



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL



***AValiação DO DESEMPENHO DE NANOTUBOS DE
CARBONO “CUP-STACKED” (CSCNT) NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) DE
CORRENTES GASOSAS***

WALDIR NAGEL SCHIRMER

*Trabalho de qualificação de doutorado
apresentado ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa Catarina*

Florianópolis (SC), fevereiro de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

***AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE NANOTUBOS DE
CARBONO “CUP-STACKED” (CSCNT) NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) DE
CORRENTES GASOSAS***

WALDIR NAGEL SCHIRMER

Orientadores: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

Prof. Dr^a Regina de Fatima P. M. Moreira (membro externo)

Banca examinadora: Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna

Prof. Dr. Paulo Belli Filho

“AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE NANOTUBOS DE CARBONO ‘CUP-STACKED’ (CSCNT) NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) DE CORRENTES GASOSAS”

WALDIR NAGEL SCHIRMER

Trabalho de Qualificação de Doutorado submetido ao corpo docente do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Dr^a Regina de Fatima P. M. Moreira

Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant’anna

Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

Florianópolis (SC) – Brasil

Fevereiro / 2007

SUMÁRIO

Índice de Tabelas e Quadros	iv
Índice de Figuras	v
Lista de Abreviaturas e Símbolos	vii
Resumo	x
Abstract	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	4
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 A qualidade do ar atmosférico e os principais poluentes	5
2.2 Os compostos orgânicos voláteis (COV)	7
2.2.1 Definições	7
2.2.2 Fontes, natureza e impacto dos COV	8
2.2.3 A legislação de COV/odores no Brasil	9
2.2.4 Tratamento de compostos orgânicos voláteis	11
2.3 Adsorção	12
2.3.1 Considerações gerais	12
2.3.2 Natureza da adsorção	13
2.3.3 Adsorventes	14
a) Generalidades	14
b) Classificação	16
<i>Polímeros orgânicos porosos</i>	16
<i>Adsorventes carbonados</i>	17
2.3.4 Curvas de ruptura e as isotermas de adsorção	21
2.3.5 Equilíbrio de adsorção	25
2.3.6 Difusão no poro adsorvente	27
a) Difusão molecular	27
b) Difusão de Knudsen	28
c) Difusão superficial	29

d) Fluxo viscoso (ou de Poiseuille)	29
e) Difusão nos poros	29
2.3.7 Modelo proposto para as curvas de ruptura.....	30
2.3.8 Alguns parâmetros de adsorção em colunas de leito fixo	32
2.3.9 Métodos de regeneração do adsorvente.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Determinação das dimensões do leito adsorvente.....	35
3.2 Definição das características do adsorvedor e adsorventes	36
3.2.1 Adsorvedor	36
3.2.2 Adsorventes utilizados.....	37
3.3 Preenchimento dos cartuchos adsorventes e condicionamento dos leitos	38
3.4 Caracterização dos leitos adsorventes	39
3.5 Equipamentos de análise utilizados	40
3.5.1 Dessorvedor térmico automático (DTA)	40
3.5.2 Cromatógrafo gasoso (CG).....	40
3.5.3 Espectrômetro de massa (EM).....	41
3.6 Características dos compostos químicos utilizados e geração da atmosfera-padrão	42
3.7 Parâmetros de análise	45
3.7.1 Dessorção térmica automática.....	45
3.7.2 Análise em cromatografia gasosa	46
3.7.3 Espectrometria de massa	46
3.8 Processo de adsorção em leito fixo e determinação das curvas massa×tempo	46
3.8.1 Etapa de adsorção	46
3.8.2 Avaliação da força dos adsorventes na retenção do adsorbato.....	50
3.8.3 Quantificação das misturas fenol/tolueno-ar	50
a) Determinação das curvas analíticas.....	50
b) Determinação do limte de detecção	51
3.9 Considerações sobre o processo de adsorção adotado	52
3.10 Determinação das isotermas de adsorção.....	52
3.11 Planejamento experimental e análise estatística.....	53
3.11.1 Análise estatística	54
3.11.2 Teste F	55
3.12 Modelagem do sistema proposto	56

4 RESULTADOS	57
4.1 Obtenção das curvas massa×tempo para o Carbotrap	57
4.2 Obtenção das curvas massa×tempo para o NTC	60
4.3 Obtenção das isotermas e parâmetros de Langmuir para o Carbotrap e NTC	64
4.4 Análise estatística das capacidades de adsorção do NTC e Carbotrap	66
4.5 Ajuste das curvas teóricas obtidas pela modelagem às curvas experimentais	68
4.6 Influência da vazão no processo de transferência de massa no adsorvente	73
4.7 Avaliação da interação adsorbato-adsorvente	76
5 CONCLUSÕES	79
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE	90

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS

TABELA 1 – LPO dos compostos da Legislação de SC	10
TABELA 2 – Polímeros orgânicos e algumas de suas características	16
TABELA 3 – Volumes de retenção de diferentes COV (em corrente gasosa) em Tenax e mineral com 30% de NTC (massa de adsorvente: 200 mg; [COV]~1 ppm; vazão da corrente gasosa: 0,1 L/min; T de 20 a 21 °C; umidade relativa=20%)...	20
TABELA 4 – Propriedades físicas e químicas dos 2 adsorventes utilizados	37
TABELA 5 – Propriedades dos leitos com Carbotrap	40
TABELA 6 – Propriedades dos leitos com NTC	40
TABELA 7 – Características físico-químicas do fenol e tolueno	42
TABELA 8 – Parâmetros utilizados na geração da atmosfera-padrão de fenol e tolueno para obtenção de uma concentração de 5 ppm	44
TABELA 9 – Parâmetros do método utilizado no DTA	45
TABELA 10 – Valores de vazão, área da seção do leito e velocidade superficial da corrente gasosa para o leito adsorvente de Carbotrap	47
TABELA 11 – Valores de vazão, área da seção do leito e velocidade superficial da corrente gasosa para o leito adsorvente de NTC	48
TABELA 12 – Matriz de entrada dos dados do experimento no <i>Statistica 6.0</i>	54
QUADRO 1 – Análise de variância (ANOVA) para dois fatores.....	55
TABELA 13 – Capacidades de adsorção Carbotrap-tolueno para as 4 concentrações	58
TABELA 14 – Capacidades de adsorção Carbotrap-fenol para as 4 concentrações.....	59
TABELA 15 – Capacidades de adsorção NTC-tolueno para as 4 concentrações	60
TABELA 16 – Capacidades de adsorção NTC-fenol para as 4 concentrações.....	61
TABELA 17 – Tabela comparativa do desempenho de adsorção do Carbotrap e NTC	62
TABELA 18 – Parâmetros de Langmuir do Carbotrap e NTC para fenol e tolueno	66
TABELA 19 – ANOVA do planejamento fatorial 2x4 para o composto tolueno	67
TABELA 20 – ANOVA do planejamento fatorial 2x4 para o composto fenol	67
TABELA 21 – Parâmetros cinéticos de adsorção sobre Carbotrap e NTC para o fenol.....	68
TABELA 22 – Parâmetros cinéticos de adsorção sobre Carbotrap e NTC para o tolueno.....	68
TABELA 23 – Parâmetros usados na simulação das curvas massa×tempo no PDECOL.....	69
TABELA 24 – Valores de K_S obtidos dos ajustes das curvas aos dados experimentais.....	70
TABELA 25 – Valores Re , Sh e K_F do sistema adsorvente-fenol a 60, 120 e 180 mL.min ⁻¹	75
TABELA 26 – Valores Re , Sh e K_F do sistema adsorvente-tolueno a 60, 120 e 180 mL.min ⁻¹ ..	75
TABELA 27 – Remoção de adsorbato no Carbotrap e NTC após dessorção térmica a 80, 140, 200, 260 e 330 °C	77
TABELA I – Limites de detecção e quantificação para tolueno e fenol.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Imagem do Carbotrap no microscópio eletrônico	18
FIGURA 2 - Imagem do NTC “multi-wall” no microscópio eletrônico	19
FIGURA 3 - Estrutura do “cup-stacked” com anéis hexagonais.....	20
FIGURA 4 - Mecanismo de transferência de massa no adsorvedor e curva equivalente	22
FIGURA 5 – Classificação de isothermas (BET).....	24
FIGURA 6 - Detalhes de construção do tubo adsorvente	36
FIGURA 7 – Fotos em microscópio eletrônico do composto utilizado	38
FIGURA 8 - Mecanismo de preenchimento dos cartuchos com adsorvente.....	39
FIGURA 9 - Equipamento de análise: dessorção térmica automática, cromatografia gasosa e espectrometria de massa.....	41
FIGURA 10 – Injeção da mistura líquida no saco Tedlar	44
FIGURA 11 - Esquema da calibração da vazão dos cartuchos (Etapa 1) e da amostragem sobre o cartucho (Etapa 2)	47
FIGURA 12 – Cinética de adsorção de tolueno sobre Carbotrap em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C.....	58
FIGURA 13 – Cinética de adsorção de fenol sobre Carbotrap em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C	59
FIGURA 14 – Cinética de adsorção de tolueno sobre NTC em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C	60
FIGURA 15 – Cinética de adsorção de fenol sobre NTC em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C	61
FIGURA 16 – Isotherma de N ₂ a 77 K do NTC.....	62
FIGURA 17 – Isotherma de N ₂ a 77 K do Carbotrap.....	63
FIGURA 18 – Isotherma de adsorção do sistema Carbotrap-tolueno	64
FIGURA 19 – Isotherma de adsorção do sistema Carbotrap-fenol.....	65
FIGURA 20 – Isotherma de adsorção do sistema NTC-tolueno	65
FIGURA 21 – Isotherma de adsorção do sistema NTC-fenol.....	65
FIGURA 22 – Cinética de adsorção de tolueno sobre Carbotrap.....	70
FIGURA 23 – Cinética de adsorção de fenol sobre Carbotrap	71
FIGURA 24 – Cinética de adsorção de tolueno sobre NTC.....	71
FIGURA 25 – Cinética de adsorção de fenol sobre NTC	72
FIGURA 26 – Cinética de adsorção do sistema Carbo-tolueno a Q=60, 120 e 180 mL.min ⁻¹	73
FIGURA 27 – Cinética de adsorção do sistema Carbo-fenol a Q=60, 120 e 180 mL.min ⁻¹	74
FIGURA 28 – Cinética de adsorção do sistema NTC-tolueno a Q=60, 120 e 180 mL.min ⁻¹	74

FIGURA 29 – Cinética de adsorção do sistema NTC-fenol a $Q=60, 120$ e $180 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	74
FIGURA 30 – Percentual de fenol remanescente no Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e $330 \text{ }^\circ\text{C}$	76
FIGURA 31 – Percentual de tolueno remanescente Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e $330 \text{ }^\circ\text{C}$	77
FIGURA I – Curva analítica para quantificação do tolueno	90
FIGURA II – Curva analítica para quantificação do fenol.....	90
FIGURA III – Valores de saída (do Statistic 6.0) para os valores de S (coeficiente angular da reta) e s (estimativa do desvio padrão do coeficiente linear) da curva de calibração do fenol em baixas concentrações.....	91
FIGURA IV – Valores de saída (do Statistic 6.0) para os valores de S (coeficiente angular da reta) e s (estimativa do desvio padrão do coeficiente linear) da curva de calibração do tolueno em baixas concentrações.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- a – área superficial externa do adsorbato por unidade de volume (cm^{-1}).
Å – Angstrom
b – constante de equilíbrio do modelo de Langmuir
BET – classificação de isotermas proposta por Brunauer, Emmet e Teller
BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno
C – concentração
C₀ – concentração inicial
C_e – concentração no equilíbrio (na fase líquida)
C_s – concentração de saturação do soluto
CG – cromatografia gasosa
CLNU – comprimento do leito não usado
CNTP – condições normais de temperatura e pressão
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV – composto orgânico volátil
CSCNT – cup-stacked carbon nanotube
D_{ax} – coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
d_p – diâmetro da partícula adsorvente, (cm)
D_k – difusão de Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_L – diâmetro do leito adsorvente (mm)
D_m – difusão molecular ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
D_p – difusão nos poros do adsorvente ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_s – difusividade superficial ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_v – fluxo de Poiseuille ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
DTA – dessorção térmica automática
EM – espectrometria de massa
FCA – fibra de carbono ativado
g – grama
h – hora
HC – hidrocarboneto(s)
HPA – hidrocarboneto poliaromático
k – constante de Boltzmann ($1,38062 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K_{eq} – constante de equilíbrio de adsorção ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)
K_F – coeficiente de transferência de massa no filme ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
K_S – coeficiente de transferência de massa no interior da partícula

L – altura do leito (ou litro)
LPO – limites de percepção olfativa
m – metro (o mili – submúltiplo)
 M_i – massa molecular da espécie química (g.gmol^{-1})
 M_L – massa total de adsorvente no tubo
 M_p – massa de uma partícula adsorvente
min – minuto
NTC – nanotubo de carbono
P – pressão
 P_c – pressão crítica do composto químico
 P_o – pressão parcial do gás
 Pe – número de Peclet ($Pe=v.L/D_L$)
PMC – peneira molecular de carbono
ppb – partes por bilhão
ppm – partes por milhão
Q – vazão volumétrica
 q^* – concentração da adsorção no equilíbrio
 \bar{q} – concentração média na fase adsorvida.
 q_o – quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente em equilíbrio com a solução
 q_e – quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio
 q_{sat} – capacidade de saturação do adsorvente, monocamada de Langmuir
 Re – número de Reynolds [$Re=(d_p.v)/\nu$]
r – raio da partícula adsorvente
 r_p – raio médio dos poros do adsorvente
s – segundo
 Sc – número de Schmidt ($Sc=v/D_m$)
Sh – número de Sherwood
t – tempo
T – temperatura do sistema
 T^* – temperatura reduzida
 T_c – temperatura crítica do composto químico
 t_{eq} – tempo decorrido até o ponto de equilíbrio
 t_{est} – tempo estequiométrico
 t_{rup} – tempo de ruptura
u – velocidade superficial axial (cm.s^{-1})
UO – unidade de odor
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USP/RP – Universidade de São Paulo, Campus Ribeirão Preto
v – velocidade intersticial axial (cm.s^{-1})

V – volume

V_1 – volume da alíquota de solução padrão injetada no saco Tedlar

V_{ap} – volume aparente da partícula adsorvente

V_L – volume total interno da coluna vazia

VDI – Verein Deutscher Ingenieure

ZTM – zona de transferência de massa

Letras gregas

ε – porosidade do leito

ε_i – energia máxima de atração entre duas moléculas

σ_i – diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones

γ_i – constante para o cálculo do coeficiente de dispersão axial (D_L)

ν – viscosidade cinemática da mistura gasosa ($cs=cm^2.s^{-1}$)

ρ - densidade da solução injetada no saco Tedlar

ρ_{ap} – densidade aparente do adsorvente

ρ_L – densidade de empacotamento do leito

τ – tempo espacial (s^{-1})

Ω_D – integral de colisão

δ – espessura do filme estagnado do poro adsorvente (responsável pela resistência à transferência de massa no filme)

θ - tempo adimensional (t/τ)

SCHIRMER, W. N. **Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono “cup-stacked” (CSCNT) na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas.** 102f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas quanto por fontes móveis, principalmente como resultado da queima de combustíveis fósseis. Além dos aspectos ligados à toxicidade, muitos COV estão relacionados à questão odorante uma vez que, deste grupo, fazem parte compostos químicos com baixo limite de percepção odorante, como mercaptanas, aldeídos, acrilatos, fenóis e ácidos carboxílicos. Os COV participam ainda na formação do “smog” fotoquímico sendo, juntamente com os NO_x, um dos principais precursores do ozônio troposférico. Por estes e outros exemplos, o tratamento de gases desta natureza torna-se imprescindível por afetar não apenas a saúde humana mas todo o ecossistema de forma geral, direta ou indiretamente. A adsorção tem sido largamente empregada no tratamento (ou simplesmente concentração) de COV há vários anos. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, pela boa afinidade que apresentam com compostos orgânicos, além de baixo custo e disponibilidade. O presente trabalho utilizou metodologias analíticas convencionais para avaliar uma variedade de nanotubo ainda não utilizada na purificação de correntes gasosas contaminadas com COV. O nanotubo em questão é o “cup-stacked” (CSCNT – cup-stacked carbon nanotube), que consiste de múltiplas camadas de grafeno arranjados em forma de cone; a principal vantagem do “cup-stacked” é o baixo custo de síntese em relação ao “single” e “multi-wall” (formas de nanotubos mais comumente produzidas). Neste trabalho, utilizou-se o Carbotrap, adsorvente de carbono grafitizado convencionalmente utilizado em amostragem do ar, como suporte do “cup-stacked”. O adsorvente-parâmetro de comparação do desempenho do CSCNT foi o próprio Carbotrap (sem o nanotubo). As metodologias de amostragem e análise empregadas compreendem a coleta de gases por bombeamento (amostragem ativa) em cartuchos (tubos, contendo o material adsorvente) com posterior análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/EM), de acordo com o Método TO-17 da USEPA. Foi avaliada a capacidade de adsorção de cada adsorvente bem como suas capacidades de saturação para cada uma das concentrações trabalhadas com os dois adsorbatos utilizados (1, 5, 20 e 35 ppm de tolueno e fenol). Na modelagem das curvas massa×tempo utilizou-se o modelo da força motriz linear (LDF – linear driving force). A metodologia proposta para determinação das curvas massa×tempo mostrou-se ser de fato aplicável a análises desta natureza (o aspecto final das curvas obtidas foi bastante similar ao de uma curva de ruptura clássica). Em relação ao desempenho dos adsorventes, o NTC obteve clara vantagem em relação ao Carbotrap; os valores das capacidades de saturação para o NTC foram, em média, 67% superiores aos obtidos para o Carbotrap. No ajuste das curvas teóricas às experimentais, as curvas obtidas a partir dessas simulações se ajustaram relativamente bem aos dados obtidos experimentalmente, validando o modelo teórico proposto. Os resultados demonstraram que as contribuições devido à transferência de massa no filme externo e difusão superficial foram muito pequenas, prevalecendo a difusão intraparticular.

Palavras-chave: adsorção; COV; “cup-stacked”; nanotubo de carbono; poluição do ar.

SCHIRMER, W. N. **Performance evaluation of cup-stacked carbon nanotube in the removal of volatile organic compounds (VOCs) from the gaseous streams.** 102f. Doctoral in Environmental Engineering – Post-graduation in Environmental Engineering, Federal University of Santa Catarina, 2007.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC's) are an important category of air pollutants, once they include most of solvents and fuels derived from petroleum, emitted by stationary (facilities) and mobile (vehicles) sources. Besides their toxicity, VOC's are related to odours, once their presence cause an unpleasant smell even at very low concentrations. These compounds include volatile organic compounds (VOC's, like hydrocarbons - aliphatic and aromatic), alcohols, ketones, organic acids, etc. and inorganic compounds, like hydrogen sulphide (H₂S), mercaptans, ammonia (NH₃), etc., most of them with a strong bad smell. Together the NO_x, VOC's are still associated to photochemical ozone production. So, from an environmental point of view, it's necessary to limit and control vapor emissions because they affect the change of climate, the growth and decay of plants and mainly, the health of humans and animals. Adsorption has been employed in treatment (or simply concentration) of VOC's in environmental or industrial samplings using a several kind of adsorbents. Due to the porous structure, activated coal are very used for this purpose, because their good affinity for organic compounds, low cost and high availability. The current study used ordinary analytical methodologies to evaluate the properties of a nanotube not applied in the adsorption of VOC's yet: the cup stacked (or CSCNT - cup-stacked carbon nanotube), a stacking morphology of truncated conical graphene, with large amounts of open edges on the outer surface and empty central channels; one of the advantages of the CSCNT is its low cost when compared with single and multi-wall nanotubes (the most commonly used). This work used a Carbotrap (a well-known graphitized carbon black) bearing a cup-stacked structure; for comparison, it was used only Carbotrap as reference (without the cup stacked). The sampling and analysis stage included a standardized method by U.S. Environmental Protection Agency (Method TO-17) where the VOC's are carried out by adsorption in two adsorbents (Carbotrap and the composite: Carbotrap+CSCNT) to analyze in gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). It was evaluated the retention and saturation capacities of both adsorbents to each concentration worked (1, 5, 20 e 35 ppm of toluene and phenol). The LDF model (linear driving force) was used in the simulation of the experimental curves. The proposed methodology to get the mass×time curves showed to be suitable (the final curves were very similar to the conventional breakthrough curves). The NTC performance was bigger than Carbotrap; the saturation capacities for NTC was 67% up to Carbotrap (average values). The theoretic curves were finely fit to experimental curves, according to proposed model (linear driving force model). The results showed that external mass transfer and surface diffusion were too small, prevailing the internal mass diffusion.

Key words: adsorption; air pollution; cup-stacked; carbon nanotube; VOC.

1 INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas (com destaque para as indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como resultado da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Além dos aspectos ligados à toxicidade, muitos COV estão relacionados à questão odorante uma vez que, deste grupo, fazem parte compostos químicos com baixo limite de percepção odorante, como mercaptanas, aldeídos, acrilatos e ácidos carboxílicos.

Semelhantemente ao que se observa em âmbito internacional, a expectativa é de que, também no Brasil, ocorra um aumento no controle de fontes emissoras de COV, como a adoção de padrões de emissão mais rígidos (específicos para fontes de diferentes naturezas) e a inclusão de um programa de medida e controle/abatimento de COV também adequado à natureza dos gases e à fonte emissora.

Existem várias tecnologias já há bastante tempo empregadas no tratamento de compostos orgânicos emitidos, principalmente, a partir de fontes pontuais. Pela natureza diversificada de seus efluentes gasosos (presentes em elevada concentração), fábricas de papel e refinarias de petróleo (por exemplo) empregam, comumente, a incineração no tratamento de suas emissões. A partir do momento em que essas correntes tornam-se mais diluídas, outras técnicas de tratamento passam a ser mais convenientes, principalmente sob o ponto de vista econômico, tanto de implantação quanto de operação; exemplo disso é o biotratamento e a adsorção. A grande maioria dos processos industriais opera com concentrações de COV em baixas concentrações (na grande maioria das vezes abaixo dos 200 ppm_v). Para estes casos, a tecnologia de adsorção se mostra bastante eficaz, já estabelecida e largamente utilizada nos mais diversos processos industriais, tanto na separação quanto na purificação de gases.

Os processos de separação por adsorção vêm ganhando cada vez mais espaço no tratamento de efluentes industriais devido ao avanço de estudos experimentais em escala laboratorial, os quais contribuem na predição do funcionamento de equipamentos em grande escala (de aplicação industrial), bem como no desenvolvimento de adsorventes cada vez mais customizados aos mais diferentes processos. Para cada caso de separação e/ou purificação de

um determinado gás, existe um processo mais adequado, o qual visa um melhor rendimento do gás desejado aliado a um menor custo operacional (SILVEIRA, 2001).

A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com peso molecular na faixa de 45 a 130 g.mol⁻¹ (faixa que inclui a maior parte dos compostos odorantes) (BANKHEDDA *et al*, 2000; LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO; 2005; POPESCU *et al*, 2003).

Nos últimos anos, conseguiu-se desenvolver adsorventes cada vez mais específicos e eficazes na remoção de poluentes do ar (sejam eles orgânicos ou mesmo inorgânicos); adsorventes, como as fibras de carbono ativado (FCA) e os nanotubos de carbono (ou simplesmente NTC), com área superficial específica e estrutura de poros (externa e interna) cada vez maiores e/ou aptas a reterem uma quantidade cada vez maior de adsorbato por massa de adsorvente.

Desde que foram descobertos em 1991^I, pesquisadores vêm sintetizando nanotubos^{II,III} de carbono cada vez mais eficientes (para os mais diversos propósitos) a um custo cada vez menor. Algumas destas aplicações concentram-se na área de catálise, onde já foi verificado inclusive, por parte destes materiais, excelente potencial de retenção de gases de diferentes naturezas (AGNIHOTRI, ROOD e ROSTAM-ABADI, 2005; LEE *et al*, 2005; LI, YUAN e LIN, 2004; ZHAO *et al*, 2002). Ainda assim, mesmo a nível mundial, são raríssimas as pesquisas envolvendo a aplicação de NTC na remoção de compostos orgânicos presentes em correntes gasosas (INAGAKI, KANEKO e NISHIZAWA, 2004; KIM *et al*, 2002; MORAES *et al*, 2006). Quando existem, detêm-se apenas sobre dois tipos básicos de estruturas: os de apenas uma folha de grafeno enrolada em tubete (“single-wall”) e os de múltiplas folhas enroladas (“multi-wall”). Mesmo já havendo sido desenvolvido diferentes métodos de síntese destes dois arranjos nos últimos anos, os nanotubos daí resultantes ainda apresentam, como característica comum, um custo de produção bastante elevado, o que acaba inviabilizando sua aplicação prática. Para tentar superar este inconveniente, novas estruturas de NTC (além do

^I Descoberto pelo cientista japonês Sumio Ijima, que acabou ganhando o Prêmio Nobel de Química pelo feito. (SANT’ANNA, 2006).

^{II} O termo “nano”, em nanotecnologia, refere-se tanto a materiais produzidos com tamanho ou ainda estrutura (características texturais, como diâmetro de poros, etc.) em escala de nanômetros.

^{III} Atualmente, o Brasil é um dos poucos países do mundo que produz e purifica o material (SANT’ANNA, 2006).

“single” e “multi-wall”) vêm sendo sintetizadas; uma delas é o nanotubo de carbono “cup-stacked”^{IV} (abreviado CSCNT, em inglês). Estruturalmente, os CSCNT constam de múltiplas camadas de grafeno arranjados em forma de cone (como sugere o nome, como uma “taça”); devido às suas características estruturais específicas (propriedades físicas e mecânicas) e custo de produção inferior aos da síntese do “single” e do “multi-wall” (que pode resultar numa produção em maior escala), os CSCNT mostram excelente potencial para remoção de contaminantes de correntes gasosas (CHOI *et al*, 2005; INAGAKI, KANEKO e NISHIZAWA, 2004; KIM *et al*, 2002).

Uma possível forma de otimizar a eficiência de adsorventes convencionais é através do reforço destes materiais com o “cup-stacked” (compósito CSCNT/Carbotrap). Essa associação, segundo CHOI *et al* (2005), agrega propriedades ao adsorvente suporte resultando tanto na melhoria de sua performance adsorptiva quanto em redução de custo, uma vez que o nanotubo é sintetizado a partir de um material menos oneroso.

O presente trabalho insere-se nos estudos que o Laboratório de Controle de Qualidade do Ar do Departamento de Engenharia Sanitária vem desenvolvendo sobre metodologias para o tratamento de gases, principalmente os de natureza orgânica e/ou odorante. Neste caso, especificamente, estará sendo avaliada, alternativamente aos adsorventes^V comercialmente disponíveis, a eficiência de materiais nanoestruturados suportados em adsorventes tradicionais (Carbotrap-CSCNT) na remoção de dois dos compostos orgânicos voláteis mais abundantemente emitidos em efluentes gasosos industriais: tolueno e fenol^{VI}. A escolha deste compósito justifica-se por sua aplicabilidade em trabalhos desta natureza e pelo seu maior “potencial” de remoção de gases^{VII}, que pode resultar numa relação custo/eficiência inferior a adsorventes tradicionalmente utilizados em fins analíticos (como Tenax, Carbotrap, Carbopack, etc.).

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho, desenvolvido no Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr) do Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) em parceria com o

^{IV} Neste trabalho, optou-se por manter o nome original em inglês (e sua abreviatura), pela falta de um termo na língua portuguesa que designe este material.

^V Adsorventes de aplicação analítica.

^{VI} Gases tipicamente tóxicos e/ou odorantes.

^{VII} Pela complexidade de sua estrutura porosa.

Laboratório de Energia e Meio Ambiente (UFSC) do Depto. de Engenharia Química (ENQ) da UFSC tem, como objetivo geral, avaliar (para fins analíticos) o desempenho do CSCNT (nanotubos de carbono “cup stacked”) na adsorção de COV, comparativamente a um carvão ativado grafitizado de aplicação analítica (Carbotrap).

1.2 Objetivos específicos

Em termos gerais, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- avaliar a aplicabilidade do sistema CG/MS operando de modo descontínuo na determinação de curvas de ruptura para o processo proposto;
- verificar o desempenho de adsorção do Carbotrap reforçado com CSNTC;
- obter dados de equilíbrio (para o Carbotrap e o CSNTC) a partir das curvas massa retida×tempo em diferentes concentrações;
- ajustar modelo cinético aos dados experimentais obtidos e encontrar os valores dos parâmetros cinéticos;
- avaliar a força (ou irreversibilidade) de adsorção dos compostos tolueno e fenol em cada um dos adsorventes utilizados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O presente capítulo aborda os principais aspectos teóricos do trabalho, desde os pontos mais gerais (como poluição do ar por compostos orgânicos voláteis e seus principais processos de tratamento) até os mais específicos em termos de nanotecnologia e adsorção (os adsorventes, mecanismos e seus principais parâmetros).

2.1 A qualidade do ar atmosférico e os principais poluentes

A qualidade do ar é o termo que se usa, normalmente, para traduzir o grau de poluição no ar atmosférico. Ocorre poluição do ar quando resíduos gasosos (ou particulados) modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde humana, plantas e animais. A poluição do ar é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reações químicas, que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera. Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacto na qualidade do ar, consoante a sua composição química, concentração na massa de ar e condições meteorológicas. Assim, por exemplo, a existência de ventos fortes ou chuvas poderão dispersar os poluentes, ao passo que a presença de luz solar poderá acentuar os seus efeitos negativos (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES 2002; SCHIRMER, 2004).

O nível de poluição do ar é medido pela quantificação das substâncias poluentes nele encontradas. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que pela concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou ainda prejudicial à segurança, ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Determinar as concentrações dessas substâncias é medir o grau de exposição dos receptores como o homem, as plantas e os materiais. Os poluentes incluem qualquer elemento ou composto químico natural ou artificial, capaz de permanecer em suspensão ou ser arrastado pelo vento. Essas substâncias podem existir na forma de gases ou vapores, no estado líquido, em formas de gotas ou mesmo partículas sólidas (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES 2002; SCHIRMER, 2004).

A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os

receptores. A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por problemas de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De uma forma geral, tal escolha recai sobre um grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, consagrados universalmente, sendo que a razão da escolha destes parâmetros como indicadores está ligada à sua maior frequência e aos efeitos adversos ao meio ambiente; estes poluentes são (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES 2002; LYRA, 2001):

- partículas totais em suspensão (PTS);
- monóxido de carbono (CO);
- dióxido de enxofre (SO₂);
- oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O₃);
- compostos orgânicos voláteis (COV);
- óxidos de nitrogênio (NO_x).

Cada um destes componentes contribui em maior ou menor grau para a poluição do ar. Seus efeitos também são diferenciados entre si. Materiais particulados, por exemplo, estão relacionados à visibilidade do meio, corrosão em materiais e problemas de irritação das vias respiratórias no homem. O dióxido de carbono é um gás altamente relacionado às alterações climáticas ao passo que o monóxido de carbono à redução da absorção de oxigênio pelo sangue, podendo, dependendo das concentrações, levar à morte. O ozônio (O₃) é considerado o maior poluente fitotóxico atmosférico existente, onde provoca redução na colheita e no crescimento de árvores, porque inibe a fotossíntese. No homem, provoca irritação nas vias respiratórias, dor de cabeça, tontura, cansaço e tosse. O ozônio é considerado o principal componente do “smog”. O “smog” fotoquímico é resultado da mistura de ozônio, nitrato de peroxiacetila, aldeídos e outros produtos da oxidação de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aerossóis etc., formados em atmosferas urbanas altamente poluídas. O “smog” afeta a visibilidade, além dos danos à saúde, causados pelo ozônio, que são inúmeros: ressecamento das membranas mucosas da boca, nariz e garganta; dores de cabeça; alterações na visão; ardor nos olhos; mudanças funcionais no pulmão; e edema. Seus efeitos podem ser agudos (imediatos) ou crônicos (a longo prazo). Os óxidos de nitrogênio (NO_x) também são um dos principais componentes na formação do ozônio, além de contribuir para a formação da chuva ácida. Os poluentes orgânicos, dentre os quais destacam-se os compostos orgânicos voláteis (COV), são provenientes de um grande número de fontes, tanto naturais quanto antropogênicas (originadas pela ação humana). Enquanto as fontes naturais ocorrem, por exemplo, através de processo de fermentação, as emissões antropogênicas são, de modo geral,

provenientes de áreas industrializadas. Além de seu papel como um dos precursores na formação de ozônio atmosférico e outros produtos de reações fotoquímicas, os compostos orgânicos voláteis também são de grande interesse devido aos efeitos diretos associados à sua exposição: depressão do sistema nervoso central (SNC), cefaléia, tontura, fraqueza, espasmos musculares, vômitos, dermatites, fibrilação ventricular, convulsões, leucemia e até a morte quando existe exposição prolongada. A exposição a tais compostos pode ainda estar associada ao incômodo olfativo (no caso dos odorantes) (ÁLVARES Jr, LACAVA e FERNANDES 2002; GHOSHAL e MANJARE, 2002; SÁ *et al*, 2003; SCHIRMER e DE MELO LISBOA, 2003; SCHIRMER, 2004).

2.2 Os compostos orgânicos voláteis (COV)

2.2.1 Definições

Os compostos orgânicos voláteis (COV) incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas (fontes fixas) e por veículos automotores (fontes móveis). Considera-se COV todo composto que, à exceção do metano, contém carbono e hidrogênio, os quais possivelmente podem ser substituídos por outros átomos como halogênios, oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo, excluindo-se óxidos de carbono e carbonatos. De modo geral, são compostos orgânicos com elevada pressão de vapor (sendo facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), apresentando valores da constante da Lei de Henry superiores a 10^{-5} atm.m³.mol⁻¹ (ou $K_H > 4,1 \cdot 10^{-4}$ a 25 °C) e com pesos moleculares inferiores a 200 g.mol⁻¹ (CHIARANDA, 2006; CHU *et al*, 2001; GABAI, 2000; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004).

O conceito mais “utilizado”, entretanto, é o da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), que definiu COV como toda substância carbonada (exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbônicos, carbonetos, carbonatos metálicos e carbonatos de amônia) que participam de reações fotoquímicas da atmosfera, embora alguns destes compostos voláteis tenham reatividade química negligenciável. Estas definições compõem uma lista considerável de compostos químicos (mais de 600), onde quase um terço destes constitui-se substâncias tóxicas (GHOSHAL e MANJARE, 2002; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004; ZYSMAN e SKELLY, 2001).

2.2.2 Fontes, natureza e impacto dos COV

Dentre as fontes antropogênicas, o principal problema está relacionado à emissão de solventes orgânicos. Os solventes orgânicos são usados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatilidade, em muitos destes processos eles podem ser emitidos diretamente [do processo de manufatura, nos tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento (lagoas, etc.)] ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após ter sofrido transformações físicas e/ou químicas (LIEBSCHER, 2000). Estes solventes podem ser divididos nas seguintes classes: (i) clorados, (ii) aromáticos, (iii) mono e poliálcoois, (iv) cetonas, alifáticos e outros (como ácidos orgânicos, indóis, etc.), sendo que os clorados e os aromáticos cobrem aproximadamente 50% destas emissões (CUNNINGHAM, 1996; LIEBSCHER, 2000; SCHIRMER, 2004). As indústrias, principalmente as de processamento de petróleo, são as principais fontes fixas emissoras de gases para a atmosfera. Neste caso, os poluentes mais comuns compreendem COV (principalmente hidrocarbonetos saturados e aromáticos), compostos sulfurados, nitrogenados e material particulado (KALABOCAS *et al*, 2001). A emissão das fontes fixas mais fontes móveis (veículos) representam cerca de 80% do total de COV lançados no ar.

Do ponto de vista ambiental, torna-se imprescindível o controle da emissão de gases poluentes na atmosfera, pois mesmo sendo lançados no ar, são capazes de alterar todo o ecossistema de maneira global (ZAMBON, MORITA e SOUZA, 2003). De acordo com estudos já realizados sobre o impacto de COV no ar, o lançamento de clorofluormetanos e demais compostos clorados na atmosfera por exemplo, pode aumentar a absorção e emissão de radiação infravermelha. Assim, retardando-se a perda de calor da terra, clima e temperatura do planeta são afetados. Os COV e NO_x reagem na atmosfera, principalmente quando ativados pela radiação solar, formando um conjunto de gases agressivos, os “oxidantes fotoquímicos”. Dos oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera, o ozônio é o que está em maior quantidade (70 a 80%). Também são foto-oxidantes o peroxiacetilnitrato (PAN), peroxibenzolnitrato (PBN), acroleína, benzopireno, aldeídos, etc. (ÁLVARES Jr, LACAVA e FERNANDES, 2002; SCHIRMER, 2004).

A emissão de COV tem um impacto direto e importante sobre o homem, já que a maioria destes compostos são perigosos devido aos seus efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos (certas classes de hidrocarbonetos estão associadas a alguns tipos de câncer, mesmo a baixas concentrações) (CHUNG *et al*, 1998; KHAN e GHOSHAL, 2000). O risco toxicológico principal dos COV é ocasionado pela inalação. Os vapores do solvente penetram

nas vias respiratórias até os alvéolos pulmonares, onde eles se dissolvem no sangue (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002). No caso dos solventes, a ação sentida no homem passa pelo relaxamento da atenção, diminuição dos reflexos, náuseas, dores de cabeça ou vertigens; o contato freqüente e prolongado pode produzir problemas mais graves tais como eczemas, irritação das mucosas oculares e nasais, doenças pulmonares e do fígado, rins e sangue. A altas concentrações, muitos COV constituem narcóticos em potencial, podendo atacar o sistema nervoso central (GHELERI e TOMAZ, 2003; HUMEAU, 2001; LE CLOIREC, 1998).

Além de tóxicos, vários COV estão relacionados à questão odorante. Os odores são resultantes das sensações de moléculas químicas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo de um corpo causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (BELLI e DE MELO LISBOA, 1998; CARMO Jr, 2005)^I. As substâncias odorantes compreendem uma gama enorme de diferentes produtos químicos. Independente da estrutura ou função química a qual pertencem, as famílias das substâncias odoríferas conferem uma maior ou menor intensidade ao odor percebido e uma característica mais ou menos agradável a esta percepção (CHAMBOLLE^{II}, 1984, *apud* CARVALHO, 2001).

2.2.3 A legislação de COV/odores no Brasil

A resolução do CONAMA, nº 03, de 28.06.90, em conformidade com o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR, fixa os padrões nacionais de qualidade do ar. Por esta normativa, fica estabelecido como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

^I Uma descrição mais detalhada acerca de odores e olfatomia em geral pode ser encontrada em Belli (1995), Belli e De Melo Lisboa (1998), Carmo Jr. (2005), Carvalho (2001), Schirmer (2004), Teetaert (1999), Truppel (2002) e Wosny (2001).

^{II} CHAMBOLLE, T. Les odeurs et les nuisances olfactives. Cahiers Techniques de la direction de la prévention des pollutions. Ministre de l'environnement; n.15; 1984 *apud* CARVALHO, C. M. Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Eng^a Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

A Portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978, aprova as Normas Regulamentadoras (NR) do Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à Segurança e Medicina do Trabalho. A NR-15, Anexo nº 11, determina os “agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho”. Nesta norma ficam determinados os limites de exposição para cada agente tendo por base 48 h semanais de trabalho (ATLAS, 1997; SCHIRMER, 2004).

Com relação a odores, especificamente, ainda não há legislação nacional específica. Cada estado brasileiro tem desenvolvido sua própria legislação para o controle da poluição ambiental, entretanto, os limites federais devem ser respeitados. No Estado de Santa Catarina por exemplo, o Decreto nº 14.250, de 05 de junho de 1981, regulamenta dispositivos da Lei 5.793, de 15/10/80, referente à proteção e à melhoria da qualidade ambiental, proibindo a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora e apresenta uma tabela com 55 substâncias (Tabela 1) e seus respectivos limites de percepção olfativa (LPO). Nos casos para os quais não foram estabelecidos padrões de emissão, deverão ser adotados sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível (CARMO Jr, 2004).

TABELA 1 – LPO dos compostos da Legislação de SC (ppm)

Composto	Concentração
Acetaldeído	0,21
Acetona	100,00
Ácido Acético	1,00
Ácido Butírico	0,001
Acrilato de Etila	0,00047
Acroleína	0,21
Acrilonitrila	21,40
Amônia	46,8
Anilina	1,00
Benzeno	4,68
Bromo	0,047
Cloreto de Alila	0,47
Cloreto de Benzila	0,047
Cloreto de Metila	10,00
Cloreto de Metileno	214,00
Cloro	0,314
Dicloreto de Enxofre	0,001
Dimetil Amina	0,047
Dimetilsulfeto	0,001
Dissulfeto de Carbono	0,21

TABELA 1 – LPO dos compostos da Legislação de SC (ppm, *continuação*)

Composto	Concentração
Estireno	0,01
Etanol (sintético)	10,00
Eter Difenílico	0,10
Etil mercaptana	0,001
Fenol	0,047
Formadeído	1,00
Fosfina	0,021
Metanol	100,00
Metil Etil Cetona	10,00
Metil mercaptana	0,0021
Monoclorebenzeno	0,21
Nitrobenzeno	0,0047
Paracresol	0,001
Para-xileno	0,47
Piridina	0,021
Sulfeto de hidrogênio	0,00047
Tolueno Diisocianato	2,14
Tolueno (do coque)	4,68
Tolueno (do petróleo)	2,14
Tricloroacetaldeído	0,047
Tricloroetileno	21,4

Fonte: FATMA (1995)

O Estado do Paraná apresenta a Resolução nº 041/02 – SEMA do Capítulo I, Artigo 11, onde as atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO.h⁻¹ (unidades de odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), visando a captação e remoção do odor. O tipo de equipamento de remoção de odor a ser instalado dependerá das condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, a qual deverá ser quantificada por olfatomia e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de remoção de odor, determinada por olfatomia (Norma VDI 3881: Olfactometry, Odour Threshold Determination, Part 1- 4), deve ser no mínimo de 85% (CARMO Jr, 2004).

2.2.4 Tratamento de compostos orgânicos voláteis

Há dois métodos básicos pelos quais pode-se controlar a emissão de COV e odores nos processos industriais. Estas técnicas são divididas em dois grupos: a) modificação do

processo e/ou equipamento; b) técnicas de tratamento. O primeiro grupo é um método indireto de controle de COV e compreende as chamadas “tecnologias limpas”, uma vez que tal controle é conseguido através da modificação do equipamento/processo, substituição de matérias primas por outras ecologicamente mais adequadas, manutenção dos equipamentos e operação dos mesmos dentro da sua limitação, etc., sempre com o objetivo de prevenir o escape dos gases ou evitar que se formem (SCHIRMER e DE MELO LISBOA, 2003). O segundo grupo abrange os métodos diretos de controle e inclui técnicas destrutivas como incineração e biofiltração, e técnicas recuperativas, como absorção, adsorção, condensação e separação por membranas. Assim, compostos voláteis, quer retirados de correntes industriais, refinarias, correntes de águas residuais ou evacuados do solo contaminado, podem ser coletados para serem destruídos ou reutilizados através de uma destas técnicas (KHAN e GHOSHAL, 2000; SCHIRMER, 2004; SCHNELLE Jr. e BROWN, 2002).

2.3 Adsorção

2.3.1 Considerações gerais

A adsorção é um fenômeno de superfície onde apenas os sólidos porosos com grandes áreas superficiais internas^{III} e afinidade de sua química de superfície com o adsorbato em questão podem ser efetivamente utilizados no processo (AGNIHOTRI, ROOD e ROSTAM-ABADI, 2005; CIOLA, 1981; LU e SORIAL, 2004). Historicamente, o carvão ativado foi o primeiro material a ser largamente utilizado como adsorvente, exatamente pelas suas propriedades de superfície adequadas, como hidrofobicidade, elevada área superficial e capacidade de adsorver uma grande faixa de moléculas com peso molecular entre 45 e 130 g.mol⁻¹ (onde se inclui a maior parte dos poluentes atmosféricos orgânicos). Posteriormente, surgiram adsorventes sintéticos ou mesmo naturais (zeólitas, peneiras moleculares de carbono, sílica-gel, alumina, etc.), muitos deles específicos para determinadas aplicações. Neste caso, é importante ressaltar que a capacidade adsorptiva do sólido depende (e em muito) das características da fase gasosa (contendo o adsorbato) tais como a sua concentração, peso molecular, difusividade, polaridade^{IV}, peso molecular, etc. (BANKHEDDA *et al*, 2000;

^{III} Mesmo quando um sólido está finamente dividido, a sua superfície externa é muito pequena comparada com a sua área interna (CIOLA, 1981).

^{IV} Sistemas de adsorção usam adsorventes polares para remover poluentes polares e adsorventes apolares para remover contaminantes apolares.

CHIANG, HUANG e CHIANG, 2002; LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO, 2005; USEPA, 2005).

O tratamento de gases pela adsorção tem sido uma das técnicas de controle de gases (de modo geral) mais empregadas atualmente, isso pelas vantagens que apresenta, por exemplo, em relação à oxidação catalítica (a mais utilizada, em plantas de processamento de petróleo, no abatimento de gases orgânicos), tais como: não gera poluentes secundários (como CO e NO_x); possibilita a reutilização dos compostos adsorvidos (concentrados); pode operar a baixas temperaturas (até mesmo à ambiente), reduzindo custos com energia; pode tratar COV numa faixa de baixas de concentrações^V (de poucas ppb até 5000 ppm, aproximadamente); possibilidade de usar um grande número de precursores de suporte adsorvente^{VI} (GHOSHAL e MANJARE, 2002; LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO, 2005; PIRES *et al*, 2003; USEPA, 1999; VATAVUK, KLOTZ e STALLINGS, 1999); o custo total do processo (incluindo implantação, manutenção e funcionamento) também é bem inferior a outros processos (BELLI *et al*, 2001; DAS, GAUR e VERMA, 2004; LE CLOIREC, 1998). A literatura específica de adsorção apresenta uma vasta discussão sobre o assunto (COULSON e RICHARDSON, 2004; RUTHVEN, 1984).

2.3.2 Natureza da adsorção

Segundo Cavalcante Jr. (1988), “de um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas do fluido... O tempo de residência da molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças.” Ainda de acordo com o mesmo autor e, com a Equação (1):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

a adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial (ΔG°), diminuição da desordem do sistema (e, portanto, diminuição da entropia – ΔS – uma vez que as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade) com a conseqüente

^V Segundo Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós e Linares-Solano (2005), a adsorção é tida como uma das melhores técnicas de tratamento de COV em se tratando de baixas concentrações.

^{VI} *Adsorvente*: superfície sólida onde ocorre a adsorção. *Adsorbato*: molécula (contaminante) a ser adsorvida (presente em fase líquida ou gasosa) (RUTHVEN, 1984).

diminuição da entalpia molar (ΔH^0), fazendo com que adsorção seja, assim, um processo tipicamente *exotérmico*.

Os mecanismos de adsorção em sólidos porosos seguem uma seqüência de etapas (COULSON e RICHARDSON, 2004):

- transferência de massa do adsorbato da fase fluida para a superfície adsorvente;
- movimento das moléculas do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios superficiais externos;
- migração das moléculas do fluido no poro;
- interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

Dependendo da força da adsorção (de atração entre adsorvente e adsorbato), pode-se diferenciar dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). No caso da poluição atmosférica, os processos de adsorção são tipicamente físicos (CHIANG, CHIANG e HUANG, 2001; GHOSHAL e MANJARE, 2002). Nestes casos, as energias liberadas são relativamente baixas (até 20 Kcal.mol⁻¹) quando comparadas àquelas liberadas na quimissorção, uma vez que são ligações relativamente fracas (forças de Van de Waals). Assim, devido à fragilidade destas ligações, quanto menor a temperatura, mais favorecido o processo de adsorção (BANSODE *et al*, 2003; GABAI, 2000; SILVEIRA, 2001).

2.3.3 Adsorventes

a) Generalidades

A função do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente em questão tenha não apenas elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção (que determinará o tamanho e, conseqüentemente, o custo das instalações). Portanto, os adsorventes mais utilizados industrialmente são materiais porosos^{VII}, o que implica na necessidade da compreensão dos diversos fenômenos difusivos que podem ocorrer

^{VII} Por esta razão, é importante que o percentual de microporos predomine em relação aos meso e macroporos, devido à maior contribuição dos microporos em termos de área superficial (NAVARRI, MARCHAL e GINESTET, 2001).

no interior de uma rede porosa. Os poros podem ser classificados em 3 categorias, de acordo com a IUPAC^{VIII}:

- Microporos: diâmetro de poros $< 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos: diâmetro de poros entre 20 e 500 \AA
- Macroporos: diâmetro de poros $> 500 \text{ \AA}$

Nos microporos, a molécula nunca escapa do campo de força da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; considera-se, assim, que todas as moléculas em um microporo encontram-se na fase adsorvida. Nos meso e macroporos, ao contrário, as moléculas no centro do poro não sofrem os efeitos do campo de força da superfície, portanto, é razoável admitir-se a existência de duas fases no seu interior: a fase adsorvida na superfície, e a fase fluido livre na região central do poro. Os macroporos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro e, portanto, não têm grande contribuição na capacidade de adsorção. Seu papel principal é, na verdade, facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio adsortivo propriamente dito.

Um dos primeiros adsorventes estudados e extensivamente utilizados até hoje é o carvão ativado que, dependendo do seu precursor e processo de ativação, pode atingir áreas superficiais de até $1800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, embora uma pequena polaridade possa aparecer em função da oxidação da superfície. Como resultado, estes adsorventes tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. Mesmo se há vapor d'água na corrente gasosa, as moléculas orgânicas são adsorvidas preferencialmente (até porque a atração recíproca entre as moléculas polares da água é mais forte do que a atração exercida pela superfície do carvão). Manufaturado na forma de grão ou pó, os carvões são amplamente aplicados na adsorção de compostos orgânicos como vapores de gasolina, sistemas de purificação de ar e água, etc. Para adsorção em fase líquida, normalmente são utilizados materiais com grande percentual de macroporos (afim de reduzir a resistência à transferência de massa), ao passo que a adsorção em fase gasosa emprega carvões com elevado percentual de meso e microporos. Propriedades físico-químicas dos carvões como porosidade, caracterização textural, química de superfície, etc. são largamente encontradas em literatura específica (CAVALCANTE Jr, 1998; CLAUDINO, 2003; COULSON e RICHARDSON, 2004; GABAI, 2000; USEPA, 1999; SILVEIRA, 2001). Tal como o carvão, outros importantes adsorventes amorfos (sílica-gel e alumina) apresentam distribuição de tamanho de poros não uniforme (superfície heterogênea), geralmente na faixa de tamanho de meso e macroporos. Estes materiais encontram amplas aplicações em diversos tipos de

^{VIII} IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.

processos, devido sua grande área específica, porém a especificidade da sua aplicação dependerá intrinsecamente da natureza da interação sólido-adsorbato.

b) Classificação

Basicamente, o grande número de adsorventes aplicados na remoção de compostos orgânicos voláteis de correntes gasosas são divididos em três categorias: materiais inorgânicos, adsorventes carbonados e polímeros orgânicos. Os inorgânicos, tais como a sílica gel, zeolitas (peneira molecular) ou alumina apresentam menor importância no caso específico da remoção de COV, devido à elevada hidrofilicidade destes materiais; por isso, não serão discutidos^{IX}.

Polímeros orgânicos porosos

Polímeros orgânicos porosos constituem um grupo de adsorventes com características de polaridade e áreas superficiais bastante diversas. Devido às suas características bem controladas de manufatura, apresentam química de superfície bastante homogênea. O Tenax [óxido (poli)-2,6-difenil-*p*-fenileno], polímero mais importante (e usado) em análises do ar, é um material extremamente hidrofóbico, caracterizado por elevada estabilidade térmica. Devido à sua baixa área superficial ($35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) não é indicado para amostragens de orgânicos altamente voláteis. Outro polímero bastante usado (mas bem menos que o Tenax) é o Chromosorb; comparado ao Tenax, possui elevada área superficial específica mas baixa estabilidade térmica. Em compensação, está apto a coletar orgânicos mais voláteis e mesmo polares. A Tabela 2 apresenta alguns polímeros orgânicos utilizados em amostragens do ar.

TABELA 2 – Polímeros orgânicos e algumas de suas características.

Adsorvente	Composição	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Tenax TA	Óxido (poli)-2,6-difenil- <i>p</i> -fenileno	35
Tenax CG	Óxido (poli)-2,6-difenil- <i>p</i> -fenileno	19-30
Chromosorb 105	Resina poliaromática	600-700
Chromosorb 106	Divinilbenzeno	700-800
Porapak N	Divinilbenzeno/vinil pirrolidinona	250-350
Porapak Q	Etilvinilbenzeno/divinilbenzeno	500-600

Fonte: Dettmer e Engewald (2002)

^{IX} Maiores detalhes sobre estes adsorventes podem ser obtidos em: Betz *et al* (1989); Cavalcante Jr. (1998); Ciola (1981); Coulson e Richardson (2004); Daifullah e Girgis (2003); Khan e Ghoshal (2000), Moretti e Mukhopadyay (1993); Rodrigues e Dias (2004); Ruthven (1984); Silveira (2001); Teetaert (1999).

Adsorventes carbonados

a) Carbonos porosos: produzidos a partir dos mais variados precursores (como madeira, casca de coco,... ou ainda polímeros sintéticos). A produção de carbono ativado poroso envolve duas etapas principais: carbonização do material suporte (decomposição térmica do adsorvente e formação de uma estrutura porosa primária) e ativação propriamente dita, que consiste de uma oxidação seletiva de hidrocarbonetos residuais presentes na superfície do adsorvente mediante vapor d'água, CO₂ ou um agente químico oxidante em temperaturas que variam de 700 a 1000 °C. O resultado destes dois processos é um material microporoso com uma larga faixa de porosidade (macro, meso e microporos) e áreas superficiais específicas que podem atingir até 2000 m².g⁻¹. Suas características físicas e químicas de superfície são amplamente dependentes do material usado como suporte e do processo de ativação. As fibras de carbono ativado (FCA) constituem uma nova geração de adsorventes carbonados, uma vez que também possuem elevada capacidade de adsorção, altas taxas de transferência de massa (tanto na adsorção quanto na dessorção), sendo mais fáceis de manusear que o carvão na forma granular ou em pó. Comparada aos grãos de carvão ativado convencionais, por exemplo, as fibras de carbono são mais compactas e apresentam uma rápida cinética de adsorção com baixa perda de carga ao longo do leito adsorvente. Devido à sua grande quantidade de microporos, as fibras podem alcançar áreas superficiais acima de 2500 m².g⁻¹. Além disso, as fibras não apresentam perda na capacidade adsorptiva ao longo do tempo (após sucessivos ciclos adsorção-dessorção) (DAS, GAUR, e VERMA, 2004; DETTMER e ENGEWALD, 2002; HAGEGE, 1994; citado por NAVARRI, MARCHAL e GINESTET, 2001; LU e SORIAL, 2004).

b) Peneiras moleculares de carbono (PMC): são produzidas principalmente por pirólise de polímeros orgânicos. Estes sólidos permitem separações mais seletivas^x, proporcionando a retenção ou exclusão de determinadas substâncias em nível molecular. Neste caso, os suportes mais comuns empregados na síntese de PMC são o cloreto de (poli)vinilideno e o cloreto de (poli)vinila. Parâmetros como tamanho da partícula, tamanho e distribuição dos poros e área superficial específica do produto final podem ser controlados pela escolha do material suporte

^x O grau de seletividade por parte de alguns adsorventes permite que apenas se **separe** um determinado contaminante de uma mistura gasosa (geralmente algum composto de certo valor agregado para o seu reaproveitamento) ou, ainda, apenas **purifique** esta corrente, coletando (sem discriminação) “todos” os contaminantes dessa corrente. Assim, nos processos de purificação de gases, o carvão ativado é preterido às zeólitas (por exemplo), pela sua baixa seletividade; pelo fato de não adsorver compostos preferencialmente (tal como ocorre de modo intenso com as peneiras moleculares), a ligação adsorvente-adsorbato nos carvões é relativamente moderada, facilitando o processo de regeneração do leito (KAWASAKI *et al*, 2004).

e condições da pirólise. Ao contrário dos carbonos ativados mencionados anteriormente, as PMC são adsorventes pontualmente microporosos, de formato esférico, possuindo, portanto, distribuição de poros bastante homogênea. Apresentam química de superfície com caráter fortemente polar; além disso, podem apresentar traços de metais (como Fe, Pb, Ni, Co, Zn, Mo, etc.), sais e alguns grupos funcionais, que irão influenciar suas propriedades adsorptivas. As PMC estão comercialmente disponíveis como Carboxen, Carbosphere, Carbosieve e Ambersorb (DETTMER e ENGEWALD, 2002; HROUZKOVÁ *et al*, 1998).

c) Carbonos grafitizados: são produzidos a partir do negro-de-fumo (derivado do petróleo) em atmosfera inerte com temperatura próxima a 2700 °C. O grau de grafitização é determinado pelo material suporte; em geral, quanto maior o grau de grafitização, menor a área superficial específica^{XI} do adsorvente resultante, que pode variar entre 5 e 260 m².g⁻¹. Carbonos grafitizados com propósitos analíticos são essencialmente apolares (podendo apresentar, no entanto, traços de grupos polares sobre sua superfície) com propriedades físicas e químicas bastante homogêneas; são adsorventes altamente hidrofóbicos, apresentando conteúdo de carbono superior a 99%. Possuem ainda baixíssima porosidade^{XII}, partículas com formato (levemente) arredondado e superfície relativamente homogênea (bastante lisa). Os carbonos grafitizados são amplamente utilizados em amostragens do ar ambiente e estão comercialmente disponíveis como Carbotrap^{XIII} (Figura 1), Carbotrap (F, C, X e Y) e Carbograph, todos com a mesma granulometria (20/40 *mesh*) (DETTMER e ENGEWALD, 2002; HROUZKOVÁ *et al*, 1998).

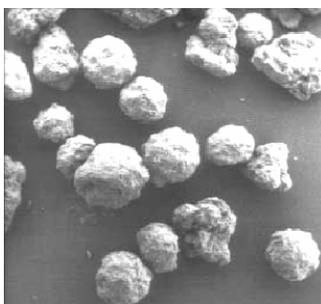


FIGURA 1 – Imagem do Carbotrap no microscópio eletrônico.

Fonte: Dettmer e Engewald (2002)

^{XI} Os carbonos grafitizados apresentam, geralmente, áreas superficiais da ordem de 1 a 2 vezes inferiores às peneiras moleculares e aos carbonos porosos. Este fato está relacionado ao processo de grafitização, que ocasiona o rearranjo dos cristais de grafite, adquirindo o formato de poliedros.

^{XII} Nestes casos predominam os mesoporos.

^{XIII} Com poros compreendidos entre 80 e 300 Å (mesoporosos).

A exemplo das fibras de carbono ativado, materiais à base de carbono nanoestruturado (nanotubos de carbono - NTC) ainda não são utilizados em escala industrial, ficando ainda restritos a escala de laboratório. Ainda assim, sua aplicação num futuro muito próximo parece bastante promissora, particularmente no campo analítico. Isso porque a superfície destas estruturas possui excelente capacidade de retenção de gases de diferentes naturezas (incluindo COV, conforme pode ser visto na Tabela 3) devido à sua bem ordenada estrutura cristalina. Estruturalmente, o NTC resume-se a uma folha de grafite (“single-wall”) enrolada (ou várias folhas enroladas – “multi-wall” – Figura 2) em tubo; sua capacidade de adsorção está relacionada a grandes áreas superficiais (já que se trata de material altamente poroso), cujos valores podem ser pré-determinados de acordo com os parâmetros de grafitação.

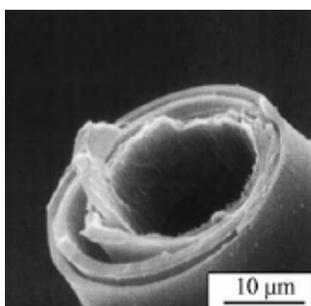


FIGURA 2 - Imagem do NTC “multi-wall” no microscópio eletrônico.
Fonte: Inagaki, Kaneko e Nishizawa (2004)

Um terceiro tipo de NTC é o “cup-stacked”, constituído de múltiplas camadas de grafeno em formato cônico (Figura 3); esse arranjo apresenta extremidades abertas em sua superfície externa e canais centrais vazios.

Ao contrário de carbonos grafitados convencionalmente adotados em amostragens gasosas (como Carbotrap, Carbopack^{XIV}, etc.), os NTC têm uma menor seletividade em relação a compostos orgânicos, podendo assim ser aplicados numa ampla faixa de compostos^{XV}. Apresentam ainda resistência mecânica^{XVI}, estabilidade térmica e inércia química superior aos CG comuns, além de excelentes propriedades ópticas e elétricas. Além disso, os compostos adsorvidos nos NTC podem ser recuperados a temperaturas bem inferiores àquelas necessárias em carvões ativados convencionais (LI, YUAN e LIN, 2004). Os nanotubos possuem geralmente, como material suporte, minerais porosos. A Tabela 3

^{XIV} Carbotrap e Carbopack são marcas registradas do grupo Supelco/Sigma-Aldrich.

^{XV} De acordo com cientistas da área, o nanotubo pode ser até vinte vezes mais resistente e seis vezes mais leve que o aço (SANT’ANNA, 2006).

^{XVI} Como é caso do “cup-stacked” verificado por Yokozeki, Iwahori e Ishiwata (2006) e Iwahori *et al* (2005).

apresenta a capacidade adsortiva de um mineral impregnado com 30% de nanotubos em relação ao polímero Tenax, usualmente utilizado na adsorção de COV (EVSTRATOV e DE MELO LISBOA, 2005; LEE *et al*, 2005; LI, YUAN e LIN, 2004; ZHAO *et al*, 2002).

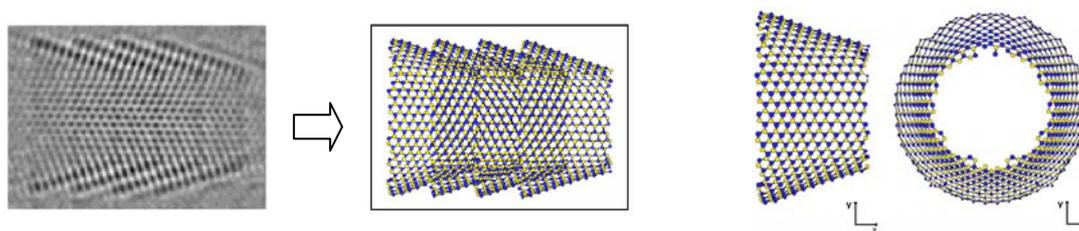


FIGURA 3 – Estrutura do “cup-stacked” com anéis hexagonais [no alto, foto de um arranjo com 4 camadas obtida em microscópio eletrônico de alta resolução (HREM)].
Fonte: Oku, Narita e Nishiwaki (2006)

TABELA 3 – Volumes de retenção (em L) de diferentes COV (misturados numa corrente gasosa) em Tenax^{XVII} e mineral com 30% de NTC (massa de adsorvente: 200 mg; [COV]~1 ppm; vazão da corrente gasosa: 0,1 L.min⁻¹; T de 20 a 21 °C; umidade relativa=20%)^{XVIII}.

COV	Tenax	NTC	Razão NTC/Tenax
Tolueno	0,85	11,2	13,2
Etilbenzeno	1,0	11,2	11,2
o-xileno	1,2	11,0	9,2
Hexano	0,3	4,9	16,3
Octano	0,5	10,5	21,0
Octeno	0,5	10,6	21,6
Tetracloroetileno	0,6	7,0	11,7

Fonte: Evstratov e De Melo Lisboa (2005)

O método mais antigo de produção de NTC em laboratório é o do arco elétrico (desenvolvido há mais de dez anos). Este método baseia-se na diferença de potencial criada por dois eletrodos de grafite que geram temperaturas elevadas, capazes de vaporizar o carbono obtendo-se, desta forma, os nanotubos. Este método é capaz de gerar nanotubos (“single-wall”) com excelente qualidade estrutural, apesar do elevado teor de impurezas. O método mais usado atualmente na produção de nanotubos de carbono é o da deposição química de vapor (CVD). Além de ser mais produtivo, a deposição química permite montar nanotubos a partir de vários substratos (como a partir de adsorventes convencionais) (SANT’ANNA, 2006).

^{XVII} Resina polimérica porosa (2,6-óxido-difenileno) com área superficial média de 35 m².g⁻¹.

^{XVIII} Trabalho realizado no Centro de Pesquisa Louis Leprince-Ringuet da Universidade de Alès (França).

2.3.4 Curvas de ruptura e as isotermas de adsorção

O movimento de gases/vapores através de um leito é frequentemente referido como um processo dinâmico. O termo dinâmico, neste caso, refere-se tanto ao movimento da corrente gasosa através do leito quanto às alterações de concentração da corrente à medida que o adsorbato vai ficando retido no adsorvente. A configuração mais comum de adsorção consiste da passagem de uma corrente gasosa (gás a ser tratado) através de um volume fixo ou leito de adsorvente (Figura 4) (MME, 1997).

A corrente gasosa contendo o adsorbato (a uma concentração inicial C_0) é passada através do leito (inicialmente livre de qualquer contaminante). A maior parte do adsorbato é rapidamente adsorvido no topo do leito (situação A da Figura 4). Após um certo período, a parte superior do leito torna-se saturada com o adsorbato e o mecanismo de adsorção, neste caso, passa a ocorrer nas camadas imediatamente inferiores do leito; a esta estreita faixa de adsorção dá-se o nome de *zona de transferência de massa* (ZTM, ou zona de adsorção). Esse processo ocorre sucessivamente conforme a corrente gasosa avança no leito até que a ZTM atinja a saída do adsorvente, ocorrendo o *ponto de ruptura* (ou de quebra, em t_{rup} , conforme a situação C da Figura 4). A partir deste ponto, a concentração na saída é cada vez maior até que todo o leito fique saturado; neste caso, diz-se que o sistema atingiu o *ponto de equilíbrio* (em t_{eq}), pois a concentração do gás na saída passa ser igual à concentração do gás na entrada do adsorvedor ($C=C_0$, situação D da Figura 4).

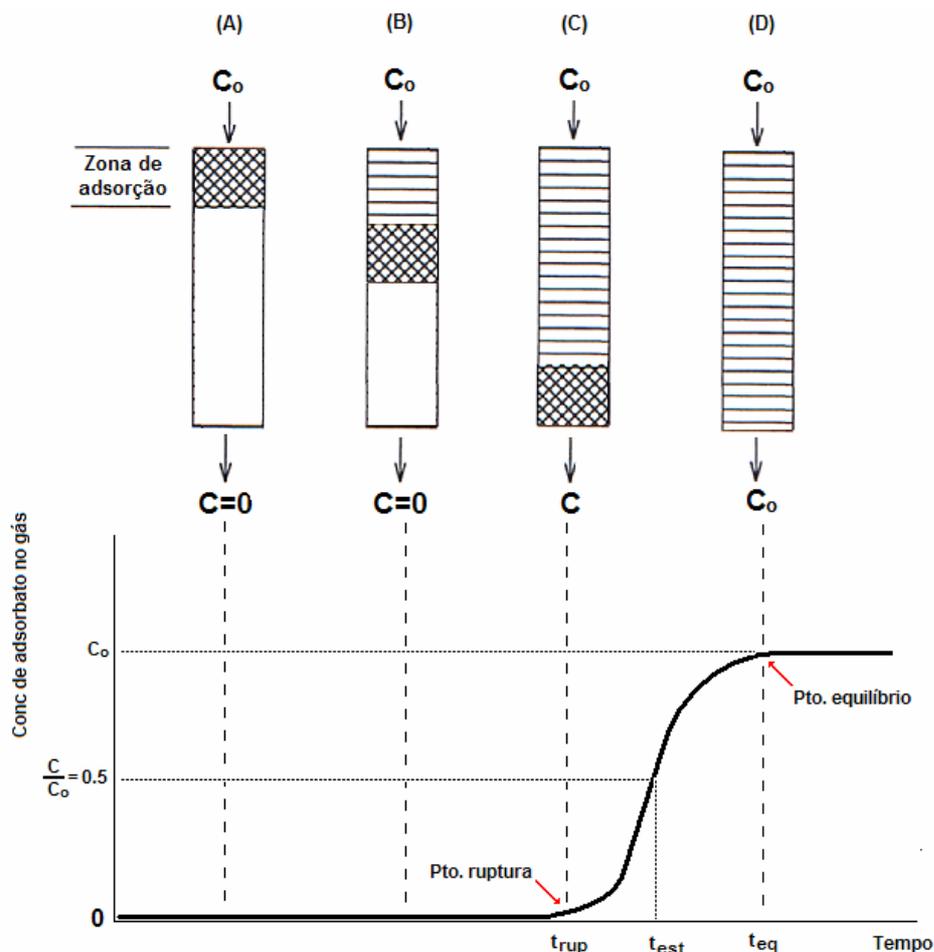


FIGURA 4 – Mecanismo de transferência de massa no adsorvedor e curva equivalente.
Fonte: MME (1997)

Outro termo importante a ser considerado neste caso é o *tempo estequiométrico* (t_{est}), definido como o tempo decorrido de adsorção onde a concentração num determinado ponto do leito é de 50% da concentração inicial ($C=0,5.C_0$) (CIOLA, 1981; COULSON e RICHARDSON, 2004; OBERZINER, SOARES e MOREIRA, 2005; RODRIGUES e DIAS, 2004; RUTHVEN, 1984).

A taxa e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação, e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura. Via de regra, o tempo de ruptura diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (RODRIGUES e DIAS, 2004; RUTHVEN, 1984).

A suposição de uma zona de adsorção (ZTM) fornece a base de um método de projeto muito simples que permite realizar aumento de escala (“scale-up”) a partir de experimentos de

pequena escala de laboratório. O comprimento do leito não usado (CLNU), que compreende a área acima da curva de ruptura, é definido pela Equação (2):

$$CLNU = \left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{est}}\right) \cdot L \quad (2)$$

onde: L – altura do leito
 t_{rup} – tempo de ruptura
 t_{est} – tempo estequiométrico

Os tempos de ruptura e estequiométrico podem ser determinados, respectivamente, pelas Equações (3) e (4):

$$t_{rup} = \frac{L}{u} \cdot \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \cdot \left(\frac{q}{C_o}\right)\right] = \int_0^{t_{rup}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (3)$$

$$t_{est} = \frac{L}{u} \cdot \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \cdot \left(\frac{q_e}{C_o}\right)\right] = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (4)$$

onde: u – velocidade superficial axial ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
 ε – porosidade do leito
 q_e – quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente em equilíbrio com a solução

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (em se tratando de gases, ou da concentração, quando líquidos) e da temperatura. Quando, num dado processo, a capacidade de adsorção varia com a pressão à temperatura constante é possível a obtenção de curvas denominadas *isotermas*. As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais simples para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico. As isotermas são de grande importância para o projeto do sistema de adsorção, tendo em vista que os leitos trabalham essencialmente à temperatura constante, enquanto que a pressão e a quantidade de gases adsorvidos variam. A partir da isoterma, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessário a um certo processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados no processo adsortivo.

Na literatura podem ser encontrados vários tipos de isotermas para diversos adsorventes e gases. E a maioria delas aplica-se à adsorção física. Elas podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes (Figura 5), que representa a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET). Cada isoterma da Figura 5 está relacionada ao tipo de poro envolvido. O carvão ativado, com elevado percentual de microporos sempre dá uma isoterma do Tipo I. O Tipo II aplica-se a um sólido

não-poroso. No tipo IV, a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de estreitos capilares. Finalmente, as isotermas do Tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas com macro e mesoporos. As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Essas equações são provenientes de modelos teóricos e as mais utilizadas são os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin, Henry e de Brunauer, Emmet e Teller. É muito importante observar que tais modelos (e suas equações) foram derivados a partir de sistemas de adsorção monocomponente (um único adsorbato). Em se tratando de sistemas binários ou mesmo multicomponente (dois ou mais adsorbatos na corrente gasosa), devido à dificuldade de se obter dados experimentais (mesmo para sistemas menos complexos), as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são, na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotermas monocomponentes. Empiricamente, as isotermas tradicionais são propostas de modo extrapolado para sistemas multicomponentes. De um modo geral, a utilização de isotermas de adsorção não permite fornecer valores precisos da energia de adsorção, apenas uma estimativa de sua ordem de grandeza (DÉLAGE, 2000).

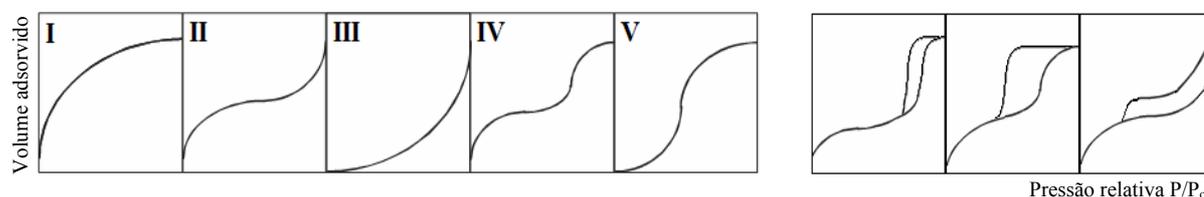


FIGURA 5 – Classificação de isotermas (BET).

Fonte: Ruthven (1984)

Outro passo na análise das curvas consiste na identificação da natureza dos processos de adsorção de nitrogênio nas amostras. Estes processos de adsorção consistem basicamente em três tipos: (i) adsorção *monocamada-multicamada*, (ii) *condensação capilar* e (iii) *preenchimento de microporos*.

O primeiro tipo, adsorção monocamada-multicamada, ocorre na medida em que uma monocamada de nitrogênio adsorvido recobre completamente toda a superfície do material, sendo a seguir adsorvida uma maior quantidade de adsorbato (nitrogênio) que se sobrepõe às moléculas já adsorvidas, formando uma bicamada, tricamada, e assim sucessivamente. No entanto, dependendo da morfologia do material e das forças de interação adsorbato-adsorvente, o processo de formação das multicamadas pode ocorrer antes da monocamada

estar completa. Este processo de formação da monocamada pode ser verificado através do perfil da isoterma de adsorção na região de baixa pressão relativa (P/P_0).

No processo de adsorção por condensação capilar, o espaço residual dentro dos poros, que permanece após a formação da multicamada, é preenchido pelo adsorbato condensado (nitrogênio líquido) que fica separado da fase gasosa (nitrogênio gasoso). Este processo de condensação capilar é frequentemente acompanhado de uma histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, e é comumente observado em materiais mesoporosos. Os tipos principais de histereses podem ser observados no lado direito da Figura 5.

Já o processo de preenchimento de microporos ocorre de maneira semelhante ao anterior. O preenchimento de microporos pode ser caracterizado como um processo primário de fisissorção (adsorção física), enquanto que a fisissorção em mesoporos pode ocorrer em dois ou mais estágios através da adsorção por monocamada-multicamada e condensação capilar (CIOLA, 1981; CLAUDINO, 2003; COULSON, 2004; RODRIGUES e DIAS, 2004; RUTHVEN, 1984; SUBRENAT, 1999).

2.3.5 Equilíbrio de adsorção

Vários modelos matemáticos permitem modelar as isotermas de adsorção. A relação mais comum entre q_e e C considera a deposição de uma monocamada de moléculas de soluto na superfície do sólido. Ocasionalmente, multicamadas podem ser formadas. A complexidade destes modelos deve-se essencialmente ao número de parâmetros independentes que eles contêm (FERNANDES, 2005; WEBER, 1992). Vários são os modelos de isotermas de adsorção encontrados na literatura. No entanto, os modelos mais utilizados são basicamente quatro, quais sejam:

- modelos de dois parâmetros de Freundlich e de Langmuir (mais utilizados);
- modelo de três parâmetros de Langmuir-Freundlich;
- modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller) (Subrenat, 1999).

1) Modelo de Freundlich: a equação de Freundlich (1939) é basicamente empírica e traduz a variação das energias de adsorção com a quantidade adsorvida. Esta variação de energia se justifica pela heterogeneidade na superfície do adsorvente e pela possibilidade de interações intermoleculares. A equação (5) é descrita por (FERNANDES, 2005):

$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde: q_e - quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1} de carvão)
 C_e - concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1})
 K e n são as constantes de Freundlich

2) Modelo de Langmuir: o modelo de adsorção de Langmuir é válido para adsorção em monocamada e pode ser deduzido a partir de condições cinéticas ou termodinâmicas de adsorção. O modelo de Langmuir considera que (FERNANDES, 2005; RUTHVEN, 1984):

- a máxima adsorção corresponde à saturação da monocamada pelas moléculas de soluto na superfície do adsorvente;
- os sítios de adsorção são homogêneos;
- a energia de adsorção é constante;
- não há migração de adsorbato no plano da superfície do adsorvente.

O modelo de Langmuir é expresso matematicamente pela Equação (6):

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

onde: q_m – quantidade máxima adsorvida na monocamada (mg.g^{-1} de carvão)
 b – constante de equilíbrio (L.g^{-1})

e a constante b é função da afinidade entre adsorvente e adsorbato e pode ser descrita por (7) (WEBER, 1999):

$$b = b_o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_L}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

3) Modelo de Langmuir-Freundlich: o parâmetro b da equação de Langmuir depende da escala de concentração no equilíbrio. Este modelo (empírico) é expresso pela Equação (8):

$$q_e = \frac{q_m \cdot b_o \cdot C_e^{1/n}}{1 + b_o \cdot C_e^{1/n}} \quad (8)$$

onde: q_o – constante de Langmuir

4) Modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET): ao contrário de Langmuir, o modelo BET representa isotermas para adsorção em multicamada (este modelo reduz-se ao de Langmuir em se tratando de monocamada). Assim como Langmuir, o modelo BET pode ser deduzido a partir de condições cinéticas ou termodinâmicas de adsorção. O modelo BET considera que:

- um número de camadas de moléculas de adsorbato forma-se na superfície do adsorvente;
- a equação de Langmuir aplica-se a cada uma destas camadas;

- a superfície de adsorção é supostamente homogênea;
- cada sítio pode adsorver uma só molécula.

A equação do modelo BET é escrita da seguinte forma (9) (SUBRENAT, 1999)

$$q_e = \frac{\alpha' \cdot q_m}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right) \left[1 + (\alpha' - 1) \frac{C_e}{C_s}\right]} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (9)$$

onde: C_s – concentração de saturação do soluto

α' – constante BET (expressa a energia de interação com a superfície)

2.3.6 Difusão no poro adsorvente

Segundo Soares (2003), “a transferência de massa no filme em torno da partícula do adsorvente pode ser desprezada, por ser em geral uma etapa muito rápida quando comparada à difusão nos sólidos porosos”. Além da transferência de massa no filme, a difusão do soluto (adsorbato) no adsorvente pode se dar através dos seguintes mecanismos: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso (SOARES, 2003; RUTHVEN, 1984).

a) Difusão molecular

Uma das correlações mais utilizadas para estimar o coeficiente de difusão molecular (nos macroporos do adsorvente) foi proposta no início do século XX por Chapman e Enskog:

$$D_m = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_i^2 \cdot \Omega_D} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{Chapman-Enskog}) \quad (10)$$

onde M_i são as massas moleculares das espécies químicas em fase gasosa ($\text{g} \cdot \text{gmol}^{-1}$); P e T são, respectivamente, a pressão e temperatura do sistema gasoso (contendo o adsorbato); σ_i é o *diâmetro de colisão* do potencial de Lennard-Jones da espécie química i (que difere de seu diâmetro molecular ou atômico) e Ω_D é a *integral de colisão*, parâmetro este que expressa a dependência do diâmetro de colisão com a temperatura, da qual é inversamente proporcional à temperatura (CREMASCO, 2002).

O diâmetro de colisão entre duas espécies (A e B) é dado pela Equação (11):

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A \cdot \sigma_B)^{1/2} \quad (11)$$

onde os valores de σ_i podem ser encontrados em literatura específica^{XIX} para vários compostos. Compostos não tabelados podem ainda ser determinados por equações empíricas, que estimam esses valores com base nos parâmetros críticos das espécies (T_c e P_c , conforme Equação 12):

$$\sigma_i = 2,44 \cdot \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad (12)$$

A integral de colisão, por sua vez, pode ser determinada conforme a correlação proposta por Neufeld, Janzen e Aziz (1972, citado por Cremasco, 2002):

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{\exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{\exp(H \cdot T^*)} \quad (13)$$

onde a temperatura reduzida (T^*) é definida pela Equação (14):

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{AB}} \quad (14)$$

e ε_{AB} representa a energia máxima de atração entre duas moléculas (A e B); k é a constante de Boltzmann ($1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Assim como σ_i , o valor de ε_i/k (sendo $i=A$ ou B) também pode ser tirado da literatura ou mesmo determinado a partir de correlações empíricas, tal como a expressa pela Equação (15):

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 0,77 \cdot T_c \quad (15)$$

O valor de ε_{AB} é então determinado pela Equação (16):

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \cdot \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2} \quad (16)$$

As constantes apresentadas na Equação (13) têm valores iguais a (CREMASCO, 2002):

A=1,06036	B=0,15610	C=0,1930	D=0,47635
E=1,03587	F=1,52996	G=1,76474	H=3,89411

b) Difusão de Knudsen

O mecanismo de difusão neste caso considera que cada molécula da mistura gasosa difunde de modo independente das demais, ou seja, o adsorbato colide preferencialmente com

^{XIX} BIRD, STEWART e LIGHTFOOT (2002); WELTY, WICKS e WILSON (1984).

as paredes dos poros do adsorvente, ao invés de fazê-lo com as moléculas vizinhas. Sua expressão é dada pela Equação (17):

$$D_k = 9,7 \cdot 10^3 \cdot r_p \cdot \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (17)$$

sendo r_p o raio médio dos poros do adsorvente.

c) Difusão superficial

Ao contrário da difusão molecular e da difusão de Knudsen que envolvem mecanismos de difusão no interior dos poros, o coeficiente de difusão superficial (D_s) caracteriza-se pela difusão diretamente na superfície do macroporo. A medição direta desta difusão pode ser tarefa relativamente complexa, uma vez que ocorre concomitante a outros tipos de difusão. A difusão superficial é mais expressiva em poros de pequeno diâmetro (RUTHVEN, 1984; SOARES, 2003).

d) Fluxo viscoso (ou de Poiseuille)

Este parâmetro prevê uma queda de pressão nos poros da partícula no decorrer do escoamento do fluido. Em se tratando de colunas de adsorção empacotadas, seu efeito pode ser negligenciado, uma vez que tal perda de carga é bastante pequena. A Equação de Poiseuille (18) permite que se calcule a difusividade para escoamento viscoso:

$$D_v = \frac{P \cdot r^2}{8 \cdot \mu} \quad (18)$$

onde: P – pressão absoluta

r – raio médio da partícula adsorvente

μ – viscosidade cinemática da mistura gasosa (RUTHVEN, 1984)

e) Difusão nos poros

A difusividade nos poros (D_p) quando o processo é controlado pela difusão molecular pode ser escrito de acordo com a Equação (19):

$$D_p = \frac{D_m}{\tau_p} \quad (19)$$

onde: τ_p – tortuosidade do adsorvente (geralmente $\tau_p=3$)
 D_m – coeficiente de difusão molecular ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

Já a correlação relacionando os coeficientes de difusão molecular e de Knudsen com o coeficiente de difusão nos poros dá-se pela seguinte equação (20) (SOARES, 2003):

$$\frac{1}{D_p} = \frac{\tau_p}{D_k} + \frac{\tau_p}{D_m} \quad (20)$$

2.3.7 Modelo proposto para as curvas de ruptura

Em leitos empacotados (fixos), a dispersão axial tende a predominar e a transferência de massa do gás para o sólido pode ser representada pela expressão do modelo LDF (“linear driving force” – força motriz linear), através do seguinte balanço de massa global em torno da coluna (Equação 21):

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial(v.C)}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (21)$$

onde D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial e v a velocidade intersticial axial, dada por:

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (22)$$

sendo u a velocidade superficial axial e ε a porosidade do leito.

O coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) da Equação (21) pode ser determinado a partir da correlação sugerida para dispersão em leitos de adsorção:

$$D_{ax} = \gamma_1 \cdot D_m + \gamma_2 \cdot d_p \cdot v \quad (23)$$

onde: D_m – coeficiente de difusão molecular ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), obtida a partir da Equação (10)
 γ_1 e γ_2 – constantes para o cálculo do D_{ax} : $\gamma_1 = 0,45 + 0,55 \cdot \varepsilon$ e $\gamma_2 = 0,5$ ^{xx}

A Equação (21) pode ser adimensionalizada (com $x=z/L$), chegando-se em:

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \tau \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right] \quad (24)$$

em que τ é o tempo espacial (L/v) e Pe , o número de Peclet ($Pe=v.L/D_{ax}$) (SOARES, 2003; SOARES *et al*, 2005).

^{xx} Conforme RUTHVEN (1984) e SOARES (2003).

A taxa de transferência de massa ($\partial \bar{q} / \partial t$) das equações (21) e (24) pode ser definida em termos do coeficiente de transferência de massa no interior da partícula (K_S) de acordo com o modelo LDF, conforme a Equação (25).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_S \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (25)$$

onde: q^* - concentração da adsorção no equilíbrio
 \bar{q} - concentração média na fase adsorvida.

O modelo LDF pressupõe que a transferência de massa tem comportamento linear ao longo do leito; considera ainda um valor médio de soluto adsorvido no sólido. Esse modelo apresenta melhor aproximação quando se tem forte influência da transferência de massa intraparticular. Quando a difusão intraparticular controla a cinética de adsorção, as curvas de saturação mostram uma grande evolução no início do processo (pra tempos curtos), mas o equilíbrio é atingido com baixa velocidade de adsorção (SOARES, 2003). O K_S , que está relacionado com o coeficiente de difusão intraparticular, pode ser estimado conforme Equação (26):

$$K_S = \frac{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}{r_p^2} \quad (26)$$

sendo ε_p e r_p a porosidade e o raio do poro do adsorbato, respectivamente, e D_p o coeficiente de difusão nos poros, este já definido no item 2.3.6 (SOARES, 2003).

A Equação (25) pode também ser expressa em função do coeficiente de transferência de massa no filme (K_F):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_F \cdot a \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (27)$$

onde “a” é a área superficial externa do adsorbato por unidade de volume (cm^{-1}). O coeficiente K_F está relacionado à resistência à transferência de massa no filme externo, sendo inversamente proporcional à espessura da camada estagnada (de espessura δ) que circunda a partícula adsorvente e diretamente proporcional à difusão D_m do adsorbato através dessa camada (FOGLER, 2002).

Neste caso, K_F pode ser obtido a partir da *correlação de Frössling*, dada por (28):

$$\text{Sh} = 2 + 06 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \left(= \frac{K_F \cdot d_p}{D_m} \right) \quad (28)$$

onde: d_p – diâmetro da partícula adsorvente, (cm)

Re – número de Reynolds [$Re=(d_p.v)/\nu$, sendo ν a viscosidade cinemática da mistura gasosa, ($\nu=\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)]

Sh – número de Sherwood

Sc – número de Schmidt ($Sc=\nu/D_m$) (FOGLER, 2002; GOMES, LEÃO e RODRIGUES, 2007; RODRIGUES e DIAS, 1998; RUTHVEN, 1984; SOARES, 2003; SOARES *et al*, 2005).

2.3.8 Alguns parâmetros de adsorção em colunas de leito fixo

Sistemas de leito fixo têm sido largamente utilizados na adsorção de vapores d'água bem como solventes orgânicos e inorgânicos (geralmente em baixas concentrações^{XXI}). Na prática, fatores como baixos custos de implementação e manutenção, facilidade de operação e elevada eficiência são, de certa forma, atrativos à sua utilização como processo de purificação de correntes gasosas. A configuração mais simples consiste de uma coluna (cujas dimensões são projetadas de acordo com as características do processo) recheada com o adsorvente, devendo ser continuamente regenerada após a saturação do leito. Nos casos de operação de modo cíclico, o sistema de tratamento consiste de duas colunas; enquanto uma opera, a outra é regenerada (e assim sucessivamente, alternando-se as colunas) (SAN, HSU e WU, 1998; SILVEIRA, 2001; SIRCAR, GOLDEN e RAO, 1996).

A maioria dos processos industriais de separação envolve a utilização de leitos fixos. Neste caso, a performance global do processo dependerá, em grande parte, de alguns parâmetros dinâmicos de escoamento do fluido através do leito relacionados com o equilíbrio e a cinética deste escoamento (YUN, CHOL e KIM, 1999).

Vários são os parâmetros que podem influenciar o fenômeno de adsorção ao longo de um leito recheado: microporosidade do leito, isothermicidade da coluna, concentração inicial do adsorbato na corrente, umidade da corrente gasosa, etc.

Foi observado por Delage (2000) que, para um mesmo composto, as energias de adsorção são função do volume de microporos do adsorvente; em geral, um aumento do percentual de microporos favorece a superposição dos potenciais de adsorção nas paredes do microporo, tendo por conseqüência um aumento nas energias de interação. À medida que o adsorvente vai saturando, entretanto, as interações entre as moléculas adsorvidas tornam-se cada vez mais fortes e as interações adsorvente-adsorbato cada vez mais fracas, ocorrendo a partir daí uma diminuição na energia de adsorção. Ainda segundo o mesmo autor, observa-se

^{XXI} Pela literatura verificada, pode-se considerar concentrações de 100 ppm como a “nível de traço”.

que os adsorventes mais microporosos são os que possuem energias de adsorção mais elevadas e, conseqüentemente, os que têm variações de temperatura do processo (ΔT).

Com relação ao ΔT do processo, nota-se que o aquecimento do leito é muito mais significativo para concentrações maiores de adsorbato na corrente gasosa^{XXII,XXIII}. Assim, quando se trabalha com baixas concentrações do soluto, as perdas de calor (geradas pela exotermicidade do sistema) podem ser desprezadas. Logo, ao se trabalhar com mais de um soluto numa corrente gasosa (mistura multicomponente), convém adotar concentrações da mesma ordem de grandeza, afim de se obter variações de temperaturas também aproximadas. Fatores que parecem não influenciar o ΔT são o comprimento e diâmetro da coluna, bem como a velocidade de passagem do gás (v) através do leito (DELAGE, 2000). Segundo Ruthven (1984), colunas em escala de laboratório operam em condições isotérmicas (ou muito próximo disso).

Perda de carga é outro parâmetro importante e se encontra bem definido em literatura de Engenharia Química. Variáveis como tamanho da partícula do adsorvente, velocidade do fluido e dimensões do leito são importantes para determinar as características hidráulicas do sistema, que implicarão no projeto adequado do sistema de escoamento dos fluidos do processo.

Além da perda de pressão ao longo da coluna, faz-se importante a compreensão dos fenômenos de dispersão do escoamento do fluido ao longo do leito devido à mistura axial. Num reator de leito fixo de pequena escala, a dispersão axial é um dos principais parâmetros que controlam a dinâmica de adsorção, de modo que a dispersão radial pode ser perfeitamente negligenciada (XIU e LI, 2000; DAS, GAUR e VERNA, 2004).

2.3.9 Métodos de regeneração do adsorvente

O fato de a adsorção ser um fenômeno físico (e, portanto, reversível) torna sua utilização ainda mais atraente pela possibilidade de regenerar o adsorvente com o emprego de algum agente (físico ou químico) capaz de reverter as condições de equilíbrio. Os métodos de regeneração usualmente mais empregados são:

^{XXII} Para uma concentração de 50 g/m³ de tolueno, por exemplo, observou-se um aumento de temperatura de 42 °C e, para 100 g/m³, um ΔT de 85 °C. Já em correntes de 2 g/m³ de acetona observou-se um aumento de apenas 2 °C na temperatura do sistema (DELAGE, 2000).

^{XXIII} Quanto maior a concentração inicial da corrente gasosa, maior ΔT do sistema; com isso, menos eficiente é o processo (já que a adsorção é inversamente proporcional ao aumento da temperatura). Experimentalmente, a cinética de adsorção não é significativamente afetada quando o ΔT é inferior a 6 °C. Para um sistema não-isotérmico, a ZTM (zona de transferência de massa) é maior e o leito satura-se mais rapidamente.

- regeneração por temperatura (TSA – *thermal swing adsorption*);
- regeneração por pressão (PSA – *pressure swing adsorption*);
- regeneração por deslocamento químico com um “dessorvente”;
- regeneração por purga com um gás inerte.

Como a adsorção é um processo exotérmico, o emprego de altas temperaturas reverte o equilíbrio termodinâmico favorecendo o processo inverso: a dessorção. Assim, na prática, a regeneração por temperatura (TSA) é a técnica mais utilizada, uma vez que é capaz de remover até os compostos mais fortemente adsorvidos aliado a um baixo custo, ao contrário do que ocorre com as outras técnicas^{xxiv}. Um ponto negativo do TSA é o envelhecimento precoce do adsorvente (perda da capacidade adsortiva), dependendo das temperaturas a que se desenvolve o processo (CAVALCANTE Jr, 1998; RUTHVEN, 1984).

^{xxiv} No caso da regeneração por PSA, por exemplo, embora os ciclos de adsorção/dessorção sejam mais rápidos, com a utilização mais eficiente do adsorvente, este método é relativamente dispendioso, pois a energia mecânica é mais cara que o calor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas deste capítulo compreendem os seguintes tópicos:

- caracterização do adsorvedor, adsorventes e adsorbatos utilizados;
- parâmetros de amostragem e análise;
- determinação das isothermas de adsorção para cada uma das combinações (adsorvente versus adsorbato) utilizadas;
- modelagem matemática dos sistemas (combinações) avaliados.

3.1 Determinação das dimensões do leito adsorvente

A partir da Equação (4),

$$t_{\text{est}} = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(\frac{q_0}{C_0} \right) \right] = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (4)$$

pode-se determinar as dimensões do adsorvedor-piloto, baseando-se tanto em parâmetros de operação (pré-definidos, como concentração do adsorbato na entrada, vazão da corrente gasosa ao longo do leito e tempo estequiométrico) quanto em parâmetros estimados a partir de experimentos similares verificados em literatura correspondente (neste caso, capacidade de adsorção e porosidade do leito adsorvente).

Foi verificado nos experimentos de BRASQUET e LE CLOIREC (1997), DELAGE (2000), DELAGE, PRÉ e LE CLOIREC (1999), GABAI (2000), SUBRENAT (1999) e TEETAERT (1999), que:

- a porosidade média do leito adsorvente é $\varepsilon=0,5$;
- a capacidade de adsorção (q_0) de COV em leitos fixos com carvão ativado é, em média, $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles.g⁻¹.

Por outro lado, os valores dos parâmetros pré-definidos:

- concentração (C_0) de 5 ppm^I de adsorbato^{II} (ou $1,78 \cdot 10^{-7}$ moles.g⁻¹);
- vazão do gás ao longo do leito (Q) de 120 mL/min^{III};

^I Segundo Vatauvuk, Klotz e Stallings (1999), “os reatores de leito fixo são adequados para tratar concentrações de COV desde ppb até 10.000 ppm”. Entretanto, a grande maioria dos processos industriais operam com concentrações de COV em baixas concentrações (inferiores a 200 ppm) (LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO; 2005).

^{II} O adsorbato tomado como referência nos cálculos é o fenol.

- tempo estequiométrico (t_{est}) de 4 h^{IV}.

Substituindo tais parâmetros na Eq. (4)^V, obtém-se um volume de 2,05 cm³ para o leito. Como, via de regra (MME, 1997), a relação entre a altura e o diâmetro do leito é $L=10.D$, obtém-se: $L=6,40$ cm e $D=0,64$ cm

3.2 Definição das características do adsorvedor e adsorventes

3.2.1 Adsorvedor

Em função dos parâmetros dimensionais do leito vistos no item anterior e, de acordo com Teetaert (1999), Wu *et al* (2004) e Fernandez (1997), cartuchos (tubos) convencionalmente usados para amostragem de campo e análise de laboratório de compostos do ar também podem ser aplicados como adsorvedor em estudos desta natureza. Estes cartuchos (de aço inoxidável) são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a cromatógrafos. A Figura 6 mostra os detalhes construtivos de um cartucho de aço inoxidável (da Supelco) utilizado no experimento.

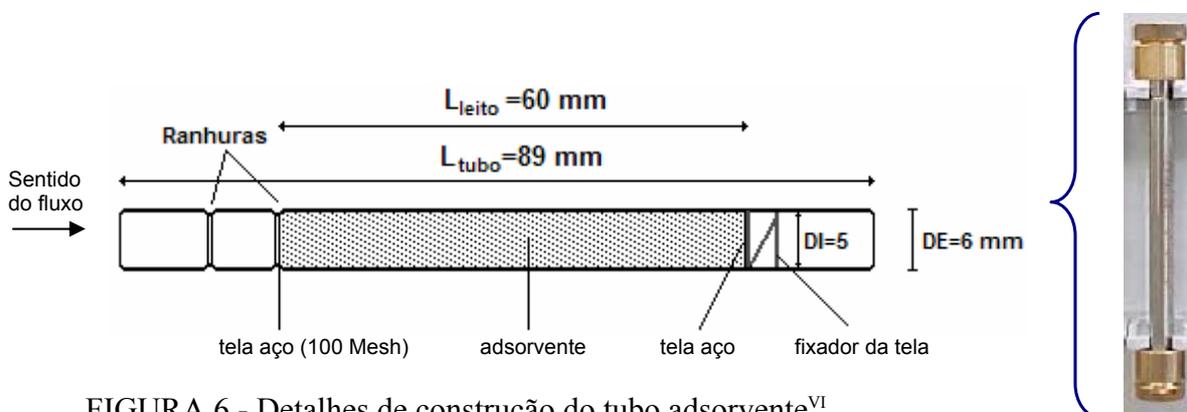


FIGURA 6 - Detalhes de construção do tubo adsorvente^{VI} (no detalhe, foto com as tampas de condicionamento).

^{III} Velocidade de passagem e concentrações dos solutos baixas, afim de minimizar perdas de carga. Além disso, como o tempo de residência afeta diretamente a eficiência do processo, quanto menor o fluxo do gás pela coluna, maior a probabilidade de o contaminante se chocar com um sítio disponível (LILLO-RÓDENAS *et al*, 1999).

^{IV} Devido ao equipamento de análise não operar de modo contínuo (“on line”) com o processo de adsorção, para determinação cada ponto da curva massa×tempo foram necessários, em média, 23 minutos (tempo de dessorção do analito retido, tempo da rampa cromatográfica acrescido ainda do tempo para restabelecer as condições iniciais de temperatura para o próximo ponto). Assim, afim de que se tenha um número considerável de pontos experimentais até que se atinja o *ponto de equilíbrio*, adotou-se o valor de 4 h para o t_{est} .

^V Nota que a Eq. (4) traz o termo L/v (L é o comprimento do leito e v a velocidade de passagem do gás pelo leito), que equivale a V/Q .

^{VI} Os 60 mm indicados na Figura 6 referem-se ao comprimento máximo que o leito adsorvente pode atingir, embora no preenchimento do cartucho este número possa variar principalmente em função do tipo e massa de adsorvente alocado no interior do tubo.

3.2.2 Adsorventes utilizados

Trabalhou-se com 2 adsorventes:

a) Carvão ativado (CA) - Carbotrap[®]: adsorvente fornecido pela Supelco com aplicação típica em análises laboratoriais, foi usado como parâmetro de referência na avaliação do desempenho do NTC. Suporta uma temperatura máxima de 400 °C (para regeneração, por exemplo) podendo ser usado para amostrar uma ampla faixa de COV [incluindo fenóis, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos (P.E.>75 °C) e todos os compostos polares dentro da faixa de volatilidade especificada (n-C₄ a n-C₁₄)] (USEPA, 1997). As características principais do Carbotrap são apresentadas na Tabela 4.

b) Nanotubos de carbono (NTC): cuja capacidade de retenção de COV em corrente gasosa foi avaliada. O NTC utilizado neste trabalho foi do tipo “cup stacked” impregnado sobre o Carbotrap. O compósito foi sintetizado^{vii} pelo Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) utilizando o Carbotrap como suporte, afim de que ambos os adsorventes tivessem características físicas semelhantes (principalmente granulometria). A Tabela 4 traz também valores de alguns parâmetros^{viii} do compósito utilizado (designado neste trabalho apenas por NTC).

TABELA 4 – Propriedades físicas e químicas dos 2 adsorventes utilizados.

	Carbotrap	NTC
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	319	153
Tamanho médio das partículas (<i>mesh</i>)	20/40	20/40
Diâmetro médio da partícula (mm)	1-1,5	1-1,5
Volume de poros (total, mL.g ⁻¹)	0,58	N/D
Densidade verdadeira ^{ix} (g.mL ⁻¹)	0,36	N/D
Densidade aparente (g.mL ⁻¹)	0,30	N/D
Composição de carbono (%)	99,9 ^x	99,9
Hidrofóbico	Sim	Sim

A Figura 7 mostra o Carbotrap impregnado com o “cup stacked” (7-a) e a estrutura (em anéis hexagonais) do nanotubo utilizado (7-b) neste trabalho.

^{vii} Sintetizado pelo método da deposição química de vapor (CVD).

^{viii} Os valores dessa tabela (para Carbotrap e NTC) foram determinados pelo fornecedor DQ/FFCLRP ou ainda encontrados em literatura específica (Dettmer e Engewald, 2002; Hrouzková *et al*, 1998).

^{ix} A densidade aparente tem o conceito de gravidade específica, isto é, o volume dividido pelo peso. Já a densidade verdadeira é a densidade aparente descontando-se o volume da porosidade interna.

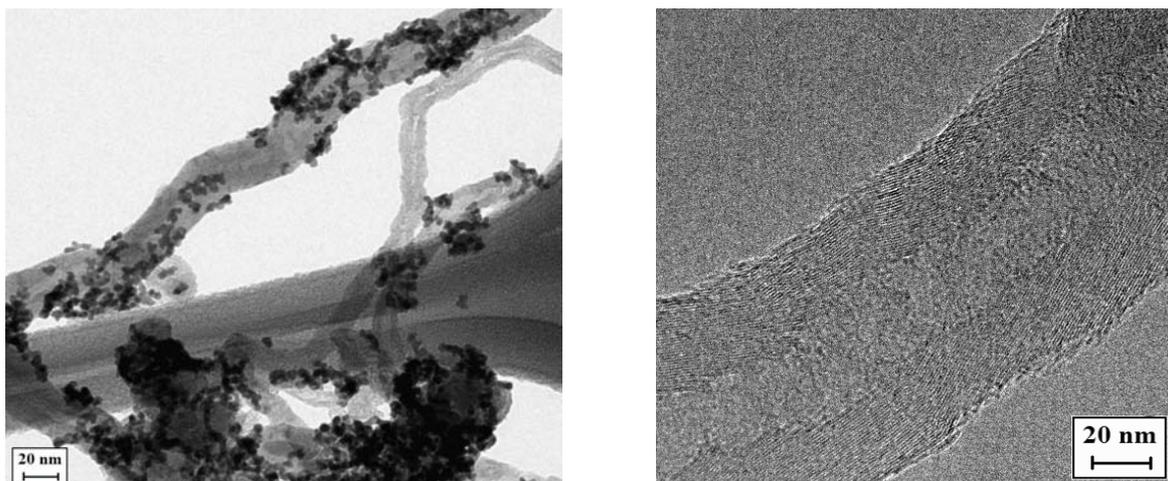


FIGURA 7 – Fotos em microscópio eletrônico do composto utilizado: (esquerda) Carbotrap impregnado com “cup-stacked”; (direita) Estrutura do “cup-stacked” (anéis hexagonais).

3.3 Preenchimento dos cartuchos adsorventes e condicionamento dos leitos

Os procedimentos para o preenchimento dos cartuchos de aço inoxidável com material adsorvente devem ser realizados considerando-se (SCHIRMER, 2004; USEPA, 1997):

- é importante pesar a mesma quantidade de material adsorvente em todos os cartuchos, afim de que se possa comparar as massas de analito retidas em cada tubo;
- um espaço interno de, no mínimo, 1,5 cm a partir de cada uma das extremidades dos cartuchos deve estar vazio (ou seja, não deve conter adsorvente ou tela), visto que estes espaços não são aquecidos diretamente pelo forno do DTA;
- materiais adsorventes com partículas muito finas, tais como 80-100 *mesh* ou menores, não são convenientes. As partículas podem passar através da tela (de 100 *mesh*) e atingir as linhas de gás do sistema;
- o material adsorvente não deve ser comprimido dentro dos cartuchos para não permitir o empacotamento excessivo do leito, o que poderia aumentar a resistência à passagem do gás pelo interior do tubo, além da fragmentação do adsorvente.

O tubo é recheado com o adsorvente na posição vertical e sob vibração, de modo a aumentar a capacidade de carga do cartucho e minimizar a fração de vazios no leito. O preenchimento deve contar com equipamento próprio para tal procedimento (Figura 8) e seguir a seguinte seqüência:

^x O Carbotrap consiste basicamente de grafite, com estrutura superficial dispondo de grande quantidade de elétrons livres (Hrouzkova *et al*, 1998).

- 1º) colocação da tela de aço até atingir a ranhura interna do tubo (ver Figura 6);
- 2º) preenchimento do tubo com o adsorvente;
- 3º) colocação da segunda tela de aço até atingir o leito;
- 4º) colocação do fixador de tela.

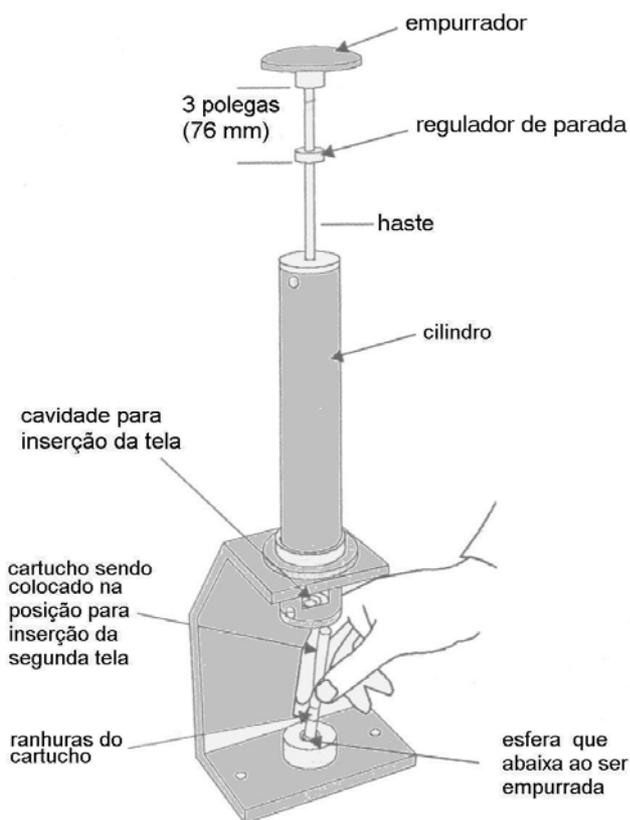


FIGURA 8 – Mecanismo de preenchimento dos cartuchos com adsorvente

3.4 Caracterização dos leitos adsorventes

As Tabelas 5 e 6 apresentam, respectivamente, as principais propriedades dos leitos de Carbotrap e NTC consideradas neste trabalho. Nota-se que foram utilizados 6 leitos (cartuchos), 3 para o Carbotrap e outros 3 para o NTC, de modo a conferir maior rapidez ao processo de determinação das curvas “massa retida×tempo” (o processo está detalhado no item 3.8).

TABELA 5 – Propriedades dos leitos com Carbotrap

Propriedade	Leito 1C	Leito 2C	Leito 3C
Diâmetro (D_L) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L_L) [mm]	51	52	52
Volume (V_L) [cm ³]	1,00	1,02	1,02
Massa do adsorvente (M_L) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. empacot. (ρ_L) [g.cm ⁻³]	0,399	0,392	0,392

TABELA 6 – Propriedades dos leitos com NTC

Propriedade	Leito 1N	Leito 2N	Leito 3N
Diâmetro (D_L) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L_L) [mm]	52	52	53
Volume (V_L) [cm ³]	1,02	1,02	1,04
Massa do adsorvente (M_L) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. empacot. (ρ_L) [g.cm ⁻³]	0,392	0,392	0,384

3.5 Equipamentos de análise utilizados

3.5.1 Dessorvedor térmico automático (DTA)

Neste trabalho, foi utilizado um equipamento de dessorção térmica automática (DTA) da marca Perkin Elmer, modelo TurboMatrix (mostrado no módulo direito do equipamento da Figura 9) com os objetivos de condicionar (limpar os adsorventes para a amostragem) e regenerar os leitos devido aos compostos aí retidos durante as amostragens.

3.5.2 Cromatógrafo gasoso (CG)

A cromatografia gasosa tem por finalidade separar os compostos para posterior identificação. Consta, para tanto, de uma coluna cromatográfica, que no caso das análises feitas neste trabalho tem a seguinte especificação: capilar apolar com filme líquido PE 5MS (5% fenil-metilpolisiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25 μ m de espessura de filme. O cromatógrafo utilizado neste trabalho também é da Perkin Elmer, modelo Autosystem XL (Figura 9).

3.5.3 Espectrômetro de massa (EM)

Uma vez separados, os compostos são ionizados por impacto de elétrons. O espectro de massas é um gráfico em dois eixos que relaciona a massa do íon gerado (m/z , onde z é a carga positiva do íon) à sua abundância. Durante o processo de ionização e etapas de fragmentações na origem do íon (onde ocorre a reação da molécula com os íons), são produzidos e medidos diferentes números de íons (M^+ , A^+ , B^+ , etc.) pelo espectrômetro de massas (detetor, neste caso o Perkin Elmer modelo Turbo Mass, mostrado no módulo esquerdo do equipamento da Figura 9). O número de íons individuais são referidos como abundância dos íons. Assim, o espectro de massas registra a massa (ou m/z) no eixo x e sua abundância correspondente no eixo y como uma série de picos. O pico correspondente ao íon de maior abundância é chamado de pico base que pode corresponder ao íon molecular ou qualquer um dos fragmentos iônicos. O espectro de massas é característico para diferentes substâncias e pode ser usado como uma “impressão digital” para identificar a substância por comparação com um espectro já conhecido (disponível no banco de dados, neste caso o Nist 98 Mass Spectral - Versão 2.1 associado ao software Turbo Mass, versão 4.1.1) fornecendo assim o nome do provável composto.

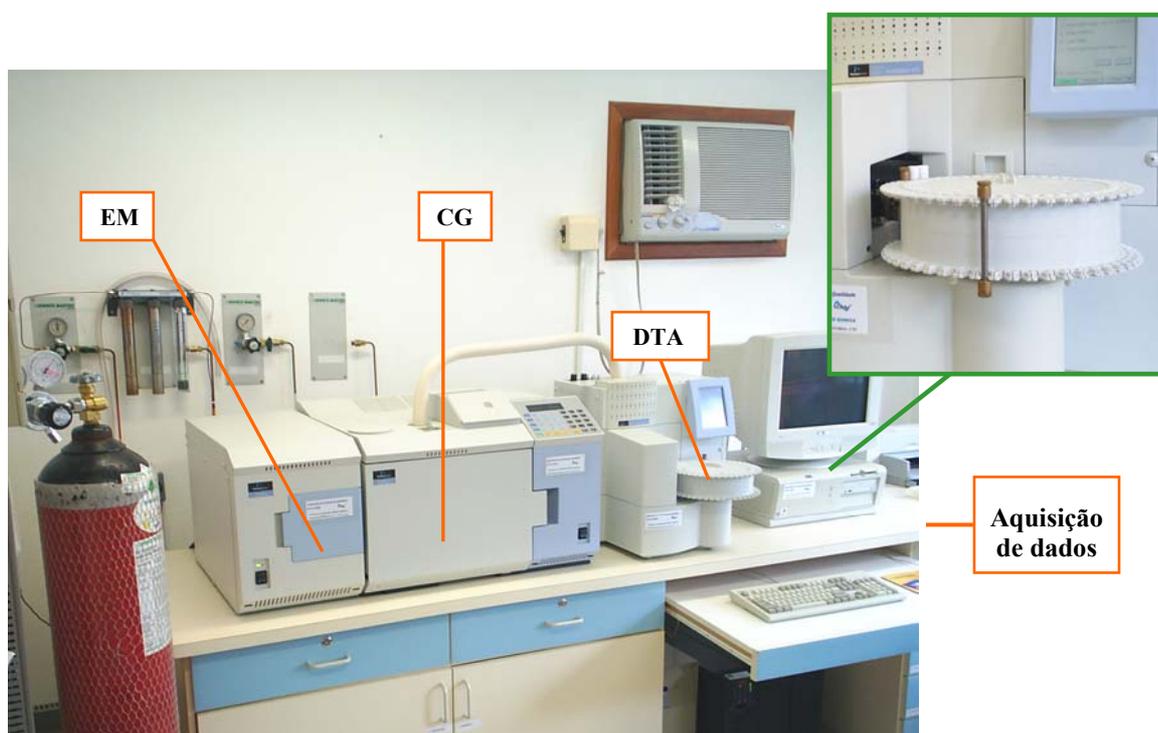


FIGURA 9 - Equipamento de análise: dessorção térmica automática (DTA), cromatografia gasosa (CG) e espectrometria de massa (EM) (no detalhe à direita, a ampliação do cartucho no carrusel do DTA).

3.6 Características dos compostos químicos utilizados e geração da atmosfera-padrão

Os analitos escolhidos para este trabalho foram o fenol e o tolueno, dois compostos muito encontrados em efluentes gasosos industriais (desde processos de beneficiamento de petróleo até indústrias de alimentos). Além de abundantes nos processos industriais, sua abordagem justifica-se ainda pela sua toxicidade (mesmo quando presentes em baixas concentrações) e pelo potencial odorante que apresentam (ver Tabela 7) (ÁLVARES Jr., LACAVAL e FERNANDES, 2002; ASSUNÇÃO, PACHECO Fº e LYRA, 2003; CLAUDINO, 2003; GABAI, 2000; GHELIERI e TOMAZ, 2003; KHAN e GHOSHAL, 2000; PETROBRÁS, 2002; SCHIRMER, 2004; SCHIRMER *et al*, 2006). A Tabela 7 apresenta ainda as principais características físicas e químicas destes dois compostos.

TABELA 7 – Características físico-químicas do fenol e tolueno.

Parâmetro	Fenol	Tolueno
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O	C ₇ H ₈
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	94,11	92,13
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,07	0,87
Pressão de vapor (mmHg a 20°C)	0,41	22,0
Diâmetro cinético (Å)	5,4	5,9
Ponto de fusão (°C)	41,0	-95,0
Ponto de ebulição (°C)	181,8	110,6
Limite de toxicidade (ppm)	4,0	78,0
Limite de percepção olfativa (ppm)	0,047	2,14

Fonte: Gabai (2000); Adaptado de Le Cloirec, Fanlo e Degorge-Dumas (1991); Schirmer *et al* (2006); Teetaert (1999).

Nos experimentos de adsorção em laboratório, para a obtenção de gases (adsorbato mais solvente gasoso, comumente He ou N₂) em concentrações conhecidas, geralmente adota-se um dos seguintes procedimentos:

- adquirir a mistura pronta em cilindro de um fabricante, já com o volume de solução requisitado. Neste caso, a própria pressão do gás no interior do cilindro (equipado com controlador de fluxo na saída) proporciona a vazão do gás pelo sistema (CAVALCANTE Jr., 1988; CHENG *et al*, 2004; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003; GABAI, 2000; GADKAREE, 1998; SUBRENAT, 1999; TEETAERT, 1999);

- injeção de um gás de arraste em solução (contendo o adsorbato de interesse) em banho termostaticado. Este método baseia-se no princípio do “air stripping” para provocar o particionamento dos gases (até então em meio líquido) sendo então direcionados ao interior

do leito adsorvente (BANKHEDDA *et al.*, 2000; CHUANG, CHIANG e CHANG, 2003; DAS, GAUR e VERMA, 2004; DELAGE, 2000; DELAGE, PRÉ e LE CLOIREC, 1999; HUANG *et al.*, 2003; KAWASAKI *et al.*, 2004; NAVARRI, MARCHAL e GINESTET, 2001; PRASERTMANUKITCH *et al.*, 2004; YUN, CHOI e KIM, 1999).

- método estático de diluição dos poluentes em atmosfera isolada (geralmente em ampolas de vidro ou sacos plásticos^{XI}). Neste caso, a corrente gasosa (de concentração conhecida) é bombeada a partir do interior do saco (por exemplo) fazendo-a passar pelo leito adsorvente (MUNIZ, 2007; PICELI, 2005; TEETAERT, 1999; WANG *et al.*, 1996; WU *et al.*, 2004).

No caso deste trabalho, para a geração da atmosfera-padrão foi utilizado o *método estático de diluição*, onde uma alíquota contendo o analito^{XII} (mais solvente, neste caso, metanol) foi injetada no interior de um saco de Tedlar (câmara flexível de fluoreto de polivinila) de 70 L^{XIII} com o auxílio de uma microsseringa de 2 µL (marca Hamilton). O saco deve ser previamente limpo, afim de evitar a presença de qualquer outro contaminante na mistura gasosa produzida. Essa lavagem do saco se deu com solução de água e acetona seguida de secagem (por no mínimo 4 horas) com ar puro [o mesmo ar filtrado utilizado em análises olfatométricas, conforme recomendado pela ASTM (1997) e CEN (2003)]. A avaliação da eficiência da limpeza do saco (branco) foi feita por meio do sistema de DTA-CG-EM, através da amostragem ativa do ar do saco sobre um cartucho condicionado (limpo) contendo o adsorvente Carbotrap. Assim, qualquer contaminante que estivesse presente no saco poderia ser visualizado no cromatograma resultante destas análises.

A determinação da concentração-padrão no saco seguiu a equação sugerida por Wang *et al.* (1996) e Wu *et al.* (2004) para geração de amostras-padrão (Equação 29):

$$C_{\text{ppmv}} = 22,4 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{\rho \cdot V_1}{M \cdot V} \right) \cdot \left(\frac{T}{273} \right) \cdot \left(\frac{760}{P} \right) \quad (29)$$

^{XI} O material mais empregado é a sacola, manufaturada a partir de diferentes materiais: Teflon, Tedlar, Mylar, ou ainda polímeros como o polietileno, polipropileno, PVC, poliamidas, dentre outros. Todos estes materiais devem ter como propriedade comum impedir a interação dos compostos amostrados com as paredes internas dos sacos (LE CLOIREC, 1998). As sacolas de Tedlar vêm sendo largamente utilizadas para amostragem de gases odorantes (nos casos de análise para verificação da intensidade odorante) uma vez que apresentam uma interação muito baixa entre suas paredes e os compostos amostrados.

^{XII} Tanto o fenol quanto o tolueno são padrões analíticos líquidos (marca Nuclear) com 99,00% de pureza.

^{XIII} O volume dos sacos foi medido conforme o Método Triangular Japonês (IWASAKI, 2001); o instrumento usado para medir foi um gasômetro acoplado a um manômetro de coluna d'água. A pressão e a temperatura ambiente foram medidos por meio de um barômetro e termômetro acoplados que possuem hastes de coluna de mercúrio (da marca *Wilh. Lambrecht KG Göttingen*). O gasômetro, juntamente com o barômetro e o termômetro, fazem parte do Laboratório de Ciências Térmicas (LabTermo) do Departamento de Engenharia Mecânica, CTC, UFSC (MUNIZ, 2007).

onde:

- C_{ppmv} – concentração do COV, [ppm_v]
- 22,4 – volume molar do gás na CNTP
- ρ – densidade da solução injetada no saco, [g.mL⁻¹]
- V_1 – volume da alíquota injetada no saco, [mL]
- M – peso molecular do analito, [g.mol⁻¹]
- V – volume total da diluição (volume do saco), [L]
- T – temperatura, [K]
- P – pressão, [Torr]

Para a obtenção de 5,0 ppm_v de fenol e tolueno, por exemplo, os seguintes valores são utilizados na Equação 29 (Tabela 8):

TABELA 8 – Parâmetros utilizados na geração da atmosfera-padrão de fenol e tolueno para obtenção de uma concentração de 5 ppm_v.

Parâmetro	Fenol	Tolueno
Volume da alíquota injetada no saco (10 ⁶ .L)	1,3	1,5
Volume do saco de Tedlar (L)	70	70
Temperatura local (K)	298	298
Pressão local (mmHg)	762	762

Depois que o saco foi preenchido com os 70 litros de ar (pela sua válvula), o analito (fenol ou tolueno) foi injetado pelo septo desta válvula (conforme Figura 10), onde permaneceu em repouso por 30 minutos para completa difusão e homogeneização da mistura (NAGATA, 1990). Depois disso, o saco estava pronto para o início das coletas.

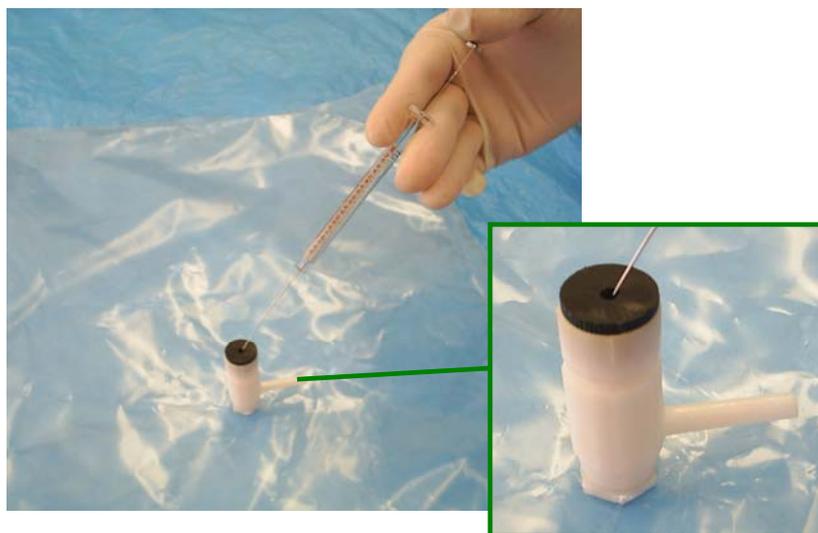


FIGURA 10 – Injeção da mistura líquida no saco Tedlar (no detalhe, ampliação da válvula com o septo)

Vale ressaltar que os dois compostos foram trabalhados individualmente (em sacos separados), cada um em triplicata.

3.7 Parâmetros de análise

3.7.1 Dessorção térmica automática

Para a análise das amostras, a programação do DTA (Tabela 9) deve estar em concordância com os métodos do cromatógrafo e do detetor no que diz respeito a tempos, temperaturas, etc.

TABELA 9 – Parâmetros do método utilizado para o DTA

Temperatura (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL/min)	
Válvula	200	Dessorção	10	Dessorb	100
Tubo	330	Trap hold	5	Inlet split	80
Trap High	250	Purga	1	Outlet split	75
Trap Low	-30	Ciclo	7	Fluxo coluna	1,33
Linha de transferência	260			Coluna	15 psi
Modo de operação do DTA:		2-stg Desorb			
Velocidade de aquecimento:		40 °C/min			

A utilização de *double split* (*split in* e *split out*) limita a quantidade de compostos que atingem a coluna cromatográfica. Este percentual evidentemente varia, de acordo com as vazões *dessorb*, *split in* e *out* utilizadas, e pode ser calculado conforme a Equação (30) (PERKIN ELMER, 2000):

$$\% \text{ compostos} = \frac{\text{Fluxo da coluna} \times \text{fluxo de dessorção} \times 100}{(\text{split out} + \text{fluxo coluna}) \times (\text{fluxo de dessorção} + \text{split in})} \quad (30)$$

Aplicando a Equação (30) a este caso, tem-se:

$$\% \text{ compostos} = \frac{1,33 \text{ mL/min} \times 100 \text{ mL/min} \times 100}{(75 \text{ mL/min} + 1,33 \text{ mL/min}) \times (100 \text{ mL/min} + 80 \text{ mL/min})} = 0,97$$

Assim, dos compostos dessorvidos do cartucho, apenas 0,97% atingiram o detetor. Esse número deve ser mesmo baixo (para proteção do equipamento) em função das concentrações^{XIV} trabalhadas.

3.7.2 Análise em cromatografia gasosa

A rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo nas análises da mistura teve a seguinte programação: temperatura inicial de 90 °C sendo imediatamente aquecido a uma taxa de 15,0 °C.min⁻¹ até 150 °C (tempo total=4,0 min). O gás de arraste (fase móvel) utilizado nesta etapa é o mesmo (He) usado na etapa de condicionamento das amostras.

3.7.3 Espectrometria de massa

Parâmetros utilizados na detecção dos compostos: “mass range” (m/z): 30-300 (modo “full scan” - varredura completa dos compostos); tempo de aquisição: 4 minutos.

3.8 Processo de adsorção em leito fixo e determinação das curvas massa×tempo

3.8.1 Etapa de adsorção

A primeira etapa do processo (Etapa 1 da Figura 11) consiste na determinação das vazões de cada um dos 6 leitos utilizados (leitos 1C, 2C, 3C, 1N, 2N e 3N). Conforme as Tabelas 10 e 11, a vazão no primeiro leito foi regulada para 120 mL.min⁻¹. Para os demais, esse valor sofreu alteração, em função do grau de empacotamento do leito. Como a regulagem de vazão (indicada na Figura 11) não deve ser alterada após a primeira calibração (de 120), o parâmetro a ser monitorado nas tomadas de amostragem passa a ser o tempo, afim de manter, em todos os casos, um mesmo volume amostrado.

^{XIV} Elevadas diante da sensibilidade do equipamento.

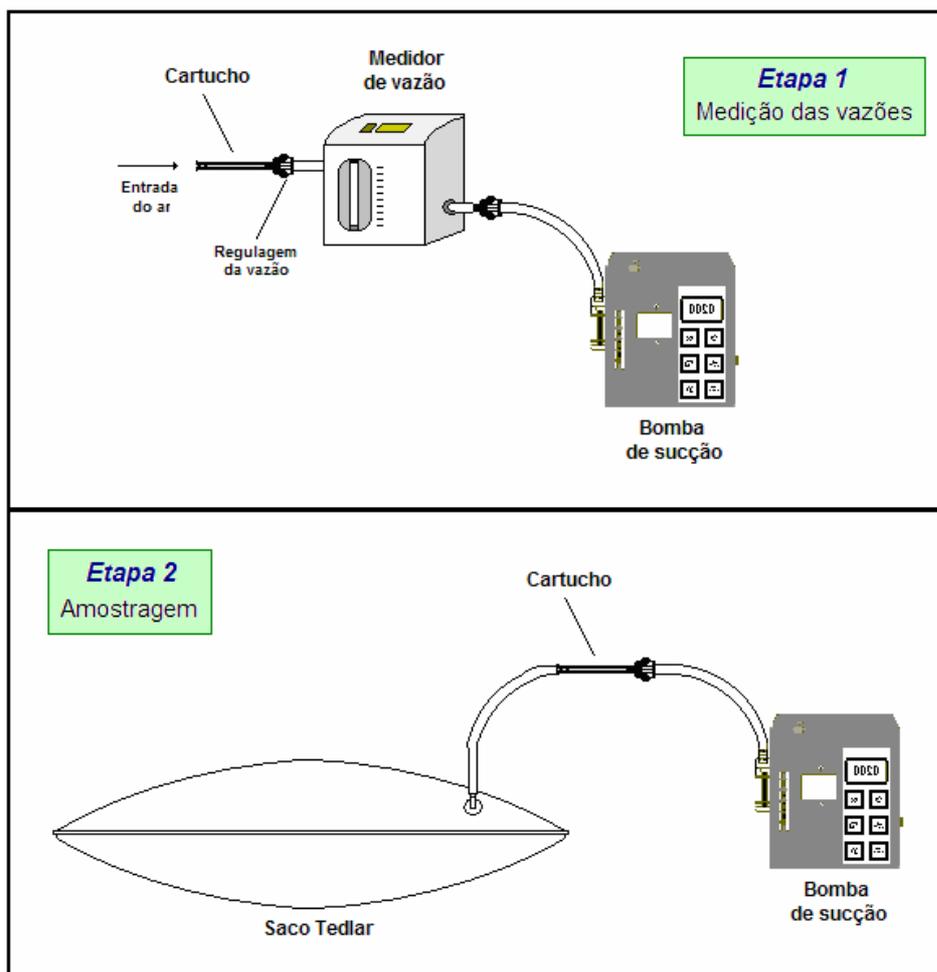


FIGURA 11 – Esquema da calibração da vazão dos cartuchos (Etapa 1) e da amostragem sobre o cartucho (Etapa 2)

O sistema de amostragem apresentado acima compreende os seguintes itens:

- bomba manual (à jusante do sistema) da marca SKC, modelo 224-PCXR8;
- medidor de vazão eletrônico da marca Drycal, modelo DC-Lite^{XV};
- cartucho^{XVI} com adsorvente;
- saco Tedlar com a mistura gasosa.

TABELA 10 – Valores de vazão, área da seção do leito e velocidade superficial da corrente gasosa para o leito adsorvente de Carbotrap.

Parâmetro	Leito 1C	Leito 2C	Leito 3C
Vazão volumétrica (Q), [mL.min ⁻¹]	120,30	119,84	122,15
Área da seção de escoamento [cm ²]	0,196	0,196	0,196
Velocidade superficial [cm.s ⁻¹]	10,23	10,19	10,38

^{XV} Aparelho com sensor foto-óptico primário, de modo a proporcionar exatidão nas leituras de vazão.

^{XVI} Detalhes construtivos já apresentados no item 3.2.1.

A Tabela 11 reporta os mesmo parâmetros, só que para o outro adsorvente (NTC).

TABELA 11 – Valores de vazão, área da seção do leito e velocidade superficial da corrente gasosa para o leito adsorvente de NTC.

Parâmetro	Leito 1N	Leito 2N	Leito 3N
Vazão volumétrica (Q), [mL.min ⁻¹]	120,12	122,92	119,17
Área da seção de escoamento [cm ²]	0,196	0,196	0,196
Velocidade superficial [cm.s ⁻¹]	10,21	10,45	10,13

Feito isso, os cartuchos foram condicionados. O condicionamento de um cartucho serve para eliminar traços de umidade e outros compostos adsorvidos. Durante o condicionamento, ocorrem as seguintes etapas no DTA^{XVII}: selagem do cartucho em uma corrente de gás de arraste inerte, teste de vazamento, purga com ar na temperatura ambiente e aquecimento a uma temperatura maior do que a temperatura usada no processo de análise. Neste trabalho, o condicionamento dos adsorventes (utilizando He^{XVIII} como gás de arraste) teve a seguinte programação:

- tempo de dessorção: 15 min
- temperatura de dessorção (no tubo): 330 °C
- fluxo de dessorção: 100 mL.min⁻¹.

Terminado o condicionamento, fez-se uma análise cromatográfica (com os mesmos parâmetros descritos no item 3.7) para verificação da eficiência dos parâmetros de condicionamento (a eventual presença de algum composto no cromatograma indica ineficiência de um dos valores pré-fixados – de temperatura ou tempo de dessorção).

Uma vez preparada a atmosfera-padrão, procedeu-se à amostragem (conforme esquematizado na Etapa 2 da Figura 11) sobre os adsorventes. Trabalhou-se com 4 concentrações (C₀): 1, 5, 20 e 35 ppm^{XIX} (nesta ordem), todas geradas (no saco) utilizando-se da Equação (29). A variação da concentração é importante para a obtenção dos pares ordenados (q,C) a serem utilizados na construção das isotermas de adsorção da mistura gasosa.

A seqüência do processo foi a seguinte (para cada uma das quatro concentrações e cada um dos dois adsorventes considerados neste trabalho):

- instalação do cartucho na linha de amostragem conforme a Figura 11 (Etapa 2);

^{XVII} Equipamento descrito no próximo item.

^{XVIII} Hélio 5.0 analítico fornecido pela White Martins (99,99% de pureza).

^{XIX} Faixa de concentrações na qual foi possível determinar as isotermas de equilíbrio, para as condições estabelecidas no trabalho (de acordo com testes preliminares).

- abertura da válvula do saco Tedlar e acionamento da bomba de amostragem;
- amostragem de 10 minutos sobre o primeiro cartucho à vazão pré-determinada na Etapa 1 (neste caso 120^{xx} mL.min⁻¹, dando um volume total amostrado de 1200 mL) ;
- desligamento da bomba e fechamento da válvula do saco;
- substituição do cartucho por outro similar (recheado com o mesmo adsorvente);
- abertura da válvula do saco Tedlar e acionamento da bomba de amostragem;
- amostragem sobre o segundo cartucho à vazão pré-determinada na Etapa 1 (em torno de 120 mL.min⁻¹ e com um tempo^{xxi} tal de modo a perfazer 2400 mL).

Seguiu-se este procedimento revezando os 3 cartuchos e sempre acrescentando 10 minutos (ou múltiplos de 10) à tomada imediatamente anterior até que se verificou saturação dos leitos (ponto de equilíbrio, ou seja, mesmo com o aumento do tempo, a massa retida no cartucho permanece constante). Neste caso, como o número de cartuchos era bastante limitado (apenas 3) em relação ao número de pontos, a análise ia sendo feita logo após a amostragem sobre cada cartucho. Assim, enquanto um estava em análise, outro já ia sendo amostrado.

Nota-se ainda que, antes da análise do primeiro cartucho com amostra (aquele coletado em 10 minutos), foi analisado um cartucho limpo (não-adsorvido). O ponto referente a este cartucho foi descartado (branco da corrida), tendo em vista a presença de eventuais contaminações da linha de análise (desde o “trap cold” do DTA até a entrada do detetor) que pudessem aparecer no início da curva massa×tempo.

O procedimento acima descrito caracteriza o método da amostragem ativa (ou, ainda, adsorção dinâmica) que consiste na passagem dos compostos através dos cartuchos adsorventes mediante bombeamento do ar (do interior do saco). A metodologia aqui aplicada teve como princípio o método de amostragem de COV proposto pela USEPA (1997), no Método TO-17. A temperatura ambiente e, portanto, do processo, foi mantida em 25 ± 1 °C, com o auxílio de um condicionador de ar.

Em síntese, o experimento teve as seguintes etapas e seqüência:

- adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_o=1$ ppm (triplicata);
- adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_o=5$ ppm (triplicata);
- adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_o=20$ ppm (triplicata);
- adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_o=35$ ppm (triplicata);

^{xx} Valores de $120,30$ mL.min⁻¹ para o leito 1C e $120,12$ para o Leito 1N.

^{xxi} Aproximadamente 20 minutos; vai depender do valor da vazão medida na Etapa 1 para este cartucho (vide Tabelas 10 e 11).

Idem para o Leito de NTC, totalizando 24 corridas.

Neste trabalho, o tempo necessário até o ponto de equilíbrio deve ser relativamente grande (como já comentado no item 3.1), tendo em vista o modo como cada ponto da curva foi tomado para análise (manualmente, e não *on line*, como nas medições convencionais), já que o equipamento utilizado exigiria uma outra adaptação para que pudesse ser utilizado desta forma.

3.8.2 Avaliação da força dos adsorventes na retenção do adsorbato

Em casos de avaliação de novos adsorventes, um importante fator a ser considerado é o grau de irreversibilidade do processo de adsorção estudado. Assim, afim de avaliar o grau de interação^{xxii} adsorvente/adsorbato do nanotubo^{xxiii}, os leitos de Carbotrap e NTC foram novamente saturados com tolueno e fenol a 35 ppm mantendo-se as demais condições adotadas na etapa de adsorção (vazão, temperatura ambiente, etc.). A seguir, já na etapa de dessorção, as temperaturas no tubo, programadas no DTA, foram variadas, de modo a permitir um acompanhamento do adsorbato remanescente para cada condição térmica aplicada no processo de regeneração. Neste caso, parâmetros como tempo e fluxo de dessorção permaneceram inalterados (20 min e 100 mL.min⁻¹, respectivamente); as temperaturas tiveram os seguintes valores: 80, 140, 200, 260 e, finalmente, 330 °C. Tais condições foram aplicadas (novamente em triplicata) sobre cada adsorvente; estes tubos foram submetidos à análise tal como descrito no item 3.7.

3.8.3 Quantificação das misturas fenol/tolueno-ar

a) Determinação das curvas analíticas

A determinação das curvas de calibração para quantificação das misturas gasosas ar/fenol e ar/tolueno a 1, 5, 20 e 35 ppm (de cada adsorbato) seguiu o mesmo procedimento descrito em Souza (2002). Neste caso, as curvas são construídas a partir dos próprios

^{xxii} Segundo Li, Yuan e Lin (2004), “para uma correta avaliação das propriedades de um adsorvente para o monitoramento do ar, a regeneração do adsorvente por dessorção térmica é um dos fatores mais importantes a serem considerados, uma vez que revela o grau de reversibilidade da adsorção sob certas condições de temperatura.”

^{xxiii} Tomando-se o Carbotrap como parâmetro.

cartuchos, num processo bastante similar à etapa de amostragem descrita no item 3.8.1^{xxiv}. A injeção das soluções (agora líquidas, via seringa) dá-se em uma das extremidades do tubo em diferentes alíquotas perfazendo, desta forma, o range da curva apenas pela variação do volume (e, portanto, massa de cada analito) da alíquota injetada. Foi feito uma curva para cada composto, de modo a abranger as quatro concentrações trabalhadas (cada curva englobou a massa mínima e a máxima retida no cartucho durante a amostragem descrita na Etapa 2 do item 3.8.1):

- massa mínima = 4,0 µg de composto (correspondente à massa retida em 1,2 L a 1 ppm);
- massa máxima = 1,13 mg de composto (correspondente à massa retida em 8,4 L^{xxv} a 35 ppm);

Assim, uma curva de 4 a 1130 µg de cada analito (fenol e tolueno) foi suficiente para cobrir os valores de massa amostrados correspondentes às quatro concentrações. Deve-se notar que tais considerações se aplicam tanto para o fenol quanto para o tolueno, dada a proximidade de seus pesos moleculares.

b) Determinação do limite de detecção

Os limites de detecção e quantificação para cada composto foram determinados utilizando-se da curva analítica determinada no item anterior, através do “software” *Statistica 6.0*. As determinações dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o tolueno e o fenol seguiram as recomendações de Ribani *et al.* (2004), sendo representados, respectivamente, pelas Equações (31) e (32):

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{S} \quad (31)$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{S} \quad (32)$$

onde: *s*: estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica
S: coeficiente angular da curva

As curvas analíticas bem como os limites de detecção e quantificação para tolueno e fenol são apresentados no capítulo Apêndice.

^{xxiv} De acordo com Souza (2002), este método de introdução de líquidos no tubo é considerado a melhor alternativa para injeção de padrões líquidos nos cartuchos, por representar o modo mais aproximado do processo de amostragem.

^{xxv} Valor estimado de parada de cada amostragem, conforme testes preliminares.

3.9 Considerações sobre o processo de adsorção adotado

Afim de reduzir o número de variáveis trabalhadas, foram assumidas as seguintes considerações (CHENG *et al*, 2004; CHIANG, CHIANG e HUANG, 2002; DAS, GAUR e VERNA, 2004; TEETAERT, 1999; XIU e LI, 2000):

a) nas operações em leito fixo, a temperatura é assumida como constante^{xxvi} no decorrer do processo. Estudos na área já revelaram que o efeito exotérmico na taxa de adsorção dos COV é, na grande maioria das vezes, negligenciável, baseado no fato de que, usualmente, as concentrações trabalhadas são baixas (em nível de poucas dezenas de ppm) de modo a prevalecer o estado-estacionário durante o ciclo adsorção/dessorção. Assim, condições isotérmicas também foram assumidas neste trabalho;

b) a perda de carga no leito é desprezível, em decorrência da baixa concentração do adsorbato e baixa velocidade de passagem pelo gás através do leito;

c) outra implicação da baixa concentração é que neste caso, pode-se considerar a dispersão axial (longitudinal) como predominante (a concentração passa a ter dispersão uniforme na direção radial);

d) pelas condições do experimento, os gráficos-respostas não foram curvas de ruptura convencionais, mas simplesmente curvas relacionando a massa retida no adsorvente com o tempo de amostragem (proporcional à massa retida).

3.10 Determinação das isotermas de adsorção

A quantidade máxima adsorvida (q) corresponde à massa total adsorvida no sólido, dada pela Equação (33):

$$q = \frac{m_{\text{adsorbato}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (33)$$

O valor de q representa, então, a capacidade de adsorção do adsorvente e varia de acordo com as condições iniciais do processo, como temperatura do leito, concentração do adsorbato na corrente gasosa e vazão do gás pelo leito (GADKAREE, 1998). Assim, a partir

^{xxvi} Trabalhando-se com concentrações próximas (ou inferiores) a 100 ppm, as variações de T dificilmente superam 0,2 °C. Assim, a concentração do COV na entrada do filtro revela-se um fator muito importante no que se refere ao aquecimento do adsorvedor (DELAGE, 2000; DELAGE, PRÉ e LE CLOIREC, 1999).

dos valores de q obtidos em cada experimento, sob diferentes condições de concentração, foram obtidas as isotermas de adsorção.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, assim como dos valores de q_m (concentração máxima adsorvida ou de saturação) foi realizada uma extrapolação dos resultados experimentais obtidos para a quantidade adsorvida, através de uma aproximação com um modelo de equilíbrio de adsorção (GABAI, 2000). Neste trabalho, os resultados experimentais foram correlacionados utilizando o modelo de Langmuir, pelo fato de este modelo apresentar uma boa aproximação para a adsorção de gases em sólidos (BANKHEDDA *et al*, 2000; GABAI, 2000; XIU e LI, 2000; YUN, CHOI e KIM,1999). O modelo de Langmuir é o mais simples e ainda o mais usado para misturas gasosas a baixas concentrações (podendo-se desprezar as forças intermoleculares) e pode ser escrito da seguinte forma (Equação 34):

$$q = \frac{b \cdot q_{\text{sat}} \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (34)$$

onde: q : quantidade adsorvida no leito
 b : constante do modelo

A Equação (34) pode ainda ser linearizada (Equação 35):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{sat}}} + \frac{1}{b \cdot q_{\text{sat}} \cdot C} \quad (35)$$

Neste caso, os valores de q_{sat} e b são obtidos plotando-se $1/q$ versus $1/C$.

3.11 Planejamento experimental e análise estatística

Neste trabalho, foi adotado o planejamento experimental fatorial^{xxvii} 2×4 , uma vez que duas variáveis (fatores) foram avaliadas: adsorvente (Carbotrap e NTC) e concentração (1, 5, 20 e 35 ppm_v).

O experimento teve como objetivo verificar se existe diferença significativa entre os tipos de adsorventes e as interações entre as concentrações envolvidas e estes adsorventes, através da análise de variância - ANOVA^{xxviii} - utilizando o *Software Statistica 6.0* (StatSoft, 2001). A matriz de entrada de dados no Statistica 6.0 está apresentada na Tabela 12.

^{xxvii} Um projeto experimental é dito fatorial quando cada nível de um fator é ensaiado com todos os níveis dos outros fatores, sem restrições (BARBETTA *et al*. 2004).

^{xxviii} Análise univariada de variância (ANOVA): técnica estatística para determinar, com base em uma medida dependente, se várias amostras são oriundas de populações com médias iguais (HAIR *et al*. 2005).

TABELA 12 – Matriz de entrada dos dados do experimento no *Statistica 6.0*

Tipo Adsorvente	Concentração (ppm_v)	Repetição	VR (q)
Carbotrap	1	1	y ₁
Carbotrap	1	2	y ₂
Carbotrap	1	3	:
NTC	1	1	:
NTC	1	2	:
NTC	1	3	:
Carbotrap	5	1	:
Carbotrap	5	2	:
Carbotrap	5	3	:
NTC	5	1	:
NTC	5	2	:
NTC	5	3	:
Carbotrap	20	1	:
Carbotrap	20	2	:
Carbotrap	20	3	:
NTC	20	1	:
NTC	20	2	:
NTC	20	3	:
Carbotrap	35	1	:
Carbotrap	35	2	:
Carbotrap	35	3	:
NTC	35	1	:
NTC	35	2	:
NTC	35	3	y _n

VR: variável resposta (massa adsorbato/adsorvente); y_n: n-ésima observação do experimento.

3.11.1 Análise estatística

Para verificar se existem diferenças entre as respostas médias dos tratamentos^{xxix} (fatores: concentração e tipo de adsorvente), foi realizada a Análise de Variância (ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

Neste caso, a idéia é realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). O teste baseia-se em duas hipóteses:

H₀: as médias do fator tipo de adsorvente são todas iguais;

H₀[']: as médias do fator concentração são todas iguais;

^{xxix} Neste caso, as respostas dar-se-ão pelos valores da quantidade de COV adsorvida, expressa por “q”.

H_0 : não há interação entre os tipos de adsorventes e as concentrações;

H_a : as médias do fator tipo de adsorvente não são todas iguais;

H_a : as médias do fator concentração não são todas iguais;

H_a : há interação entre os tipos de adsorventes e as concentrações;

A primeira hipótese H_0 , também chamada de hipótese de nulidade, admite que não existam diferenças significativas entre as médias dos fatores envolvidos. Já a segunda hipótese, H_a , também chamada de hipótese alternativa, considera que existe diferença significativa entre as médias e, portanto, elas não são todas iguais (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

3.11.2 Teste F^{xxx}

Na análise de variância, no esquema fatorial, o valor de F está associado ao número de graus de liberdade dos fatores e aos números de graus de liberdade do resíduo. Como foi mostrado na análise estatística, se H_0 é verdadeira o valor de F é pequeno e se H_0 não é verdadeira, o valor de F é grande, portanto, pode-se fazer inferência sobre as médias dos fatores, usando esta razão de estimadores de variância. Deve-se usar esta razão como teste estatístico para verificar H_0 versus H_a .

Como já exposto no item anterior, a Análise de Variância foi usada para decidir, com certo nível de confiança, se as médias (das quantidades adsorvidas obtidas) são ou não são significativamente diferentes entre si. A análise de variância do experimento obedeceu ao seguinte esquema básico, como mostrado no Quadro 1.

QUADRO 1 - Análise de variância (ANOVA) para dois fatores.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado(SQ)	Quadrado Médio(QM)	F	$p^{1 e 2}$
Fator concentração	$N - 1$	SQ_{conc}	QM_{conc}	QM_{conc}/QM_R	-
Fator tipo adsorvente	$C - 1$	SQ_{ads}	QM_{ads}	QM_{ads}/QM_R	-
Interação	$(n-1)(c-1)$	$SQ_{conc \times ads}$	$QM_{conc \times ads}$	$QM_{conc \times ads}/QM_R$	-
Residual	$c.n (n-1)$	SQ_R	QM_R	-	-
Total	$t.n.c - 1$	SQ_{TT}	-	-	-

1 – Significativamente diferente ($p < 0,05$);

2 – Não Significativo ($p > 0,05$); G.L: graus de liberdade; conc: concentração; ads: adsorvente.

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER, 2003; STATSOFT, 2001.

^{xxx} Teste F : teste para comparar se duas populações, supostamente com distribuições normais, têm a mesma variância, segundo as hipóteses estabelecidas (BARBETTA *et al.*, 2004).

O Quadro 1 mostra que se pode encontrar um valor de p^{xxxI} para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- se $p < 0,05$ as médias dos tipos de adsorventes são significativamente diferentes a 5% (H_0 é verdadeira),
- se $p > 0,05$ as médias dos tipos de adsorventes não são significativamente diferentes a 5% (H_0 não é verdadeira).

3.12 Modelagem do sistema proposto

A Equação (24), sujeita às correlações (10) a (16) e (25) a (28) foram resolvidas usando o programa desenvolvido por SOARES (2003) em linguagem FORTRAN (versão *PowerStation 4.0*), baseado no método de colocação ortogonal em elementos finitos para resolução de equações diferenciais parciais, utilizando o pacote computacional PDECOL (MADSEN e SINCOVEC, 1979).

Para tanto, o programa considerou as seguintes condições iniciais e de contorno (RUTHVEN, 1984; SOARES, 2003):

$$\left\{ \begin{array}{ll} \theta = 0; \bar{q} = 0; C = 0 & \text{(condição inicial)} \\ x = 0; -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C = C_o; \bar{q} = 0 & \text{(1ª condição de contorno)} \\ x = 1; \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \frac{\partial \bar{q}}{\partial x} = 0 & \text{(2ª condição de contorno)} \end{array} \right. \quad (36)$$

As variáveis das Equações (36) já foram definidas no capítulo anterior.

^{xxxI} Valor p ou probabilidade de significância é definido como a probabilidade de a estatística do teste acusar um resultado tão ou mais distante do esperado, como o resultado ocorrido na particular amostra observada, supondo H_0 como a hipótese verdadeira (BARBETTA *et al.*, 2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir apresentam os dados de equilíbrio (a 25 °C) para os dois adsorventes trabalhados a partir das curvas massa retida×tempo em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm). A partir destes dados, são determinadas as *isotermas de adsorção* (e seus parâmetros, pelo modelo de Langmuir) ao se relacionar essas quatro concentrações iniciais com suas respectivas capacidades de adsorção. Em cima destes resultados, é discutida a capacidade de adsorção de cada adsorvente. A seguir, os dados experimentais obtidos e demais parâmetros cinéticos (calculados analiticamente) são ajustados ao modelo cinético proposto (discutido na Revisão de Literatura e Metodologia) para obtenção das curvas teóricas. Esse ajuste, juntamente com uma análise da influência da vazão no processo de transferência de massa no adsorvente, indicam o mecanismo controlador do processo de adsorção, considerando-se as condições experimentais apresentadas nesse trabalho.

4.1 Obtenção das curvas massa×tempo para o Carbotrap

A Figura 12 apresenta as curvas relativas à cinética de adsorção^I (tendo por base os 400 mg de Carbotrap utilizados) para as concentrações de 1^{II}, 5, 20 e 35 ppm de tolueno. Observa-se que todas as curvas a seguir tendem a um platô, onde os valores máximos de concentração na fase sólida representam as concentrações de equilíbrio em cada caso.

^I Nenhum cromatograma referente aos brancos dos sacos apresentou sinais de contaminação após limpeza com solução de acetona. Além disso, os parâmetros de condicionamento dos cartuchos (com Carbotrap) foram suficientes para a eliminação de eventuais traços de outros compostos adsorvidos.

^{II} As concentrações de 1 e 5 ppm necessitaram de 2 sacos até que fosse observada saturação dos seus leitos (135,6 L para a concentração de 1 ppm e 104,4 L para a concentração de 5 ppm).

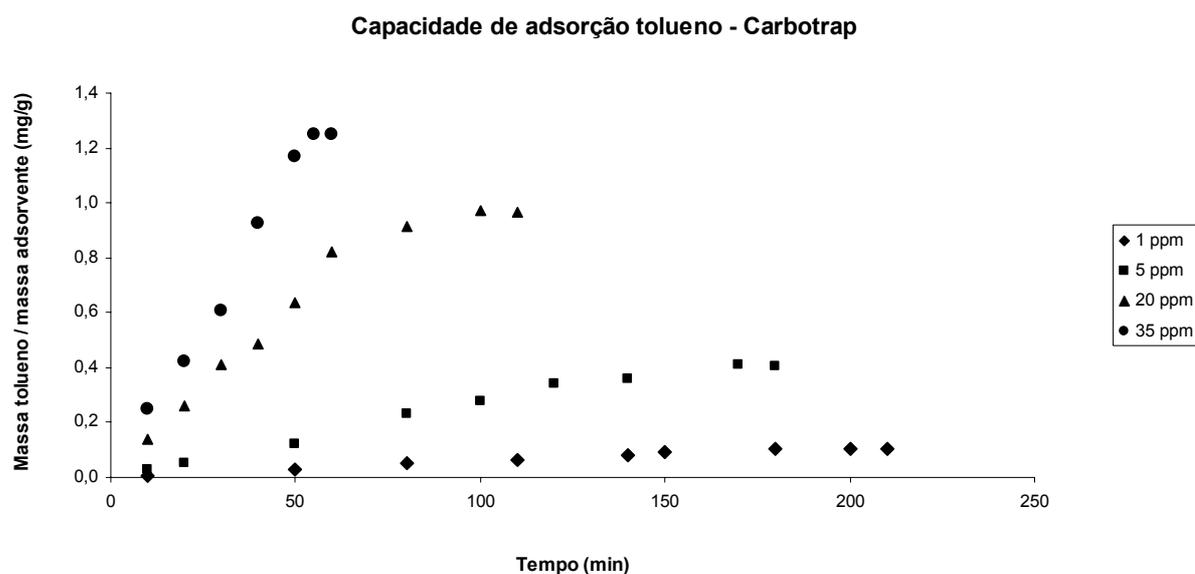


FIGURA 12 – Cinética de adsorção de tolueno sobre Carbotrap em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C (massa=400 mg).

A Tabela 13 traz os valores^{III} da capacidade de adsorção de tolueno pelo Carbotrap para as quatro concentrações, no equilíbrio, a 25 °C.

TABELA 13 – Capacidades de adsorção Carbotrap-tolueno para as 4 concentrações, no equilíbrio.

Concentração de tolueno (ppm)	1	5	20	35
Capacidade de adsorção pelo Carbotrap (mg.g ⁻¹)	0,107	0,407	0,912	1,251

A Figura 13 mostra a cinética de adsorção de fenol sobre Carbotrap, utilizando-se diferentes concentrações de fenol (1, 5, 20 e 35 ppm)

^{III} Valores médios dos 2 últimos pontos de cada curva reportada na Figura 12.

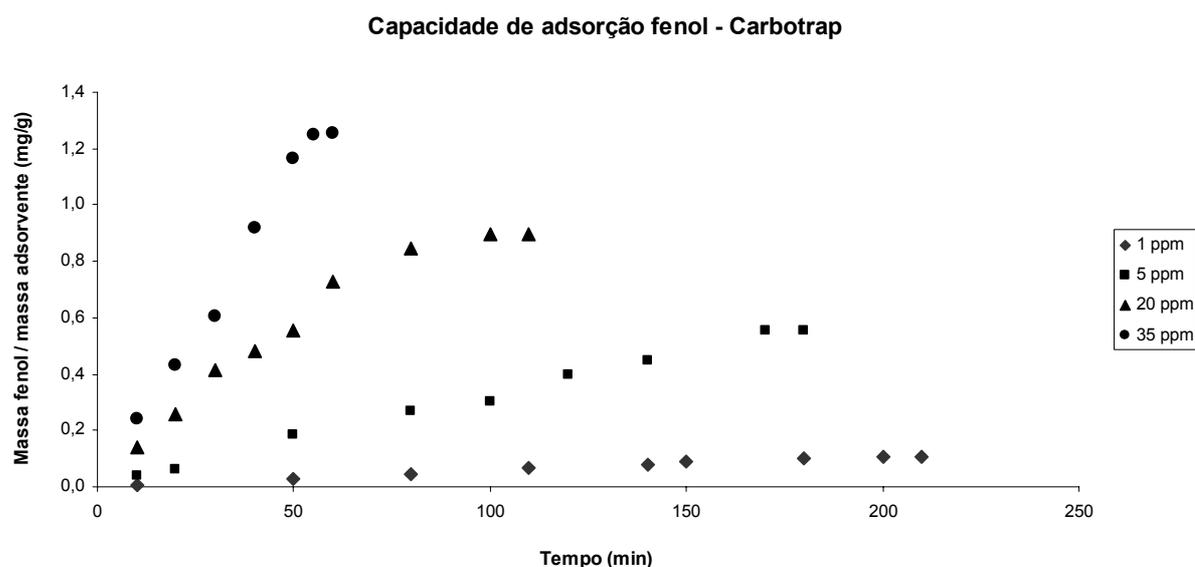


FIGURA 13 – Cinética de adsorção de fenol sobre Carbotrap em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C (massa=400 mg).

A Tabela 14 traz os valores^{IV} da capacidade de adsorção de fenol pelo Carbotrap para as quatro concentrações, no equilíbrio, a 25 °C.

TABELA 14 – Capacidades de adsorção Carbotrap-fenol para as 4 concentrações, no equilíbrio.

Concentração de fenol (ppm)	1	5	20	35
Capacidade de adsorção pelo Carbotrap (mg.g ⁻¹)	0,104	0,556	0,839	1,252

No caso da adsorção de fenol e tolueno por Carbotrap percebe-se, pelas Figuras 12 e 13, que os *pontos de equilíbrio*^V desse adsorvente para os dois compostos foram praticamente idênticos (em ambos os casos deram-se em 200, 170, 70 e 55 minutos para as concentrações de 1, 5, 20 e 35 ppm, respectivamente). Também as capacidades de adsorção foram muito próximas, com exceção da concentração de 5 ppm, onde o fenol ficou 36,6% mais retido que o tolueno. Pela proximidade de seus valores, as capacidades de adsorção do Carbotrap^{VI} (para os dois adsorbatos) não mostraram evidências de interação diferenciada do fenol e tolueno.

^{IV} Valores médios dos 2 últimos pontos de cada curva reportada na Figura 13.

^V Máximos valores de concentração na fase sólida.

^{VI} Não foram encontrados valores de capacidade de adsorção do Carbotrap nem mesmo junto à Supelco, fabricante desse adsorvente.

4.2 Obtenção das curvas massa×tempo para o NTC

A Figura 14 mostra a cinética de adsorção^{VII} para as concentrações de 1, 5, 20 e 35 ppm de tolueno, a 25 °C., sobre NTC.

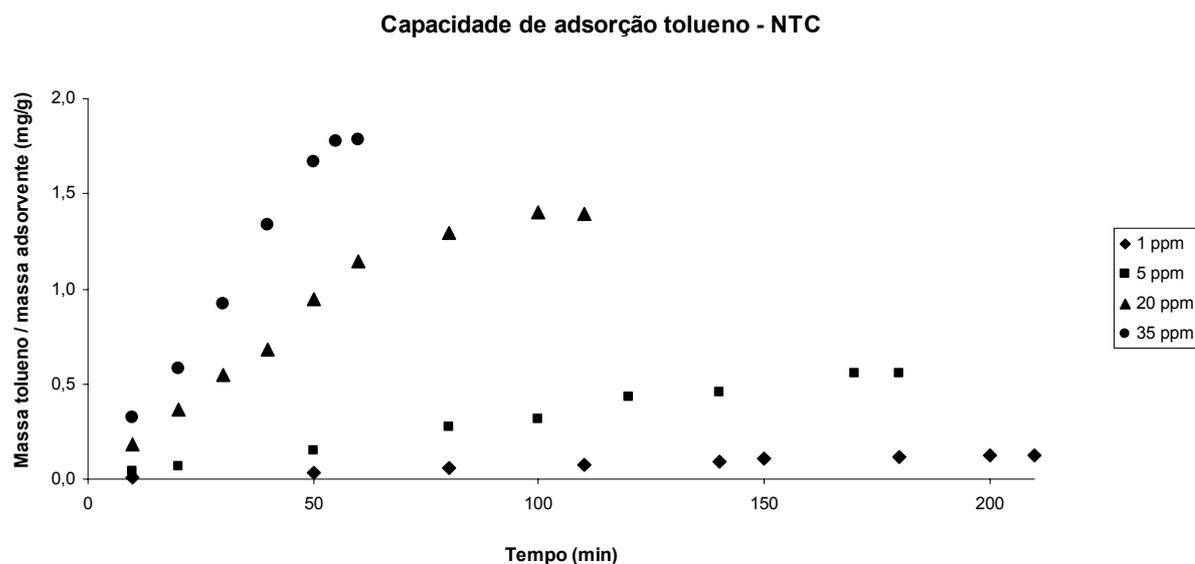


FIGURA 14 – Cinética de adsorção de tolueno sobre do NTC em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C (massa=400 mg).

A Tabela 15 mostra os valores^{VIII} da capacidade de adsorção de tolueno pelo NTC para as quatro concentrações, no equilíbrio, a 25 °C.

TABELA 15 – Capacidades de adsorção NTC-tolueno para as 4 concentrações, no equilíbrio.

Concentração de tolueno (ppm)	1	5	20	35
Capacidade de adsorção pelo NTC (mg.g ⁻¹)	0,124	0,555	1,396	1,780

A Figura 15 mostra a cinética de adsorção de fenol sobre NTC, para as concentrações de 1, 5, 20 e 35 ppm de fenol.

^{VII} Também no caso do NTC, nenhum cromatograma referente aos brancos dos sacos apresentou sinais de contaminação após limpeza com solução de acetona. Além disso, os parâmetros de condicionamento dos cartuchos (com NTC) foram suficientes para a eliminação de eventuais traços de outros compostos adsorvidos.

^{VIII} Valores médios dos 2 últimos pontos de cada curva reportada na Figura 14.

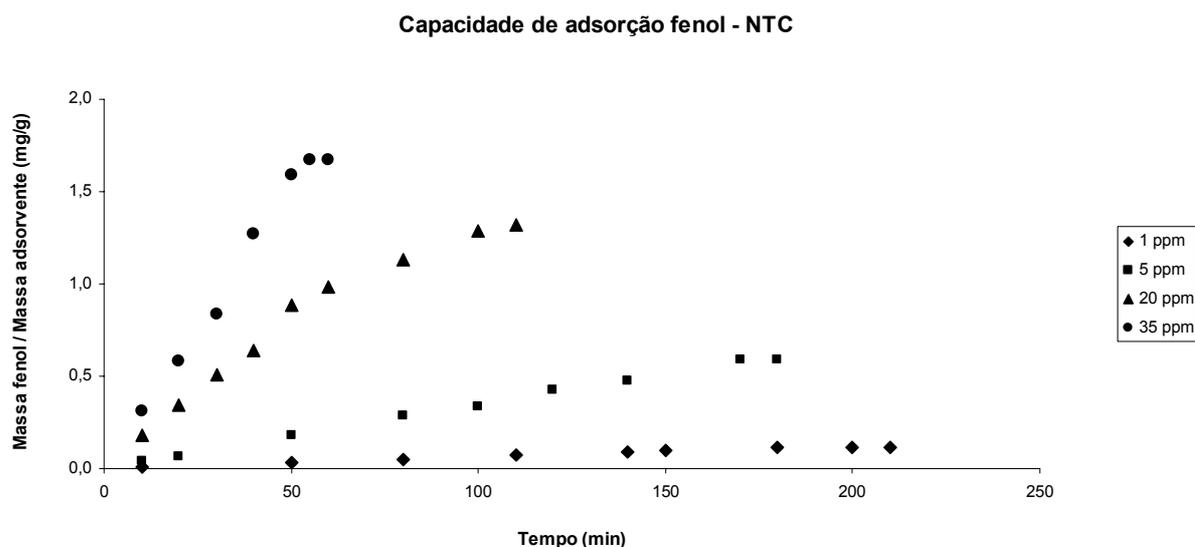


FIGURA 15 – Cinética de adsorção de fenol sobre do NTC em diferentes concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) a 25 °C (massa=400 mg).

A Tabela 16 traz os valores^{IX} da capacidade de adsorção de fenol pelo NTC para as quatro concentrações, no equiíbrio, a 25 °C.

TABELA 16 – Capacidades de adsorção NTC-fenol para as 4 concentrações, no equilíbrio.

Concentração de fenol (ppm)	1	5	20	35
Capacidade de adsorção pelo NTC (mg.g ⁻¹)	0,118	0,589	1,305	1,670

No caso da adsorção de fenol e tolueno por NTC percebe-se, pelas Figuras 14 e 15, que os pontos de equilíbrio deste adsorvente, também foram bastantes similares (os pontos de equilíbrio em ambos os casos deram-se em 200, 170, 70 e 55 minutos para as concentrações de 1, 5, 20 e 35 ppm, respectivamente), mantendo o que já fora observado com o Carbotrap.

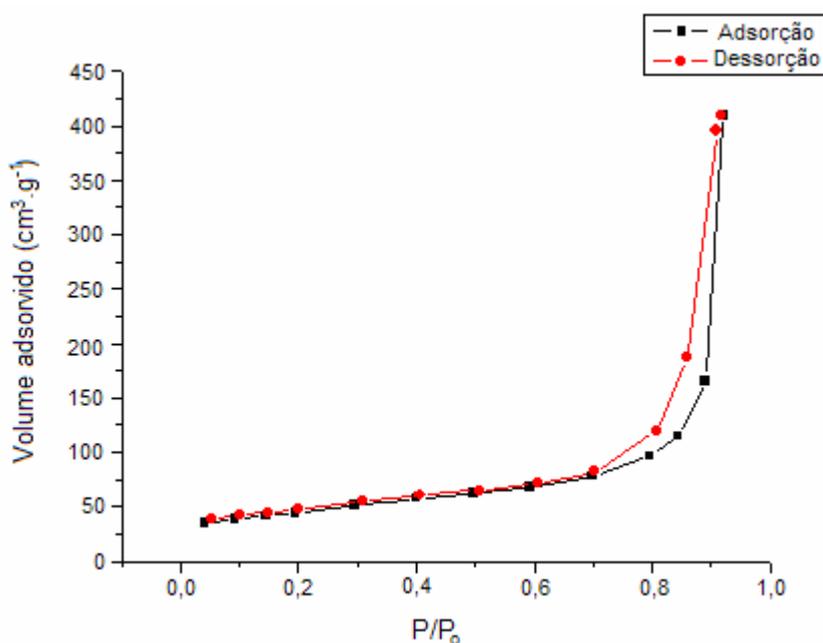
Entretanto, ao se comparar o desempenho dos dois adsorventes (Tabelas 13 a 16), vê-se que as capacidades de adsorção (de fenol e tolueno) do NTC foram superiores àquelas obtidas com o Carbotrap. Essa comparação é melhor detalhada na Tabela 17.

^{IX} Valores médios dos 2 últimos pontos de cada curva reportada na Figura 15.

TABELA 17 – Tabela comparativa do desempenho de adsorção^x do Carbotrap e NTC (em mg.g⁻¹).

	Tolueno				Fenol			
	1 ppm	5 ppm	20 ppm	35 ppm	1 ppm	5 ppm	20 ppm	35 ppm
Carbotrap	0,107	0,407	0,912	1,251	0,104	0,556	0,839	1,252
NTC	0,124	0,555	1,396	1,780	0,118	0,589	1,305	1,670
Diferença (%)	16,0	36,4	53,1	42,3	13,5	6,0	55,5	33,4

A Tabela 17 mostra uma clara vantagem do NTC em relação ao Carbotrap na adsorção do fenol e do tolueno para as quatro concentrações trabalhadas. Entretanto, os valores de área BET^{xii} obtidas pelo fornecedor do compósito mostram valores do NTC 52% inferiores ao Carbotrap – 153^{xii} e 319 m².g⁻¹, respectivamente. Se se observar apenas estes valores, deveria ser esperado, de fato, um melhor desempenho do Carbotrap em relação ao NTC, ou seja, uma maior capacidade de retenção de adsorbato por parte daquele adsorvente. A resposta para esse comportamento, entretanto, pode ser obtida ao se analisar as isotermas referentes ao teste de N₂ a 77 K^(xiii) (Figuras 16 e 17) destes dois adsorventes.

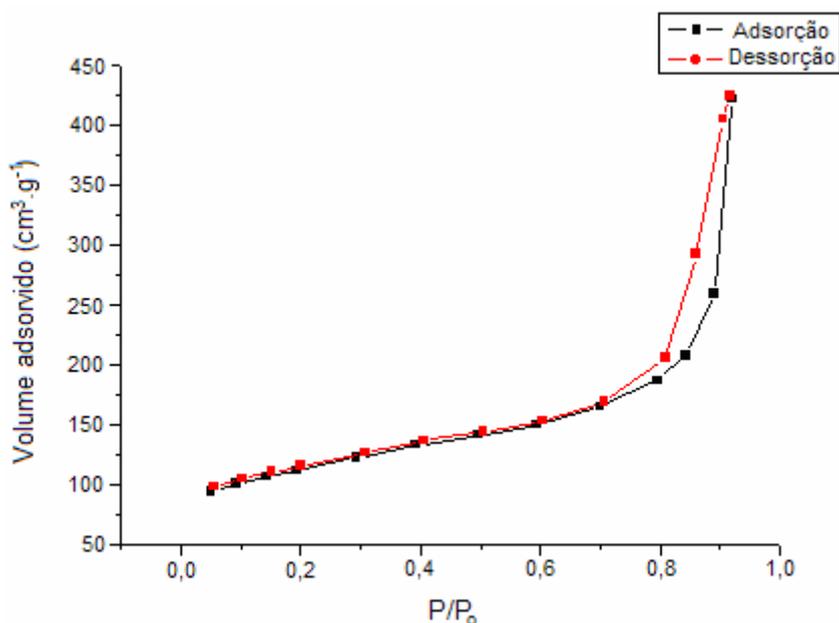
FIGURA 16 - Isoterma de N₂ a 77 K do NTC

^x Tomando-se como parâmetro as capacidades de adsorção dos dois adsorventes.

^{xi} Brunauer, Emmet e Teller

^{xii} Valores de área BET para o “cup stacked” compatíveis com a literatura (KIM *et al*, 2002; KIM *et al*, 2005; MORAES *et al*, 2006; ROSOLEN, 2007)

^{xiii} Gráficos de isotermas fornecidos pelo DQ/FFCLRP, fabricante do compósito Carbotrap+”cup-stacked”.

FIGURA 17 - Isoterma de N₂ a 77 K do Carbotrap

As isotermas de NTC e Carbotrap revelam que, em ambos os casos, houve *condensação capilar*^{XIV} na adsorção do N₂ (as extremidades das duas histereses atingem valores bastante elevados – nestes casos, próximos a 450 cm³.g⁻¹).

Segundo Rosolen (2007)^{XV}, o Carbotrap funciona apenas como suporte do compósito, pois perdeu sua capacidade inicial de adsorção. Essa impregnação (preenchimento) dos nanotubos nos poros do Carbotrap já havia contribuído para um significativo estreitamento dos poros do compósito resultante. Com a condensação capilar, esse fechamento dos poros se intensificou ainda mais, favorecendo um processo de *difusão ativada*, que fica evidenciada (nas duas isotermas) no intervalo de pressões relativas (P/P_0) de 0,05 a 0,7 das Figuras 16 e 17. No caso do NTC, a variação do volume adsorvido de nitrogênio é ainda menor, resultando, de fato, num maior tempo necessário à adsorção desse gás por parte do compósito, o que acabou resultando, principalmente no caso do NTC, em valores de área BET inferiores aos reais.

Assim, a área medida do NTC é apenas aparente, não refletindo seu valor real, uma vez que, para as condições do processo no momento da medição, não houve tempo suficiente

^{XIV} A condensação capilar é característica de materiais com poros muito estreitos e consiste na condensação do adsorbato nas paredes dos poros. Ademais, esses conceitos (isotermas, condensação capilar, etc.) já foram bastante discutidos no capítulo referente à Revisão de Literatura (item 2.3.4).

^{XV} Ainda segundo esse mesmo autor, no caso do compósito resultante (Carbotrap+”cup stacked”), os nanotubos são os únicos responsáveis pela adsorção, já que o Carbotrap, uma vez recoberto pelo “cup stacked”, não apresenta mais condições de adsorver, dado o preenchimento de seus poros.

para uma completa adsorção do nitrogênio por parte do NTC, o que acabou subestimando o valor de sua área superficial. Em contrapartida, nos experimentos deste trabalho, os tempos de adsorção (mesmo para as concentrações mais baixas – de 1 e 5 ppm) foram suficientes para a saturação dos dois adsorventes (o que pôde ser verificado nas figuras 12 a 15), mesmo com moléculas (neste caso, tolueno e fenol) bem superiores em termos de estrutura ao N_2 , utilizado na obtenção das isothermas das figuras 16 e 17.

O melhor desempenho do NTC deve-se ainda, muito provavelmente, à sua forma estrutural tronco-piramidal (visto na Figura 3), com sítios de adsorção em suas superfícies interna e externa. Estudos similares^{XVI} a este revelaram, de fato, que o formato tubular do nanotubo com as duas extremidades abertas (“open-ended”) facilitou o acesso do adsorbato aos sítios internos (do lado interior do tubo), todos dotados de elevada energia de ligação.

4.3 Obtenção das isothermas e parâmetros de Langmuir para o Carbotrap e NTC

As figuras 18 a 21 apresentam as isothermas (a 25 °C) obtidas ao se relacionar as quatro concentrações iniciais (1, 5, 20 e 35 ppm) com as capacidades de adsorção referentes a estas concentrações, apresentadas nas Tabelas 13, 14, 15 e 16 (sistemas Carbotrap-tolueno, Carbotrap-fenol, NTC-tolueno e NTC-fenol, respectivamente). Cada gráfico^{XVII} apresenta ainda o seu ajuste (linha teórica) pelo modelo de Langmuir.

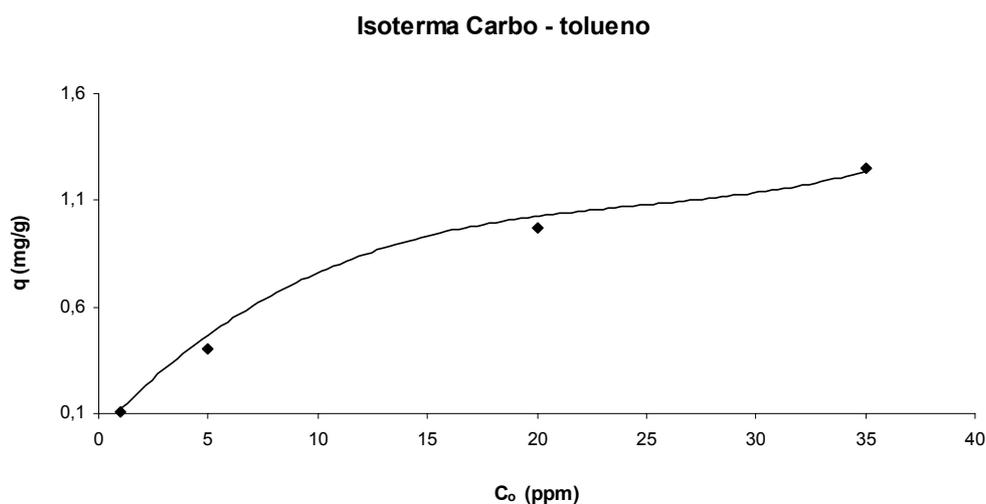


FIGURA 18 – Isoterma de adsorção do sistema Carbotrap-tolueno (a 25 °C).

^{XVI} Moraes *et al* (2006) ; Li, Yuan e Lin (2004) e Okuno *et al* (2004).

^{XVII} Pontos: resultados experimentais; Linha: modelo de Langmuir (ajuste).

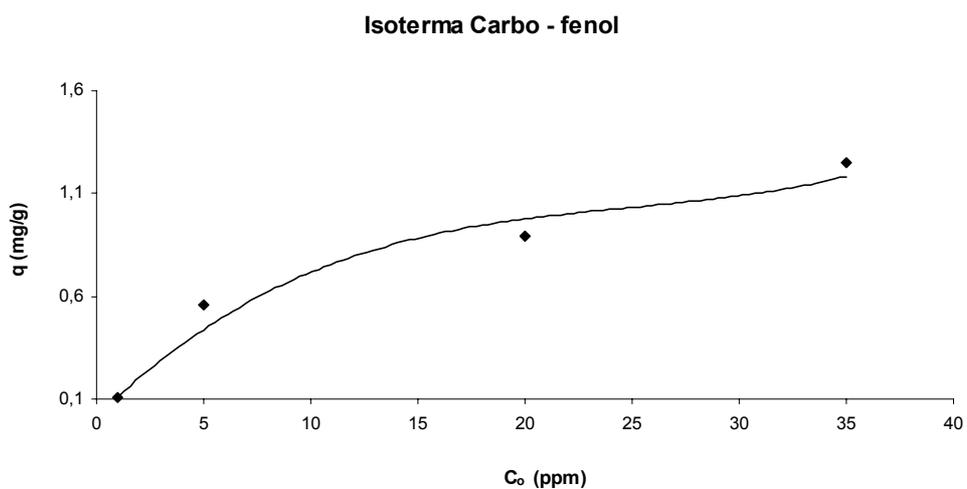


FIGURA 19 – Isoterma de adsorção do sistema Carbotrap-fenol (a 25 °C).

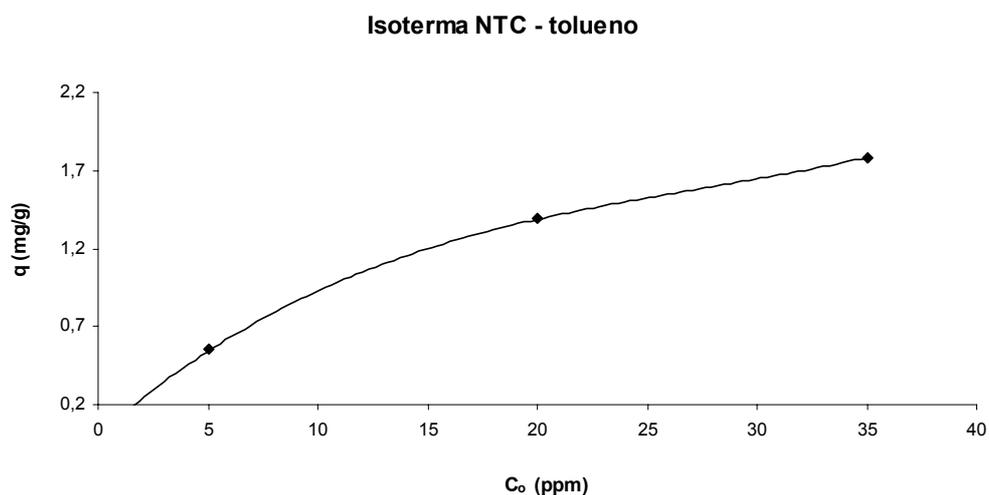


FIGURA 20 – Isoterma de adsorção do sistema NTC-tolueno (a 25 °C).

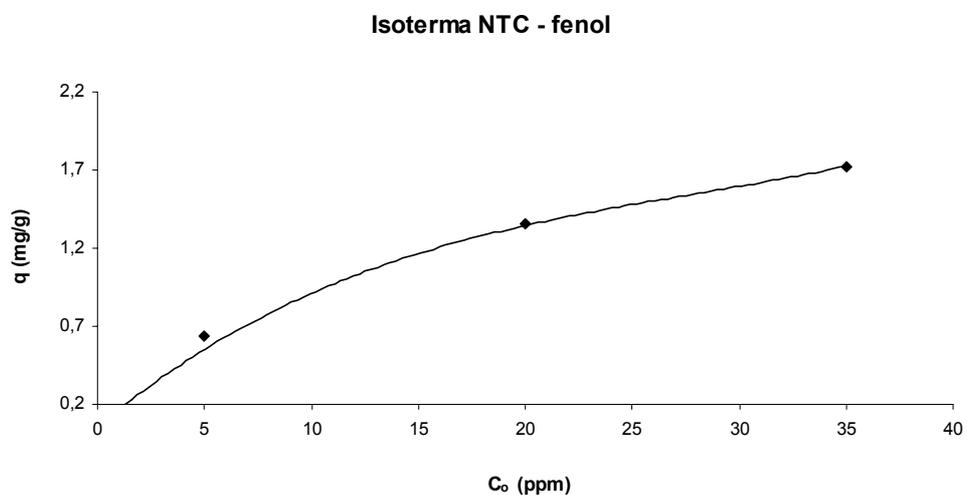


FIGURA 21 – Isoterma de adsorção do sistema NTC-fenol (a 25 °C).

A partir dessas 4 isotermas, obtiveram-se os parâmetros do modelo de Langmuir (por ajustes lineares) para esses 4 sistemas. A Tabela 18 apresenta os valores desses parâmetros para as combinações Carbotrap-tolueno, Carbotrap-fenol, NTC-tolueno e NTC-fenol. Incluiu-se ainda o valor de K_{eq} , constante de equilíbrio de adsorção, resultante do produto entre b e q_m .

TABELA 18 – Parâmetros de Langmuir (capacidade de saturação do adsorvente – q_m – e constante do modelo – b) do Carbotrap e NTC para fenol e tolueno.

Adsorvente	Adsorbato	$q_m (mg.g^{-1})$	$b (m^3.\mu g^{-1})$	R^2	$K_{eq} (m^3.mg^{-1})$
Carbotrap	Tolueno	1,70	$2,1.10^{-2}$	0,9968	$3,57.10^{-2}$
	Fenol	1,65	$3,0.10^{-2}$	0,9753	$4,95.10^{-2}$
NTC	Tolueno	2,82	$1,8.10^{-2}$	0,9878	$5,08.10^{-2}$
	Fenol	2,79	$1,7.10^{-2}$	0,9887	$4,74.10^{-2}$

Pela Tabela 17, observa-se que os resultados experimentais obtidos para o NTC e o Carbotrap, tanto para o fenol quanto para o tolueno, situaram-se na ascendência das isotermas de equilíbrio (Figuras 18 a 21), demonstrando que os adsorventes podem reter quantidades ainda maiores de adsorbato até atingir sua capacidade máxima (q_m , mostrados na Tabela 18). A Tabela 18 revela ainda que o NTC é capaz de reter, em média, 67% de adsorbato a mais que o Carbotrap.

Os valores de q_m encontrados ratificam que, de fato, parece não haver interação diferenciada dos adsorbatos com as superfícies adsorventes, uma vez que os valores foram praticamente os mesmos (para tolueno e fenol) em se tratando do mesmo adsorvente.

4.4 Análise estatística das capacidades de adsorção do NTC e Carbotrap

Nas Tabelas 19 e 20 são apresentados os resultados da ANOVA para o planejamento fatorial 2x4, com a finalidade de determinar se existe ou não diferença entre os adsorventes e as concentrações usadas.

TABELA 19 – ANOVA do planejamento fatorial 2x4 para o composto tolueno.

<i>Análise de Variância para o tolueno</i>					
Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	F	Valor <i>p</i>
Adsorvente	1	0,5204	0,5204	272,41	1,8071E-11
Concentrações	3	7,2388	2,4129	1.263,12	3,25483E-19
Interação	3	0,2840	0,0947	49,57	2,5318E-08
Erro	16	0,0306	0,0019		
Total	23	8,0738			

GL: graus de liberdade; SQ: soma do quadrado; MQ: quadrado médio.

TABELA 20 – ANOVA do planejamento fatorial 2x4 do composto fenol.

<i>Análise de Variância para o tolueno</i>					
Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	F	Valor <i>p</i>
Adsorvente	1	0,3250	0,3250	413,93	7,3488E-13
Concentrações	3	6,2239	2,0746	2.642,00	9,05071E-22
Interação	3	0,2647	0,0882	112,37	5,81223E-11
Erro	16	0,0126	0,0008		
Total	23	6,8262			

Os resultados apresentados nas tabelas 19 e 20 devem ser comparados aos critérios de decisão estabelecidos:

- se $p < 0,05$ as médias são significativamente diferentes a 5%;
- se $p > 0,05$ as médias não são significativamente diferentes a 5%;
- se $p < 0,05$ há interação entre as médias dos dois fatores a 5%;
- se $p > 0,05$ não há interação entre as médias dos dois fatores a 5%.

Tem-se para o tolueno:

- $p = 1,8071 \cdot 10^{-11}$ para o tipo de adsorvente empregado (NTC ou Carbotrap);
- $p = 3,25483 \cdot 10^{-19}$ para as diferentes concentrações adotadas (1, 5, 20 ou 35 ppm);
- $p = 2,5318 \cdot 10^{-08}$ para a interação entre os adsorventes e as concentrações.

Enquanto que para o fenol foram obtidos os seguintes valores:

- $p = 7,3488 \cdot 10^{-13}$ para o tipo de adsorvente empregado (NTC ou Carbotrap);
- $p = 9,05071 \cdot 10^{-22}$ para as diferentes concentrações adotadas (1, 5, 20 ou 35 ppm);
- $p = 5,81223 \cdot 10^{-11}$ para a interação entre os adsorventes e as concentrações.

Assim, todas as médias obtidas entre os fatores e a interação entre os mesmos diferiram estatisticamente entre si. Portanto, a aparente diferença entre as médias de cada fator veio a ser confirmada, isto é, as médias são de fato significativamente diferentes. Com isso, foi ratificado, estatisticamente, que o NTC teve um melhor desempenho que o Carbotrap, tal

como já fora verificado na tabela comparativa do desempenho de adsorção dos dois adsorventes (Tabela 17).

4.5 Ajuste das curvas teóricas obtidas pela modelagem às curvas experimentais

Para a obtenção das curvas teóricas massa×tempo através do modelo cinético proposto, alguns parâmetros requisitados por esse modelo (calculados analiticamente) tiveram que ser previamente determinados (apresentados nas Tabelas 21 e 22 para fenol e tolueno, respectivamente), de acordo com as Equações (10) a (28), apresentadas no capítulo da revisão de literatura.

TABELA 21 – Parâmetros cinéticos de adsorção sobre Carbotrap e NTC para o fenol.

Parâmetro	Valor
Porosidade do leito ^{xviii} , ϵ	0,345
Número de Reynolds ^{xix} , Re	13,2
Diâmetro de colisão, σ_i [Å]	4,51
Integral de colisão, Ω_D	1,214
Difusão molecular, D_m [cm ² .s ⁻¹]	8,21.10 ⁻²
Dispersão axial, D_{ax} [cm ² .s ⁻¹]	5,65.10 ⁻²
Número de Peclet, Pe	1,17
Número de Schmidt, Sc	1,60
Número de Sherwood, Sh	4,55
Coefficiente de transferência de massa no filme, K_F [cm ² .s ⁻¹]	6,22

TABELA 22 – Parâmetros cinéticos de adsorção sobre Carbotrap e NTC para o tolueno.

Parâmetro	Valor
Porosidade do leito, ϵ	0,345
Número de Reynolds, Re	13,2
Difusão molecular, D_m [cm ² .s ⁻¹]	8,44.10 ⁻²
Dispersão axial, D_{ax} [cm ² .s ⁻¹]	5,80.10 ⁻²
Número de Peclet, Pe	1,14
Número de Schmidt, Sc	1,56
Número de Sherwood, Sh	4,53
Coefficiente de transferência de massa no filme, K_F [cm ² .s ⁻¹]	6,37

^{xviii} Porosidade determinada a partir do diâmetro da partícula (D_p), do leito (D_L) e do gráfico “Efeito do diâmetro do leito sobre a porosidade” na linha correspondente a esferas lisas não-uniformes (GOMIDE, 1983).

^{xix} Para o cálculo dos números de Reynolds e Peclet foi considerada que a viscosidade cinemática do fluido neste caso é a do próprio ar (13,2 cs), em função das baixas concentrações trabalhadas.

O valor do coeficiente de difusão molecular do sistema ar-tolueno foi obtido diretamente da literatura, a 298 K e 1 atm (CREMASCO, 2002; WELTY, WICKS e WILSON, 1984). Os baixos valores de Reynolds encontrados indicam regime de escoamento laminar através do leito. A Tabela 23 apresenta os demais parâmetros aplicados no modelo para obtenção das curvas massa×tempo teóricas para fenol e tolueno. Por não se dispor dos valores de porosidade do adsorvente (ϵ_p) no momento da simulação, os valores de K_S foram obtidos diretamente do ajuste numérico do modelo aos dados experimentais obtidos (os valores de K_S foram refinados até que se obtivesse o melhor ajuste possível das curvas teóricas aos dados experimentais). Os valores dos parâmetros tabelados foram convertidos às unidades de entrada do programa de simulação.

TABELA 23 – Parâmetros físicos usados na simulação das curvas massa×tempo no PDECOL.

Parâmetro	Valores	
	<i>Tolueno</i>	<i>Fenol</i>
Concentrações iniciais, C_o [$\mu\text{g.Kg}_{\text{ar}}^{-1}$]	3136 (1 ppm)	3207 (1 ppm)
	15680 (5 ppm)	16037 (5 ppm)
	62720 (20 ppm)	64151 (20 ppm)
	109760 (35 ppm)	112245 (35 ppm)
Temperatura do sistema, T [$^{\circ}\text{C}$]	25,0	
Vazão de gás pelo leito, Q [mL.min^{-1}]	119,17 – 122,92 ^(XX)	
Área da seção da coluna, [cm^2]	0,196 ^(XX)	
Comprimento do leito, L_L [mm]	51 a 53 ^(XXI)	
Densidade do leito, ρ_L [g.L^{-1}]	384 - 399 ^(XXI)	
Densidade da mistura gasosa ^(XXII) , [Kg.L^{-1}]	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
Número de Peclet, Pe	1,17 (fenol) ou 1,14 (tolueno)	
Tempo final (adimensional)	80000	
Intervalo de tempo de resposta, (adimensional)	1000	

A Tabela 24 mostra os valores de K_S resultantes dos ajustes numéricos aos dados experimentais.

^{XX} Faixa dos valores utilizados, conforme Tabelas 10 e 11.

^{XXI} Faixa dos valores utilizados, conforme Tabelas 5 e 6.

^{XXII} Em função das baixas concentrações trabalhadas, também a densidade da mistura gasosa foi aproximada para a massa específica do próprio ar ($\rho=1,20 \text{ g.L}^{-1}$ a 20°C e $\text{UR}=50\%$).

TABELA 24 – Valores de K_S obtidos dos ajustes das curvas aos dados experimentais.

Adsorvente	Concentração (ppm)	K_S (min^{-1})	
		Tolueno	Fenol
<i>Carbotrap</i>	1	0,45	0,03
	5	0,40	1,35
	20	0,20	0,23
	35	0,16	0,05
<i>NTC</i>	1	0,20	0,10
	5	0,17	0,08
	20	0,03	0,15
	35	0,25	0,30

As variações do K_S devem-se à sua dependência direta com as isotermas de equilíbrio e estão de acordo com a literatura (OTERO, GRANDE e RODRIGUES, 2004). A partir dos dados das Tabelas 23 e 24, foram determinadas as curvas teóricas (simuladas, fornecidas pelo programa FORTRAN) ajustadas às curvas experimentais^{XXIII}, aqui mostradas nas Figuras 22 a 25.

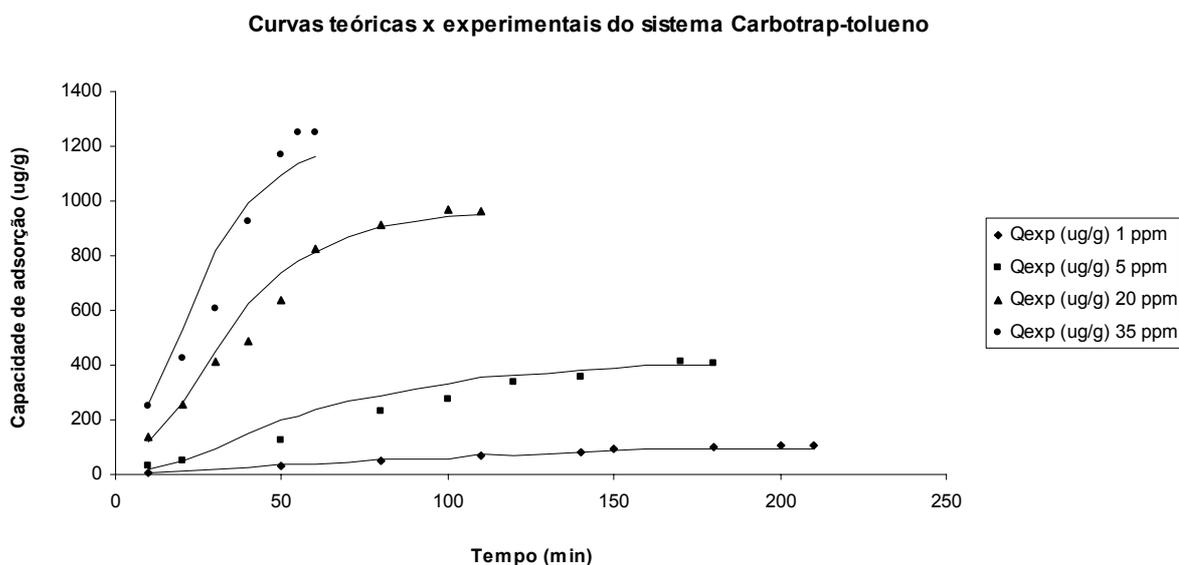


FIGURA 22 – Cinética de adsorção de tolueno sobre Carbotrap.

^{XXIII} Pontos: resultados experimentais; Linha: curvas teóricas (simuladas).

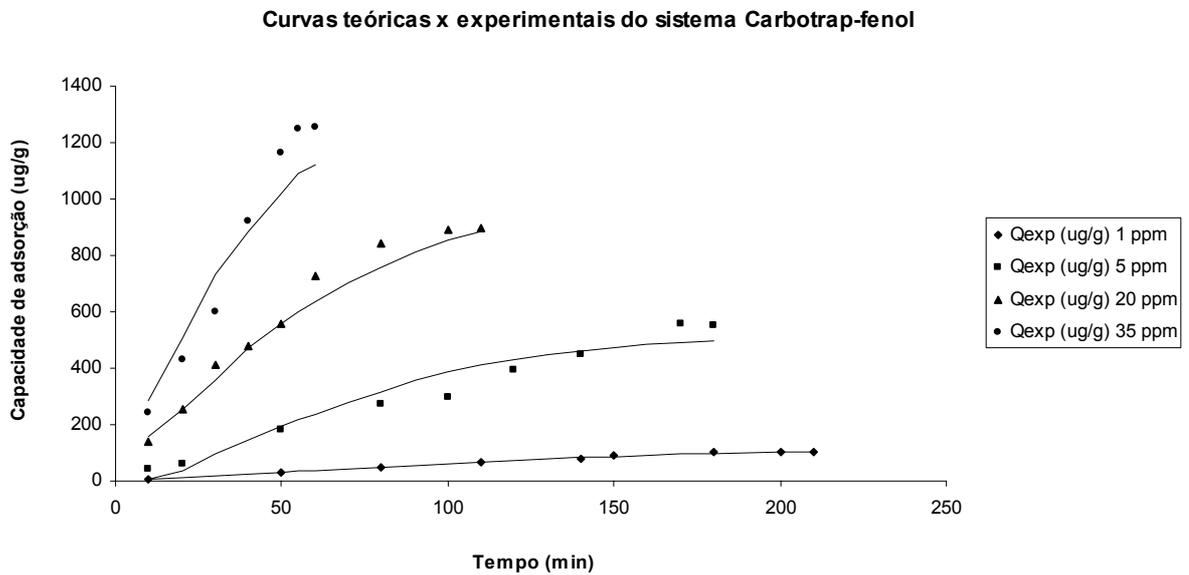


FIGURA 23 – Cinética de adsorção de fenol sobre Carbotrap.

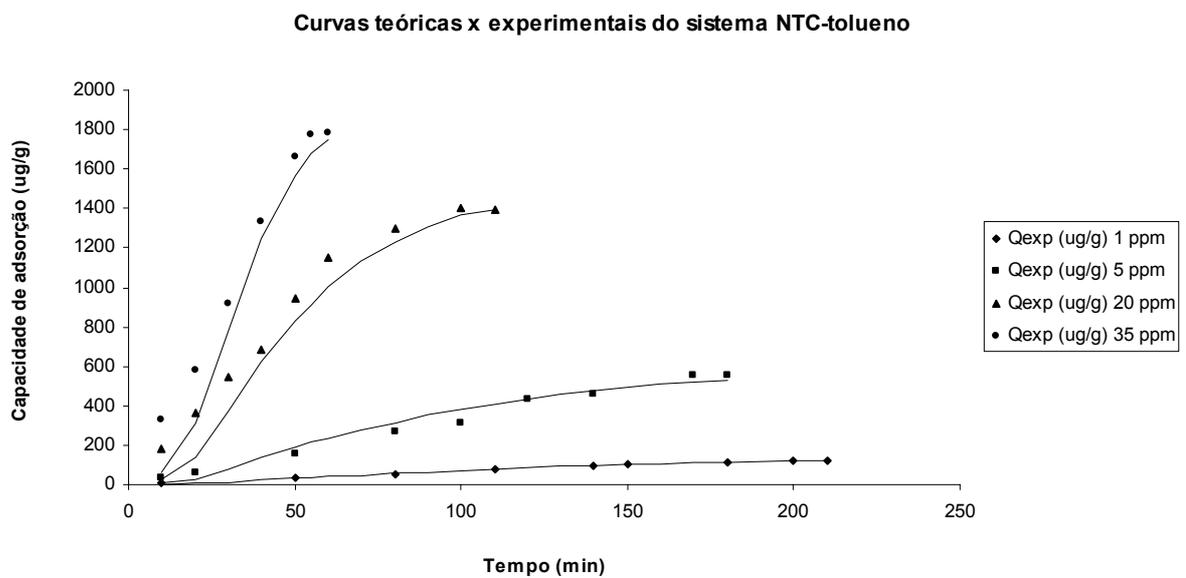


FIGURA 24 – Cinética de adsorção de tolueno sobre NTC.

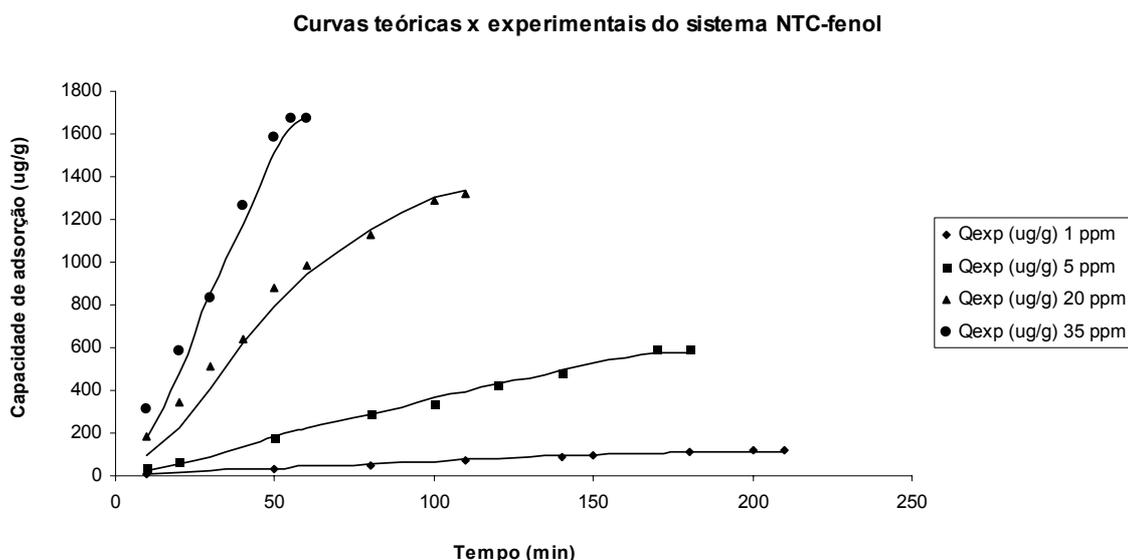


FIGURA 25 –Cinética de adsorção de fenol sobre NTC.

Da análise das Figuras 22 a 25, vê-se que as curvas obtidas nas simulações se ajustaram bem aos dados experimentais, validando o modelo teórico proposto. Os casos que melhor se ajustaram aos pontos experimentais evidentemente também foram os que melhor se ajustaram nas figuras 18 a 21 (isotermas), pois um bom ajuste naquele caso (figuras 22 a 25) depende diretamente da precisão dos valores dos parâmetros de Langmuir obtidos a partir dessas isotermas.

Os resultados obtidos nas Figuras 22 a 25 demonstram que, pelo menos para as condições experimentais propostas, as contribuições devido à transferência de massa no filme gasoso e difusão superficial foram muito pequenas^{XXIV}, pois mesmo sendo desconsideradas na simulação (por motivos de simplificação matemática) ainda assim foi conseguida uma boa adequação das curvas teóricas aos pontos experimentais. Em compensação, foi verificada forte influência da difusão de massa intraparticular, uma vez que pequenas variações no seu coeficiente implicavam em grandes distorções das curvas simuladas. De fato, conforme já demonstrado no item 2.3.7, o modelo aqui aplicado (da força motriz linear - LDF) apresenta a taxa ($\partial q / \partial t$) como função da transferência de massa para o interior da partícula (aqui representada pelo seu coeficiente K_s). Assim, quanto maior a influência da transferência intraparticular, melhor a aproximação do modelo aos resultados experimentais.

^{XXIV} De fato, a difusão superficial é mais pronunciada em microporos, sendo que nos dois adsorventes verificou-se a predominância de mesoporos.

4.6 Influência da vazão no processo de transferência de massa no adsorvente

Com o objetivo de verificar a influência da transferência de massa externa dos adsorbatos sobre o NTC e o Carbotrap, as vazões foram variadas dentro do intervalo previsto pela TO-17, que sugere valores entre 20 e 200 mL.min⁻¹(^{XXV}). Assim, os valores adicionais trabalhados nesta etapa, de 60 e 180 mL.min⁻¹, tiveram seus resultados comparados àqueles obtidos com a vazão inicialmente adotada (120 mL.min⁻¹). Os testes ocorreram à concentração de 35 ppm^{XXVI} (de fenol e tolueno), sendo mantidos todos os demais parâmetros de amostragem e análise.

As Figuras 26 a 29 mostram os gráficos das capacidades de adsorção^{XXVII} após variação das vazões (Q=60, 120 e 180 mL.min⁻¹) para as quatro combinações – Carbotrap-tolueno, Carbotrap-fenol, NTC-tolueno e NTC-fenol – respectivamente.

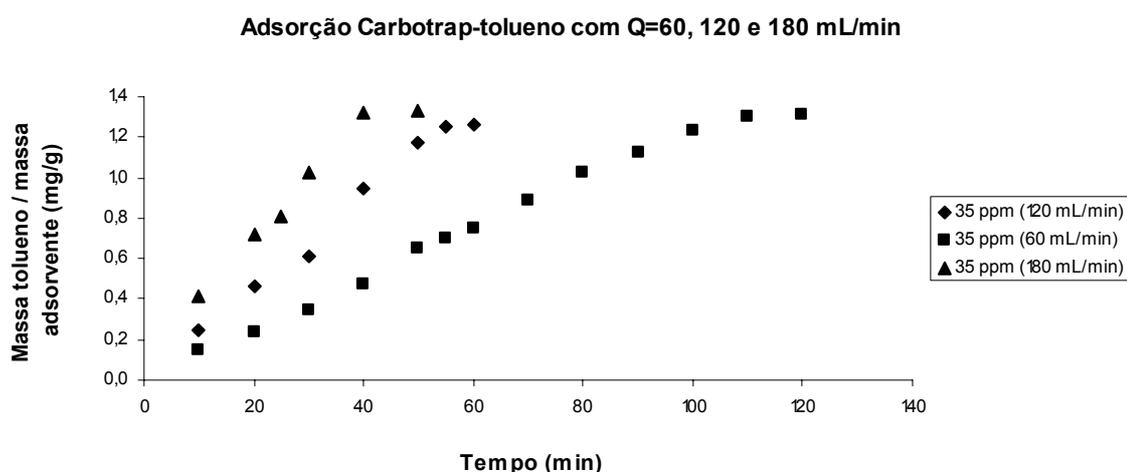


FIGURA 26 – Cinética de adsorção do sistema Carbotrap-tolueno a Q=60, 120 e 180 mL.min⁻¹.

^{XXV} Abaixo de 20 mL.min⁻¹ o processo de adsorção predominante passa a ser a difusão molecular (e não a adsorção ativa) e acima de 200 mL.min⁻¹ aumentam-se consideravelmente as chances de haver arraste (dessorção) do adsorbato já retido pelo leito.

^{XXVI} Concentração escolhida em função dos menores tempos necessários até a saturação do leito. Evidentemente, o comportamento observado para as demais concentrações (1, 5 e 20 ppm) é análogo.

^{XXVII} Massa de adsorbato retido por massa de adsorvente (400 mg).

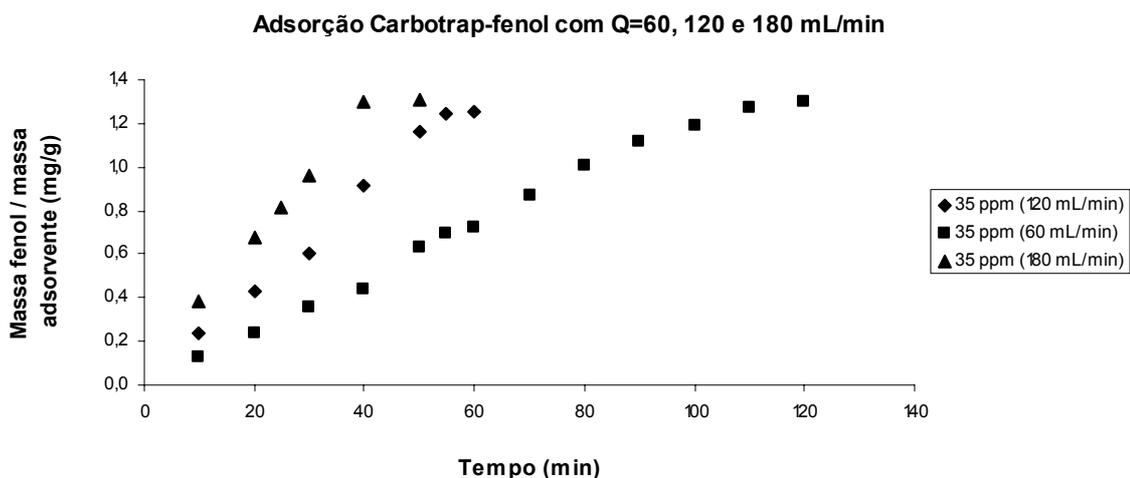


FIGURA 27 – Cinética de adsorção do sistema Carbotrap-fenol a Q=60, 120 e 180 mL.min⁻¹.

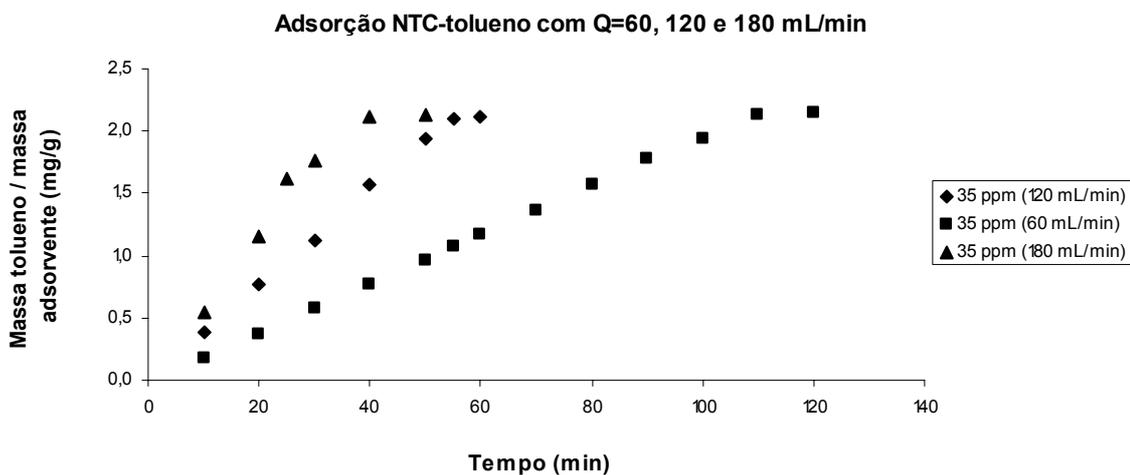


FIGURA 28 – Cinética de adsorção do sistema NTC-tolueno a Q=60, 120, 180 mL.min⁻¹.

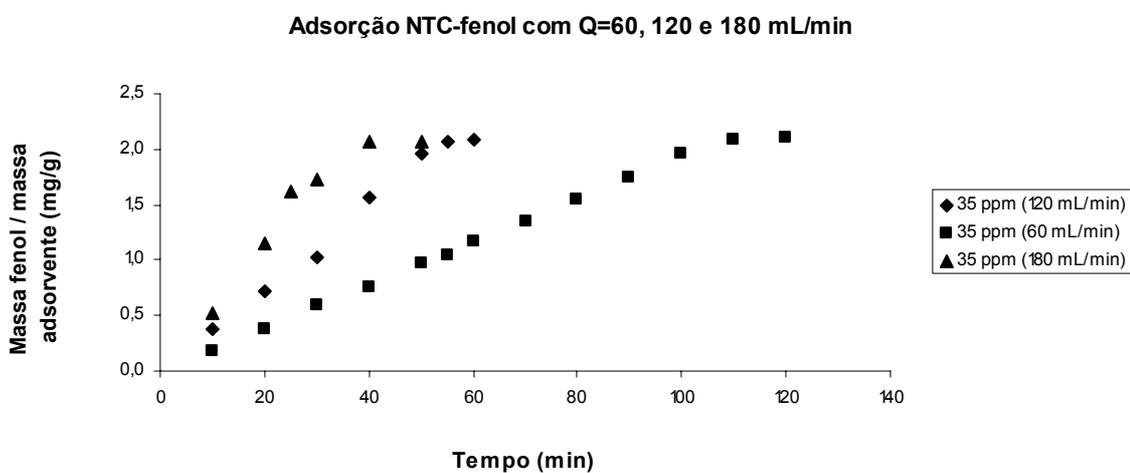


FIGURA 29 – Cinética de adsorção do sistema NTC-fenol a Q=60, 120 e 180 mL.min⁻¹.

As quatro figuras acima apresentam o mesmo comportamento em comum: pontos de equilíbrio de acordo com a vazão adotada e, evidentemente, mesmas capacidades de adsorção (independente da vazão aplicada). Os tempos de saturação nos quatro casos deram-se em 40, 55 e 110 minutos para as vazões de 60, 120 e 180 mL.min⁻¹, respectivamente. No caso de Q=120 mL.min⁻¹, o tempo necessário à saturação do adsorvente concorda com o que já fora exposto nas Figuras 12 a 15 para 35 ppm de adsorbato (nesse caso, 55 minutos).

As variações nos valores de vazão obviamente alteram as velocidades superficiais axiais (u) e, conseqüentemente, todos os demais parâmetros relacionados como, por exemplo, os números de Reynolds e Sherwood e o coeficiente de transferência de massa no filme (K_F). As Tabelas 25 e 26 mostram, respectivamente, os valores das Tabelas 19 e 20 recalculados em função da alteração dos valores de vazão.

TABELA 25 – Valores de Re, Sh e K_F do sistema adsorvente-fenol^{xxviii} a 60, 120 e 180 mL.min⁻¹

Parâmetro	Vazão (mL.min ⁻¹)		
	60	120	180
Número de Reynolds, Re	6,6	13,2	19,8
Número de Sherwood, Sh	3,80	4,55	5,12
Coefficiente de transf. de massa no filme, K _F [cm ² .s ⁻¹]	5,20	6,22	7,01

TABELA 26 – Valores de Re, Sh e K_F do sistema adsorvente-tolueno a 60, 120 e 180 mL.min⁻¹

Parâmetro	Vazão (mL.min ⁻¹)		
	60	120	180
Número de Reynolds, Re	6,6	13,2	19,8
Número de Sherwood, Sh	3,80	4,53	5,10
Coefficiente de transf. de massa no filme, K _F [cm ² .s ⁻¹]	5,35	6,37	7,17

O fato de o coeficiente de transferência de massa no filme aumentar com a elevação da vazão está de acordo com o verificado na literatura (SOARES *et al.*, 2005). Nesse caso, toda a resistência à transferência de massa externa é devida ao filme estagnado (de espessura δ) que circunda a partícula adsorvente. À medida que a vazão no leito aumenta, a resistência à transferência de massa diminui, com conseqüente diminuição da espessura do filme pelo arraste do fluido gasoso. Essa redução do filme facilita a migração do adsorbato (pela menor

^{xxviii} NTC ou Carbotrap.

resistência) do volume gasoso^{XXIX} à superfície do adsorvente, resultando em valores de K_F mais elevados. Entretanto, a variação do K_F foi muito pequena considerando-se o grande intervalo de vazão trabalhado (a vazão precisou aumentar 200% pra se verificar um acréscimo de apenas 34% no fluxo molar volume→superfície) o que implica que o processo de adsorção neste caso não é controlado pela resistência externa (no filme), ratificando assim o que já fora descrito no item anterior (forte influência da difusão intraparticular).

4.7 Avaliação da interação adsorbato-adsorvente

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de dessorção do fenol e do tolueno, ou seja, as massas remanescentes dos dois compostos nos dois adsorventes após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C^{XXX}. Os valores obtidos após dessorção bem como seus percentuais de remoção tiveram como base os valores de massa contidos nos adsorventes após saturação a 35 ppm, conforme Tabela 17:

- Carbotrap-tolueno: 0,500 mg^{XXXI}
- Carbotrap-fenol: 0,501 mg
- NTC-tolueno: 0,712 mg
- NTC-fenol: 0,668 mg

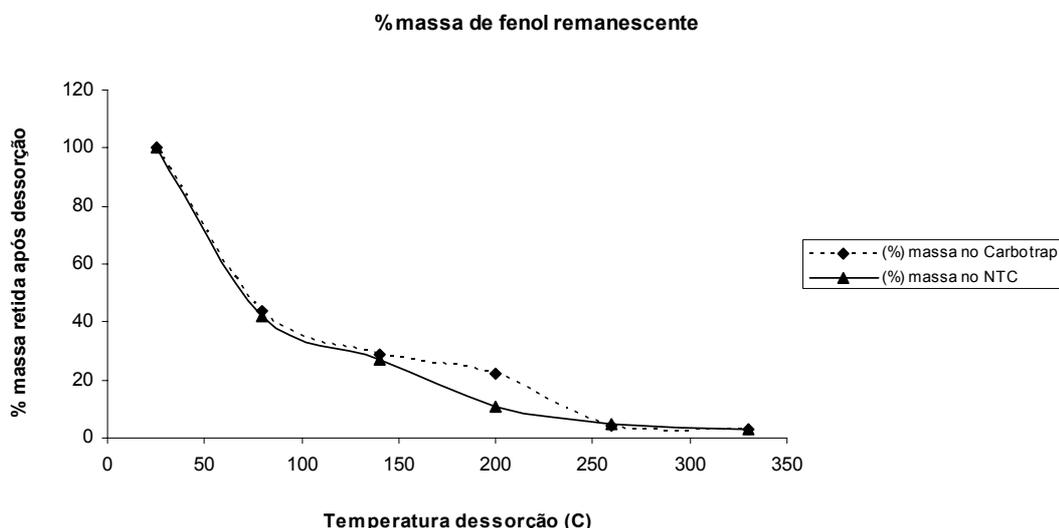


FIGURA 30 – Percentual de fenol remanescente no Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

^{XXIX} Grande parte da literatura (mesmo em língua portuguesa) reporta “volume gasoso” (ou líquido) como *bulk*.

^{XXX} Os diagramas referentes a T=25 °C representam o adsorvente saturado, com massas de adsorbato (tolueno ou fenol) proporcionais aos 400 mg de adsorvente.

^{XXXI} Valores da capacidade de adsorção referentes aos 0,4 g de adsorvente utilizados nos experimentos. Pela Tabela 17, por exemplo, o Carbotrap retém 1,251 mg de tolueno por grama de adsorvente; logo, para 400 mg, a massa retida é de 0,500 mg.

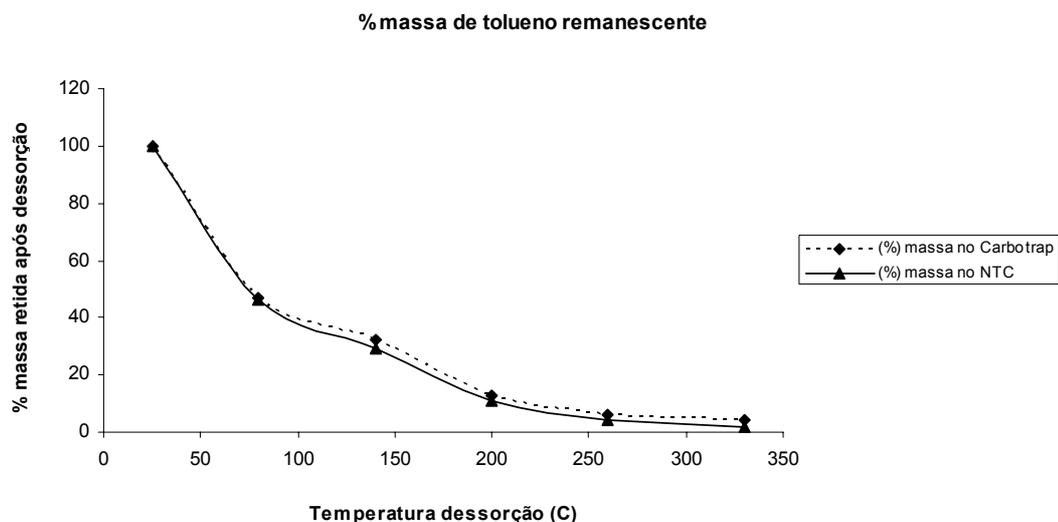


FIGURA 31 – Percentual de tolueno remanescente no Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

As figuras 30 e 31 ratificam o fato de que, as temperaturas iniciais adotadas, mesmo que “baixas”, são suficientes para remover as moléculas “mais externas” do adsorbato (dos sítios mais próximos à superfície externa) de modo que a dessorção, principalmente das moléculas aí adsorvidas, ocorra de modo mais rápido e fácil em relação às moléculas “mais internas”. À medida que essas moléculas são removidas, evidentemente se necessitam temperaturas maiores para que o adsorbato preso aos sítios mais internos sejam removidos.

A Tabela 27 mostra os percentuais de remoção após dessorção para as 4 combinações adsorvente-adsorbato. Os valores apresentados têm por base as massas retidas nos adsorventes à condição T=25 °C (máxima massa adsorvida após saturação a 35 ppm).

TABELA 27 – Remoção de adsorbato no Carbotrap e NTC após dessorção térmica a 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

		Percentuais de remoção a partir de T=25 °C				
Adsorvente	Adsorbato	80	140	200	260	330
Carbotrap	Tolueno	53	68	87	94	96
	Fenol	56	71	88	96	97
NTC	Tolueno	54	71	89	96	98
	Fenol	58	73	89	95	97

Assim como no caso da adsorção, também na dessorção não foi verificada interação diferenciada do fenol e tolueno com os dois adsorventes. A Tabela 27 mostra valores de dessorção muito próximos ao se comparar Carbotrap e NTC, para todas as condições de temperatura aplicadas. De acordo com a literatura pesquisada, para um mesmo percentual de remoção, a reversibilidade completa da adsorção em nanotubos deveria ocorrer a temperaturas bem inferiores àquelas necessárias para carvões grafitizados convencionais (Carbotrap, Carbopack, etc.)^{xxxii}, fato que não se observou nesse caso (para as cinco temperaturas avaliadas, os percentuais de remoção foram praticamente os mesmos).

^{xxxii} Segundo Li, Yuan e Lin (2004) e USEPA (1997), para as mesmas condições de dessorção e, portanto, para um mesmo percentual de remoção dos compostos dessorvidos, 200 °C são suficientes para o NTC, ao passo que para o Carbotrap, por exemplo, recomenda-se temperaturas superiores a 300 °C.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Considerando-se as dimensões reduzidas dos leitos e, portanto, a pouca massa de adsorvente nos tubos¹ (0,4 g), ainda assim foi possível se obter curvas (relativas à cinética de adsorção) bastante similares às curvas de ruptura convencionais. Esse comportamento foi observado para todas as concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) e sistemas trabalhados (Carbotrap-fenol, Carbotrap-tolueno, NTC-fenol e NTC-tolueno). Assim, a metodologia proposta para determinação das curvas massa×tempo mostrou-se ser de fato aplicável a análises desta natureza, onde foi observado claramente um acréscimo gradativo no percentual de massa retida no cartucho proporcionalmente ao volume de ar amostrado. O aspecto final das curvas obtidas foi bastante similar ao de uma curva de ruptura clássica, excetuando-se o fato de que neste caso, pelas condições pré-estabelecidas, não houve ponto de ruptura, uma vez que desde o primeiro instante o leito já recebia adsorbato. Essa mesma metodologia, entretanto, teve como maior inconveniente a demora na obtenção de tais dados (tempo total até a saturação do leito), além de ser muito trabalhosa. No experimento realizado, por exemplo, cada ponto da curva demorou, em média, 23 minutos, incluindo os tempos de purga, testes de vazamento, dessorção, análise (aquecimento da rampa do forno cromatográfico) e resfriamento dos tubos. Se se considerar os 8 pontos (em média) de cada curva apresentada no capítulo anterior e suas replicatas, estima-se um tempo total de mais de 9 h, já considerando a operação de modo ininterrupto (cartuchos amostrando e analisando ao mesmo tempo). Isso tudo para única corrida (curva).

Com relação ao desempenho dos adsorventes, o NTC obteve clara vantagem na adsorção dos dois adsorbatos (fenol e tolueno), independentemente da concentração trabalhada; os valores das capacidades de saturação do adsorvente (q_m)^{II} para o NTC foram, em média, 67% superiores aos do Carbotrap. Além disso, não foram verificadas interações diferenciadas na adsorção desses dois compostos, tanto para NTC quanto para Carbotrap, apesar do comportamento químico diferenciado entre essas duas moléculas [os valores das capacidades de adsorção e saturação do adsorvente (q_m) foram praticamente os mesmos, em se tratando do mesmo adsorvente]. A análise estatística fatorial (4×2) ratificou a melhor

^I Tomando-se como parâmetro a literatura pesquisada.

^{II} Obtidos a partir dos parâmetros de Langmuir (isotermas).

performance do NTC em relação ao Carbotrap [$p < 0,05$ para todas as variáveis (fatores) e suas interações, tanto para tolueno quanto para fenol].

No ajuste das curvas teóricas^{III} às experimentais, as curvas obtidas a partir dessas simulações se ajustaram relativamente bem aos dados obtidos experimentalmente, validando o modelo teórico proposto. Os resultados demonstraram que, para as condições experimentais propostas, as contribuições devido à transferência de massa no filme externo e difusão superficial foram muito pequenas, pois mesmo sendo desconsideradas na simulação ainda assim foi conseguida uma boa adequação das curvas teóricas aos pontos experimentais. Variações de vazões ao longo do leito ratificaram que, de fato, neste caso, o processo de adsorção não é controlado pela resistência externa (no filme). Em compensação, foi verificada forte influência da difusão de massa intraparticular, uma vez que pequenas variações no seu coeficiente implicavam em grandes distorções das curvas simuladas.

Assim como nas etapas de adsorção, também na dessorção (em cinco diferentes condições de temperatura) não foi verificada interação diferenciada (afinidade química) do fenol e tolueno com as superfícies dos dois adsorventes.

Como recomendações, sugerem-se:

- o mesmo estudo em um adsorvedor piloto, de maior porte (incluindo variações de temperatura, por exemplo, para verificação da entalpia do sistema);
- um estudo da afinidade química entre as superfícies dos adsorventes e a natureza química dos adsorbatos empregados. A partir daí, verificar o desempenho desse compósito para adsorbatos de diferentes naturezas/propriedades químicas;
- verificar o desempenho do “cup stacked” suportado sobre outros materiais, de preferência com custo bem inferior ao Carbotrap (que é de US\$ 40,00 por grama).
- verificar a capacidade de adsorção deste compósito após vários ciclos adsorção-dessorção.

^{III} Obtidas pela modelagem no programa PDECOL.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNIHOTRI, S.; ROOD, M. J.; ROSTAM-ABADI, M. Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v.43, p.2379-2388, 2005.

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 2002 . 373p

ASSUNÇÃO, R. S.; PACHECO Fº, J. G. A.; LYRA, D. G. P. Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) em operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), Anais... Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

ASTM. Designation: E 544-75. Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard (Reapproved 1997).

ATLAS, Manuais de Legislação. Segurança e medicina do trabalho, Lei Nº 6.514, de 22 de dezembro de 1977. 36ª ed. São Paulo: Ed. Atlas. 1997. 539p.

BANKHEDDA, J.; JAUBERT, J-N.; BARTH, D; PERRIN, L.; BAILLY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 32, p. 401–411. 2000

BANSODE, R. R.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M.; PORTIER, R. J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 175-184, 2003.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M. Estatística para cursos de engenharia e informática. São Paulo: Atlas, 2004. 410p.

BARNES, P. D.; LAW, L. M.; MACLEOD, A. J. Comparison of some porous polymers as adsorbents for collection of odour samples and the application on the technique to an environmental malodour. *Analyst*, v.106, pp.412-418, 1981.

BELLI Fº, P. Stockage et odeurs des dejections animales cas du Lisier de porc. 1995. Tese - École Nationale Supérieure de Chimie, Rennes (France).

BELLI Fº, P.; DE MELO LISBOA, H. Avaliação de emissões odorantes. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)*, v.03; n.3/4, p.101-106, 1998.

BELLI Fº, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI Fº, B.; DE MELO LISBOA, H. Prosab - Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. 1ª edição. Belo Horizonte (MG): Rede Cooperativa de Pesquisas, 2001. Cap. 08, p.455-490.

BETZ, W. R.; MAROLDO, S. G.; WACHOBG, D.; FIRTH, M. C. Characterization of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling. *Am. Ind. Assoc. J.*, v.50, pp.181-187, 1989.

BIANCHI, A. P.; VARNEY, M .S. Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air by gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.*, v.28, pp.589-593, 2004.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenômenos de transporte. Barcelona: Reverte. 1982. 1v.

BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P. Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatment. *Carbon*, v.35, n.09, pp.1307-1313, 1997.

CARMO Jr, G. N. R. Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Saneamento Ambiental). 174f. Departamento de Eng^a Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CARVALHO, C. M. Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVALCANTE Jr., C. L. Estudos cinéticos da adsorção seletiva de xilenos sobre zeólitas Y. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 126f. Departamento de Eng^a Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1988.

CAVALCANTE Jr., C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Tese submetida a Concurso público para professor titular. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. 1998.

CEN. Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry. Draft prEN 13725. European Committee for Standardisation. Brussels, 2003.

CHAMBOLLE, T. Les odeurs et les nuisances olfactives. *Cahiers Techniques de la direction de la prévention des pollutions*. Ministre de l'environnement; n.15; 1984.

CHENG, T.; JIANG, Y.; ZANG, Y.; LIU, S. Prediction of breakthrough for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, v.42, p. 3081-3085, 2004.

CHIANG, Y-C; HUANG, C-P; CHIANG, P-C. The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon: thermodynamic aspects. *Chemosphere*, v.46, pp. 143-152, 2002.

CHIANG, Y-C; CHIANG, P-C; HUANG, C-P. Effects of pore structure and temperature of VOCs adsorption on activated carbon. *Carbon*, v.39, p. 523-534, 2002.

CHIARANDA, H. S. Volatilização dos compostos BTEX em ambientes superficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CHOI, Y-K; GOTOH, Y; SUGIMOTO, K.; SONG, S-M; YANAGISAWA, T.; ENDO, M. Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes. *Polymer*, v.46, pp.11489-11498, 2005.

CHU, H.; CHIOU, Y- Y.; HORNG, K-H.; TSENG, T-K. Catalytic incineration of C₂H₅SH and its mixture with CH₃SH over a Pt/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Environmental Engineering*, v. 127, n. 05, p.438-447, may 2001.

CHUANG, C.L.; CHIANG, P.C.; CHANG, E.E. Modeling VOCs adsorption onto activated carbon. *Chemosphere*, v. 53, p.17-27, 2003.

CHUNG, Y-C.; HUANG, C.; PAN, J. R.; TSENG, C.-P. Comparison of autotrophic and mixotrophic biofilters for H₂S removal. *Journal of Environmental Engineering*. v.124, n.04, p.362-367, 1998.

CIOLA, R. Fundamentos da catalise. 1^a ed. São Paulo: Ed. USP: Moderna, 1981. 377p.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Tecnologia química. 4^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 2004.

CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2^a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002. 729p.

CUNNINGHAM, D. Estimation of VOC's emissions. J. Cleaner Prod., v.03, n.04, p.225-228, 1996.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.214, pp.181-193, 2003.

DAS, B.; GAUR, V; VERMA, N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. Carbon, v. 42, p. 2949-2962, 2004.

DELAGE, F. Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils: étude expérimentale et modélisation. 2000. 280p. Tese (Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau) - Université de Poitiers, França

DELAGE, F.; PRÉ, P; LE CLOIREC, P. Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption. Journal of Environmental Engineering, v.125, n.12, pp.1160-1167, 1999.

DETTMER, K.; ENGEWALD, W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. Anal Bioanal Chem, v.373, pp.490-500. 2002.

DING, L. P.; BATHIA, S. K. Analysis of multicomponent adsorption kinetics on activated carbon. AIChE Journal, v.49, n.04, april/2003.

DUESO, N. Volatile organic compounds treatment techniques. Characterization and control of odours and VOC in the process industries. Elsevier Science B.V. Amsterdam, pp.263-276, 1994.

EVSTRATOV, A.; DE MELO LISBOA, H. Composites d'oxydes aux capacités d'adsorption contrôlées pour le conditionnement des milieux gazeux chargés de traces de composés organiques volatils (COV). Projet franco-brésilien; École des Mines d'Alès. 2005. 16p.

FATMA (Fundação do Meio Ambiente). Legislação Ambiental Básica de Santa Catarina. Florianópolis. 1995.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERNANDEZ, B. Contribution à l'élaboration d'une méthodologie d'analyse physicochimique de composés odorants. Tese (doutorado em chimie et microbiologie de l'eau)-l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. France 1997.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3^a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 892p.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental). Departamento de Eng^a Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GADKAREE, K. P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. Carbon, v.36, n.7-8, pp.981-989, 1998.

- GHELERI, L. C.; TOMAZ, E. Determinação de compostos orgânicos voláteis selecionados na Vila Carioca (SP). In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), Anais... Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.
- GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 15, p. 413–421, 2002.
- GOMES, P. S.; LEÃO, C. P.; RODRIGUES, A. E. Simulation of true moving bed adsorptive reactor: detailed particle model and linear driving force approximations. *Chemical Engineering Science*, v.62, p.1026-1041, 2007.
- GOMIDE, R. Operações unitárias. São Paulo: Ed. FCA, 1983. 293p.
- GUENIER, J. P.; MULLER, J. Sampling of gaseous pollutants on activated charcoal with 900 mg tubes. *Ann. Occup. Hyg*, v.28, pp.61-75. 1984.
- HAGEGE, R. Activated carbon for filtering gas, TU7; 3kme trim., n.13, p. 44-6, 1994.
- HAIR, JR. J.F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Análise multivariada de dados. Trad. SANT'ANNA, A. S.; CHAVES NETO, A. 5 ed. Porto Alegre:Bookman, 2005. 593p.
- HARPER, M. Evaluation of sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Ann. Occup. Hyg*, v.37, pp 65-88, 1993.
- HILL JR., C. G. An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- HROUZKOVÁ, S.; MATISOVA, E.; NOVÁK, I.; SLEZÁCKOVÁ, M.; BRINDLE, R.; ALBERT, K.; KOZANKOVA, J. Characterization of carbon sorbents for enrichment step in environmental analysis. *International Journal of Environmental Anal. Chem.*, v.69, n.01, pp.31-51, 1998.
- HUANG, Z-H; KANG, F.; ZHENG, Y-P.; YANG, J-B; LIANG, K-M. Adsorption of trace polar of MEK and non-polar benzene on viscosed rayon-based activated carbon fibers. *Carbon*, v.40, pp.1363-1367, 2002.
- HUANG, Z-H; KANG, F.; LIANG, K-M; HAO, J. Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fibers beds. *Journal of Hazardous Materials*, B98, pp.107-115, 2003.
- HUMEAU, P. Procédés de traitement d'air par biolavage applications a la desodorisation d'émissions gazeuses industrielles. 2001. 253p. Tese (Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau) - Université de Poitiers, França
- INAGAKI, M.; KANEKO, K; NISHIZAWA, T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, v.42, pp.1401-1417, 2004.
- IWAHORI, Y.; ISHIWATA, S.; SUMIZAWA, T.; ISHIKAWA, T. Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nanofiber dispersed resin. *Composites*, v.36, p.1430-1439, 2005.
- IWASAKI, Y. The history of odor measurement in Japan and triangle odor bag method. Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental protection. 2001.
- KALABOCAS, P. D.; HATZIANESTIS, J.; BARTIZIS, J. G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmospheric Environment*, v.35, p.2545-2555, 2001.

- KAWASAKI, N.; KINOSHITA, H.; OUE, T.; NAKAMURA, T.; TANADA, S. Study on adsorption kinetic of aromatic hydrocarbons onto activated carbon in gaseous flow method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, p. 40-43, 2004.
- KAYE, R.; JIANG, K. Development of odour impact criteria for sewage treatment plants using odour complaint history. *Water Science Technology*, v.17, n.04, p.211-217, 2000.
- KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of loss prevention in the process industries*, v. 13: p. 527-545, set. 2000.
- KIM, Y. A.; HAYASHI, T.; FUKAI, Y.; ENDO, M.; YANAGISAWA, T.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.355, pp.279-284, 2002.
- KIM, Y. A. ; HAYASHI, T.; NAOKAWA, S.; YANAGISAWA, T.; ENDO, M. Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon*, v.43, p.3005-3008, 2005.
- LE COIREC, P. Les composés organiques volatils dans l'environnement. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.
- LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGE-DUMAS, J. R.. Odeurs et desodorisation industrielles. Alès: Ecole des Mines D'Alès, 1991.266p.
- LEE, W. H.; PARK, J. S.; SOK, J. H.; REUCROFT, P.J. Effects of pore structure and surface state on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures. *Applied Surface Science*, v.246, pp.77-81, 2005.
- LI, Q-L; YUAN, D-X; LIN, Q-M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v.1026, pp.283-288, 2004.
- LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. *Progress in Organic Coatings*, v.40, pp.75-83, 2000.
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CARRATALÁ-ABRIL, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations. *Fuel Processing Technology*, v.77-78, pp.331-336, 2002.
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, p. 1-10, 2005.
- LU, Q.; SORIAL, G. A. The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon. *Carbon*, v. 42, p. 3133-3142. 2004
- LYRA, D. G. P. Caracterização e simulação das emissões atmosféricas de uma estação de tratamento de efluentes. 2001. 239f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal das Bahia, Salvador.
- MADSEN, N. K. and SINCOVEC, R. F.; PDECOL: General collocation software for partial differential equations, *ACM Trans. Math. Software*, **5**, n.3 (1979), 326-351.
- MALER, I.; FLEBER, M. Retention characteristics of volatile compounds on Tenax TA. *J. High Res. Chrom. Commun.*, v.11, pp.566-576, 1991.
- MATISOVA, E.; SKRABAKOVA, S. Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of volatile organic compounds in air analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, v.119, pp897-902, 1994.

- Mc ENANY, B. Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon*, v.26, n.03, pp.267-274, 1988.
- MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (MME). Eletrobrás. Tecnologias de Controle de Poluição Ambiental Aérea. Brasil: Ministério de Minas e Energia, módulo 2-B, mai/1997, 161p.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.463p.
- MORAES, I. R.; SILVA, W. J.; TRONTO, S.; ROSOLEN, J. M. Carbon fibers with cup-stacked-type structure: An advantageous support for Pt-Ru catalyst in methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, v.160, pp.997-1002, 2006.
- MORETTI, E. C.; MUKHOPADHYAY, N. VOC control, current practices and future trends. *Chem Eng. Progress*, v.89, p.20-26, 1993.
- MORRISEY, F. A.; GRISMER, M. E. Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals. *Contaminant Hydrology*, v.36, p.291-312, 1999.
- MUNIZ, Ana Cristina Silva. Investigação do Limite de Percepção Olfativa por Olfatometria e por Cromatográfica Gasosa-Espectrometria de Massa. 156p. Tese (Doutorado Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- NAGATA, Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. New report: Japan Environmental Sanitation Center. 1990. p. 118-127.
- NAVARRI, P.; MARCHAL, D.; GINESTET, A. Activated carbon fiber materials for VOC removal. *Filtration+Separation*, p.34-40, 2001.
- NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Research on the BET surface area and packing of molecules on the activated carbon. *Adsorption*, v.10, p.69-77, 2004.
- OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Estudo da adsorção de CO₂ em carvão mineral catarinense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6º, 2005, Campinas (SP), Anais... Campinas: COBEQ/IC, 2005. 1 CD-Rom.
- OKU, T.; NARITA, I.; NISHIWAKI, A. Atomic structures of bamboo-type boron nitride nanotubes with cup-stacked structures. *Journal of the European Ceramic Society*, v.26, p.443-448, 2006.
- OKUNO, H.; GRIVEI, E.; FABRY, F.; GRUENBERGER, T. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, J.; PALNICHENKO, A.; FULCHER, L.; PROBST, N.; CHARLIER, J-C. Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process. *Carbon*, v.42, p.2543-2549, 2004.
- OTERO, M.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. *Reactive & Functional Polymers*, v.60, p.203-213, 2004.
- PETROBRÁS. Estação de Despejos Industriais (ETDI) da RPBC – Características gerais. Cubatão, 2002. 17p.
- PICELI, P. C. Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- PIRES, J.; CLARA, E.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. Adsorção de compostos orgânicos voláteis. *Cinética Ambiental*, p. 26-31. 2003.

- POPESCU, M.; JOLY, J. P.; CARRÉ, J. DANATOIU, C. Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOC (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons. *Carbon*, v. 41, p. 739-748. 2003
- PRASERTMANUKITCH, S.; TIERNEY, M. J.; WASZKIEVICZ, S. D.; SAIDANI, H.; RICEH, I. Measurement of the adsorptive capacity of a powder. *Separation and Purification Technology*, v.40, pp.267-277, 2004.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; JARDIM, I. C. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v.27, n.05, pp.771-780, 2004.
- RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Linear driving force approximation in cyclic adsorption processes: simple results from system dynamics based on frequency response analysis. *Chemical Engineering and Processing*, v.37, pp.489-502, 1998.
- RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos (Capítulo 1). Em pauta: Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales. Madrid (Espanha); Ed. CYTED, pp.01-13, 2004.
- ROSOLEN, J. M. Dados do Carbotrap com nanotubos de carbono [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <rosolen@ffclrp.usp.br> em 30.maio.2007.
- ROTHWEILER, H.; WAGER, P. A.; SCHLATTER, C. Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmos. Environ.*, v.25, pp.231-235. 1991.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: John Wiley & Sons, 1984. 976p.
- SÁ, L. M.; GOULART, E. V.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F. Avaliação de metodologias destinadas à quantificação de taxas de emissão de compostos odorantes de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), Anais... Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.
- SAN, J-Y; HSU, Y-C; WU, L-J. Adsorption of toluene on activated carbon in a packed bed. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.41, p.3229-3238. 1998.
- SANT'ANNA, J. P. Nanotubos: o novo ouro negro. *Revista Química e Derivados*. São Paulo: edição 450, junho, 2006. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd450/nano.htm>>
- SCHIRMER, W. N.; DE MELO LISBOA, H. M. Uma revisão dos principais métodos de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), Anais... Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.
- SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- SCHIRMER, W. N.; DE MELO LISBOA, H.; MIRANDA, G. R. e QUADROS, M. E. Determinações de vazões nas chaminés dos setores SPR-7, SC, SSR e SE e análises físico-químicas de seus efluentes. Relatório técnico: Duas Rodas Industrial, Jaraguá do Sul (SC), 2006. 32 p.
- SCHNELLE Jr., K. B.; BROWN, C. A. Air pollution control technology – Handbook. Boca Raton (USA): CRC Press, 2002. 213 p.

- SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Estudo comparativo da carbonização de três origens de turfas em relação à madeira de *Eucalyptus grandis*. Revista IPEF, n.36, p.21-26, 1987.
- SILVEIRA, S. V. Remoção de poluentes gasosos por adsorção – tratamento numérico. 2001. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C.; RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. Carbon, v.34, n.01, pp.1-12, 1996.
- STATSOFT - Statistica Software. Data Analysis Software System. StatSoft, Inc. Version 6.0. 2001.
- SOARES, J. L. Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica por vapor d'água. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- SOARES, J. L.; CASARIN, G. L.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Experimental and theoretical analysis for the CO₂ adsorption on hyrotalcite. Adsorption, v.11, pp.237-241. 2005.
- SOUSA, K. R. P. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia. 2002. 203f. Dissertação (Mestrado em Eng^a Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SUBRENAT, A. Procèdes de traitement d'air charge en COV par adsorption-desorption sur tissu de carbone active. 1999. 250f. Tese (Doctorat en Systèmes Energetiques et Environnement) – Ecole des Mines de Nantes, France.
- SUZUKI M. Activated carbon fibre: fundamentals and applications. Carbon, vol. 32, No 4, pp.577-586, 1984.
- TEETAERT, V. Etude de materiaux adsorbants pour le prelevement de composes volatils odorants. Application au prelevement d'un effluent industriel. 1999. 213f. Tese (Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.
- TORRENTS, A.; DAMERA, R.; HAO, O. J. Low-temperature thermal desorption of aromatic compounds from activated carbon. Journal of Hazardous Materials, v.54, pp. 141-153. 1997.
- TRUPPEL, A. Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente. 2002. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Method TO-17, 2nd edition. Cincinnati, 1997. 49p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Technical bulletin – Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolite or polymers? 1999 (EPA-456/F-99-004). 32 p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Technical Guidance Note – M16: The measurement and monitoring of volatile organic compounds to air from industrial installations. Version 1. 2005.
- VATAVUK, W. M.; KLOTZ, W. L.; STALLINGS, R. L. Carbon adsorbers. EPA/452/B-02-001. 1999. 40 p.

- WANG, Y.; RAIHALA, T. S.; JACKMAN, A. P.; JOHN, R. Use of Tedlar bags in VOC testing and storage: evidence of significant voc losses. *Environment Science Technology*, v.30; n.10; p.3115-3117, 1996.
- WEBER, W. J. *Physico-chemical process for water quality control*. New York: John Wiley & Sons. 1992, 374p.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. 3th ed. New York: John Wiley, 1984. 803p.
- WOSNY, A. M. *A estética dos odores: o sentido do olfato no cuidado de enfermagem hospitalar*. 2001. 144f. Tese (Doutorado em Enfermagem) - UFSC, Florianópolis.
- WU, C-H.; FENG, C-T.; LO, Y-S.; LIN, T-Y.; LO, J-G. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-CG/MS. *Chemosphere*, v.56, pp.71-80, 2004.
- XIU, G.; LI, P. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, v.38, p.975-981, 2000.
- YOKOZEKI, T.; IWAHORI, Y.; ISHIWATA, S. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs). *Composites: Part A*, 2006.
- YUN, J-H; CHOI, D-K; KIM, S-H. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. *AIChE Journal*, v.45, n.04, p.751-760. 1999.
- ZAMBON, R. C.; MORITA, D. M.; SOUZA, P. A. Modelo matemático de remoção de compostos orgânicos voláteis em unidades de arraste com ar difuso. *Revista Eng. Sanitária e Ambiental*, v.08, n.01, p.59-68, jan/fev 2003.
- ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, v.13, pp.195-200. 2002.
- ZYSMAN, B.; SKELLY, P. D. Why some solvents are given VOC exempt status by the EPA and what the future holds. *Metal Finishing*, p.84-88, 2001.

APÊNDICE

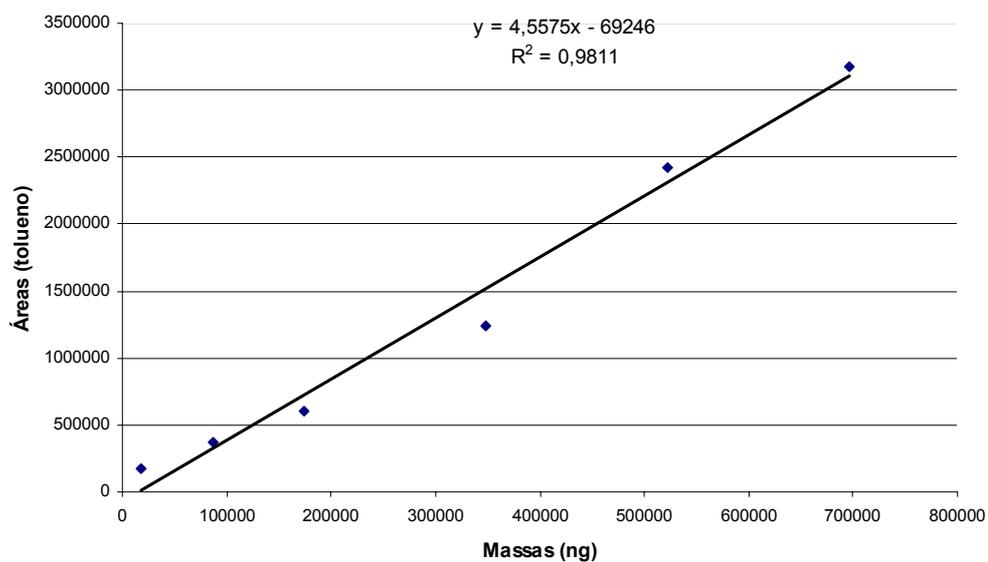


FIGURA I – Curva analítica para quantificação do tolueno.

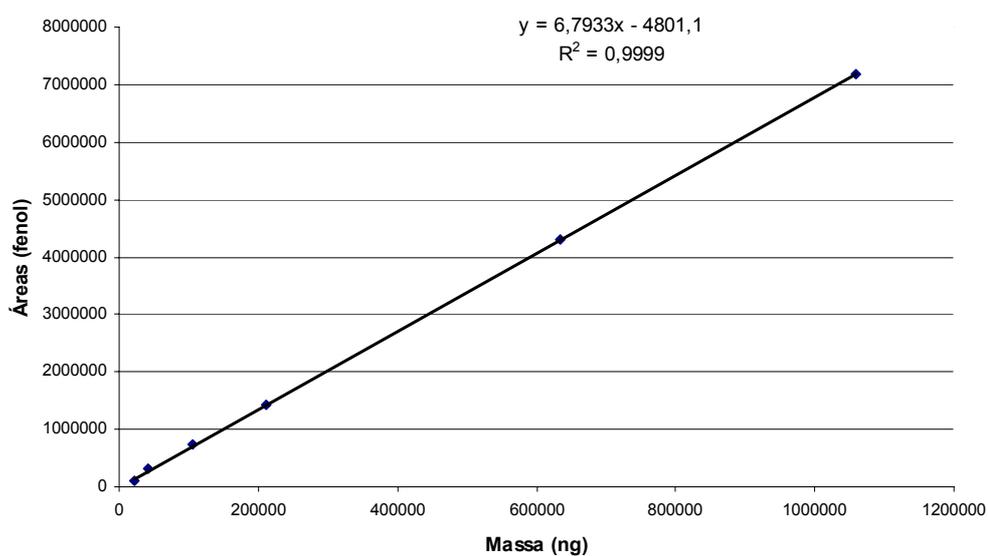


FIGURA II – Curva analítica para quantificação do fenol.

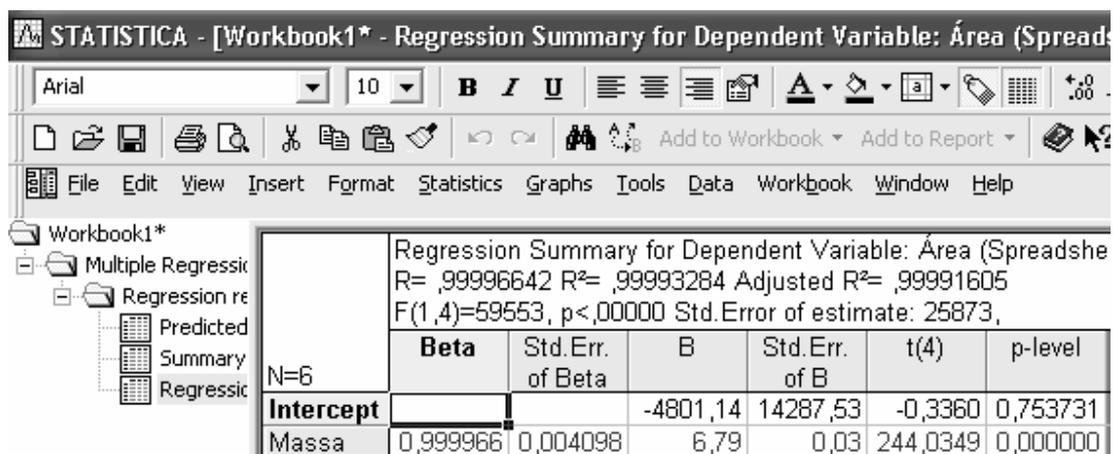


FIGURA III - Valores de saída (do Statistic 6.0) para os valores de S (coeficiente angular da reta) e s (estimativa do desvio padrão do coeficiente linear) da curva de calibração do fenol em baixas concentrações.

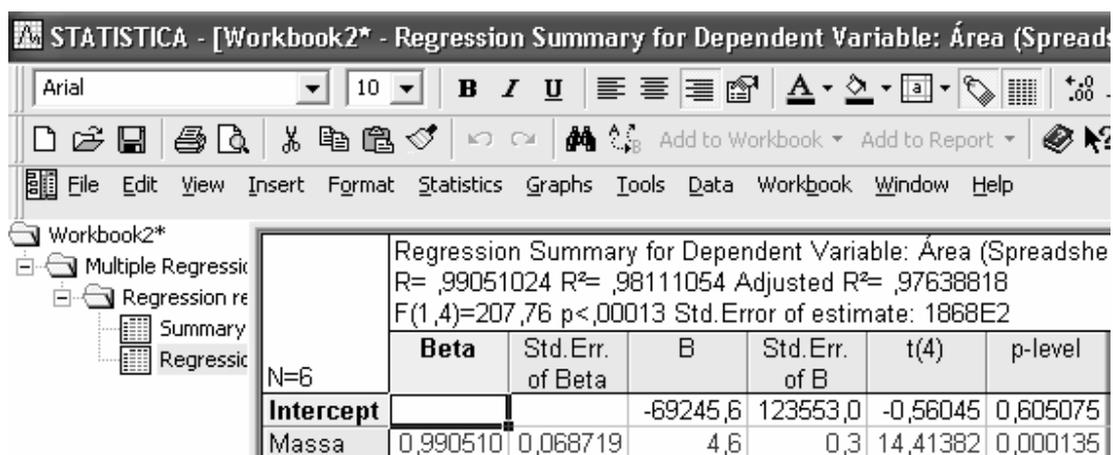


FIGURA IV - Valores de saída (do Statistic 6.0) para os valores de S (coeficiente angular da reta) e s (estimativa do desvio padrão do coeficiente linear) da curva de calibração do tolueno em baixas concentrações.

A partir dos dados das Figuras III e IV e das Equações (31) e (32), foram determinados os limites de detecção e quantificação para o tolueno e o fenol (Tabela I).

TABELA I – Limites de detecção e quantificação para tolueno e fenol.

	LD (ng)	LQ (ng)
Tolueno	88635,8	268593,5
Fenol	6943,8	21042,0