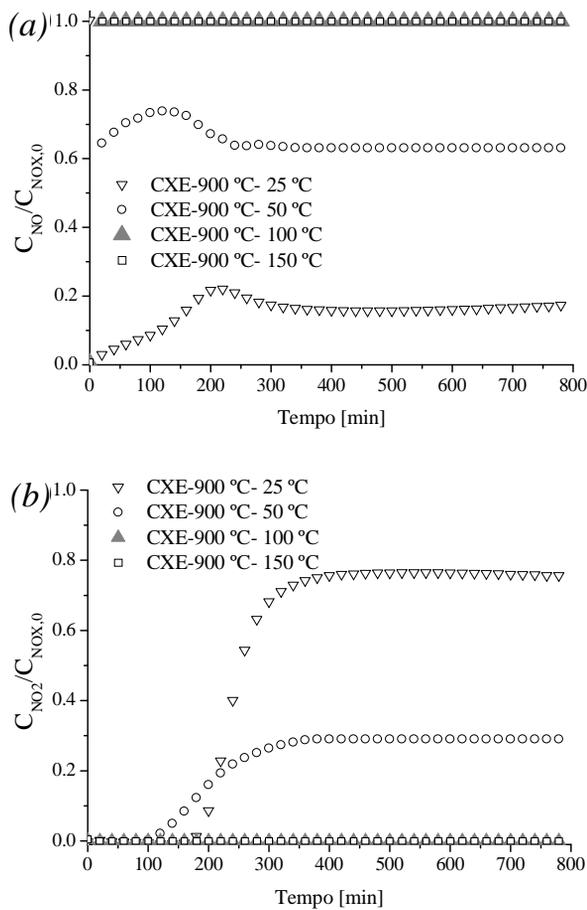


Figura 59 – Perfis de NO (a) e de NO₂ (b) obtidos com a amostra CXE-900°C para as temperaturas de reação de 25, 50, 100 e 150°C.

Na reação realizada a 25°C com a amostra CXEU-900°C, obteve-se uma conversão de NO de 55% e o NO₂ saiu ao fim de 62 minutos. Com o aumento da temperatura de reação para 50°C a conversão diminui para 17% e não existe adsorção do NO₂, uma vez que este é libertado desde dos primeiros minutos de reação.

A amostra CXE-900 °C apresenta uma conversão de NO bastante elevada de 83% a 25°C mas com o aumento da temperatura de reação para 50°C a conversão de NO diminui para 37%.

Na reação realizada a 25°C com a amostra CXE-900°C, o NO₂ sai ao fim de 173 minutos, diminuindo para 97 minutos quando a reação foi realizada a 50°C. Esta amostra ainda consegue adsorver o NO₂ durante algum tempo na reação realizada a 50°C, o que não é observado com o xerogel de carbono com azoto. O que poderá ser explicado pelo facto da amostra CXE-900°C apresentar um volume de microporos superior relativamente à amostra CXEU-900°C, fazendo com que mesmo a 50°C algum do NO₂ formado fique adsorvido nos materiais de carbono.

3.6.3.3 Efeito da composição da corrente de entrada

Foi avaliado o efeito da concentração de entrada do NO na conversão do NO com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C. Foram realizadas experiências com concentrações de entrada de NO de 250, 1000 e 2000 ppm. A concentração de oxigénio utilizada nestas experiências foi de 10% de oxigénio.

Os perfis de NO e de NO₂ obtidos com a amostra CXE-900°C são similares aos obtidos para as duas amostras são similares. Por isso, na Figura 60 (a) e (b) apenas estão representados os perfis de NO e de NO₂, respetivamente, obtidos para a amostra CXEU-900°C nas reações realizadas com 250, 1000 e 2000 ppm de NO.

Como se pode observar na Figura 60 (a) e (b) os perfis de NO e de NO₂, respetivamente, obtidos nas reações realizadas com as três concentrações de alimentação de NO são similares, a única diferença está relacionada com o tempo de saída do NO₂.

Na reação realizada com 250 ppm de NO o tempo de indução para a libertação do NO₂ foi de 609 minutos, tendo diminuído para 78 minutos quando se utilizou 1000 ppm de NO e para 51 minutos na reação realizada com 2000 ppm de NO.

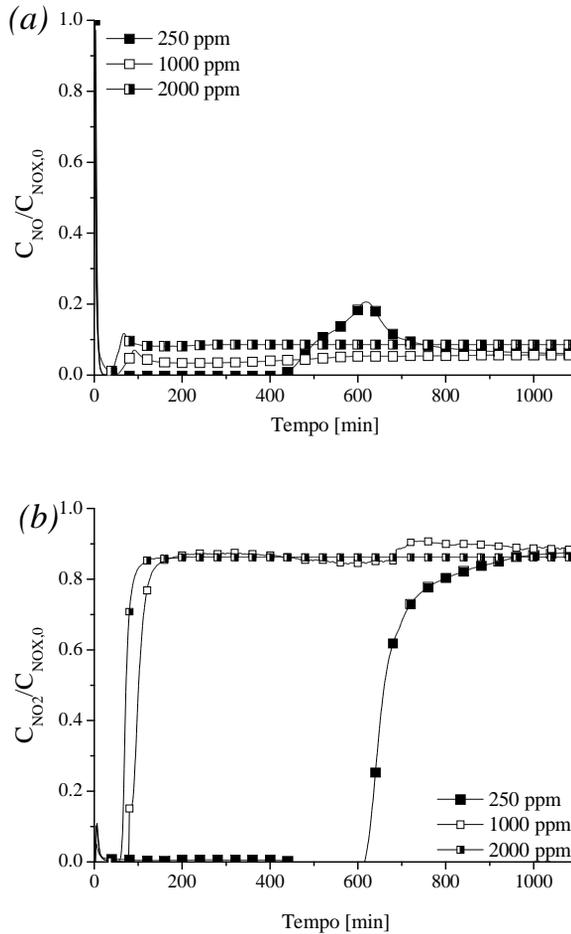


Figura 60 – Perfis de oxidação do NO (a) e do NO₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C.

Com a amostra CXE-900°C os tempos de indução para a libertação do NO₂ foram superiores aos obtidos com amostra CXEU-900°C, mas foi verificada a mesma tendência.

Quanto menor for a concentração de alimentação do NO mais tempo é necessário para que seja formada a quantidade de NO₂ que sature a superfície do material. Os tempos de indução para a libertação do NO₂ obtidos para amostra CXE-900°C são

superiores o que poderá ser explicado pela facto desta amostra apresentar um maior volume de microporos relativamente à amostra com azoto.

Quando as reações foram realizadas com as seguintes concentrações de entrada de NO de 250, 1000 e 2000 ppm, foram obtidas conversões de NO de 94%, 94% e 91%, respetivamente, com amostra CXEU-900°C de 94%, 96% e 95%, respetivamente, com a amostra CXE-900°C

Embora a concentração de entrada do NO exerça influência no tempo de indução para a libertação do NO₂ e no tempo necessário para que se atinga o estado estacionário, nestas amostras a concentração de alimentação do NO não parece exercer nenhuma influência nas conversões de NO obtidas. O que indica que a reação de oxidação do NO com estes materiais deverá ser de ordem 1, sendo que a conversão de NO obtida é independente da concentração de entrada de NO.

A influência da presença do CO e do CO₂ na atividade catalítica das amostras CXE-900°C e CXEU-900°C também foi estudada pela realização de experiências com 1000 ppm de NO, 20% de O₂ e 4% CO (CO₂).

A presença do CO e do CO₂ na corrente dos gases de entrada não teve nenhuma influência na atividade catalítica das amostras CXE-900°C e CXEU-900°C na oxidação do NO.

Estas amostras foram carbonizadas a 900°C e por isso tem poucos grupos oxigenados na sua superfície e também são amostras com uma grande atividade catalítica.

3.6.3.4 Estabilidade dos catalisadores CXEU-900°C e CXE-900°C

A estabilidade dos catalisadores CXEU-900°C e CXE-900°C foi avaliada pela reutilização destes catalisadores em três experiências consecutivas. Estas experiências foram realizadas com 0,2 g de catalisador, 1000 ppm de NO e 10% de oxigénio.

Os resultados obtidos com as amostras CXEU-900°C e CXE-900°C estão representados nas Figuras 61 e 62, respetivamente.

Analisando as Figuras 61 e 62 verifica-se que as amostras CXEU-900°C e CXE-900°C, perdem alguma atividade catalítica da primeira para a segunda experiência .

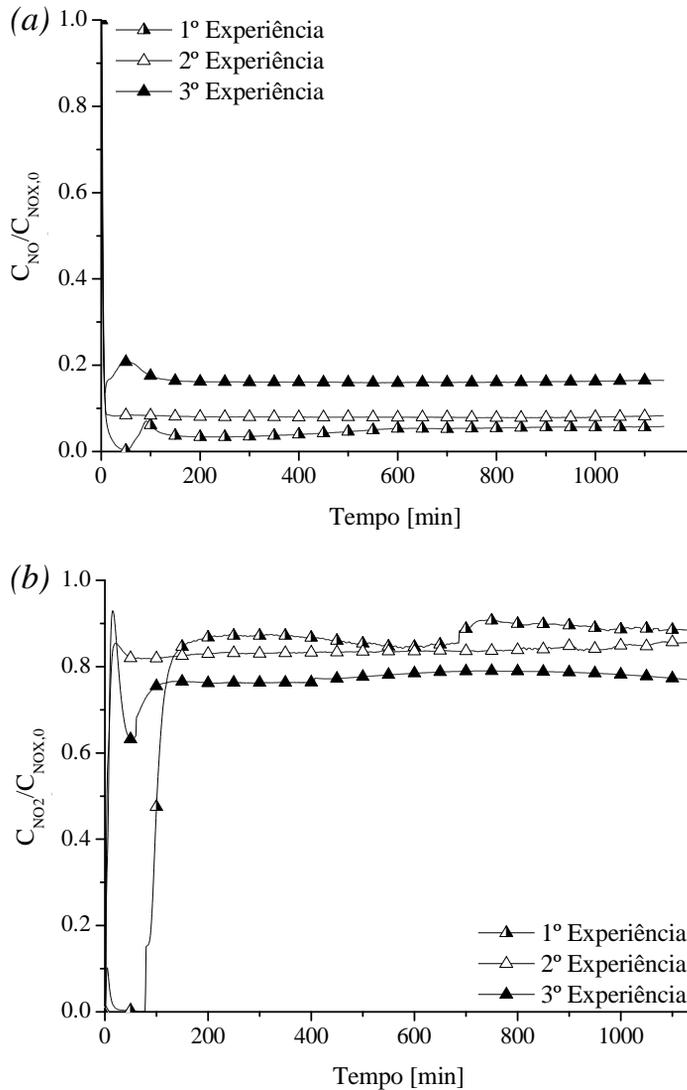


Figura 61 – Perfis do NO (a) e do NO₂ (b) obtidos com a amostra CXEU-900°C durante as 3 experiências consecutivas.

Na segunda experiência, a diminuição acentuada na concentração do NO inicialmente observada na experiência realizada com o catalisador fresco, já não é tão pronunciada devido ao NO/NO₂ adsorvido no catalisador.

O NO₂ é libertado desde dos primeiros minutos na segunda reação realizada com amostra CXEU-900°C e com a amostra CXE-900°C, devido aos microporos das amostras estarem ocupados com o NO₂ adsorvido.

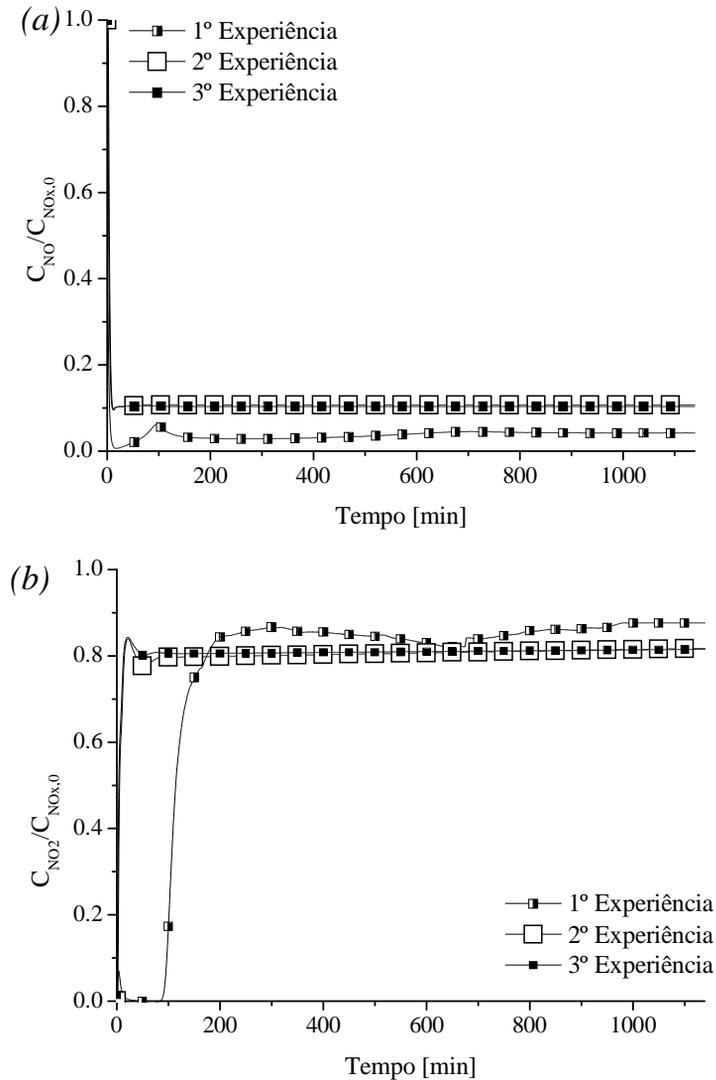


Figura 62 – Perfis do NO (a) e do NO₂ (b) obtidos com a amostra CXE-900°C durante 3 experiências consecutivas.

Observando a Figura 62 verifica-se os perfis de NO e de NO₂ da segunda e da terceira experiência são iguais, as conversões de NO obtidas nestas experiências são iguais (X_{NO} : 90%). Podendo-se concluir que esta amostra é bastante estável.

A conversão de NO obtida na terceira experiência com a amostra CXEU-900°C é inferior à obtida na segunda experiência, tendo passado dos 92% para 84%.

O catalisador CXE-900°C demonstrou ser mais estável do que amostra CXEU-900°C.

Para se confirmar que depois da reação o NO₂ formado ficou adsorvido nas amostras CXE-900°C e CXEU-900°C, estes catalisadores foram sujeitos a ensaios de dessorção a temperatura programada.

Os ensaios foram realizados por aquecimento das amostras a 5 °C min⁻¹ até 560°C. Os espectros de NO e de NO₂ obtidos para as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C estão representados na Figura 63 (a) e (b), respetivamente.

Como se pode ver na Figura 63, não é observado a libertação de nenhum NO₂ no xerogel sem azoto.

No ensaio realizado com a amostra CXEU-900°C é libertada uma pequena quantidade de NO₂ a diferentes temperaturas, entre os 25°C e os 150°C e depois a temperaturas NO₂ mais altas.

As amostras apresentam um grande pico de libertação do NO, mas nos ensaios realizados sem a presença de oxigénio verificou-se que existe apenas uma rápida diminuição na concentração de NO nos primeiros minutos de reação, voltando depois a concentração de NO ao ser valor inicial. Assim, conclui-se que os picos de NO observados para estas amostras não correspondem ao NO adsorvido nos materiais, mas sim ao NO₂ que é reduzido pela superfície dos materiais com o aumento da temperatura do ensaio.

Os espectros de NO obtidos com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C são diferentes. O espectro de NO obtido com amostra CXE-900°C tem uma maior intensidade do que obtido com amostra CXEU-900°C, o que esta de acordo com os resultados experimentais representados na Tabela 29, onde a amostra CXE-900°C apresenta uma quantidade de NO_x adsorvido de 4,941 mmol g⁻¹ enquanto a amostra CXEU-900°C apresenta 0,941 mmol g⁻¹ de NO_x adsorvido.

Para além dos picos terem intensidades diferentes, a gama de temperaturas em que eles são observados também é diferente.

No espectro de NO obtido com a amostra CXEU-900°C observa-se um grande pico na gama de temperaturas entre os 64°C e 329°C, continuando a sair algum NO para temperaturas mais elevadas.

No espectro de NO da amostra CXE-900°C, aparece um pico pequeno a baixas temperaturas 29-69°C, que deverá corresponder à libertação do NO fracamente

adsorvido, depois aparece um pico de grande intensidade entre os 100°C e os 400°C e por último aparece outro pequeno pico na gama de temperaturas de 400 a 560°C.

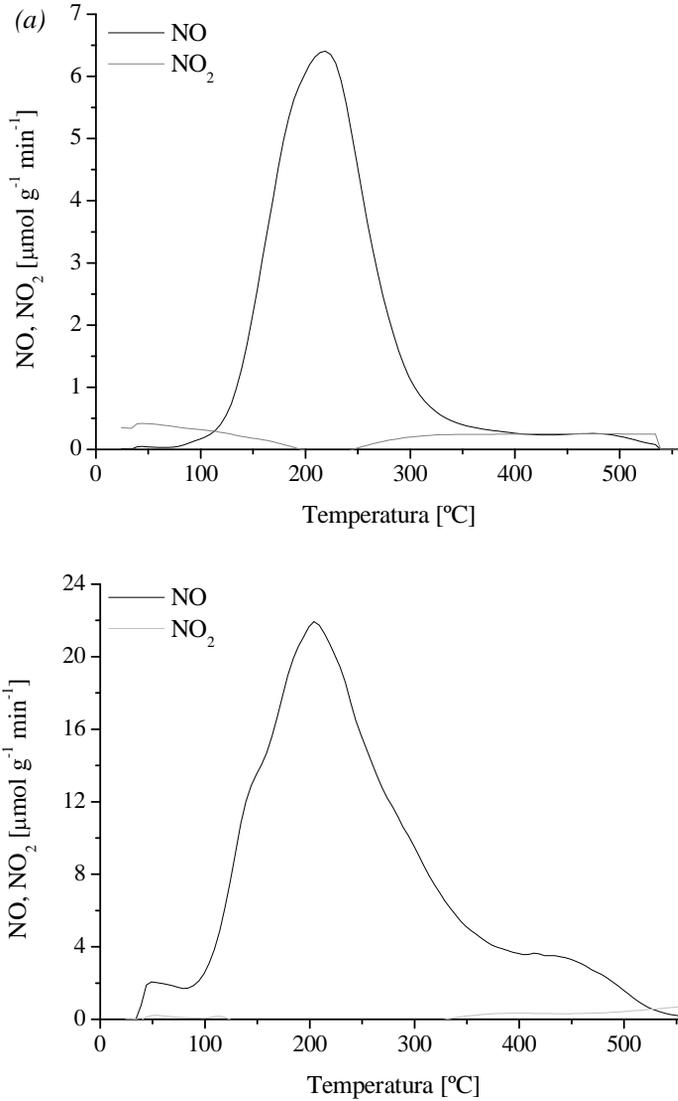
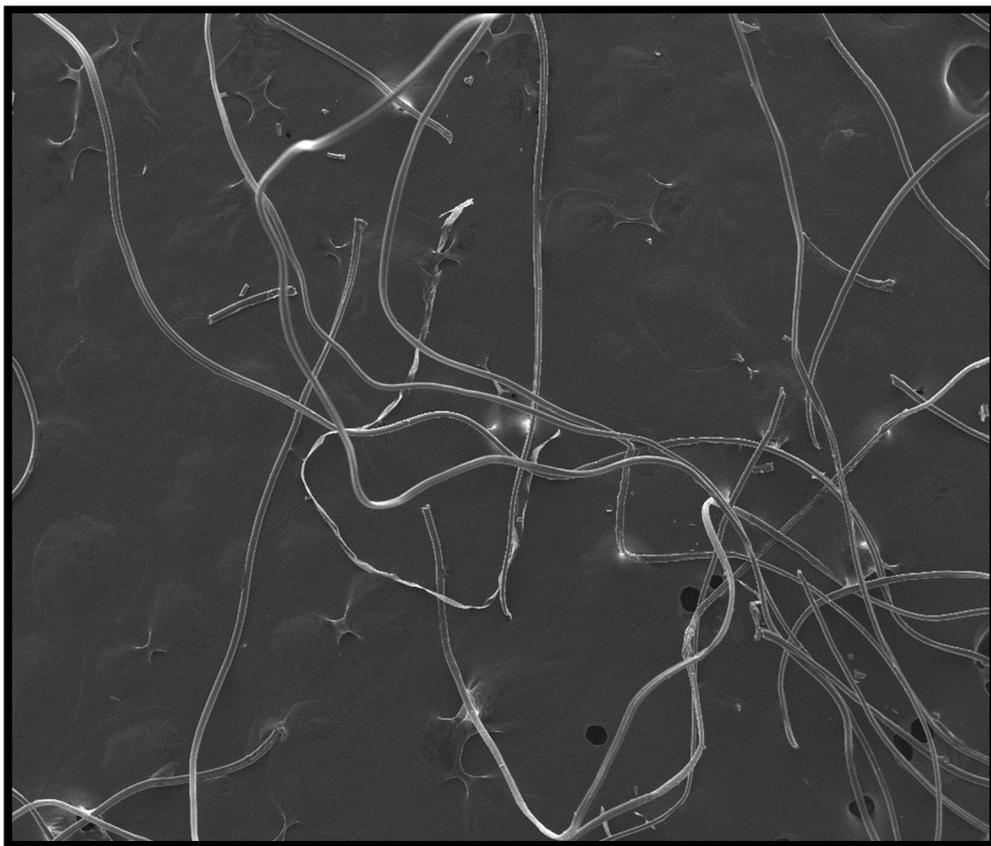


Figura 63 – Espectros de NO e de NO₂ das amostras: (a) CXEU-900°C e (b) CXE-900°C.

Fibras de carbono ativadas



3.7 Oxidação do NO com fibras de carbono ativadas

As fibras de carbono ativadas, tal como os carvões ativados têm sido utilizadas como catalisadores na oxidação do NO. As fibras normalmente usadas para esta aplicação são as *Pitch* e as PAN [48, 49, 62, 63].

Neste trabalho, as fibras de carbono ativadas usadas foram preparadas a partir de fibras têxteis acrílicas, o que permitiu, como se observou na Secção 3.2, obter materiais de carbono com grandes quantidades de azoto na sua estrutura.

3.7.1 Oxidação do NO com as fibras de carbono carbonizadas a 850°C e posteriormente ativadas durante 0, 7 e 12 horas.

Os perfis de oxidação do NO obtidos com as fibras de carbono carbonizadas a 850°C e posteriormente ativadas durante 0, 7 e 12 horas estão representados na Figura 64.

Observando a Figura 64 (a) e (b) verifica-se que os perfis de NO e de NO₂ obtidos são diferentes para todas as amostras, podendo-se concluir que dependem das propriedades texturais e químicas das fibras.

Na amostra FI-850°C-0h, que foi apenas carbonizada e apresenta uma área superficial específica desprezável, o NO₂ começa a sair logo no início da reação. Não existindo adsorção física nem química do NO₂ nesta amostra. Nas reações realizadas com as amostras FI-800°C-0h e FI-900°C-0h, o NO₂ também saiu logo nos primeiros minutos de reação.

A ativação com CO₂ da fibra carbonizada a 850°C durante 7h e 12 h desenvolveu a porosidade destes materiais.

A amostra FI-850°C-12h apresenta um tempo de indução para a libertação do NO₂ superior à amostra FI-850°C-7h (46 vs. 126 min), porque apresenta um volume de microporos superior (0,38 vs. 0,21 cm³ g⁻¹).

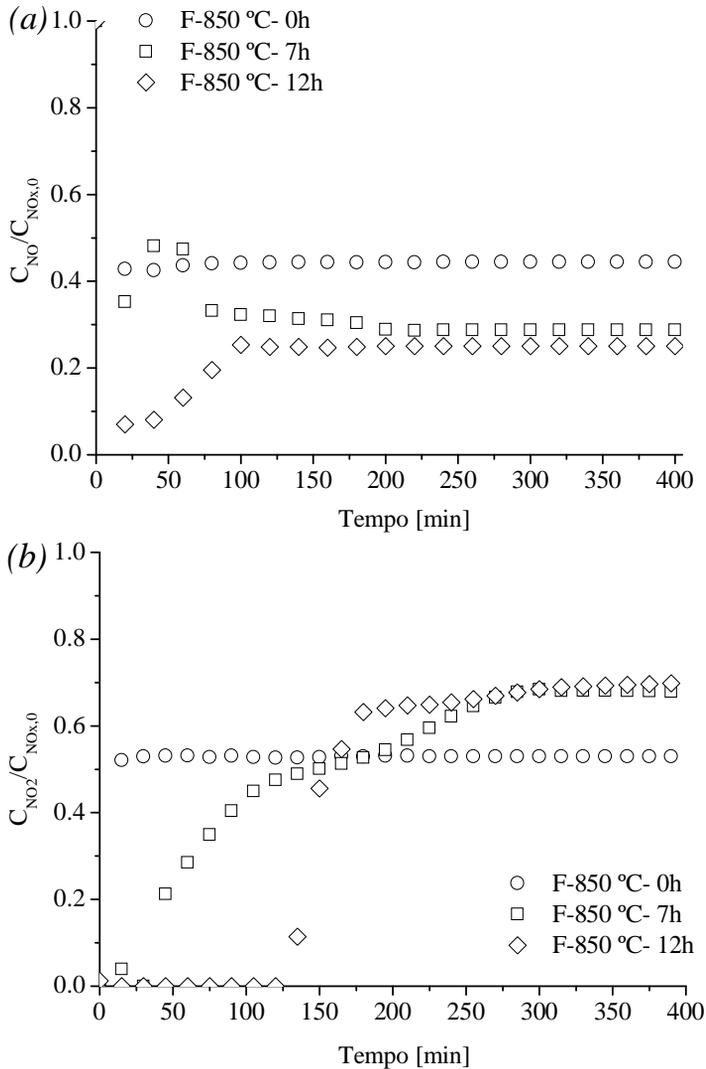


Figura 64 - Perfis de concentração adimensional do NO (a) e do NO₂ (b) obtidos com a fibra carbonizada a 850°C e posteriormente ativada durante 0, 7 e 12 horas.

Como a concentração máxima de saída do NO depende do momento em que a superfície da amostra fica saturada com NO₂, na fibra FI-850°C-0h não se observa a formação deste pico porque não há acumulação do NO₂ formado.

Na Figura 65 estão representadas as conversões de NO no estado estacionário, obtidas nas experiências realizadas com 2%, 10% e 20% de oxigênio.

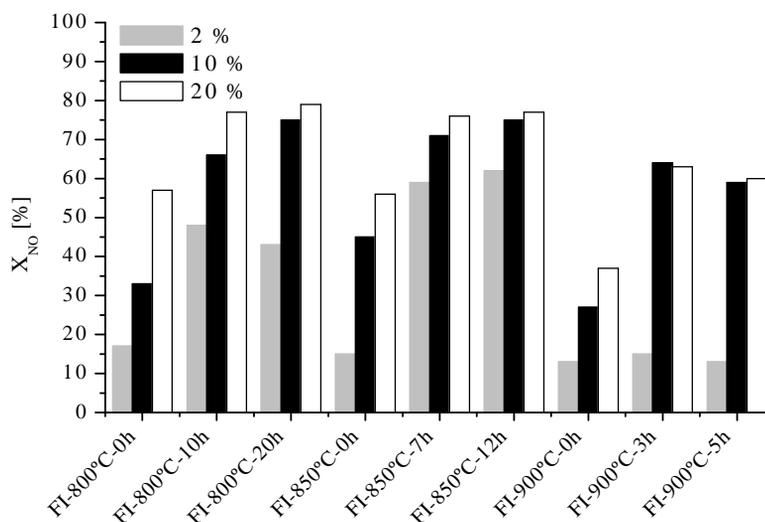


Figura 65 - Influência da concentração de O₂ na conversão de NO no estado estacionário.

A conversão de NO aumenta com o aumento da concentração de oxigénio de 2% até 20%, apesar de nas reações realizadas com as amostras FI-800°C-20h, FI-850°C-12h, FI-900°C-3h e FI-900°C-5h, não existirem grandes diferenças entre as conversões de NO obtidas com 10% e 20% de oxigénio.

As conversões de NO obtidas com as amostras FI-800°C-0h, FI-850°C-0h, FI-900°C-0h, FI-900°C-3h e FI-900°C-5h quando se utilizou 2% de oxigénio são muito semelhantes às conversões de NO obtidas na reação em fase homogénea ($X_{NO}:12\%$), podendo-se concluir que nestas condições estes materiais praticamente não convertem cataliticamente o NO.

Observando a Figura 65, verifica-se que a atividade catalítica das fibras de carbono ativadas não é afetada pelas suas características físicas, mas sim pelas características químicas, pois as fibras que só foram carbonizadas a 800 e a 850°C e que apresentam áreas superficiais desprezáveis são capazes de converter o NO a NO₂ nas reações realizadas com 10% e 20% de oxigénio.

A fibra carbonizada a 900 °C apresenta conversões de NO praticamente iguais às conversões de NO obtidas em fase homogénea para todas as concentrações de oxigénio de utilizadas (2% O₂, $X_{NO}: 12\%$; 10% O₂, $X_{NO}: 30\%$; 20% O₂, $X_{NO}: 36\%$).

O facto de as amostras apresentarem áreas superficiais desprezáveis mas apresentarem comportamentos diferentes na oxidação do NO deverá estar

relacionado com a quantidade de azoto presente nas amostras. As amostras carbonizadas a 800°C (N_{CHNO} : 18,0%) e a 850°C (N_{CHNO} : 15,5%) conseguem oxidar cataliticamente o NO porque apresentam grandes quantidades de azoto, a amostra carbonizada a 900°C não consegue converter o NO porque, em comparação com as outras amostras, apresenta uma quantidade de azoto bastante inferior (N_{CHNO} : 4,6%).

Analisando a Figura 65, verifica-se que a amostra FI-800°C-20h apresenta a conversão de NO mais elevada (X_{NO} : 79%). No entanto, esta fibra não apresenta nem a maior quantidade de azoto nem a maior área de mesoporos. O facto de apresentar a conversão de NO mais alta poderá resultar da combinação das suas propriedades químicas com as suas propriedades texturais.

Na Figura 66 estão representadas as conversões de NO obtidas com as fibras que foram apenas carbonizadas nas reações realizadas com 20% de oxigénio em função da quantidade de azoto presente nas fibras determinada por análise elementar.

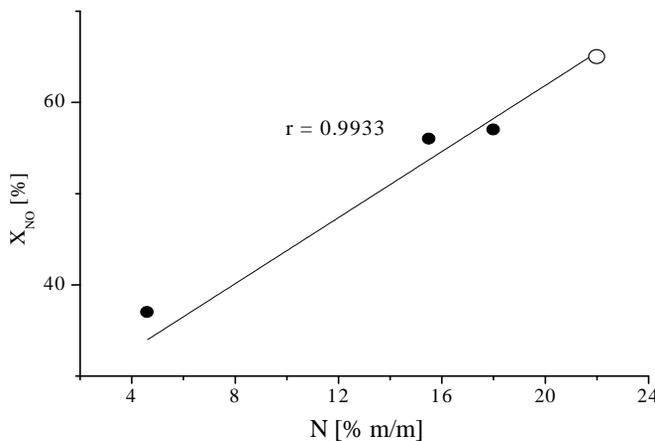


Figura 66 – Conversões de NO obtidas sobre as fibras carbonizadas vs. a quantidade de azoto determinada por análise elementar.

O ponto branco que está representado no gráfico corresponde a uma fibra que foi carbonizada a 750°C, que apresenta uma quantidade de azoto superior à das outras fibras carbonizadas (N_{CHNO} : 22,0%) e que também apresenta uma área superficial específica desprezável. Esta fibra foi testada na oxidação do NO com o objetivo de verificar se a conversão de NO obtida com esta fibra corrobora os resultados obtidos com as outras três.

Como se pode observar na Figura 66, a quantidade de azoto presente nas fibras de carbono é fundamental para que estes materiais sejam ativos na oxidação do NO. As fibras de carbono com áreas superficiais desprezáveis são ativas na oxidação do NO se apresentarem quantidades de azoto superiores a 4,6%.

A fibra que foi carbonizada a 750°C e que apresenta uma área superficial específica desprezável apresenta uma conversão de NO de 65%. Este valor é superior às conversões de NO obtidas com as amostras FI-900°C-3h (X_{NO} : 63%) e FI-900°C-5h (X_{NO} : 60%) que apresentam áreas superficiais de $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente. A partir destas observações pode-se concluir que a quantidade de azoto é mais importante para a atividade catalítica das fibras de carbono ativadas do que as propriedades texturais das amostras.

Para se tentar perceber qual é o papel da presença de azoto na atividade catalítica destes materiais, que apresentam propriedades texturais mais desenvolvidas em comparação com as fibras que apenas foram carbonizadas, representou-se a quantidade de NO convertida por unidade de tempo na experiência realizada com 20% de oxigénio normalizada pela área específica de mesoporos em função da quantidade de azoto presente nas fibras de carbono ativadas determinada por análise elementar (Figura 67).

Observando a Figura 67, verifica-se que a quantidade de NO convertida por unidade de área aumenta com a quantidade de azoto presente nas amostras, tal como se tinha verificado na Figura 66.

A fibra de carbono ativada que apresenta a maior quantidade de grupos azotados piridina e pirrole apresenta a maior velocidade de conversão de NO por unidade de área (FI-800°C-10h).

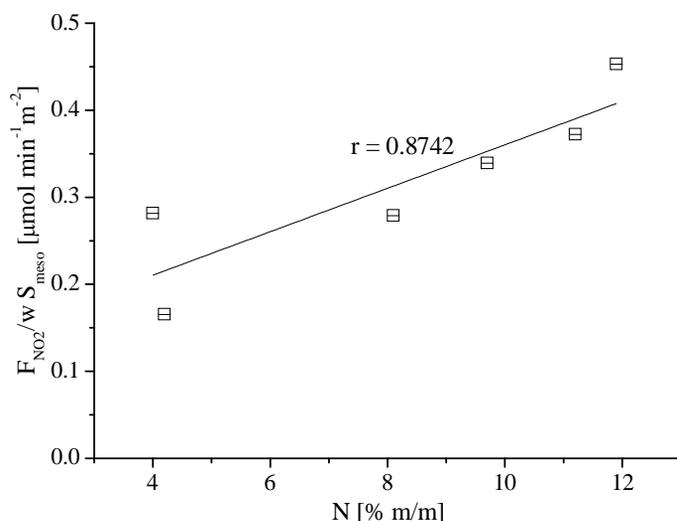


Figura 67 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, na reação realizada com 20% de oxigênio normalizada pela área específica de mesoporos em função da quantidade azoto das fibras de carbono ativadas.

3.7.2 Efeito da concentração de NO

O efeito da concentração de entrada do NO foi avaliado com as fibras FI-800°C-0h e FI-800°C-20h. Na Tabela 30 apresentam-se as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 20% O₂, à temperatura ambiente e com as seguintes concentrações de entrada de NO: 250, 500, 750, 1000 e 2000 ppm.

Observando a Tabela 30, verifica-se que conversão de NO diminui com a diminuição da concentração de entrada de NO.

Para a amostra FI-800°C-0h, a conversão de NO diminui significativamente com a diminuição da concentração de entrada do NO de 1000 para 500 ppm, mas as conversões de NO obtidas nas reações realizadas com 250 e 500 ppm foram praticamente iguais.

Observando a Tabela 30, verifica-se que quando se utilizou uma concentração de entrada de NO superior a 750 ppm, a conversão de NO obtida foi sempre a mesma nas reações realizadas com a amostra FI-800°C-0h.

Nas reações realizadas com a amostra FI-800°C-20h, a conversão de NO ainda aumenta com o aumento da concentração de entrada do NO de 750 para 1000 ppm, porque esta amostra apresenta uma textura porosa mais desenvolvida e por isso tem mais sítios ativos para a reação.

Tabela 30 – Influência da concentração de NO na conversão de NO.

Amostra	Concentração de NO [ppm]				
	250	500	750	1000	2000
	X_{NO} [%]				
FI-800°C-0h	48	47	57	57	57
FI-800°C-20h	62	61	66	79	79

3.7.3 Estabilidade da amostra FI-800°C-20h

O catalisador mais eficiente entre as fibras de carbono ativadas (FI-800°C-20h) foi reutilizado quatro vezes. As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO e 20% de oxigênio.

As conversões de NO obtidas com a amostra FI-800°C-20h na primeira, segunda, terceira e quarta experiência foram as seguintes: 79%, 74%, 66% e 64%, respectivamente. Esta amostra vai perdendo a atividade com as sucessivas reutilizações, o que poderá ser devido à menor superfície química disponível para a reação.

Embora da segunda experiência para a terceira haja uma diminuição de 9% na conversão de NO, da terceira experiência para a quarta existe apenas uma pequena diminuição na conversão de NO obtida. Por isso, é esperado que a conversão de NO estabilize após a quarta reutilização.

3.7.4 Influência dos complexos oxigenados na oxidação do NO

Nas seções anteriores a química superficial dos xerogéis de carbono com e sem azoto foi alterada pelos tratamentos em fase líquida com ácido nítrico e em fase gasosa com oxigênio. Os tratamentos realizados introduziram grandes quantidades de grupos oxigenados nessas amostras. As amostras preparadas foram aplicadas na oxidação do NO e verificou-se que a presença dos complexos oxigenados nos xerogéis de carbono inibia a oxidação do NO.

Nesta secção será avaliada a influência da presença dos complexos oxigenados introduzidos pelo tratamento com ácido nítrico na atividade catalítica das fibras de carbono.

A fibra carbonizada a 800°C e a fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 20 horas foram oxidadas com ácido nítrico. O procedimento do tratamento com ácido nítrico está descrito na Secção 2.1.1.1. As amostras serão designadas por FI seguida da temperatura de carbonização, do tempo de ativação e HNO₃.

Foram realizados ensaios de dessorção a temperatura programada com as amostras FI-800°C-20h-HNO₃ e FI-800°C-0h-HNO₃. Na Figura 68 (a) e (b) estão representados os espectros de CO₂ das amostras oxidadas, tendo-se também incluído os espectros de CO₂ das amostras originais para comparação.

Não foram representados os espectros de CO, porque este tratamento não introduziu grupos que libertassem CO, sendo os espectros de CO das amostras tratadas com ácido nítrico praticamente iguais aos espectros das amostras originais.

Como se pode observar na Figura 68 (a) e (b) o tratamento com ácido nítrico introduziu tanto na amostra FI-800°C-0h como na amostra FI-800°C-20h grandes quantidades de grupos oxigenados (ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas), que se decompõe libertando CO₂. O tratamento com ácido nítrico introduziu maiores quantidades de grupos oxigenados na amostra FI-800°C-20h-HNO₃ do que na amostra FI-800°C-0h.

O tratamento com ácido nítrico para além de introduzir na superfície dos materiais de carbono grandes quantidades de grupos oxigenados, também alterou as propriedades texturais das fibras. O tratamento com ácido nítrico desenvolveu as propriedades texturais das fibras. A amostra FI-800°C-0h depois do tratamento com ácido nítrico apresenta uma área superficial específica de 55 m² g⁻¹, e a área superficial específica da amostra FI-800°C-20h aumentou de 637 para 865 m² g⁻¹.

A oxidação com ácido nítrico normalmente introduz azoto nas amostras. Na amostra FI-800°C-0h-HNO₃ não houve alterações na quantidade de azoto, mas na amostra FI-800°C-20h-HNO₃ o tratamento com ácido nítrico introduziu grupos azotados passando esta amostra a apresentar 11,1% de azoto.

As amostras oxidadas foram aplicadas na oxidação de 1000 ppm de NO com 20% oxigénio. A fibra carbonizada a 800°C e oxidadada com ácido nítrico apresenta uma conversão de NO de 66, que é superior à obtida com a amostra original (X_{NO}: 57 %).

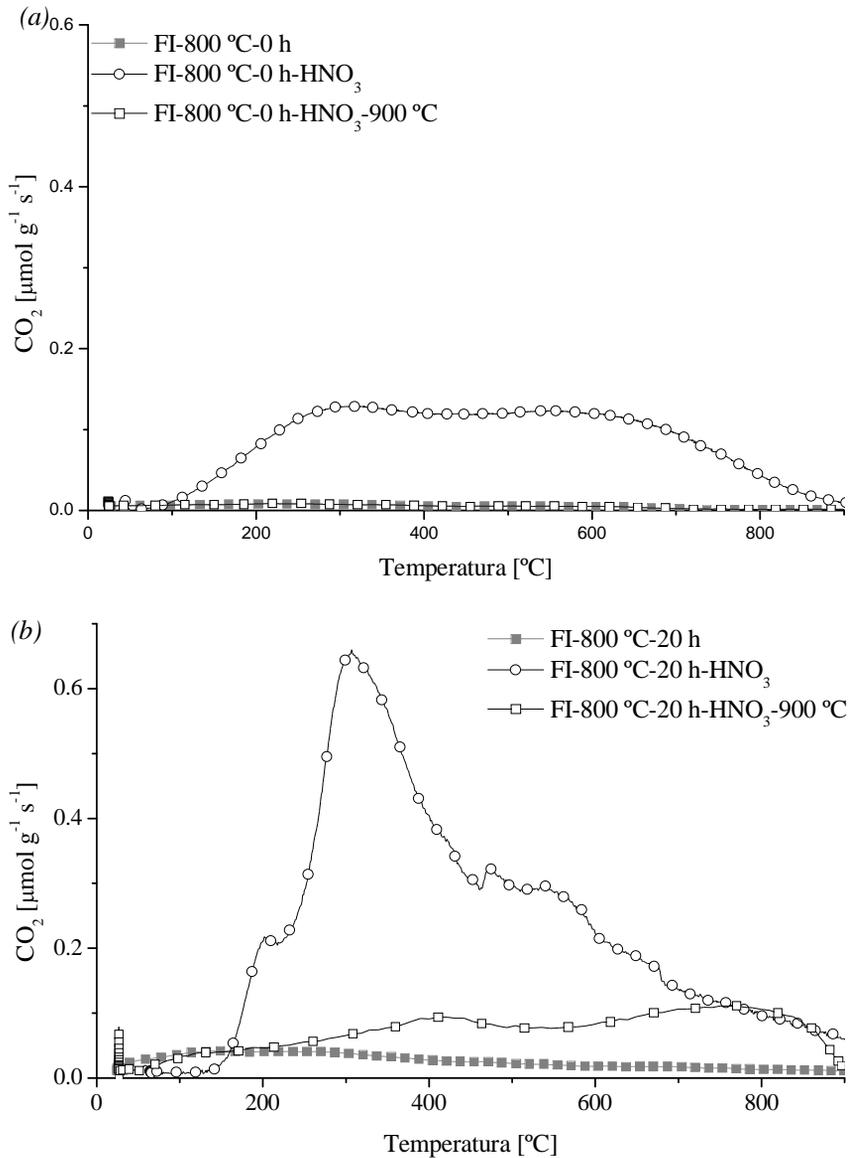


Figura 68 – Espetro de CO₂ da fibra FI-800°C-0h (a) e da fibra FI-800°C-20h (b) original, tratada com ácido nítrico e da amostra tratada com ácido nítrico e posteriormente tratada termicamente a 900°C.

As amostras FI-800°C-20h e FI-800°C-20h-HNO₃ apresentam a mesma conversão de NO (X_{NO} : 79%). No entanto, era expectável que a amostra FI-800°C-20h-HNO₃ apresentasse uma conversão de NO mais elevada em relação à amostra que lhe deu origem, visto que a amostra oxidada apresenta uma área superficial específica

e uma quantidade de azoto superior. Uma explicação para a conversão de NO obtida com amostra FI-800°C-20h-HNO₃ não ter aumentado poderá estar relacionada com a presença dos complexos oxigenados, que deverá estar a ocultar os efeitos benéficos do aumento da área superficial específica e da quantidade de azoto.

A amostra FI-800°C-0h-HNO₃ apresenta uma conversão de NO superior relativamente à amostra original, o que poderá ser explicado pelo facto de ter existido um desenvolvimento das propriedades texturais da amostra com o tratamento com ácido nítrico. Nesta amostra, a inibição resultante da presença dos complexos oxigenados não parece ser suficiente para contrariar o efeito positivo do aumento da área superficial. No entanto, a quantidade de grupos oxigenados introduzidos nesta amostra foi bastante inferior ao conseguido na amostra FI-800°C-20h-HNO₃ (Figura 68).

Os resultados obtidos podem ser entendidos admitindo a existência de uma quantidade ótima de grupos funcionais oxigenados sobre a superfície dos materiais de carbono. A presença de grandes quantidades de grupos oxigenados por unidade de área superficial específica parece impedir a quimissorção de oxigénio na superfície dos materiais para a posterior oxidação do NO a NO₂.

Tem sido relatado na literatura que a decomposição dos complexos oxigenados introduzidos pelos tratamentos oxidativos na superfície dos materiais de carbono cria sítios ativos para a reação, contribuindo assim para o aumento da conversão de NO. Para comprovar esta hipótese, as amostras FI-800°C-0h-HNO₃ e FI-800°C-20h-HNO₃ foram tratadas termicamente a 900°C sob um caudal de azoto (FI-800°C-0h-HNO₃-900°C e FI-800°C-20h-HNO₃-900°C).

Os espetros de CO₂ das amostras tratadas termicamente estão representados na Figura 68 (a) e (b). O espetro de CO₂ da amostra FI-800°C-0h-HNO₃-900°C é praticamente igual ao da amostra original.

O tratamento térmico a 900°C fez com que a amostra FI-800°C-0h-HNO₃-900°C apresentasse uma área superficial específica de 77 m² g⁻¹ e que a quantidade de azoto diminuiu-se para 8,1%.

A amostra FI-800°C-20h tratada termicamente a 900°C apresenta 112 m² g⁻¹ de área superficial específica e 8,6% de azoto. Este tratamento causou o colapso da estrutura porosa da amostra.

O espectro de CO_2 da amostra FI-800°C-20h- HNO_3 -900°C é similar ao obtido com a amostra original, embora a quantidade de CO_2 libertada acima dos 200°C seja ligeiramente superior.

A amostra FI-800°C-0h- HNO_3 -900°C apresenta a mesma conversão de NO observada com a amostra FI-800°C-0h HNO_3 .

A amostra FI-800-20h- HNO_3 -900°C apresenta uma conversão de NO de 69%, que é inferior à obtida com a fibra de carbono oxidada com ácido nítrico. Este resultado poderá ser justificado pelo facto de essa amostra apresentar uma área superficial específica e uma quantidade de azoto inferior à amostra FI-800°C-20h- HNO_3 .

3.7.5 Ensaio de dessorção a temperatura programada com a amostra FI-800°C-20h

Usaram-se ensaios de dessorção a temperatura programada para investigar possíveis alterações da química superficial do catalisador FI-800°C-20h, em resultado do contato com a mistura reacional.

Os ensaios foram realizados com a amostra depois da reação com 1000 ppm de NO e 20% de O_2 . Os produtos do ensaio de dessorção a temperatura programada foram analisados pelo analisador de NO- NO_2 - NO_x , para se determinar a quantidade de NO e NO_2 que se encontrava adsorvida na fibra de carbono e por um espectrómetro de massa, em que foram seguidos os sinais 28 e 44 para analisar o CO e o CO_2 , respetivamente.

Na Figura 69 (a) e (b) apresentam-se os perfis de CO_2 e CO de obtidos antes e após reação obtidos para a fibra carbonizada a 800°C e ativada durante 20 horas (FI-800°C-20h-DR). Na Figura 69 (c) estão representados os espectros de NO e NO_2 .

Na Figura 69 (c) verifica-se que a quantidade de NO_2 libertada (NO_2 : 18162,0 $\mu\text{mol g}^{-1}$) é superior relativamente à quantidade de NO libertada (NO: 17335,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

No espectro do NO a baixas temperaturas existe uma pequena lombaa, que deverá corresponder à dessorção de uma pequena quantidade de NO que esteja adsorvida na fibra de carbono. Depois desta pequena lombaa existe uma grande libertação do NO entre os 100°C e os 300°C. Como foi referido anteriormente, o

NO libertado neste intervalo de temperaturas deverá corresponder ao NO_2 que é reduzido a NO.

A capacidade de redução da superfície das fibras de carbono é inferior relativamente à observada com os xerogéis de carbono, porque nestes materiais a quantidade de NO_2 libertada é bastante superior à observada com xerogéis de carbono (Secção 3.6). A libertação do NO_2 começa aos 50°C e termina aproximadamente aos 200°C .

Comparando os espectros de CO e CO_2 da amostra FI- 800°C -20h antes e depois da reação, verifica-se que a quantidade de CO_2 e de CO libertada da amostra após reação é superior relativamente à libertada na amostra original, indicando que durante a oxidação do NO a superfície do catalisador sofre algumas alterações em relação aos grupos funcionais oxigenados.

Observando o espectro de CO_2 na fibra após reação, verifica-se que na gama de temperaturas entre os 62 e os 267°C , o CO_2 apresenta um pico de dessorção de grande intensidade. No espectro de CO desta amostra também se observa um pico situado entre os 62 e os 300°C .

A análise dos perfis de TPD permite concluir que ocorreu um aumento particularmente significativo nos grupos libertados sob a forma de CO_2 .

Como foi referido anteriormente, o primeiro passo da reação de oxidação do NO com os materiais de carbono é a quimissorção do oxigénio, que forma complexos oxigenados na superfície do carbono. Observando a Figura 69 (a) e (b) verifica-se que com o aquecimento da amostra esses complexos são libertados sob a forma de CO e CO_2 entre os 60 e os 300°C .

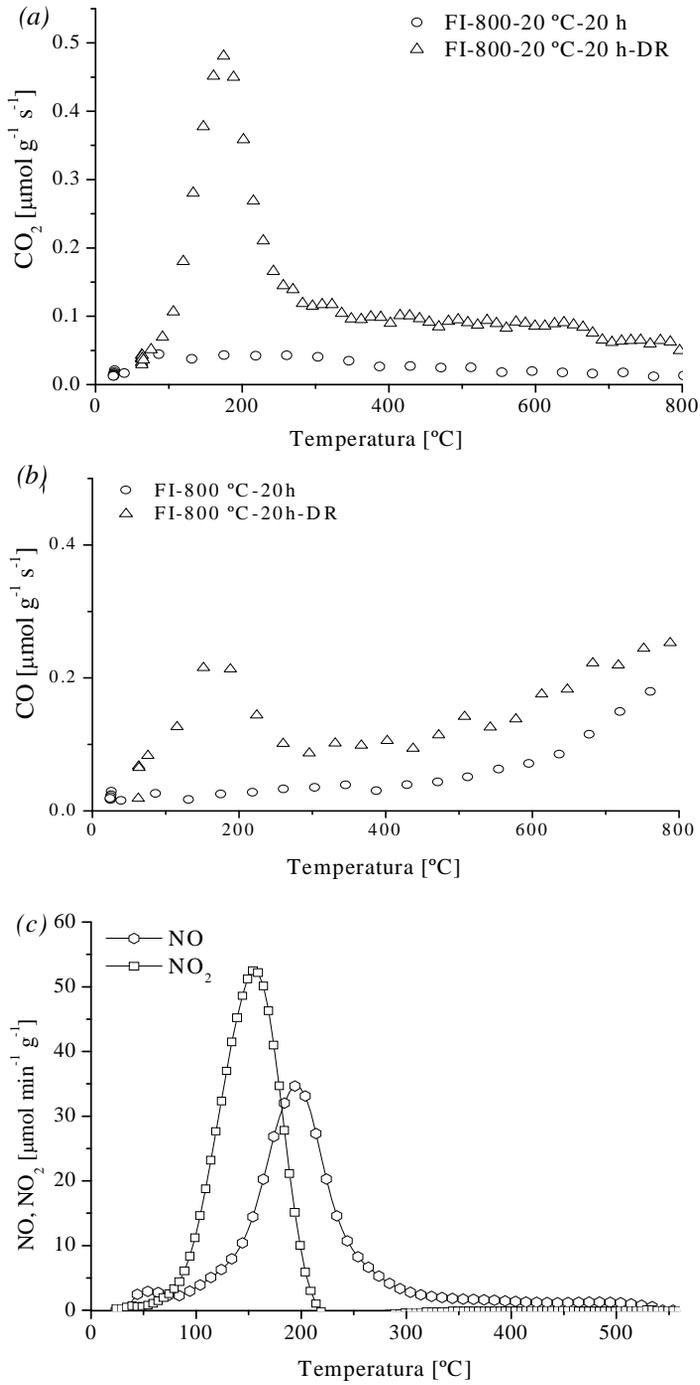
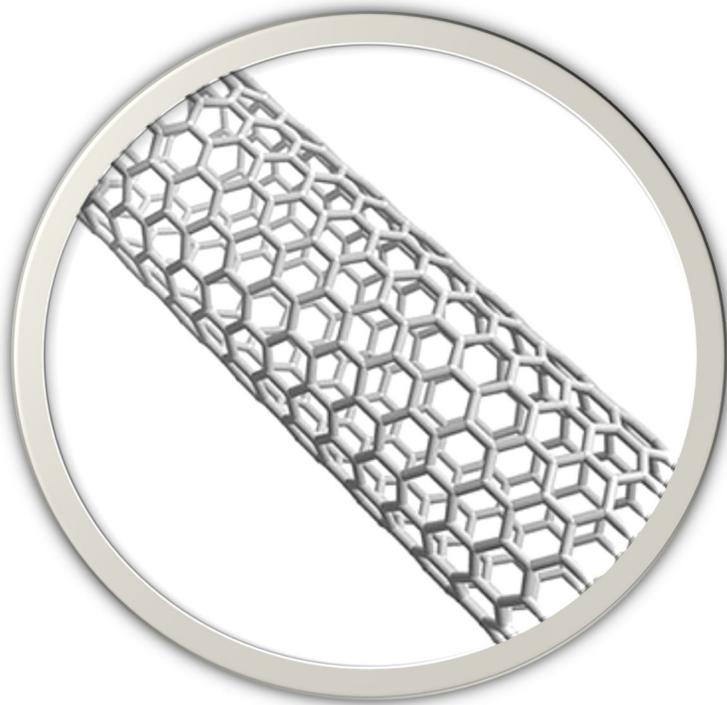


Figura 69 – Espectros de CO_2 (a), CO (b), NO e NO_2 (c) da fibra carbonizada a 800 $^{\circ}\text{C}$ e ativada por 20 horas.

Nanotubos de carbono



3.8 Oxidação do NO com nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são materiais com grande interesse para aplicações catalíticas, devido às suas excepcionais propriedades texturais e químicas. Os nanotubos de carbono têm sido usados como suporte de vanádio [181] e óxidos de manganês e cério [182-185] na redução do NO pelo processo de redução catalítica seletiva com NH_3 . Que seja do nosso conhecimento, estes materiais nunca foram utilizados como catalisadores na oxidação do NO a NO_2 à temperatura ambiente.

3.8.1 Efeito da concentração de oxigénio na oxidação do NO utilizando como catalisadores os nanotubos de carbono

Como foi observado anteriormente, a química superficial exerce uma grande influência na atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO. Os nanotubos de carbono foram sujeitos a diversos tratamentos com o objetivo de obter materiais com diferentes químicas superficiais e propriedades texturais semelhantes.

Os nanotubos de carbono foram sujeitos a tratamentos oxidativos com diferentes precursores (ozono, ácido nítrico e oxigénio), tendo-se obtido nanotubos de carbono com grandes quantidades de grupos oxigenados. No entanto, os tratamentos oxidativos efetuados, com a exceção do tratamento com ozono, modificaram as áreas superficiais dos materiais.

Os tratamentos realizados com ácido nítrico e com ozono introduziram essencialmente grupos oxigenados de natureza ácida nos nanotubos de carbono enquanto o tratamento com oxigénio introduziu grupos oxigenados com carácter básico/neutro.

As amostras tratadas com ácido nítrico foram tratadas termicamente para remover seletivamente alguns grupos superficiais oxigenados, com a finalidade de se obter amostras cada vez mais básicas. Os materiais apresentam áreas superficiais não muito diferentes.

Foram ainda realizados tratamentos com ureia e com amónia de forma a introduzir diferentes quantidades e tipos de grupos azotados nos nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono originais foram submetidos a tratamentos térmicos sob diferentes atmosferas (hidrogénio e azoto) de modo a obter superfícies com centros ativos de diferentes naturezas.

Na Figura 70 estão representadas as conversões de NO obtidas com os nanotubos de carbono em função da concentração de oxigénio utilizada. As reações foram realizadas com 1000 ppm de NO e com as seguintes concentrações de oxigénio: 5%, 20% e 25%.

A concentração mínima de oxigénio utilizada nestas experiências foi de 5% e não de 2%, como com os outros materiais (carvões ativados, fibras de carbono e xerogéis de carbono), porque para algumas amostras as conversões obtidas com esta concentração de oxigénio foram muito próximas da conversão de NO obtida na reação homogénea realizada com esta concentração de oxigénio (X_{NO} : 27%).

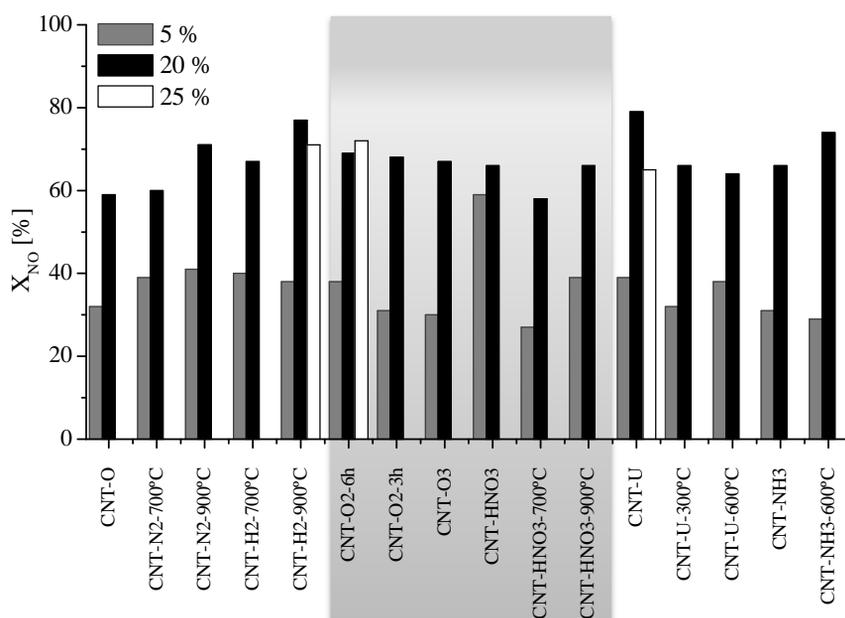


Figura 70 – Conversão de NO em função da concentração de oxigénio.

No geral, as conversões de NO obtidas com os nanotubos de carbono são inferiores às obtidas com os carvões ativados e com os xerogéis de carbono.

Os nanotubos de carbono tratados com os precursores de oxigénio não apresentam conversões de NO muito elevadas. A conversão de NO obtida com a amostra original foi de 59% na reação realizada com 20% de oxigénio. Os tratamentos oxidativos fazem com que os materiais apresentem conversões de NO ligeiramente superiores relativamente à conversão de NO obtida com o material original (exceto para a amostra CNT-HNO₃-700°C).

Das amostras oxidadas, a amostra CNT-O₂-6h apresenta o melhor desempenho (X_{NO} : 69%), no entanto, é a amostra que apresenta a menor área superficial específica (S_{BET} : 111 m² g⁻¹) e a maior quantidade de grupos oxigenados (O_{CHNO} : 16,54%).

Ao contrário do que foi observado anteriormente, a incorporação de oxigénio nos nanotubos de carbono através do tratamento com oxigénio na fase gasosa parece estar a aumentar a atividade catalítica destes materiais. O NO poderá estar a interagir com os grupos oxigenados presentes nos nanotubos de carbono.

Se se compararem os resultados obtidos para os nanotubos de carbono oxidados verifica-se que o tratamento em fase gasosa é mais eficiente no aumento da conversão do NO em comparação com os tratamentos em fase líquida.

Os nanotubos de carbono também foram tratados com ureia e com amónia à temperatura ambiente e posteriormente tratados termicamente a 300°C e a 600°C com o objetivo de introduzir azoto na estrutura destes materiais.

Os tratamentos com os precursores praticamente não modificaram as propriedades texturais dos nanotubos de carbono. O tratamento que introduziu a maior quantidade de azoto foi o realizado com ureia (N_{NCHNO} : 0,76%). As conversões de NO obtidas com estes materiais estão representadas na Figura 70.

Quando se utilizam 20% de oxigénio obtiveram-se as seguintes conversões de NO: 79%, 66%, 64%, 66%, 74%, para as amostras CNT-U, CNT-U-300°C, CNT-U-600°C, CNT-NH₃ e CNT-NH₃-600°C, respetivamente.

Das amostras tratadas com os precursores de azoto, a amostra CNT-U apresenta a conversão de NO mais elevada por ser a que apresenta a maior quantidade de azoto.

A amostra original foi submetida a tratamentos térmicos sob diferentes atmosferas (azoto e hidrogénio). As amostras sujeitas aos tratamentos térmicos a 900°C apresentam os melhores desempenhos na oxidação de NO em comparação com as amostras tratadas termicamente a 700°C, porque a esta temperatura todos os grupos oxigenados presentes na superfície do material original foram eliminados, fazendo com que a superfície do material fique totalmente disponível para a reação.

A amostra tratada com hidrogénio a 900°C apresenta uma área superficial específica inferior relativamente à da amostra tratada com azoto à mesma temperatura, no entanto apresenta uma conversão de NO maior. As conversões

das amostras sujeitas aos tratamentos térmico em atmosfera de inerte apresenta uma conversão de NO de 71% e em atmosfera de hidrogénio apresenta uma conversão de NO de 77%. Podendo-se concluir, que a superfície originada pelo tratamento com hidrogénio possui um maior número de sítios ativos para reação do NO com oxigénio do que a superfície originada pelo tratamento térmico com azoto. A superfície do material tratado termicamente em azoto pode ter sido reoxidada em contato com o ar, fazendo com que os sítios ativos da superfície dos nanotubos de carbono tenham ficado ocupados com grupos oxigenados.

Observando a Figura 70, verifica-se que o aumento da concentração de oxigénio tem um efeito benéfico na conversão de NO obtida com os nanotubos de carbono.

Como as conversões obtidas com estes materiais nas reações realizadas com 20% de oxigénio não foram muito altas, as amostras CNT-U, CNT-O₂-6h, CNT-H₂-900°C foram utilizadas na oxidação do NO com 25% de oxigénio.

As conversões obtidas com estas condições experimentais e com as amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C foram inferiores às obtidas quando as reações foram realizadas com 20% de oxigénio, havendo neste caso o efeito da saturação do oxigénio. Na amostra CNT-O₂-6h a conversão ainda aumentou ligeiramente para 72%.

3.8.2 Perfis de oxidação de NO com a amostra tratada com hidrogénio, a amostra tratada com oxigénio durante 6 horas e a amostra tratada com ureia

Na Figura 71 (a) e (b) estão representados o perfis de NO e NO₂ obtidos na reação realizada com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio e com as seguintes amostras: CNT-O₂-6h, CNT-U e CNT-H₂-900°C. Estas amostras foram selecionadas por serem as que apresentam as melhores conversões de NO entre as sujeitas aos tratamentos oxidativos, as tratadas com os precursores de azoto e as tratadas termicamente, respetivamente.

Os perfis de NO e de NO₂ obtidos com estas amostras foram representados de forma a poder-se avaliar os diferentes comportamentos catalíticos destas amostras.

Na Figura 71 (a) observa-se que os perfis de NO obtidos para as três amostras são muito similares. As amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C apresentam conversões de NO muito semelhantes 79% e 77%, respetivamente. A amostra CNT-O₂-6h apresenta a pior conversão (X_{NO} : 69%).

Uma vez que os nanotubos de carbono não apresentam volume de microporos, o NO_2 nas três amostras começa a sair logo no princípio da reação. Mas o tempo necessário para que a concentração de saída do NO_2 atinja o estado estacionário é diferente para três amostras.

Nos nanotubos de carbono pode não existir adsorção física do NO/NO_2 nos microporos, uma vez que estas amostras não apresentam volume de microporos, mas o NO_2 formado fica adsorvido quimicamente nos nanotubos de carbono.

Nas amostras CNT-U e CNT- H_2 -900°C em comparação com a amostra CNT- O_2 -6h demora-se mais tempo para que a concentração do NO_2 atinja o estado estacionário, indicando que as primeiras amostras apresentam mais sítios ativos para a formação e adsorção do NO_2 do que a amostra CNT- O_2 -6h. Estes resultados experimentais poderão ser explicados pelo facto dessas amostras apresentarem áreas superficiais maiores em relação à amostra tratada com oxigénio. No entanto, estes resultados não são explicados apenas pelas propriedades texturais dos materiais, até porque existem materiais que apresentam áreas superficiais superiores às obtidas com estas amostras e com conversões de NO inferiores.

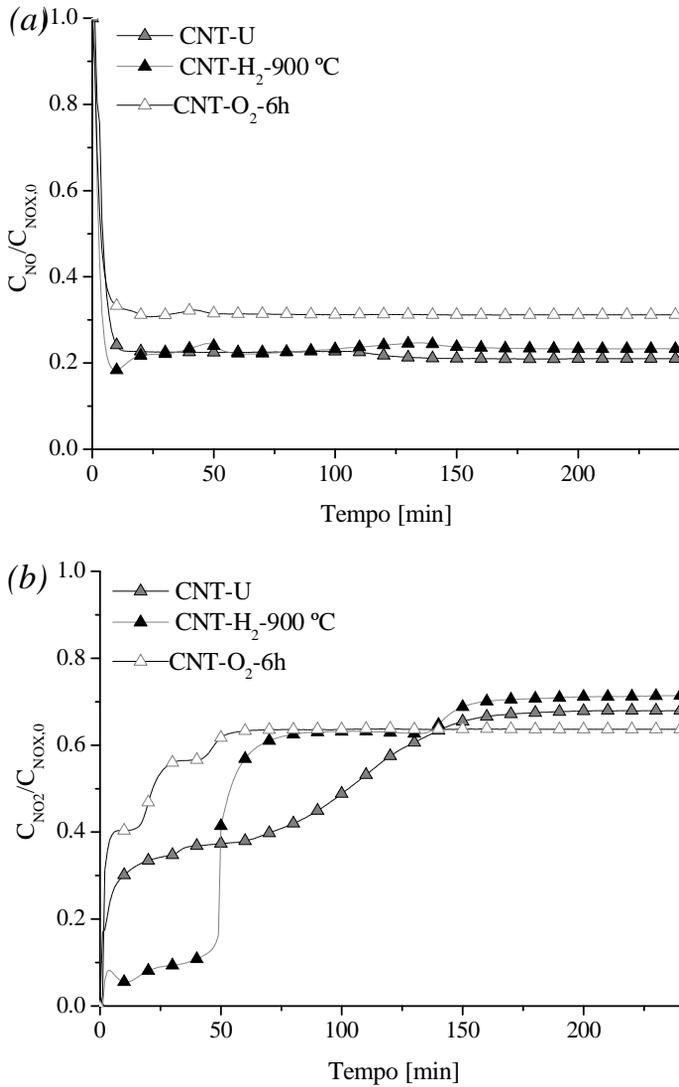


Figura 71 – Perfis de NO (a) e de NO₂ (b) obtidos nas reações realizadas com a amostra tratada com hidrogénio a 900°C, com a amostra tratada com oxigénio durante 6 horas e com a amostra tratada com ureia.

Os grupos azotados e a remoção dos grupos superficiais pelos tratamentos térmicos aumentam a densidade eletrónica na superfície dos materiais, aumentando assim a atividade catalítica destes materiais na oxidação do NO.

O tratamento térmico com hidrogénio a 900°C faz com que a superfície dos materiais de carbono fique com uma elevada concentração de locais insaturados capazes de adsorver o oxigénio para a posterior oxidação do NO.

3.8.3 Reações realizadas a 50, 100 e a 150°C com as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h

As experiências de oxidação do NO a 50, a 100 e a 150°C foram realizadas com as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h, 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio.

Como se pode ver na Tabela 31, com o aumento da temperatura de reação de 25 para 50°C existe uma diminuição da conversão de NO obtida, sendo esta diminuição mais acentuada para as amostras CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h, que nos ensaios realizados a 50°C apresentam conversões de NO praticamente iguais à obtida na reação homogénea.

Tabela 31 – Conversões de NO obtidas para as diferentes temperaturas de reação.

	Temperatura [°C]			
	25	50	100	150
Amostra	X _{NO} [%]			
CNT-U	79	65	40	68
CNT-H ₂ -900°C	77	38	67	69
CNT-O ₂ -6h	69	36	65	65

Depois de se atingir o mínimo da conversão do NO, que na amostra CNT-U ocorreu aos 100°C, mas para amostras CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h ocorreu aos 50°C, a conversão de NO aumenta novamente.

As conversões de NO obtidas nas reações realizadas a 150°C são praticamente iguais para todas as amostras.

3.8.4 Reações com 250 e 2000 ppm de NO

O estudo da influência da concentração de entrada do NO na oxidação do NO foi realizado com as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h.

Para se avaliar a influência da concentração de entrada de NO foram realizadas duas experiências com concentrações de NO muito diferentes (250 e 2000 ppm) e com 20% de oxigênio. Os resultados obtidos estão representados na Figura 72.

A diminuição da concentração de NO faz com que a conversão de NO obtida diminua. Quando a reação foi realizada com 250 ppm de NO foram obtidas as seguintes conversões de NO: 59%, 50% e 58% para as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h, respectivamente.

As conversões de NO obtidas a 250 ppm de NO são inferiores às obtidas com 1000 ppm de NO. No entanto, o aumento da concentração de entrada para além dos 1000 ppm não exerce nenhuma influência na conversão de NO obtida.

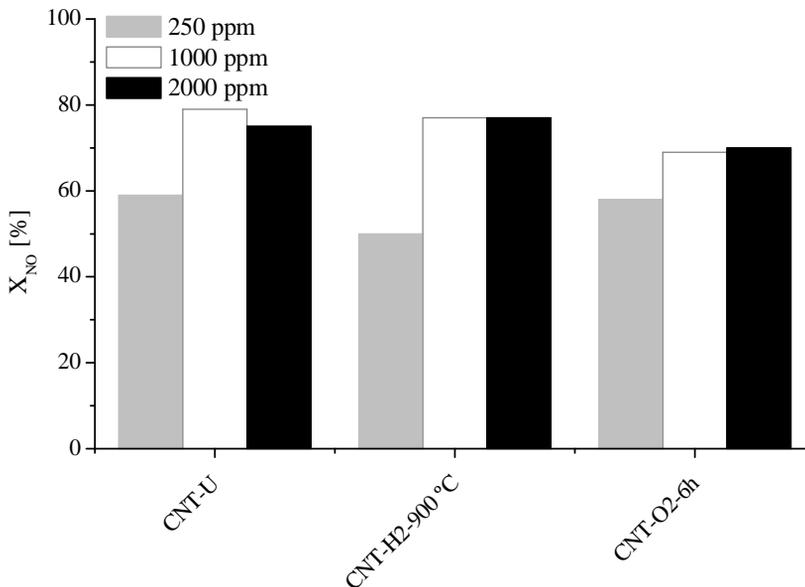


Figura 72 – Influência da concentração de NO na conversão de NO obtidas com as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h.

3.8.5 Propriedades químicas e texturais dos nanotubos de carbono após reação

Foram realizados ensaios de dessorção a temperatura programa com amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C, que foram os nanotubos de carbono que apresentaram as conversões de NO mais elevadas.

Os ensaios foram realizados por aquecimento das amostras a 5°C min⁻¹ da temperatura ambiente até 560°C sob um caudal de hélio (100 cm³ min⁻¹).

Na Figura 73 (a) e (b) estão representados os espectros de NO e de NO₂, respetivamente, obtidos com as amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C.

Nestas amostras, também se verificou que nas experiências sem a presença de oxigénio o NO não é adsorvido nestes materiais; por isso, o NO libertado é resultado da redução do NO₂ em NO durante o aquecimento.

Observando a Figura 73 (a), verifica-se que no espectro de NO existem dois picos: o primeiro aparece entre os 100 e os 400°C que deverá corresponder a redução do NO₂ fracamente adsorvido e o segundo pico entre os 400-560°C que corresponde à redução do NO₂ fortemente adsorvido.

Foram realizadas isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C das amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C após reação com 1000 ppm de NO e com 20% de oxigénio. As amostras foram desgasificadas a 350°C. A amostra CNT-U depois da reação apresenta uma área superficial específica de 267 m² g⁻¹ e amostra CNT-H₂-900°C apresenta uma área superficial específica de 287 m² g⁻¹. Estas áreas são ligeiramente inferiores em relação às áreas superficiais das amostras originais, o que poderá ser explicado pela presença do NO₂ na superfície destes materiais e que está a impedir o acesso do azoto à superfície dos materiais. Como se pode ver na Figura 73 (a), no intervalo de temperaturas entre os 350 e 560°C ainda é libertado NO₂. Contudo, a reação não alterou significativamente as propriedades texturais dos nanotubos de carbono.

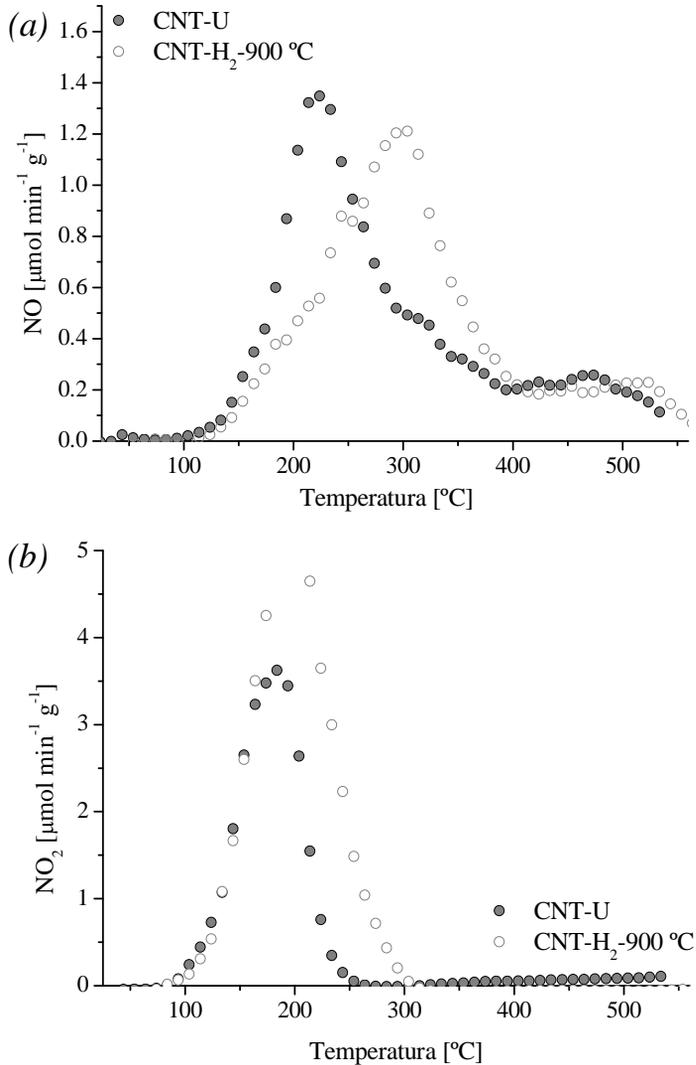
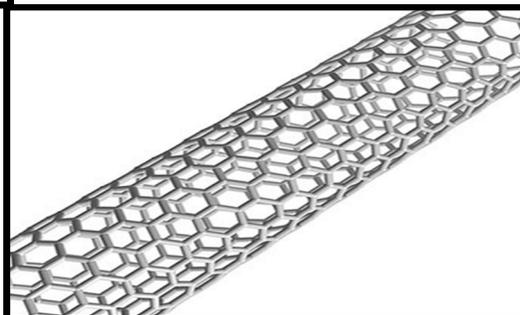
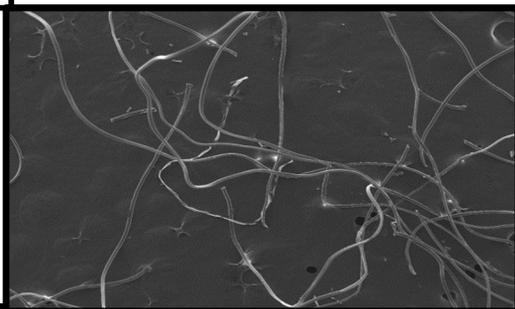


Figura 73 – Espectros de NO (a) e de NO₂ (b) das amostras CNT-U e CNT-H₂-900°C

Observando a Figura 73 (b), verifica-se que o NO₂ presente na amostra CNT-U desdobra sem decomposição entre os 100 e os 250°C. Na amostra CNT-H₂-900°C o NO₂ é libertado na gama de temperaturas entre os 100 e os 300°C.

A quantidade de NO₂ libertada com a amostra CNT-H₂-900°C é superior à quantidade de NO₂ libertada com amostra CNT-U.

Comparação das atividades catalíticas dos diferentes materiais de carbono preparados na oxidação do NO



3.9 Comparação das atividades catalíticas dos diferentes materiais de carbono na oxidação do NO

Nesta secção as atividades catalíticas dos diferentes materiais de carbono na oxidação do NO serão comparadas, para as várias condições experimentais.

3.9.1 Influência da concentração de oxigénio

A concentração de oxigénio usada na oxidação do NO é um parâmetro de extrema relevância, a conversão de NO aumenta com o aumento da concentração de oxigénio utilizada.

As conversões de NO mais baixas foram obtidas nas experiências realizadas com 2% de oxigénio. As fibras que foram apenas carbonizadas, e por isso apresentam áreas superficiais desprezáveis, nas reações realizadas com 2% de oxigénio não conseguem converter o NO a NO₂. No entanto, algumas amostras apresentam conversões de NO bastante elevadas com apenas 2% de oxigénio como, por exemplo, as amostras CX-5.3-900°C e CXE-900°C que apresentam conversões de NO de 86% e 83%, respetivamente.

Quando se aumentou a concentração de oxigénio de 2% para 10%, as conversões de NO aumentaram bastante, mas com o aumento da concentração de oxigénio de 10% para 20% o aumento da conversão de NO já não é tão notório.

Alguns materiais apresentaram as melhores conversões de NO nas reações realizadas com 10% de oxigénio. Para os xerogéis de carbono preparados pelo método 2 as conversões de NO mais elevadas foram obtidas nas experiências realizadas com 10% de oxigénio.

Nas reações realizadas com carvões ativados e com 20% de oxigénio foram obtidas conversões de NO bastante elevadas, sendo de destacar as amostras AC-M, AC-HNO₃ e AC-1100°C com conversões de 88%, 88% e 89%, respetivamente. Estas amostras apresentaram conversões de NO elevadas e bastante próximas, no entanto, as suas propriedades texturais e químicas são muito diferentes.

Nas reações realizadas com os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1, a conversão de NO mais elevada foi de 88%, para as amostras CXM-5.3-500°C e CXU-6.9-900°C. A amostra CX-5.3-900°C apresentou a conversão de NO mais elevada, que foi de 98% na reação realizada com 10% de oxigénio.

Dos xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2, as conversões de NO mais elevadas foram obtidas com 10% de oxigênio e foram de 96% e 94% para as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C, respetivamente.

Os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2 apresentam conversões de NO mais elevadas do que xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1, o que se justifica por apresentarem quantidades de azoto superiores (preparados com ureia) e propriedades texturais mais desenvolvidas.

De todos os materiais preparados, as fibras de carbono e os nanotubos de carbono apresentam as conversões de NO mais baixas. Com estes materiais a conversão de NO mais elevada foi de 79%.

As fibras de carbono não apresentam conversões de NO tão elevadas como as observadas com os outros materiais, porque embora apresentem grandes quantidades de azoto, as suas propriedades texturais são pouco desenvolvidas.

Os resultados obtidos com os nanotubos de carbono também não foram tão bons como os observados com os carvões ativados e com os xerogéis de carbono. Os tratamentos realizados com os precursores de azoto não introduziram grandes quantidades de azoto nestes materiais.

3.9.2 Influência da concentração de NO

Nas experiências realizadas com as diferentes concentrações de entrada de NO, verificou-se que a conversão de NO diminui com a diminuição da concentração de NO, especialmente quando as concentrações de entrada de NO foram inferiores a 750 ppm.

Quando a concentração de entrada do NO foi superior a 1000 ppm a conversão de NO praticamente não sofreu alterações.

Esta dependência da conversão com a concentração de entrada de NO é observada em todos materiais, com exceção dos xerogéis de carbono preparados pelo método 2, em que a concentração de NO não exerce qualquer influência na conversão, exercendo apenas influência no tempo de saída do NO₂.

3.9.3 Influência da temperatura de reação

Para as amostras CXE-900°C, CXEU-900°C, AC-M e CX-5.3-900°C o aumento da temperatura de reação fez com que a conversão de NO diminuísse. Nas reações realizadas a temperaturas iguais ou superiores a 100°C os xerogéis de carbono não apresentam nenhuma conversão do NO.

Para as amostras CNT-U, CNT-H₂-900°C, CNT-O₂-6h, CXU-6-500°C e CXM-5.3-500°C a conversão de NO diminui com o aumento da temperatura de reação, atinge um mínimo e depois torna a aumentar.

Parece que a oxidação do NO nestes materiais ocorre por dois mecanismos diferentes, um que opera a baixas temperaturas e outro a altas temperaturas.

Nas amostras CX-5.3-900°C e AC-M não se observou esta mudança de regime devido a não se ter atingido o mínimo da conversão de NO. As amostras CXE-900°C e CXEU-900°C só são ativas para a oxidação do NO a baixas temperaturas.

3.9.4 Ensaios de dessorção a temperatura programada

Foram realizados ensaios de dessorção a temperatura programada depois dos materiais terem sido sujeitos à oxidação catalítica do NO.

O que seria de esperar era que a espécie libertada em maior quantidade fosse o NO₂, porque é a espécie que fica adsorvida nos materiais de carbono. No entanto, o NO₂ só foi a espécie mais dessorvida nos ensaios realizados com os carvões ativados e com a amostra CNT-H₂-900°C, enquanto para os outros materiais a espécie mais dessorvida é o NO.

Nas fibras e na amostra CNT-U, embora seja libertado mais NO do que NO₂, a diferença não é muito significativa. Por outro lado, nos ensaios de dessorção a temperatura programada realizados com os xerogéis de carbono observou-se que não é libertado praticamente nenhum NO, podendo-se concluir que a superfície dos xerogéis de carbono é mais reativa para a redução do NO₂ em NO com o aumento da temperatura do que a superfícies dos outros materiais.

3.9.5 Influência da química superficial e das propriedades texturais na oxidação do NO

A atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO é condicionada pelas suas propriedades químicas e físicas. As funcionalidades químicas existentes na superfície dos materiais de carbono, tal como os grupos azotados aumentam a atividade catalítica dos materiais de carbono. Por outro lado as propriedades texturais, tais como a porosidade, área superficial específica e o tamanho dos poros também contribuem para atividade catalítica dos materiais porque controlam a acessibilidade dos reagentes aos centros ativos.

Neste trabalho observou-se que a incorporação do azoto aumenta significativamente a atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO. Este efeito promotor deve-se ao fato do azoto ter um eletrão extra relativamente ao carbono fazendo com que do ponto de vista eletrónico os materiais de carbono com azoto tenham uma concentração eletrónica na sua superfície superior aos materiais de carbono sem azoto.

Representando graficamente a velocidade de NO convertido por unidade de tempo, nas experiências realizadas com 1000 ppm e 20% de oxigénio normalizada pela área de mesoporos em função da quantidade de azoto determinado por análise elementar para todas as amostras (Figura 74).

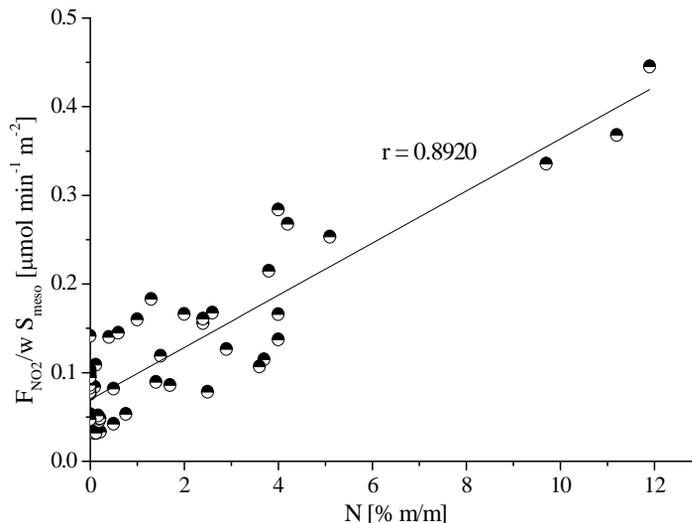


Figura 74 – Velocidade de conversão de NO, normalizado pela área de mesoporos, em função da quantidade de azoto.

Verifica-se que a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, aumenta com a quantidade de azoto presente nos materiais de carbono.

Observando a Figura 74, verifica-se que as amostras com as maiores quantidades de azoto são as amostras que apresentam os melhores desempenhos na oxidação do NO.

Os materiais de carbono preparados neste trabalho apresentam diferentes quantidades e tipos de grupos azotados. Dos grupos azotados introduzidos nos materiais de carbono verificou-se para os xerogéis de carbono com azoto, que os grupos azotados que mais contribuem para a atividade catalítica destes materiais de carbono na oxidação catalítica do NO são os grupos pirrólicos em combinação com os grupos piridínicos.

A presença dos grupos azotados aumenta a atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO, no entanto, verificou-se que as amostras que não apresentam azoto também são ativas nesta reação. Nas amostras que não apresentam azoto, as propriedades texturais contribuem para a atividade catalítica dos materiais de carbono. Como se pode verificar na Figura 75, em que está representada a conversão de NO em função da área específica de mesoporos para os xerogéis de carbono sem azoto preparados pelo método 1 e 2. A conversão de NO é uma função crescente da área específica de mesoporos. As amostras com as maiores áreas específicas de mesoporos apresentam as conversões de NO mais elevadas.

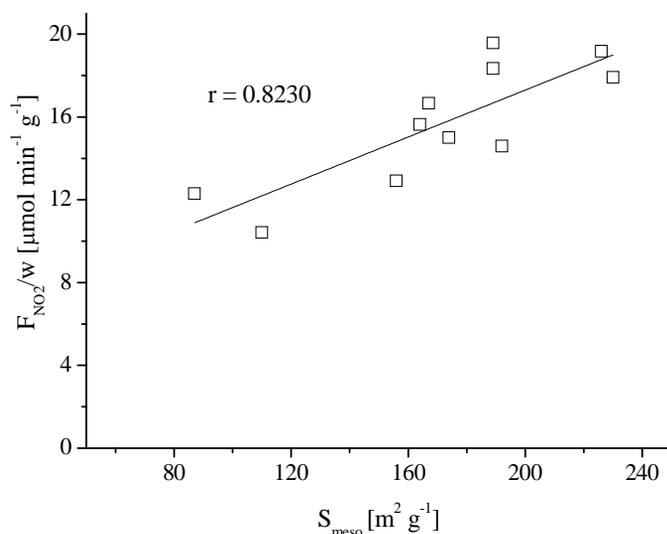


Figura 75 – Conversão de NO em função da área específica de mesoporos dos xerogéis de carbono sem azoto.

Os materiais de carbono sem azoto apresentam conversões de NO bastante elevadas; as conversões de NO mais elevadas foram obtidas com dois xerogéis de carbono sem azoto (amostras CX-5.3-900°C e CXE-900°C) que apresentaram conversões de 98% e 96%, respetivamente. Estes materiais apresentam bons desempenhos na oxidação do NO porque apresentam propriedades texturais bem desenvolvidas e o fato de terem sido carbonizadas a 900°C, fez com que a superfície ficasse com átomos de carbono insaturados, que são centros ativos para a oxidação do NO.

Para se poder avaliar o efeito promotor do azoto na atividade catalítica dos materiais de carbono, devem comparar-se os resultados obtidos com os materiais com e sem azoto e com propriedades texturais semelhantes. Representado a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, nas reações realizadas com 1000 ppm de NO e 20% de oxigénio normalizada pela área superficial de mesoporos para as amostras que apresentam áreas superficiais de mesoporos entre os 100 e os 200 m² g⁻¹ (Figura 76), verifica-se que os xerogéis de carbono com azoto apresentam as maiores quantidades de NO convertido por unidade de tempo.

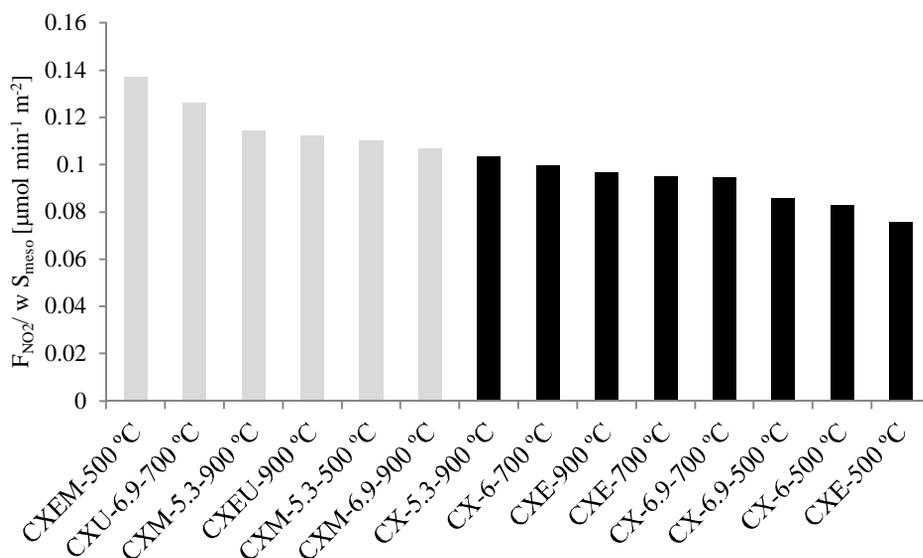


Figura 76 - Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, normalizada pela área específica de mesoporos para as amostras que apresentam áreas superficiais de mesoporos entre os 100 e os 200 m² g⁻¹.

Foi determinada a concentração de centros ativos para as seguintes amostras: AC, AC-U, AC-HNO₃, FI-800°C-20h, CXU-5.3-900°C, CXU-6.9-900°C, CXM-5.3-500°C, CX-6.9-700°C, CXE-900°C, CXEU-900°C, CNT-U, CNT-H₂-900°C e CNT-O₂-6h, de acordo com o método explicado na secção 3.5.9.2. Na Figura 77 está representada a velocidade de conversão de NO, em função da concentração de centros ativos determinados para estas amostras.

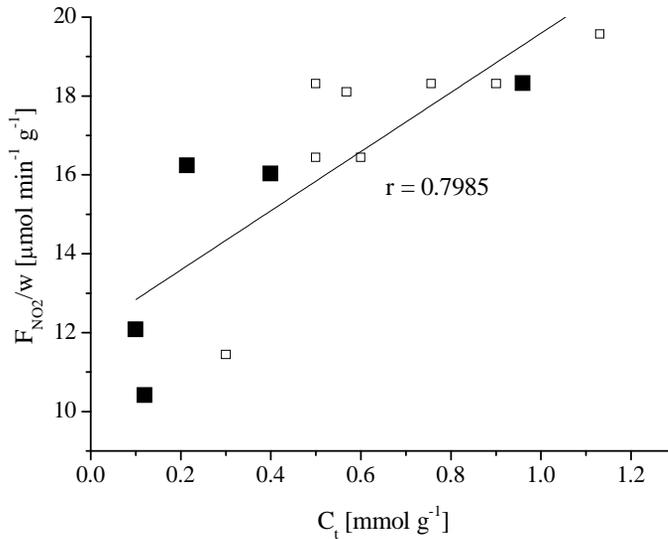


Figura 77 – Quantidade de NO convertido por unidade de tempo, em função da concentração de sítios ativos.

Os pontos que se encontram preenchidos a preto correspondem as amostras que não foram quimicamente modificadas com precursores de azoto. Verifica-se que a quantidade de NO convertida por unidade de tempo, aumenta com a concentração de centros ativos presentes na superfície dos materiais.

4. Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro

4.1 Conclusões gerais

As principais conclusões que se podem retirar da realização deste trabalho sobre o desenvolvimento de materiais de carbono com azoto para a remoção do NO são:

Caracterização textural e química dos carvões ativados

- Os tratamentos realizados modificaram as propriedades texturais e químicas dos carvões ativados;
- O carvão ativado tratado termicamente a 1100°C apresenta a maior área superficial específica (S_{BET} : 1726 m² g⁻¹) enquanto a amostra tratada com ureia apresenta a menor área superficial específica (S_{BET} : 1174 m² g⁻¹);
- Os tratamentos realizados com os precursores de azoto (melamina e ureia) introduziram quantidades significativas de azoto nos carvões ativados. As amostras AC-U (N_{CHNO} :1,3%; N_{XPS} :1,7%) e AC-HNO₃-U-1M-T-P (N_{CHNO} :1,5%; N_{XPS} : 1,4%) apresentam as maiores quantidades de azoto;

Caracterização textural e química das fibras de carbono ativadas

- As fibras de carbono apresentam grandes quantidades de azoto na sua estrutura;
- A ativação teve um forte impacto nas propriedades texturais das fibras de carbono. A área superficial específica e o volume de microporos aumentam com o aumento do tempo de ativação;

Caracterização textural e química dos xerogéis de carbono com e sem azoto

- As propriedades texturais dos xerogéis de carbono sem azoto preparados pelo método 1 dependem do pH de preparação e da temperatura de carbonização;
- Os xerogéis de carbono preparados a pH=5,3 apresentam os valores de área superficial específica e de volume de microporos mais elevados para as três temperaturas de carbonização;
- As propriedades texturais dos xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 1 dependem do pH de preparação, do precursor de azoto utilizado e da temperatura de carbonização;

4. Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro

- Os xerogéis de carbono preparados a pH = 5,3 com melamina apresentam os valores de área superficial específica mais elevados, enquanto os xerogéis de carbono preparados com ureia apresentam os valores mais elevados de área superficial específica quando foram preparados a pH = 6,9;
- Os xerogéis de carbono preparados pelo método 1 com melamina apresentam quantidades de azoto (5,3-3,6%) superiores comparativamente com os xerogéis de carbono preparados com ureia (3,1-2,0%);
- Os grupos azotados introduzidos nos xerogéis de carbono quando foi utilizada ureia como precursor de azoto são termicamente mais estáveis do que os introduzidos com a melamina;
- A quantidade de grupos azotados presente nos xerogéis de carbono depende do precursor de azoto utilizado no processo de síntese dos xerogéis orgânicos e da temperatura a que são carbonizados;
- Os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2 e carbonizados a diferentes temperaturas apresentam propriedades texturais semelhantes mas quantidades de azoto bastante diferentes;
- Os xerogéis de carbono que apresentam as maiores quantidades de azoto foram preparados com ureia;

Caracterização textural e química dos nanotubos de carbono

- É possível alterar as propriedades químicas dos nanotubos de carbono, por tratamentos químicos e térmicos;
- O tratamento com amônia em fase líquida (N_{CHNO} : 0,20%) é menos eficiente na introdução de azoto nos nanotubos de carbono do que o tratamento com ureia (N_{CHNO} : 0,76%);

Ensaio catalítico

- Nas experiências de adsorção do NO realizadas à temperatura ambiente sem oxigênio verificou-se que o NO não fica retido nos materiais de carbono;
- Os materiais preparados apresentam conversões de NO bastante elevadas, especialmente os carvões ativados e os xerogéis de carbono;
- Os xerogéis de carbono com azoto preparados pelo método 2 apresentam conversões de NO mais elevadas do que os preparados pelo método 1;
- De todos os materiais preparados, as fibras de carbono e os nanotubos de carbono apresentam, no geral, as conversões de NO mais baixas;

4. Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro

- As conversões de NO aumentam com a concentração de oxigénio na corrente de alimentação, apresentando um valor máximo com 10% de oxigénio.
- As amostras CX-5.3-900°C, CXE-900°C e CXEU-900°C apresentaram as melhores conversões de NO: 98%, 96% e 94%, respetivamente;
- A incorporação do azoto aumenta significativamente a atividade catalítica dos materiais de carbono na oxidação do NO;
- Dos grupos azotados presentes nos xerogéis de carbono, os que mais contribuíram para atividade catalítica destes materiais foram os grupos piridina em combinação com os grupos pirrole;
- Nos materiais de carbono sem azoto verificou-se que a conversão de NO é uma função crescente da área específica de mesoporos;
- Nos ensaios de longa duração e de reutilização dos catalisadores verificou-se que as alterações químicas e texturais das amostras provocadas pela reação não conduziram à desativação do catalisador;
- A oxidação catalítica do NO é uma reação exotérmica, sendo termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas;
- O mecanismo proposto para a oxidação do NO, consiste na adsorção do oxigénio na superfície do material de carbono, posteriormente o NO reage com o oxigénio adsorvido e forma NO₂, que fica adsorvido e que posteriormente desorve como produto;

4.2 Trabalho Futuro

Neste trabalho a oxidação do NO com os materiais de carbono foi extensivamente estudada. Neste trabalho foram realizados alguns ensaios preliminares de redução de NO com os materiais de carbono (Anexo A). No entanto, em relação à redução do NO com os materiais de carbono ainda há muito trabalho a ser feito.

Será necessário analisar o efeito da composição da alimentação na redução do NO, realizar ensaios de longa duração para avaliar a estabilidade do catalisador e tentar elucidar as diferentes etapas dos mecanismos envolvidos na redução do NO com e sem oxigénio. As amostras terão que ser caracterizadas após os testes catalíticos, para averiguar a possível ocorrência de modificações na textura e na química superficial dos materiais durante as reações que possam explicar a desativação observada.

4. Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro

A aplicação destes processos na indústria exige a utilização de catalisadores estruturados. Neste contexto, a preparação, caracterização e utilização de monólitos de carbono seria de grande interesse.

Referências

- [1] Robert JH, Robert LK. Sources and control of air pollution, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [2] Armor JN. Environmental catalysis. Appl. Catal. B: Environ. 1992;1(4):221-56.
- [3] Nitrogen oxides, NO_x, Emissions to air per industrial activity, European Environmental Agency, EU, 2001.
- [4] Wark K. AIR POLLUTION: Its Origin and Control. 2^o Edição ed. New York: HarperCollins 1981.
- [5] Skalska K, Miller JS, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: A review. Sci. Total Environ. 2010;408(19):3976-89. (16)
- [6] Nevers N. Air Pollution Control Engineering, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [7] Vestreng V, Ntziachristos L, Semb A, Reis S, Isaksen ISA, Tarrasón L. Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures. Atmos. Chem. Phys. 2009;9:1503-20.
- [8] Wojciechowska M, Lomnicki S. Nitrogen oxides removal by catalytic methods. Clean Technologies and Environmental Policy. 1999;1(4):237-47.
- [9] Thomas KM. The release of nitrogen oxides during char combustion. Fuel. 1997;76(6):457-73.
- [10] Fritz A, Pitchon V. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis. Appl. Catal. B: Environ. 1997;13(1):1-25.
- [11] Gómez-García MA, Pitchon V, Kiennemann A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. Environ. Int. 2005;31(3):445-67.
- [12] Glarborg P, Jensen AD, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. Prog. Energ. Combust. 2003;29(2):89-113.
- [13] Agência Portuguesa do Ambiente, Relatório do estado do ambiente, 2011.
- [14] Agência Portuguesa do Ambiente, Portuguese national inventory report on greenhouse gases, 1990-2007 submitted under the United Nations framework convention on climate change and Kyoto protocol, 2009.

- [15] Comissão Europeia (CE), Proposta de decisão do parlamento europeu e do conselho relativa aos esforços a realizar pelos Estados-Membros para atingir os compromissos de redução até 2020, 2008.
- [16] Seinfeld JH. Air Pollution: A Half Century of Progress. *Environmental and Energy Engineering*. 2004;1096-108.
- [17] Baukal C. Everything You Need to Know About NO_x. Controlling and minimizing pollutant emissions is critical for meeting air quality regulations. *Pollution control*. 2005:18-24.
- [18] Chang R. Química, McGraw-Hill, Lisboa, 1994.
- [19] Brunekreef B, Holgate ST. Air pollution and health. *Lancet*. 2002;360(9341):1233-42.
- [20] Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001.
- [21] Comunicação da Comissão [COM(2001) 245]. Programa Ar Limpo para a Europa (CAFE): Para uma Estratégia Temática em matéria de Qualidade do Ar. de 4 de maio de 2001.
- [22] Comunicação da Comissão [COM(2005) 446]. Estratégia Temática sobre Poluição Atmosférica. 21 de setembro de 2005.
- [23] Tomita A. Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants. *Fuel Process. Technol*. 2001;71(1-3):53-70.
- [24] Pârvulescu VI, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO. *Catal. Today*. 1998;46(4):233-316.24
- [25] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today*. 2003;77(4):419-49.
- [26] Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Appl. Catal. A: Gen*. 2001;222(1-2):221-36.
- [27] Martín-Martínez JM, Singoredjo L, Mittelmeijer-Hazeleger M, Kapteijn F, Moulijn JA. Selective catalytic reduction of no with NH₃ over activated carbons. I: Effect of origin and activation procedure on activity. *Carbon*. 1994;32(5):897-904.
- [28] Muñoz J, Marbán G, Fuertes AB. Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres. *Appl. Catal. B: Enviro*. 2000;27(1):27-36.

- [29] Stenger HG, Hepburn JS. Nitric oxide reduction by alumina-supported rhodium, palladium, and platinum. 1. Intrinsic activities and selectivities. *Energ. Fuel.* 1987;1(5):412-6.
- [30] Burch R, Millington PJ. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts. *Catal.Today.* 1995;26(2):185-206.
- [31] Armor JN. Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities? *Catal. Today.* 1995;26(2):99-105.
- [32] Walker AP. Mechanistic studies of the selective reduction of NO_x over Cu/ZSM-5 and related systems. *Catal. Today.* 1995;26(2):107-28.
- [33] Armor JN. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: A review. *Catal. Today.* 1995;26(2):147-58.
- [34] Mochida I, Ogaki M, Fujitsu H, Komatsubara Y, Ida S. Reduction of nitric oxide with activated PAN fibres. *Fuel.* 1985;64(8):1054-7.
- [35] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martinez de Lecea C, Calo JM. Nitrogen oxide (NO) reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area. *Energ. Fuel.* 1993;7(1):146-54.
- [36] Illán-Gómez MJ, Brandán S, Salinas-Martinez de Lecea C, Linares-Solano A. Improvements in NO_x reduction by carbon using bimetallic catalysts. *Fuel* 80 (2001) 2001-05.
- [37] Matsumoto S. DeNO_x catalyst for automotive lean-burn engine. *Catal. Today.* 1996;29(1-4):43-5.
- [38] Iwamoto M. Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen. Progress in 1994. *Catal. Today.* 1996;29(1-4):29-35.
- [39] Garin F. Mechanism of NO_x decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001;222(1-2):183-219. 36
- [40] Pârvulescu VI, Centeno MA, Dupont O, Bârjega R, Ganea R, Delmon B, Grange P. Effect of the support upon the behavior of Cu in NO decomposition exemplified on Cu-ZSM-5 containing Zr. *Catal. Today.* 1999;54(4):507-19.
- [41] Garin F. Environmental catalysis. *Catal. Today.* 2004;89(3):255-68.

- [42] Marquez-Alvarez C, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Removal of NO over carbon-supported copper catalysts. I. Reactivity of NO with graphite and activated carbon. *Carbon*. 1996;34(3):339-46.39
- [43] Szymański GS, Grzybek T, Papp H. Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO_x with NH₃. *Catal. Today*. 2004;90(1–2):51-9.
- [44] Mochida I, Kawano S, Shirahama N, Enjoji T, Moon HS, Sakanishi K, Korai Y, Yasutake A, Yoshikawa M. Catalytic activity of pitch-based activated carbon fiber of large surface area heat-treated at high temperature and its regeneration for NO–NH₃ reaction at ambient temperatures. *Fuel*. 2001;80(15):2227-33.
- [45] Singoredjo L, Kapteijn F, Moulijn JA, Martín-Martínez J-M, Boehm H-P. Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Carbon*. 1993;31(1):213-22.
- [46] Teng H, Hsu YF, Tu YT. Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts - the influence of carbon surface structures and the global kinetics. *Appl. Catal. B: Environ*. 1999;20(2):145-54.
- [47] Huang M-C, Teng H. Nitrogen-containing carbons from phenol–formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃. *Carbon*. 2003;41(5):951-7.
- [48] Mochida I, Kizamori S, Hironaka M, Kawano S, Matsumura Y, Yoshikawa M. Oxidation of NO into NO₂ over Active Carbon Fibers. *Energ. Fuel*. 1994;8(6):1341-4
- [49] Mochida I, Kawabuchi Y, Kawano S, Matsumura Y, Yoshikawa M. High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibres of moderate surface area for oxidation of NO to NO₂ at room temperature. *Fuel*. 1997;76(6):543-8.
- [50] Mochida I, Kishino M, Kawano S, Iwaizono H, Yasutake A, Yoshikawa M-a. Initial Period of NO–NH₃ Reaction over a Heat-Treated Pitch-Based Active Carbon Fiber. *Energ. Fuel*. 1997;11(2):307-10.
- [51] Koebel M, Madia G, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. *Catal. Today*. 2002;73(3–4):239-47.
- [52] Madia G, Koebel M, Elsener M, Wokaun A. The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002 ;41(15):3512-7.

- [53] Klose W, Rincón S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour. *Fuel*. 2007;86(1–2):203-9.
- [54] Ritcher E. Carbon catalysts for pollution control. *Catal. Today*. 1990;7(2):93-112.
- [55] Kong Y, Cha CY. NO_x adsorption on char in presence of oxygen and moisture. *Carbon*. 1996;34(8):1027-33.
- [56] Zhang WJ, Rabiei S, Bagreev A, Zhuang MS, Rasouli F. Study of NO adsorption on activated carbons. *Appl. Catal. B: Environ*. 2008;83(1-2):63-7
- [57] Suzuki T, Kyotani T, Tomita A. Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1994;33(11):2840-5.
- [58] Yang J, Mestl G, Herein D, Schlögl R, Find J. Reaction of NO with carbonaceous materials: 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. *Carbon*. 2000;38(5):729-40.
- [59] Teng H, Suuberg EM. Chemisorption of nitric oxide on char.1. Reversible nitric oxide sorption. *J. Phys. Chem*. 1993; 97(2):478–483.
- [60] Shirahama N, Mochida I, Korai Y, Choi KH, Enjoji T, Shimohara T, Yasutake A. Reaction of NO with urea supported on activated carbons. *Appl. Catal. B: Environ*. 2005;57(4):237-45.
- [61] Shirahama N, Mochida I, Korai Y, Choi KH, Enjoji T, Shimohara T, Yasutake A. Reaction of NO₂ in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber. *Appl. Catal. B: Environ*. 2004;52(3):173-9.
- [62] Sudhakar A, Vivekanand G, Nishith V. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF). *Chem. Eng. J*. 2006;116:25-37.
- [63] Rathore RS, Srivastava DK, Agarwal AK, Verma N. Development of surface functionalized activated carbon fiber for control of NO and particulate matter. *J. Hazard. Mater*. 2010;173(1-3):211-22.
- [64] Mochida I, Shirahama N, Kawano S, Korai Y, Yasutake A, Tanoura M, Fujii S, Yoshikawa M. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area. *Fuel*. 2000;79(14):1713-23.

- [65] García P, Coloma F, Salinas Martínez deLecea C, Mondragón F. Nitrogen complexes formation during NO–C reaction at low temperature in presence of O₂ and H₂O. *Fuel Process Technol.* 2002;77–78(0):255-9.
- [66] Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40:4288–91.
- [67] Guo Z, Xie Y, Hong I, Kim J. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon. *Energ. Convers. Manage.* 2001;42(15–17):2005-18.
- [68] Ahmed SN, Baldwin R, Derbyshire F, McEnaney B, Stencel J. Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons. *Fuel.* 1993;72(3):287-92.
- [69] Wang M-X, Huang Z-H, Shimohara T, Kang F, Liang K. NO removal by electrospun porous carbon nanofibers at room temperature. *Chem. Eng. J.* 2011;170(2-3):505-11.
- [70] Matzner S, Boehm HP. Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons. *Carbon.* 1998;36(11):1697-703.
- [71] Smith RN, Swinehart J, Lesnini D. The oxidation of carbon by nitric oxide. *J. Phys. Chem.* 1959;63(4):544-7.
- [72] Yang J, Mestl G, Herein D, Schlögl R, Find J. Reaction of NO with carbonaceous materials: 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black. *Carbon.* 2000;38(5):715-27.
- [73] Li YH, Lu GQ, Rudolph V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chem. Eng. Sci.* 1998;53(1):1-26.
- [74] Guerrero M, Millera A, Alzueta MU, Bilbao R. Experimental and Kinetic Study at High Temperatures of the NO Reduction over Eucalyptus Char Produced at Different Heating Rates. *Energ. Fuel.* 2011;25(3):1024-33.
- [75] Sorensen CO, Johnsson JE, Jensen A. Reduction of NO over Wheat Straw Char. *Energ. Fuel.* 2001;15(6):1359-68.
- [76] Arenillas A, Pevida C, Rubiera F, Pis JJ. Comparison between the reactivity of coal and synthetic coal models☆. *Fuel.* 2003;82(15–17):2001-6.
- [77] Pevida C, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. Heterogeneous reduction of nitric oxide on synthetic coal chars. *Fuel.* 2005;84(17):2275-9.
- [78] Teng H, Suuberg EM, Calo JM. Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the nitric oxide-carbon gasification reaction. *Energ. Fuel.* 1992;6:398–406.

- [79] Tighe CJ, Dennis JS, Hayhurst AN, Twigg MV. The reactions of NO with diesel soot, fullerene, carbon nanotubes and activated carbons doped with transition metals. *P Combust Inst.* 2009;32(2):1989-96.
- [80] Centi G, Perathoner S, Vazzana F. Catalytic control of non-CO₂ greenhouse gases. *CHEMTECH.* 1999;29(12):48-55.
- [81] Bange HW. Global change: It's not a gas. *Nature* 408(6810):301-302.
- [82] Yamashita H, Tomita A, Yamada H, Kyotani T, Radovic LR. Influence of char surface chemistry on the reduction of nitric oxide with chars. *Energ. Fuel.* 1993;7(1):85-9.
- [83] Rodriguez-Mirasol J, Ooms AC, Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA. NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions. *Combust. Flame.* 1994;99(3-4):499-507.
- [84] Chambrion P, Kyotani T, Tomita A. C-NO reaction in the presence of O₂. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute. 1998: 3053-59.
- [85] Yamashita H, Yamada H, Tomita A. Reaction of nitric oxide with metal-loaded carbon in the presence of oxygen. *Appl. Catal.* 1991;78(2):L1-L6.
- [86] Wan X-k, Shi H-x, Zou X-q, Ge P, Wang D-h. Effect of nitrogen doping on the reduction of nitric oxide with activated carbon in the presence of oxygen. *Journal of Zhejiang Univ - Sc A.* 2008;9(1):113-7.
- [87] Stöhr B, Boehm HP, Schlögl R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. *Carbon.* 1991;29(6):707-20.
- [88] Zawadzki J, Wiśniewski M, Skowrońska K. Heterogeneous reactions of NO₂ and NO-O₂ on the surface of carbons. *Carbon.* 2003;41(2):235-46.
- [89] Setiabudi A, Makkee M, Moulijn JA. The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2004;50(3):185-94.
- [90] Muckenhuber H, Grothe H. A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of NO₂ with carbonaceous materials at elevated temperature. *Carbon.* 2007;45(2):321-9.

- [91] Shen W, Li Z, Liu Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008;1:27-40.
- [92] Marsh H, Heintz EA, Rodríguez-Reinoso F. *Introduction to Carbon Technology*: Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, Alicante, Spain, 1997.
- [93] Patrick JW. *Porosity in carbons: characterization and applications*. New York NY:Wiley. 1995.
- [94] Gergova K, Petrov N, Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994;32(4):693-702. (94)
- [95] González MT, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. Steam activation of olive stone chars, development of porosity. *Carbon*. 1994;32(8):1407-13.(95)
- [96] Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998;36(3):159-75.
- [97] Adib F, Bagreev A, Bandosz TJ. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons. *Langmuir*. 2000;16(4):1980-6.
- [98] Boudou JP, Chehimi M, Broniek E, Siemieniowska T, Bimer J. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*. 2003;41(10):1999-2007.
- [99] Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJM, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*. 2003;41(4):811-21.
- [100] Domingo-García M, López-Garzón FJ, Pérez-Mendoza M. Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon. *J. Colloid. Interf. Sci*. 2000;222(2):233-40.
- [101] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994;32(5):759-69.
- [102] Mayer ST, Pekala RW, Kaschmitter JL. The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device. *J. Electrochem. Soc*. 1993;140:446-51.
- [103] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, Okazaki M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*. 1997;35(6):791-6.

- [104] Lin C, Ritter JA. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*. 1997;35(9):1271-8.
- [105] Tamon H, Ishizaka H, Araki T, Okazaki M. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels *Carbon*. 1998;36:1257-62.
- [106] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* 1989;24(9):3221-7.
- [107] Job N, Théry A, Pirard R, Marien J, Kocon L, Rouzaud J-N. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*. 2005;43(12):2481-94.
- [108] Job N, Pirard R, Marien J, Pirard J-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon*. 2004;42(3):619-28.
- [109] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* 2003;15(2):101-14.
- [110] Juárez-Pérez EJ, Calvo EG, Arenillas A, Menéndez JA. Precise determination of the point of sol–gel transition in carbon gel synthesis using a microwave heating method. *Carbon*. 2010;48(11):3306-8.
- [111] Mahata N, Pereira MFR, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD, Figueiredo JL. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008;324:150-5.
- [112] Job N, Heinrichs B, Lambert S, Pirard JP, Colomer JF, Vertruyen B, et al. Carbon xerogels as catalyst supports: Study of mass transfer. *AIChE J.* 2006;52(8):2663-76.
- [113] Jayne D, Zhang Y, Haji S, Erkey C. Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2005;30(11):1287-93.
- [114] Kang KY, Lee BI, Lee JS. Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*. 2009;47(4):1171-80.
- [115] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*. 2005;43(3):455-65.117
- [116] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*. 2001;39(6):937-50.

- [117] Horikawa T, Hayashi Ji, Muroyama K. Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*. 2004;42(8–9):1625-33.
- [118] Samant PV, Gonçalves F, Freitas MMA, Pereira MFR, Figueiredo JL. Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon*. 2004;42(7):1321-5.
- [119] Lin C, Ritter JA. Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels. *Carbon*. 2000;38(6):849-61.
- [120] López MCB, MartínezAlonso A, Tascón JMD. Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2000;34(2):171-9.
- [121] Muñoz J, Herrero JE, Fuertes AB. Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres. *Appl. Catal. B: Environ.* 1998;18(1–2):171-9.
- [122] Mochida I, Korai Y, Shirahama M, Kawano S, Hada T, Seo Y, Yoshikawa M, Yasutake A. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon*. 2000;38(2):227-39.
- [123] Nabais JMV, Carrot PJM, PJMC, Ribeiro-Carrott MML, Menéndez JA. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave. *Carbon*. 2004;42:1315-20.
- [124] Suzuki M. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. *Carbon*. 1994;32(4):577-86.
- [125] Oya A, Yoshida S, Alcaniz-Monge J, Linares-Solano A. Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores. *Carbon*. 1996;34(1):53-7.
- [126] Carrott PJM, Nabais JMV, Ribeiro-Carrott MML, Pajares JA. Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon*. 2001;39(10):1543-55.
- [127] Sutasinpromprae J, Jitjaicham S, Nithitanakul M, Meechaisue C, Supaphol P. Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers. *Polym. Int.* 2006;55(8):825-33.
- [128] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354: 56–8.
- [129] Ajayan PM. Nanotubes from Carbon. *Chem. Rev.* 1999;99(7):1787-800.
- [130] Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A, Schlögl R, Su DS. Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. *Science*. 2008;322(5898):73-7.

- [131] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* 2006;106(3):1105-36.
- [132] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003;253(2): 337-358.
- [133] Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, in *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp and JL Figueiredo, Editors. 2009, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey.
- [134] Rajalakshmi N, Dhathaheryan KS, Govindaraj A, Satishkumar BC. Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *Electrochim. Acta.* 2000;45:4511-55.
- [135] Kang H, Jeong S. Nitrogen doping and chirality of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* 2004;70:233411.
- [136] Du CY, Zhao TS, Liang ZX. Sulfonation of carbon-nanotube supported platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2008;176(1):9-15.
- [137] Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small.* 2005;1(2):180-92.
- [138] Serp P, Castillejos E. Catalysis in carbon nanotubes. *Chemcatchem.* 2010;2:41-7.
- [139] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999;37(9):1379-89.
- [140] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46: 4110-4115.
- [141] Lukaszewicz JP. Carbon-film-based humidity sensor containing sodium or potassium. Recovery effect. *Sensors Actuat. B: Chem.* 1999;60(2):184-90.
- [142] Chen X, Zhang Y, Gao XP, Pan GL, Jiang XY, Qu JQ, Wu F, Yan J, Song DY. Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2004;29:743-8.
- [143] Jurewicz K, Pietrzak R, Nowicki P, Wachowska H. Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea. *Electrochimica Acta.* 2008;53(16):5469-75.

- [144] Montes-Morán MA, Suárez D, Menéndez JA, Fuente E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*. 2004;42(7):1219-25.
- [145] Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal. Today*. 2010;150(1–2):2-7.
- [146] Strelko VV, Kuts VS, Thrower PA. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon*. 2000;38(10):1499-503.
- [147] Boehm HP. Catalytic properties of nitrogen-containing carbons in *Carbon Materials for Catalysis*. P. Serp, J.L. Figueiredo, Editors. 2009, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey.
- [148] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres. *Carbon*. 2003;41(10):1925-32.
- [149] Bimer J, Saibut PD, Berłożecki S, Boudou J-P, Broniek E, Siemienińska T. Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: Sulfur removal capabilities. *Fuel*. 1998;77(6):519-25.
- [150] Kodama M, Yamashita J, Soneda Y, Hatori H, Kamegawa K. Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam. *Carbon*. 2007;45(5):1105-7.
- [151] Boudou JP, Parent P, Suárez-García F, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES. *Carbon*. 2006;44(12):2452-62.
- [152] Gorgulho HF, Gonçalves F, Pereira MFR, Figueiredo JL. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*. 2009;47(8):2032-9.
- [153] Pérez-Cadenas M, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF. Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels. *Langmuir*. 2008;25(1):466-70.
- [154] Zhang R, Li W, Liang X, Wu G, Lü Y, Zhan L, Chunxiang L, Licheng L. Effect of hydrophobic group in polymer matrix on porosity of organic and carbon aerogels from sol-gel polymerization of phenolic resole and methylolated melamine. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003;62(1–2):17-27.

- [155] Kapteijn F, Moulijn JA, Matzner S, Boehm HP. The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂. *Carbon*. 1999;37(7):1143-50.
- [156] Balón M, Carmona MC, Muñoz MA, Hidalgo J. The acid-base properties of pyrrole and its benzologs indole and carbazole. A reexamination from the excess acidity method. *Tetrahedron*. 1989;45(23):7501-4.
- [157] Seredych M, Hulicova-Jurcakova D, Lu GQ, Bandosz TJ. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*. 2008;46(11):1475-88.
- [158] Bagreev A, Menendez JA, Dukhno I, Tarasenko Y, Bandosz TJ. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon*. 2004;42(3):469-76.
- [159] Tessonier JP, Rosenthal D, Hansen TW, Hess C, Schuster ME, Blume R, et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*. 2009;47(7):1779-98.
- [160] Menéndez JA, Phillips J, Xia B, Radovic LR. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*. 1996; 12: 4404–10.
- [161] Faria PCC, Órfão JJM, Pereira MFR. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res*. 2004;38(8):2043-52.
- [162] Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA, Zhu Q, Thomas KM. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*. 1995;33(11):1641-53.
- [163] Lahaye J, Nanse G, Fioux P, Bagreev A, Broshnik A, Strelko V. Chemical transformation during the carbonisation in air and the pyrolysis under argon of a vinylpyridine-divinylbenzene copolymer by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci*. 1999;147(1-4):153-74.
- [164] Jansen RJJ, Bekkum H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*. 1995;33(8):1021-7.
- [165] Vinke P, Eijk der van M, Verbree M, Voskamp AF, Bekkum H. Modification of the surfaces of a gas-activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon* 1994; 32: 675-686.

- [166] Arrigo R, Hävecker M, Wrabetz S, Blume R, Lerch M, McGregor J, Parrot EPJ, Zeitler JA, Gladden LF, Knop-Gericke A, Schlögl R, Su DS. Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination. *J. Am. Chem. Soc.* 2010;132(28):9616-30.
- [167] Kim S, Kim H-J. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins. *Bioresource Technol.* 2005;96(13):1457-64.
- [168] Valdés H, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Zaror CA. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir.* 2002; 18: 2111-2116.
- [169] Menéndez JA, Phillips J, Xia B, Radovic LR. On the modification and characterization of chemical properties of activated carbon: In search of carbons with stable basic properties. *Langmuir.* 1996;12:4404-10.
- [170] Kaneko K, Shindo N. Effect of α -FeOOH dispersion on adsorption characteristics of pitch-based activated carbon fibers against NO, SO₂, and NH₃. *Carbon.* 1989;27(6):815-20.
- [171] Czerw R, Terrones M, Charlier JC, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, Grobert N, Terrones H, Tekleab D, Ajayan PM, Blau W, Rühle M, Carroll DL. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 2001;1(9):457-60.
- [172] Zhu Z, Liu Z, Liu S, Niu H. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature. *Fuel.* 2000;79(6):651-8.
- [173] Li K, Ling L, Lu C, Qiao W, Liu Z, Liu L, Mochida I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers. *Carbon.* 2001;39(12):1803-8.172
- [174] Mangun CL, DeBarr JA, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers. *Carbon.* 2001;39(11):1689-96.
- [175] López D, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F, Mondragón F. Low-temperature catalytic adsorption of NO on activated carbon Materials. *Langmuir.* 2007;23:12131-7.
- [176] Deliyanni E, Bandosz TJ. Effect of carbon surface modification with dimethylamine on reactive adsorption of NO_x. *Langmuir.* 2011; 27: 1837-1843.

- [177] Stanmore BR, Tschamber V, Brillhac JF. Oxidation of carbon by NO_x , with particular reference to NO_2 and N_2O . *Fuel*. 2008;87(2):131-46.
- [178] Laine NR, Vastola FJ, Walker PL. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction. *J. Phys. Chem-us*. 1963;67(10):2030-4.
- [179] Shimizu T, Sazawa Y, Adschiri T, Furusawa T. Conversion of char-bound nitrogen to nitric oxide during combustion. *Fuel*. 1992;71(4):361-5.
- [180] Jan EJ. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion. *Fuel*. 1994;73(9):1398-415.
- [181] Bai S-l, Zhao J-h, Wang L, Zhu Z-p. Study of low-temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over carbon-nanotube-supported vanadium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2009;37(5):583-7.
- [182] Fan X, Qiu F, Yang H, Tian W, Hou T, Zhang X. Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over Mn–Ce–OX/TiO₂-carbon nanotube composites. *Catal. Commun*. 2011;12(14):1298-301.
- [183] Chen X, Gao S, Wang H, Liu Y, Wu Z. Selective catalytic reduction of NO over carbon nanotubes supported CeO₂. *Catal. Commun*. 2011;14(1):1-5.
- [184] Wang L, Huang B, Su Y, Zhou G, Wang K, Luo H, Ye D. Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Catalytic activity and characterization. *Chem. Eng. J*. 2012;192(0):232-41.
- [185] Yao Y, Zhang S-l, Zhong Q, Liu X-x. Low-temperature selective catalytic reduction of NO over manganese supported on TiO₂ nanotubes. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2011;39(9):694-701.

Anexo A

Anexo A. Estudos preliminares da redução do NO com materiais de carbono

A redução do NO utilizando os materiais de carbono como catalisadores é um processo promissor, devido ao NO ser reduzido a N_2 sem a necessidade de adição de um agente redutor, tal como, NH_3 , CO e H_2 .

Muitos estudos sobre a redução do NO com os materiais de carbono focaram-se no efeito das espécies oxigenadas e metálicas na atividade catalítica destes materiais. Nos últimos anos foi descoberto que os grupos azotados têm um papel importante na formação do azoto [23, 70, 57, 86].

Os carvões ativados apresentaram bons desempenhos na oxidação do NO a NO_2 à temperatura ambiente (Secção 3.5), em especial os com azoto. Nesta secção os carvões ativados serão utilizados como catalisadores na redução do NO com e sem oxigénio, e será avaliado o papel dos grupos azotados na redução do NO.

A atividade catalítica dos carvões ativados na redução do NO será estudada por meio de ensaios de redução a temperatura programada e por reações isotérmicas.

Anexo A.1 - Redução do NO com carvões ativados sem a presença de oxigénio

Em primeiro lugar será estudada a redução do NO sem oxigénio com os carvões ativados. Foram realizados ensaios de redução a temperatura programada com o carvão ativado original e com o carvão ativado tratado com ureia, de forma a verificar a que temperatura é que carvões ativados começam a reduzir o NO.

Os ensaios de redução a temperatura programada foram realizados com 1000 ppm de NO, 0,2 g de catalisador, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de caudal de gás (NO em He) e com uma rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} até 950°C .

Os perfis de redução do NO obtidos para as amostras AC e AC-U estão representados na Figura A.1.

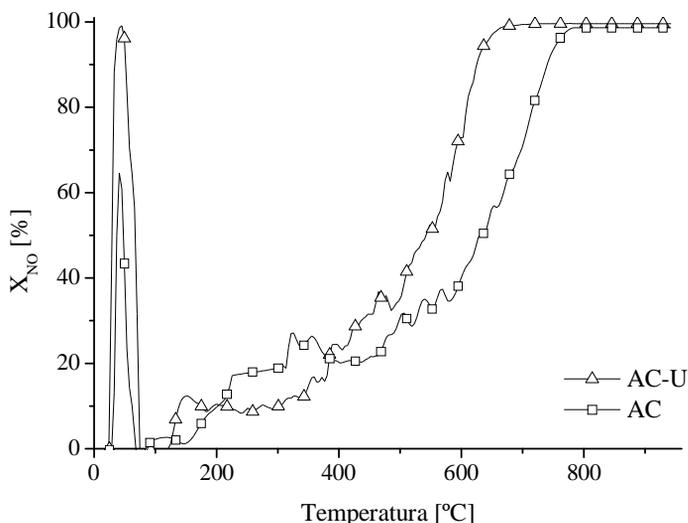


Figura A.1– Perfis de conversão de NO obtidos para as amostras AC e AC-U.

Foi realizado um ensaio de redução a temperatura programada sem catalisador e verificou-se que o NO é termicamente estável.

Observando a Figura A.1 verifica-se que a baixas temperaturas existe um grande aumento na conversão do NO, devido a uma rápida adsorção do NO nos materiais de carbono.

Os carvões começam a reduzir o NO aproximadamente aos 100°C, no entanto, as conversões de NO obtidas para as temperaturas de reação inferiores a 500°C são baixas.

As amostras AC-U e AC apresentam comportamentos catalíticos diferentes. Com a amostra AC-U a redução total do NO foi conseguida aos 622°C e com amostra AC aos 775°C.

A amostra AC-U apresenta uma área superficial específica inferior relativamente à amostra AC; no entanto, a remoção total do NO é conseguida a temperaturas mais baixas, devido à amostra AC-U apresentar uma maior quantidade de azoto. Pode-se concluir que o desempenho dos catalisadores na redução do NO depende da química superficial dos materiais de carbono.

De uma forma genérica, nas curvas de TPR podem ser distinguidas as seguintes zonas:

- Adsorção: A baixas temperaturas o NO é adsorvido no catalisador;

- Dessorção: O NO previamente adsorvido é libertado, obtendo-se uma concentração de NO à saída do reator superior à alimentada;
- No intervalo de temperaturas entre os 150 e os 500°C, as conversões de NO obtidas não são muito elevadas. A reação do NO com os materiais de carbono a estas temperaturas é governada pela quimissorção do NO na superfície do carbono com a formação de complexos oxigenados [72];
- Depois dos 500°C existe um grande aumento da conversão de NO. Com o aumento da temperatura, a reação de gasificação torna-se mais relevante do que a quimissorção do NO na superfície do carbono. Os complexos oxigenados na superfície dessorvem como CO₂ criando mais sítios ativos para a reação com o NO. A altas temperaturas, existe um maior número de sítios suscetíveis para a quimissorção do NO e portanto para a formação de C(N) para depois reagirem com o NO formando o azoto.

Como no ensaio de redução a temperatura programado realizado com a amostra AC-U se atingiu a remoção total do NO aos 622°C. As reações isotérmicas com os carvões ativados foram realizadas a essa temperatura.

As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO, 100 cm³ min⁻¹ de caudal de gás e 0,2 g de catalisador.

Na Figura A.2 apresentam-se os perfis de atividade obtidos a 622°C com as amostras que apresentam as menores quantidades de azoto: carvão ativado original, carvão ativado tratado termicamente a 1100°C e carvão ativado tratado com oxigénio em fase gasosa.

Os resultados de reação apresentados foram obtidos ao fim de 4 horas de reação, tempo ao fim do qual o processo se encontra em estado estacionário.

Como se previa pelos ensaios de redução a temperatura programada o carvão ativado original e o tratado termicamente a 1100°C, apresentam uma atividade catalítica desprezável para esta temperatura de reação.

A amostra AC-O ao fim de 4 horas consegue converter cerca de 12% de NO, nesta reação não se observou a libertação de NO₂.

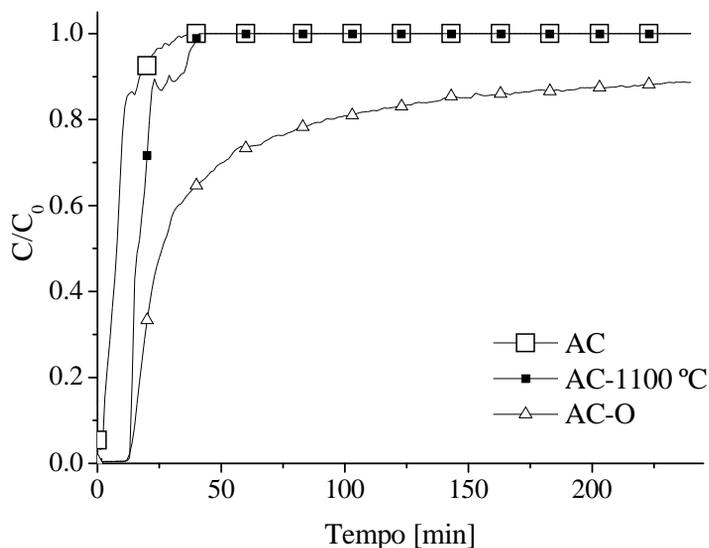


Figura A.2 – Perfis de atividade isotérmica a 622°C do carvão ativado original, tratado termicamente a 1100°C e oxidado com 5% de oxigênio em fase gasosa.

A atividade catalítica dos materiais de carbono na redução do NO não deverá estar relacionada com as suas propriedades texturais, porque apesar da amostra AC-1100°C apresentar uma elevada área superficial específica não consegue converter o NO.

Na Tabela A.1 estão representadas as conversões de NO obtidas com os carvões ativados que apresentam as maiores quantidades de azoto, verificando-se que as conversões de NO obtidas com estas amostras são bastante superiores relativamente às obtidas com as amostras AC, AC-O e AC-1100°C.

Nas reações isotérmicas realizadas a 622°C foi atingida a conversão praticamente total do NO com as amostras AC-U-0.1M-T-P, AC-U e AC-U-1M-T-P. As amostras que apresentam os melhores desempenhos são as que apresentam as maiores quantidades de azoto. Com base nestes resultados pode-se concluir que a presença do azoto nos carvões ativados é o factor chave para que estes sejam capazes de remover o NO a esta temperatura de reação.

Como foram obtidas conversões de NO bastante elevadas nas reações isotérmicas realizadas a 622°C, reduziu-se a temperatura de reação para 580°C. Com esta temperatura de reação as conversões de NO diminuem bastante, exceto para

amostra AC-M e AC-U que continuam apresentar conversões de NO bastante elevadas.

Tabela A.1- Conversões de NO obtidas para as várias temperaturas de reação.

Amostra	Temperatura [°C]			
	622	580	550	539
X_{NO} [%]				
AC-HNO ₃	88	49	-	-
AC-M	95	80	-	-
AC-U-0.1M-T-P	100	56	-	-
AC-U	100	96	57	7
AC-U-1M-T-P	99	52	-	-

Ainda foram realizadas experiências com temperaturas de reação mais baixas com a amostra AC-U. Na reação realizada a 539°C apenas foi convertido 7% do NO.

O carvão tratado com melamina apresenta uma conversão de NO de 95%. Ao fim das quatro horas de reação está ser libertado cerca de 46,97 ppm de NO e não foi observado a libertação de NO₂.

Os gases de saída da reação do NO com a amostra AC-M para além de serem analisados com o analisador de NO-NO₂-NO_x. Também foram analisados com um espectrómetro de massa. No espectrómetro de massa foram seguidas as seguintes massas: 14, 16, 28, 30, 44 e 46.

Na Figura A.3 (a) e (b) estão representados os sinais 28 e 44, respetivamente, resultantes do aquecimento e da reação do NO com a amostra AC-M. O sinal 28 deverá corresponder a libertação do azoto e do monóxido de carbono e o sinal 44 deverá corresponder a libertação do CO₂.

A linha cinzenta na Figura A.3 (a) e (b) corresponde ao aquecimento da amostra até aos 622°C, antes de a reação começar.

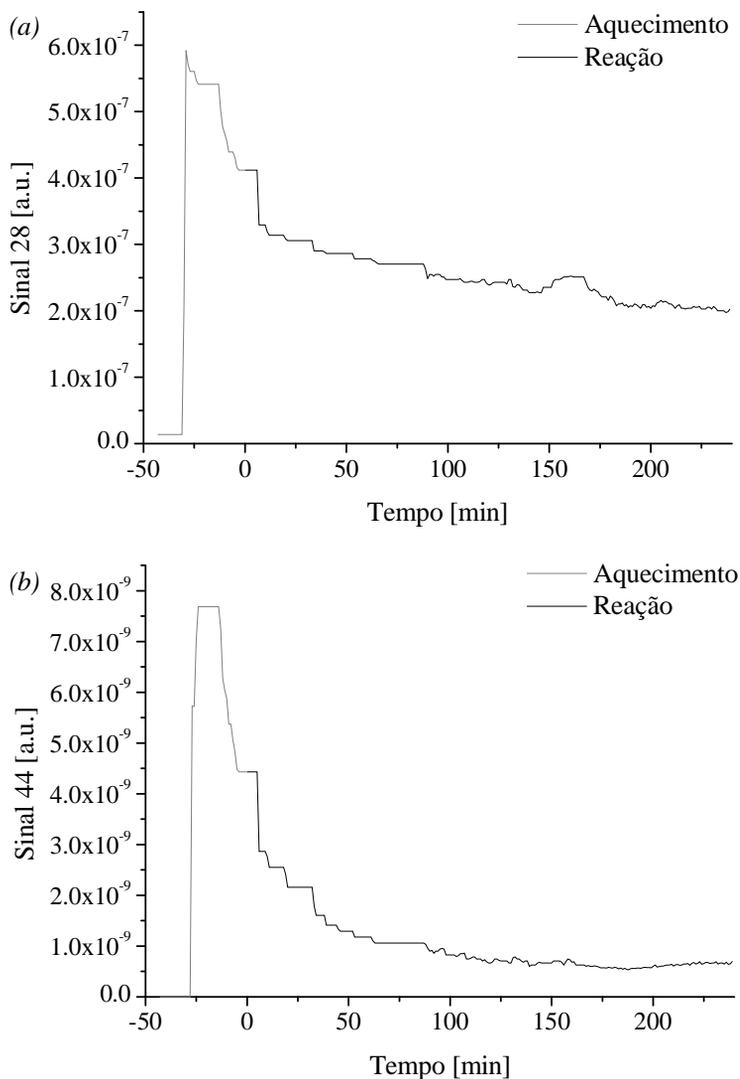


Figura A.3 – Sinais do espectrômetro de massa: (a) sinal 28 e (b) sinal 44.

Durante o aquecimento da amostra até 622°C , existe um grande aumento da intensidade dos sinais 28 e 44, que deverá corresponder a decomposição dos grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais sob a forma de CO e de CO_2 .

Quando a reação começa, a intensidade dos sinais 28 e 44 diminui. Sendo que no final da reação estão a sair 142 ppm de CO_2 .

A intensidade do sinal 28, que está em unidades arbitrárias foi convertida em concentração de azoto e verificou-se que ao fim das 4 horas estavam a ser libertados 2034 ppm de azoto. No entanto, para o balanço de material fechar seriam apenas necessários 953 ppm de N_2 , o que significa que no sinal 28 está a haver a contribuição do CO.

Verificou-se que existe uma boa correlação entre os sinais com as massas 28 e 14, o que revela que está a ser libertado azoto.

De acordo com o mecanismo de reação proposto por Yang et al. [72], o NO reage com a superfície do carbono e forma complexos oxigenados C(O) e azotados C(N). Posteriormente os complexos azotados reagem com o NO e forma-se azoto. Também propuseram a libertação do CO e do CO_2 pela decomposição dos complexos oxigenados formados na superfície dos materiais pela quimissorção do NO.

A explicação para que os materiais de carbono com azoto comecem a reduzir o NO a temperaturas mais baixas do que as verificadas com os materiais sem azoto é o facto de estes materiais já terem na sua superfície complexos azotados que podem interagir com o NO para formar azoto. Enquanto nos materiais sem azoto, a temperatura de reação tem que ser mais alta para que ocorra a adsorção dissociativa do NO, para serem formados os complexos azotados.

Anexo A.2- Redução do NO com carvões ativados na presença de oxigénio

A influência do oxigénio na redução do NO com os materiais de carbono tem atraído bastante atenção [34, 82].

Como a queima dos catalisadores é um sério problema para a aplicação deste processo a nível industrial. Realizou-se um ensaio termogravimétrico com o carvão ativado original com o objetivo de averiguar a que temperatura é que acontece a combustão total do carvão.

Os ensaios foram realizados por aquecimento da amostra de 50°C até 900°C com uma rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e com um caudal de 50 cm³ min⁻¹ de ar. O termograma obtido com a amostra AC está representado na Figura A.4.

Observando a Figura A.4, verifica-se que o carvão ativado começa a perder massa a partir dos 350°C. Sendo que a combustão total do carvão acontece aos 700°C, por isso a temperatura final dos ensaios de redução a temperatura programada foi de 600 °C.

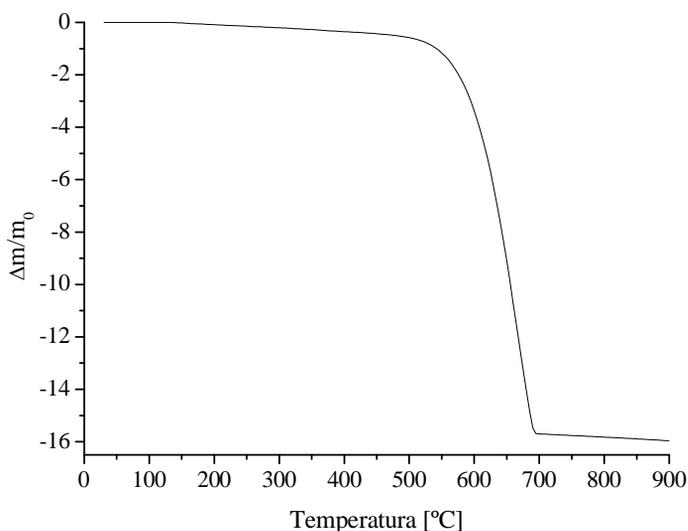


Figura A.4– Análise térmica da amostra AC.

Os ensaios de redução a temperatura programada na presença de oxigénio foram realizados com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio e com uma rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600°C .

Na Figura A.5 estão representadas as conversões de NO obtidas para a amostra AC em função da temperatura de reação. Para termos de comparação, também foi incluído o perfil das conversões de NO obtidas com a amostra AC nos ensaios de redução a temperatura programada sem oxigénio.

Foi realizado um ensaio em branco tendo-se verificado que a conversão de NO em fase homogénea mantém-se constante, sendo de 37%.

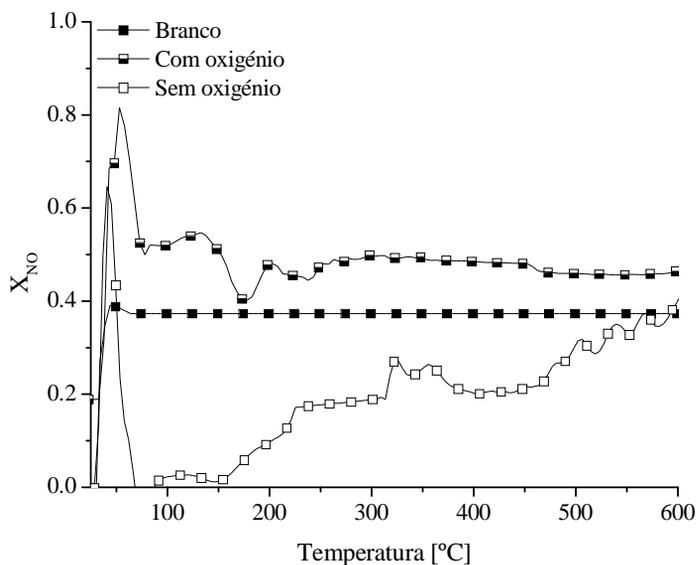


Figura A.5– Ensaio de redução a temperatura programa com a amostra AC com e sem oxigênio.

As conversões de NO obtidas na presença de oxigênio são superiores às obtidas na sua ausência.

Na presença de oxigênio no intervalo de temperaturas entre os 200 e os 600°C, a conversão de NO mantém-se praticamente constante (X_{NO} : 48%).

Na Figura A.6 estão representados os perfis de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada com a amostra AC-U com e sem oxigênio em função da temperatura de reação.

Observando a Figura A.6, verifica-se que na presença de oxigênio a redução do NO pelo carvão ativado tratado com ureia no intervalo de temperaturas entre os 100°C e os 500°C é superior à observada no ensaio realizado sem oxigênio.

Na presença do oxigênio o carvão começa a reduzir o NO a temperaturas mais baixas do que as verificadas nos ensaios realizados sem oxigênio. Porque a gasificação do carvão pelo oxigênio conduz à criação de sítios ativos capazes de reduzir o NO em azoto.

Com o aumento da temperatura o catalisador perde atividade porque entra em combustão devido à presença do oxigênio.

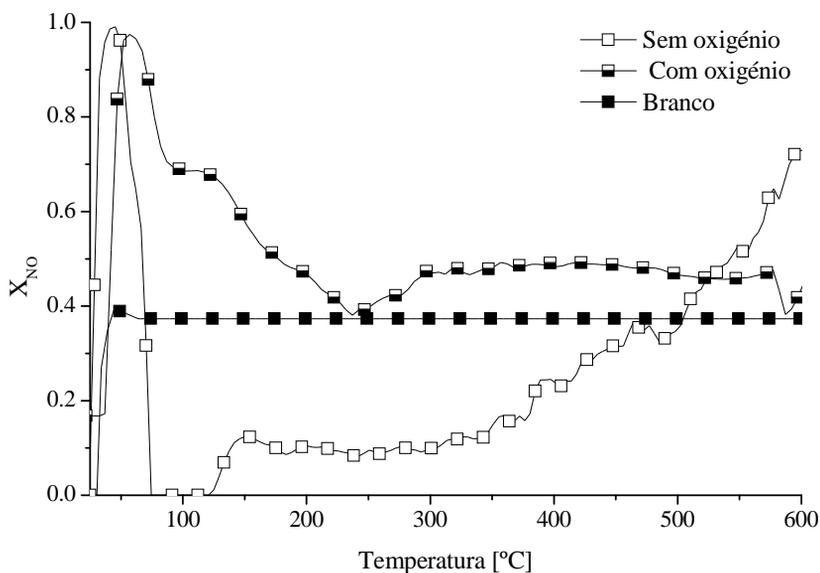


Figura A.6– Ensaio de redução a temperatura programa com a amostra AC-U sem e com oxigênio.

Como o carvão ativado começa a perder massa a partir dos 350°C (Figura A.4), as reações isotérmicas da redução do NO na presença de oxigênio foram realizadas a essa temperatura.

O consumo do carvão pode reduzir a velocidade de reação. Através de um ensaio termogravimétrico foi então analisada a perda de massa do carvão ativado original a 350°C durante 4 horas. Durante as 4 horas do ensaio o carvão praticamente não perde massa. No final do ensaio a perda de massa não excedeu os 2%.

As reações foram realizadas a 350°C, com 1000 ppm de NO, 20% de oxigênio e 100 cm³ min⁻¹ de caudal de gás. Os perfis de conversão do NO obtidos nas reações isotérmicas com as várias amostras de carvão ativado estão representados na Figura A.7.

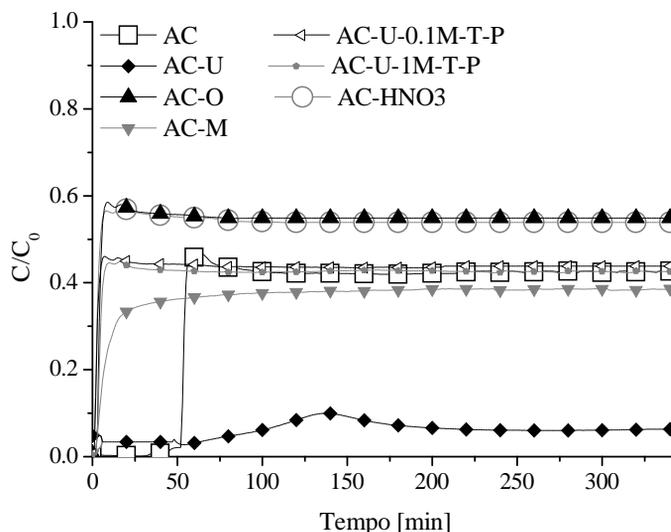


Figura A.7– Ensaios isotérmicos a 350°C com os carvões ativados.

Examinando a Figura A.7, verifica-se que os carvões utilizados apresentam comportamentos bastantes diferentes na redução do NO a 350°C. Nestas experiências foram obtidas as seguintes conversões de NO: 47%, 61%, 58%, 45%, 66%, 94% e 58% com as amostras AC-HNO₃, AC-M, AC, AC-O, AC-U-0.1M-T-P, AC-U e AC-U-1M-T-P, respetivamente.

Apenas a amostra AC-U apresenta uma elevada conversão de NO com estas condições experimentais, as outras amostras apresentam conversões de NO entre os 45-66%.

Na reação isotérmica realizada a 622°C com o carvão ativado sem a presença de oxigénio verificou-se não existia redução de NO, no entanto, na reação realizada com a mesma amostra a 350°C e com 20% de oxigénio esta amostra apresentou uma conversão de 58%. A presença do oxigénio faz com que sejam formados mais complexos oxigenados aumentando assim os sítios ativos para a redução do NO.

Nas reações isotérmicas a 350°C com 20% de oxigénio para além de ser libertado NO, também foi libertado NO₂, N₂ e CO₂. Pelos valores da concentração de azoto, verificou-se que não é libertado CO.

Observando a Figura A.8, verifica-se que a amostra AC-U apresenta as maiores quantidades de NO₂ e N₂ libertadas, porque também é amostra que apresenta a

melhor conversão de NO. No entanto, NO é convertido principalmente a NO₂ e não em azoto.

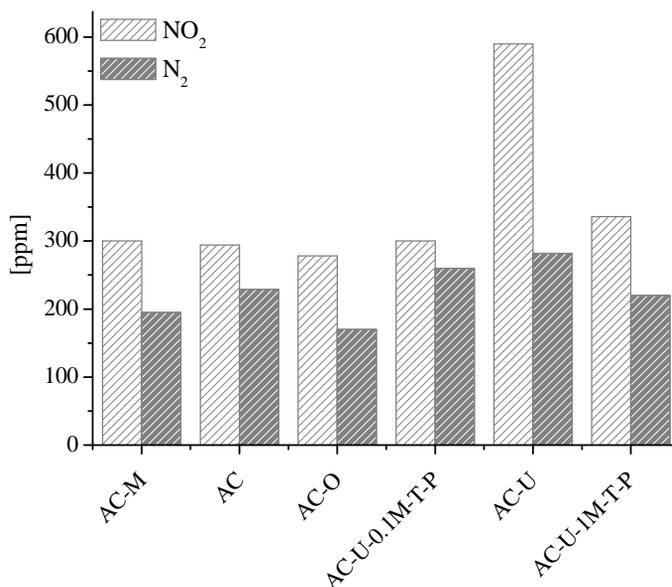


Figura A.8- Quantidades de NO₂ e N₂ libertadas durante a reação isotérmica a 350°C na presença de oxigénio.

O oxigénio aumenta a atividade catalítica dos carvões ativados na redução do NO, porque na presença do oxigénio, existe a formação do NO₂. A presença do NO₂ facilita a decomposição dos complexos oxigenados [88-90], fazendo com que os sítios ativos para a redução do NO fiquem livres a temperaturas mais baixas. E por esta razão que a redução do NO na presença de oxigénio ocorre a temperaturas mais baixas.

Anexo A.3 Redução do NO sem a presença de oxigénio com os xerogéis de carbono

A atividade catalítica dos xerogéis de carbono com e sem azoto foi avaliada na redução do NO sem a presença de oxigénio, pela realização de ensaios de redução a temperatura programada. Os ensaios foram realizados com 1000 ppm de NO, 0,2 g de catalisador, 100 cm³ min⁻¹ de caudal de gás, uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ e a temperatura final dos ensaios foi 950°C.

Os perfis dos ensaios de redução a temperatura programada para os xerogéis de carbono com azoto preparados com melamina (método 1) foram expressos em termos da conversão de NO, e estão representados na Figura A.9.

Os xerogéis de carbono preparados com melamina (método 1) utilizados como catalisadores para estes ensaios foram os seguintes: CXM-6-700°C, CXM-6.9-900°C, CXM-5.3-700°C e CXM-6.9-700°C.

Estes materiais apresentam propriedades texturais e químicas muito diferentes. A amostra CXM-5.3-700°C apresenta a maior área superficial específica (S_{BET} : $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enquanto a amostra CXM-6-700°C apresenta a menor área superficial específica de $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em termos das quantidades de azoto, embora todas as amostras apresentem grandes quantidades, a amostra CXM-6-700°C apresenta o maior valor (N_{CHNO} : 4,4%).

Observando a Figura A.9, verifica-se que as amostras apresentam diferentes comportamentos na redução do NO. Nestas experiências, o desempenho dos catalisadores foi avaliado comparando T_0 , $T_{50\%}$ e $T_{100\%}$. Em que, T_0 , corresponde à temperatura a que começa a redução do NO, $T_{50\%}$ corresponde à temperatura a que se atinge 50% de conversão de NO e $T_{100\%}$, corresponde à temperatura a que se atinge a remoção total do NO.

As amostras CXM-6-700°C, CXM-6.9-900°C, CXM-5.3-700°C e CXM-6.9-700°C começam a converter o NO às seguintes temperaturas: 495°C, 645°C, 404°C e 624°C, respetivamente. A amostra que apresenta a conversão de NO de 50% à temperatura mais baixa foi a amostra CXM-5.3-700°C ($T_{50\%}$: 715°C).

A amostra CXM-6.9-700°C atinge a conversão de NO de 87% e depois começa a perder atividade.

As amostras que apresentam os melhores comportamentos na redução do NO são as amostras CXM-5.3-700°C e CXM-6-700°C. Estas amostras apresentam propriedades texturais bastantes diferentes. A amostra CXM-6-700°C embora tenha uma área superficial específica de $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresenta um comportamento catalítico semelhante ao da amostra CXM-5.3-700°C que apresenta uma área superficial específica de $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O facto da amostra CXM-6-700°C ter uma quantidade de azoto superior à da amostra CXM-5.3-700°C poderá estar a compensar o facto de apresentar uma área superficial específica mais baixa.

As amostras CXM-6-700°C e CXM-5.3-700°C começam a reduzir o NO e depois existe um grande aumento na sua atividade por volta dos 650°C até aos 100% de redução do NO.

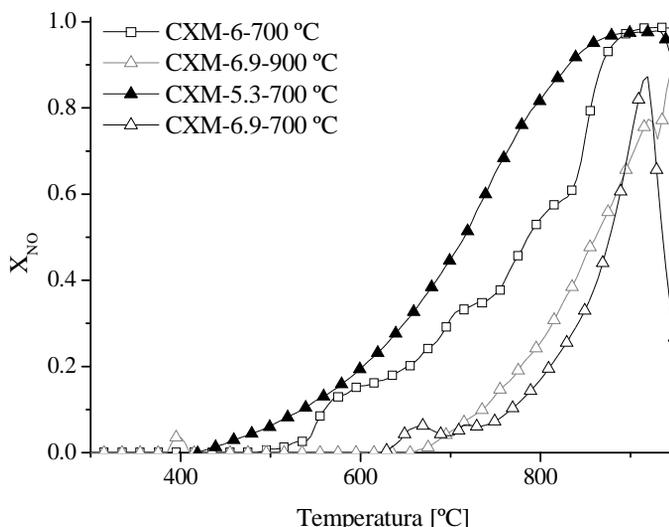


Figura A.9 – Curvas de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada sobre os xerogéis de carbono preparados com melamina pelo método 1.

As amostras CXM-6.9-700°C e CXM-6.9-900°C apresentam comportamentos ligeiramente diferentes, o aumento da redução do NO com a temperatura parece ser mais suave.

Na Figura A.10 estão representados os perfis de redução do NO com os xerogéis de carbono preparados com ureia. As experiências foram realizadas com 1000 ppm de NO sem a presença de oxigénio e com as seguintes amostras: CXU-5.3-900°C, CXU-6-700°C, CXU-6-900°C e CXU-6.9-700°C.

Estas amostras apresentam comportamentos muito diferentes na redução do NO. As amostras CXU-6-700°C e CXU-6-900°C começam a reduzir o NO a temperaturas mais baixas sendo também as que atingem a conversão de NO de 50% mais cedo.

A redução do NO com as amostras CXU-5.3-900°C, CXU-6-700°C, CXU-6-900°C e CXU-6.9-700°C começa às seguintes temperaturas de reação: 610, 454, 405 e 688°C, respetivamente.

A amostra CXU-6.9-700°C começa a reduzir o NO a temperaturas superiores às verificadas com as outras amostras, no entanto é a amostra com a maior quantidade de azoto e com a maior área superficial específica. Este resultado poderá estar relacionado com o facto desta amostra ter o maior de volume de microporos, o que poderá estar a causar limitações à transferência de massa.

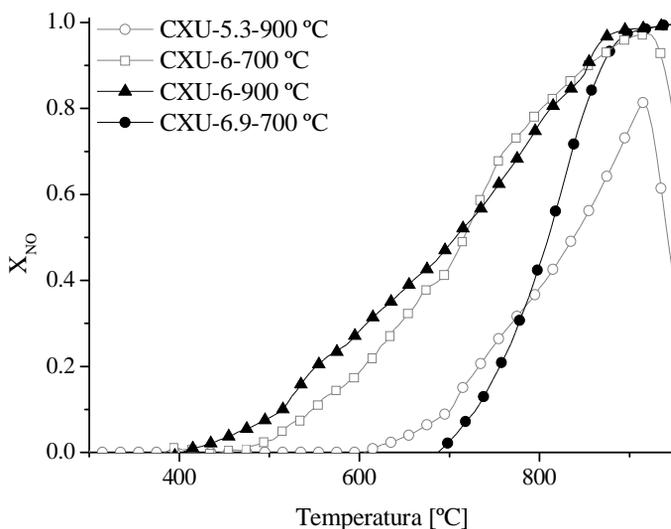


Figura A.10 - Ensaios de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono preparados com ureia pelo método 1.

De forma a poder avaliar o efeito do azoto presente nos xerogéis de carbono, foram realizados ensaios de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono sem azoto (CX-5.3-900°C, CX-6.9-900°C e CX-6-900°C).

As amostras CX-5.3-900°C e CX-6-900°C foram seleccionadas porque apresentaram elevadas conversões de NO e também apresentam grandes áreas superficiais. Por sua vez, a amostra CX-6.9-900°C foi submetida a este ensaio porque das amostras preparadas é a que apresenta a menor área superficial específica.

Na Figura A.11 estão representados os perfis da conversão de NO obtidos para as amostras CX-5.3-900°C, CX-6.9-900°C e CX-6-900°C em função da temperatura.

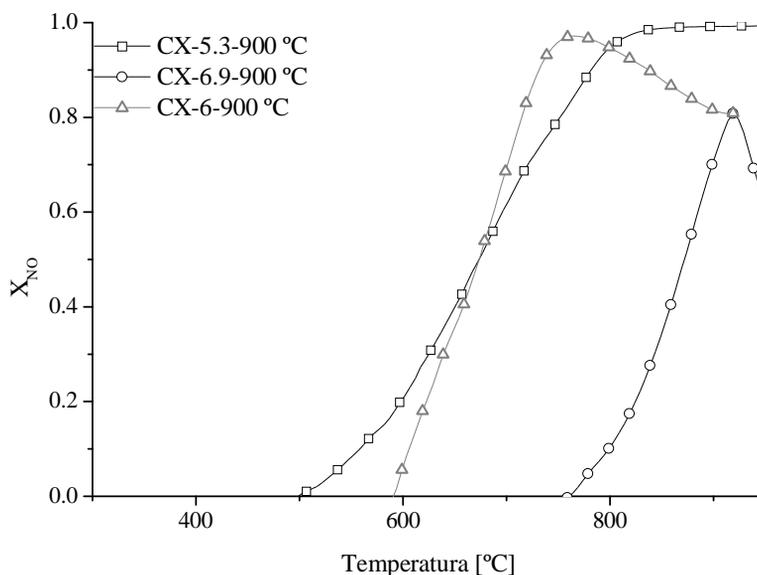


Figura A.11- Ensaios de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono sem azoto preparados pelo método 1.

As amostras apresentam diferentes comportamentos catalíticos na redução do NO. A redução do NO começa mais cedo na amostra que apresenta a maior área superficial específica (CX-5.3-900°C), para a qual a remoção total do NO ocorre aos 867°C e conversão de NO de 50% aos 672°C.

Esta amostra consegue remover totalmente o NO aos 867°C e a atividade desta amostra mantém-se estável até ao final do ensaio. Mas esta estabilidade não foi observada para as amostras CX-6-900°C e CX-6.9-900°C.

As conversões mais elevadas obtidas com as amostras CX-6-900°C e CX-6.9-900°C foram de 97% (Temperatura: 769°C) e de 89% (Temperatura: 919°C), respetivamente.

O facto das amostras com as maiores áreas superficiais específicas apresentarem as melhores conversões de NO indica toda a área das amostras está disponível para a reação e as limitações difusionais não são importantes, pelo menos para estas condições experimentais.

A amostra CX-5.3-900°C começa a converter o NO aos 502°C, mas os xerogéis CXU-6-700°C, CXU-6-900°C e CXM-6.9-700°C, que apresentam azoto, começam a

reduzir o NO a temperaturas mais baixas embora apresentem menores áreas superficiais.

Na Figura A.12 estão representados os perfis de conversão do NO obtidos com os xerogéis de carbono com e sem azoto preparados pelo método 2. O xerogéis de carbono com azoto usados nestes ensaios foram as amostras CXEM-900°C e CXEU-900°C porque apresentaram bons resultados na oxidação do NO à temperatura ambiente. Dos xerogéis de carbono sem azoto foi utilizada a amostra CXE-900°C que apresenta uma elevada área superficial específica e foi o xerogel de carbono sem azoto preparado por este método que apresentou a conversão de NO mais elevada.

De todas amostras utilizadas a amostra CXE-900°C é a que começa a reduzir o NO à temperatura mais baixa mas atinge a remoção total do NO à temperatura mais elevada. A superfície deste material tem muitos sítios ativos para a adsorção do NO; por isso, entre os 200°C e os 700°C o que está acontecer é que o NO está a ficar adsorvido na superfície do material e não estão a ser formados os complexos azotados e oxigenados necessários para redução do NO. Estes complexos só são formados a temperaturas de reação mais elevadas, sendo por isso que só a partir dos 700°C é que se observa um grande aumento na redução do NO.

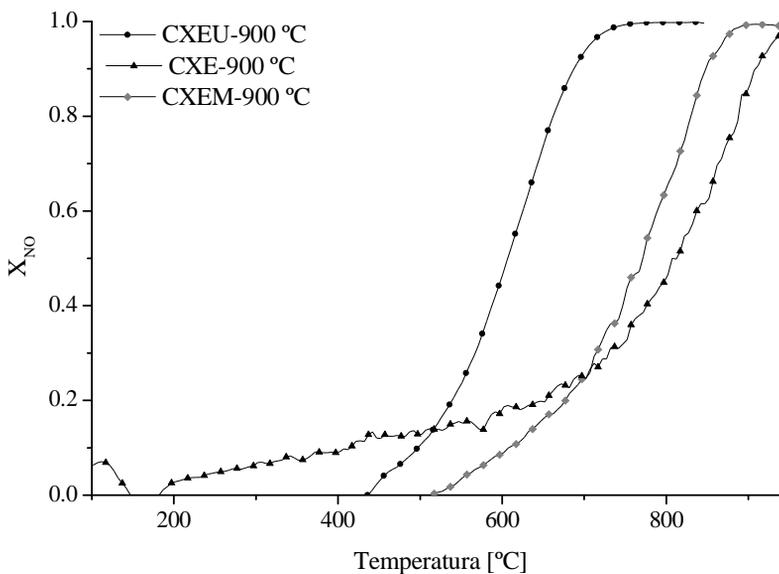


Figura A.12- Ensaio de redução a temperatura programada com os xerogéis de carbono preparados pelo método 2.

Para as amostras CXEU-900°C, CXEM-900°C e CXE-900°C a redução do NO começa às seguintes temperaturas: 441, 517 e 187°C, respetivamente.

Não existe uma grande diferença na temperatura a que se começa a observar a redução do NO nas amostras com azoto sendo que nas amostras com as maiores quantidades de azoto a redução total do NO é alcançada a temperaturas mais baixas. As amostras com azoto têm maiores quantidades de complexos azotados para reagirem com o NO e consequentemente formarem o azoto.

Foram realizados ensaios de redução do NO a temperatura programada na presença de oxigénio com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C. Os ensaios foram realizados pelo aumento da temperatura a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600°C com 1000 ppm de NO, 20% de oxigénio, 0,2 g de catalisador e $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de caudal de gás.

Os perfis da conversão de NO obtidos para amostras CXE-900°C e CXEU-900°C estão representados na Figura A.13.

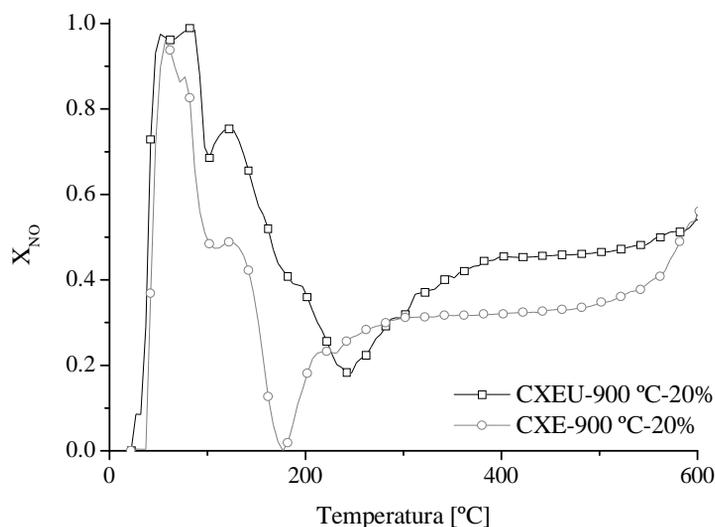


Figura A.13 - Ensaio de redução a temperatura programada com as amostras CXEU-900°C e CXE-900°C na presença de oxigénio.

Observando a Figura A.13, verifica-se que a baixas temperaturas se obtém elevadas conversões de NO, tal como foi demonstrado anteriormente, nas reações realizadas à temperatura ambiente.

Embora as conversões obtidas a 600°C com estas amostras sejam praticamente iguais, observando a Figura A.13 verifica-se que no intervalo de temperaturas de 297-582°C as conversões de NO obtidas com amostra CXEU-900°C são superiores às obtidas com a amostra CXE-900°C.

O facto das conversões de NO obtidas a 600°C com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C serem iguais está relacionado com a queima dos catalisadores.

Depois do grande aumento na conversão de NO, a conversão de NO começa a diminuir até a atingir um mínimo. Após atingir o mínimo da conversão de NO, está volta aumentar e aos 600°C obteve-se uma conversão de NO de 45% e 44%, para amostra CXE-900°C e CXEU-900°C, respetivamente.

Anexo A.4 Ensaio de redução a temperatura programada com as fibras de carbono ativadas

As amostras FI-800°C-0h, FI-800°C-10h, FI-800°C-20h e FI-850°C-7h foram utilizadas como catalisadores na redução do NO. Os ensaios foram realizados com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 950°C com 1000 ppm de NO.

As conversões de NO obtidas com as várias amostras em função da temperatura estão representadas na Figura A.14.

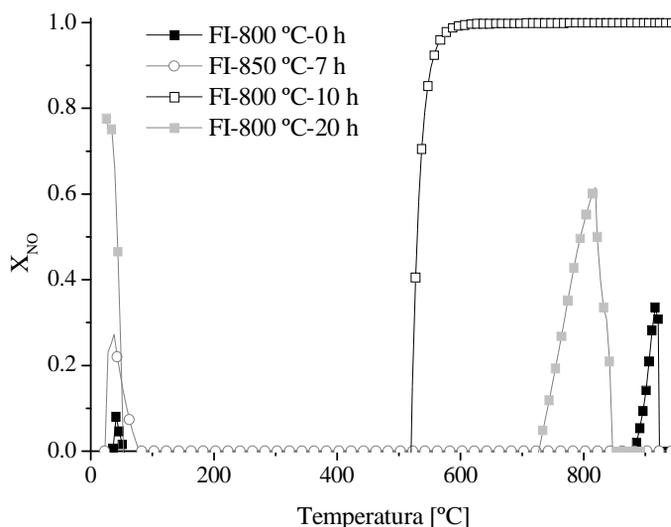


Figura A.14- Ensaio de redução a temperatura programada com as amostras FI-800°C-0h, FI-800°C-10h, FI-800°C-20h e FI-850°C-7h.

A amostra FI-800°C-0h apresenta uma área superficial específica desprezável e uma quantidade de azoto de 18%. Com a ativação durante 10 e 20 horas as fibras apresentam áreas superficiais de 430 e 637 m² g⁻¹ e quantidades de azoto de 11,9 e 9,7%, respetivamente.

A conversão de NO mais elevada obtida com a amostra FI-800°C-0h foi de 34% aos 916°C. Para as temperaturas superiores a 916°C amostra começa a perder atividade, que poderá ser explicado por estarem a ocorrer alterações das propriedades texturais e químicas desta amostra que tinha sido carbonizada a 800°C.

A amostra FI-800°C-10h começa a converter o NO aos 522°C. Com esta amostra a redução total do NO foi conseguida aos 592 °C.

Embora a amostra FI-800°C-20h apresente uma área superficial específica superior relativamente à amostra FI-800°C-10h, só começa a reduzir o NO aos 729°C, sendo a conversão de NO mais elevada atingida aos 819°C (X_{NO} : 61%). Esta amostra perde atividade a partir de 819°C.

A fibra que foi carbonizada a 850°C e ativada durante 7 horas não consegue reduzir o NO, apesar de apresentar uma área superficial específica de 528 m² g⁻¹ e 11,2% de azoto.

Anexo A.5 Ensaios de redução a temperatura programada com os nanotubos de carbono

Os ensaios de redução a temperatura programada foram realizados com 1000 ppm de NO sem oxigénio e com as seguintes amostras: CNT-H₂-900°C, CNT-O₂-6h, CNT-U, CNT-HNO₃-900°C e CNT-U-600°C.

Na Figura A.15 estão representados os perfis de conversão de NO obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada com as diferentes amostras.

Nos ensaios de redução a temperatura programada realizados com as amostras CXE-900°C e CXEU-900°C verificou-se que a presença de grupos oxigenados na superfície aumenta a redução do NO para as temperaturas mais baixas. No entanto, com base no perfil da conversão de NO obtido com a amostra CNT-O₂-6h, verifica-se que a presença dos grupos oxigenados na superfície do carbono parece não favorecer a redução do NO, pois esta amostra não apresenta nenhuma conversão. Na literatura referem que os pré-tratamentos com oxigénio favorecem

a redução do NO que existe um número ótimo de grupos oxigenados para esta reação [82]. Como se viu na Secção 3.4 o tratamento com oxigénio durante 6 horas introduziu grandes quantidades de grupos oxigenados, na amostra CNT-O₂-6h o que poderá ser um valor excessivo para esta aplicação.

As amostras CNT-HNO₃-900°C, CNT-U, CNT-U-600°C apresentam os melhores desempenhos na redução do NO. Com a amostra CNT-HNO₃-900°C a redução total do NO aconteceu aos 753°C, com a amostra CNT-U aos 807°C e com amostra CNT-U-600°C aos 820°C.

A amostra CNT-H₂-900°C, que nas reações de oxidação do NO realizadas à temperatura ambiente apresentou a conversão mais elevada, nestes ensaios começa a reduzir o NO a temperaturas mais altas do que as verificadas com as outras amostras. Esta amostra não apresenta grupos azotados na sua superfície e por isso para haver a formação do azoto é necessário que o NO adsorva dissociativamente formando os complexos azotados e oxigenados na sua superfície o que só acontece a altas temperaturas de reação.

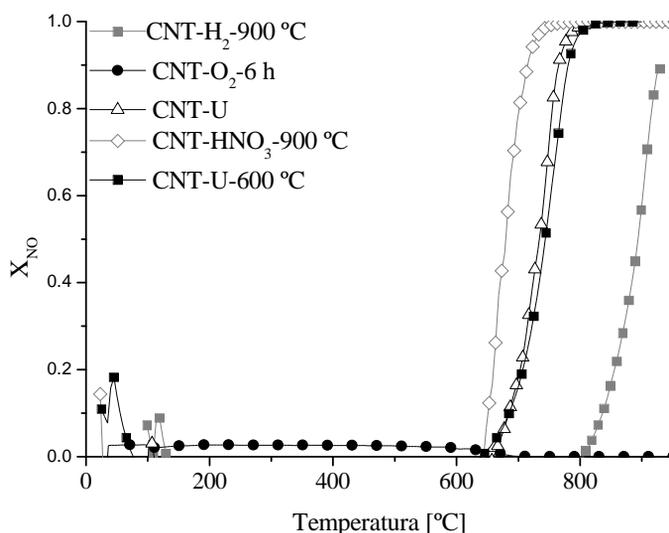


Figura A.15 – Ensaio de redução do NO a temperatura programada com as amostras CNT-H₂-900°C, CNT-O₂-6h, CNT-U, CNT-HNO₃-900°C e CNT-U-600°C.