

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Preparação de materiais de carbono
para a adsorção de compostos
orgânicos voláteis (COV).

Marisa Cristiana Soares da Costa Campos

02 de Novembro de 2012

Orientação: Doutora Madalena Freitas

Coorientação: Doutora Paula Cristina Silva

Doutor Alfredo Crispim

Agradecimentos

Este espaço é dedicado aqueles que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Quero agradecer à minha orientadora, Doutora Madalena Freitas e coorientadores, Doutora Paula Cristina Silva e Doutor Alfredo Crispim por todo apoio, orientação e disponibilidade.

Dedico um especial agradecimento à Maria João Magalhães e a minha colega de curso Joana Loureiro pelo apoio e disponibilidade prestada nos momentos mais delicados, pois sem elas este trabalho não seria concluído.

À Raquel do Laboratório de catálise e materiais da Faculdade de Engenharia do Porto, pela ajuda e tempo dispensado na realização dos ensaios de adsorção.

Aos engenheiros do laboratório de tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela ajuda e apoio técnico.

Finalmente queria agradecer à Maria do Céu (mãe), Maria Alice (avó) e Emanuel (namorado) por todo o carinho, paciência e motivação que me deram quando mais necessitava.

Resumo

A presente dissertação estudou a produção de carvão ativado a partir de resíduo de *wet-blue*, proveniente da indústria de curtumes, para a adsorção de compostos orgânicos voláteis, nomeadamente o acetato de etilo.

Este estudo teve como principais objetivos: a otimização das condições de preparação de carvões ativados a partir deste tipo de resíduo; a avaliação do seu desempenho na adsorção do acetato de etilo e a correlação das propriedades texturais dos adsorventes com o seu desempenho na adsorção do COV.

O método de ativação para a preparação dos carvões ativados foi a ativação química com hidróxido de potássio. Nesta etapa foi estudado o efeito da temperatura de ativação e da razão de impregnação KOH:precursor nas propriedades texturais. Nestes ensaios observou-se uma diminuição do rendimento de carbonizado com o aumento da temperatura de ativação e da razão KOH:precursor.

Para a caracterização dos carvões ativados foram determinados os seus parâmetros texturais a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. O carvão ativado com melhores propriedades texturais foi o ativado a 900°C e com razão de impregnação de 3:1, **m ca_900 3:1**, com área superficial específica de 1902 m²/g, seguindo-se o carvão preparado a 800 °C e com a mesma razão de impregnação, **m ca_800 3:1**, com área superficial específica de 1830 m²/g.

Por fim, foi avaliado o desempenho do carvão ativado selecionado, **m ca_800 3:1**, na remoção de acetato de etilo de uma corrente gasosa. Foram efetuados ensaios de adsorção/ dessorção de acetato de etilo e o modelo de Langmuir foi ajustado aos resultados experimentais obtidos, tendo-se determinado uma capacidade de saturação de 500 mg_{COV}/ g_{adsorvente}.

Palavras-chave: COV, carvão ativado, *wet-blue*, ativação química, isotérmico de adsorção, acetato de etilo.

Abstract

This dissertation has studied the production of activated carbon from wet blue residue derived from the leather industry, for the adsorption of volatile organic compounds, such as ethyl acetate.

This study had two main objectives: to optimize the preparation conditions of activated carbons from this type of waste, the assessment of their performance in the adsorption of ethyl acetate and the correlation of the textural properties of the adsorbents with their performance in the adsorption of VOCs.

The activation method used for the preparation of activated carbons was chemical activation with potassium hydroxide. At this stage, the effect of activation temperature and KOH: precursor impregnation ratio in textural properties was studied. These tests showed a decrease in carbonization yield with the increase in the activation temperature and the KOH: precursor ratio.

The textural characterization of activated carbons was performed by N₂ adsorption / desorption of at 77 K. The activated carbon with better textural properties was the material activated at 900°C with an impregnation ratio KOH: precursor of 3:1, **m ca_900 3:1**, presenting a specific surface area of 1902 m² / g. The activated carbon prepared at 800 ° C and with the same impregnation ratio, **m ca_800 3:1**, presented a specific surface area of 1830 m² / g.

Finally, the performance of the selected activated carbon, **m ca_800 3:1**, for the removal of ethyl acetate from a gaseous stream was evaluated. Tests were performed for adsorption / desorption of ethyl acetate. Langmuir model was adjusted to the experimental results and a saturation capacity of 500 mgVOC / g_{adsorbent} was obtained.

Keywords: VOC, activated carbon, wet-blue, chemical activation, adsorption isotherms, ethyl acetate.

Índice Geral

Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1. Compostos orgânicos voláteis (COV) e o meio ambiente.....	3
1.2. Carvão ativado	4
1.2.1. Preparação de carvões ativados.....	5
1.2.1.1. Carbonização	5
1.2.1.2. Ativação Física e Ativação química.....	5
1.2.2. Caracterização dos carvões ativados.....	7
1.2.2.1. Isotérmica de BET.....	7
1.2.2.2. Método α_s	8
1.2.3. Isotérmicas de adsorção.....	9
1.2.3.1. Isotérmica de Langmuir.....	9
1.2.3.2. Isotérmica Freundlich.....	10
1.3. Estado da arte.....	11
1.3.1. Preparação de carvões ativados.....	11
1.3.2. Adsorção.....	12
Capítulo 2	
2. Metodologia Experimental.....	15
2.1. Carbonização.....	15
2.2. Ativação Química.....	16
2.3. Caracterização dos carvões ativados.....	17
2.3.1. Número de azul de metileno.....	17
2.3.2. Isotérmicas de adsorção a 77 K.....	17
2.4. Testes de Adsorção.....	18
2.5. Projeto de instalação experimental para estudos de adsorção.....	21
Capítulo 3	
3. Resultados e Discussão.....	27
3.1. Ativação Química.....	27
3.2. Caracterização dos carvões ativados.....	28

3.2.1.	Número de azul-de-metileno.....	28
3.2.2.	Isotérmicas de adsorção a 77 K.....	29
3.3.	Testes de adsorção.....	31
Capítulo 4		
4.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	35
Bibliografia		39
Anexos		43
A.	Metodologia Experimental	45
A.1.	Perfil de temperatura do forno de carbonização.....	45
A.2.	Curva de calibração do rotâmetro de N ₂	45
A.3.	Condições de carbonização.....	46
A.4.	Condições de ativação química.....	46
A.5.	Número de azul de metileno.....	47
B.	Caracterização dos carvões ativados	49
B.1.	Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77K.....	49
C.	Testes de adsorção	55
C.1.	Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 1000 ppm.....	55
C.1.1.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 1000 ppm.....	55
C.1.2.	Ensaio de adsorção/dessorção para 1000 ppm.....	55
C.1.3.	Ensaio em branco para 1000 ppm.....	57
C.1.4.	Curva de adsorção/dessorção para 1000 ppm.....	59
C.2.	Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 800 ppm.....	59
C.2.1.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 800 ppm.....	59
C.2.2.	Ensaio de adsorção/dessorção para 800 ppm.....	60
C.2.3.	Ensaio em branco para 800 ppm.....	62
C.2.4.	Curva de adsorção/dessorção para 800 ppm.....	63
C.3.	Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 400 ppm.....	64
C.3.1.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 400 ppm.....	64
C.3.2.	Ensaio de adsorção/dessorção para 400 ppm.....	64

C.3.3.	Ensaio em branco para 400 ppm.....	67
C.3.4.	Curva de adsorção/dessorção.....	68
C.4.	Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 200 ppm.....	68
C.4.1.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 200 ppm.....	68
C.4.2.	Ensaio de adsorção/dessorção para 200 ppm.....	68
C.4.3.	Ensaio em branco para 200 ppm.....	72
C.4.4.	Curva de adsorção/dessorção.....	73
C.5.	Cálculo da capacidade de adsorção.....	74
D.	Modelo de isotérmica de Langmuir.....	77
D.1.	Cálculo dos parâmetros da isotérmica de Langmuir.....	77

Índice de figuras

Figura 1.1.	Balanço de massa de um processo convencional de couro de bovino salgado, couro <i>wet-blue</i>	2
Figura 1.2.	Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado.....	4
Figura 1.3.	Classificação das isotérmicas de adsorção segundo Brunauer.....	7
Figura 1.4.	Instalação experimental para estudo da configuração da isotérmica.....	13
Figura 2.1.	Diagrama PI da instalação experimental do processo de carbonização.....	16
Figura 2.2.	Equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments - <i>Surface Area & Pore Size Analyzer</i>	18
Figura 2.3.	Instalação experimental para estudos de adsorção e oxidação catalítica.....	19
Figura 2.4.	Esquema da instalação experimental para estudos de adsorção.....	22
Figura 2.5.	Pré-tratamento do adsorvente.....	23
Figura 2.6.	Estabilização da mistura N ₂ e COV.....	24
Figura 2.7.	Adsorção à temperatura ambiente.....	24
Figura 2.8.	Dessorção à temperatura ambiente.....	25
Figura 3.1.	Equivalentes de azul de metileno (g/100g) dos materiais preparados..	28
Figura 3.2.	Isotérmica de Adsorção/Dessorção de N ₂ nos diferentes carvões ativados.....	29
Figura 3.3.	Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm...	31
Figura 3.4.	Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm ...	31
Figura 3.5.	Representação gráfica da isotérmica de Langmuir aos resultados obtidos.....	34
Figura A.1.	Relação entre a temperatura da unidade de controlo e a temperatura real do forno de carbonização.....	45
Figura A.2.	Curva de calibração para o rotâmetro de N ₂	45
Figura A.3.	Representação gráfica da curva de calibração.....	48
Figura C.1.	Representação gráfica Curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 1000 ppm.....	59
Figura C.2.	Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm....	63

Figura C.3.	Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 400 ppm....	68
Figura C.4.	Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 200 ppm....	73
Figura D.1.	Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.....	77
Figura D.2.	Representação gráfica do ajuste da isotérmica de Langmuir aos resultados obtidos.....	77

Índice de tabelas

Tabela 3.1.	Resultados experimentais referentes aos rendimentos obtidos para diferentes condições de ativação a um caudal de N ₂ de 200 cm ³ /min.....	27
Tabela 3.2.	Parâmetros texturais dos carvões ativados.....	30
Tabela 3.3.	Quantidades de COV adsorvida e dessorvida para as diferentes concentrações de acetato de etilo em carvão ativado m ca_800_3:1.	32
Tabela A.1.	Soluções diluídas da solução padrão de azul de metileno.....	48
Tabela A.2.	Registo da absorvância das soluções diluídas da solução padrão de azul de metileno.....	48
Tabela B.1.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_900_1:1.....	49
Tabela B.2.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_900_3:1.....	50
Tabela B.3.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_800_1:1.....	51
Tabela B.4.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_800_3:1.....	52
Tabela B.5.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_700_1:1.....	53
Tabela B.6.	Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ em m ca_700_3:1.....	54
Tabela C.1.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 1000 ppm.....	55
Tabela C.2.	Ensaio de adsorção/dessorção para 1000 ppm.....	55
Tabela C.3.	Ensaio em branco para 1000 ppm.....	57
Tabela C.4.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 800 ppm.....	59
Tabela C.5.	Ensaio de adsorção/dessorção para 800 ppm.....	60
Tabela C.6.	Ensaio em branco para 800 ppm.....	62
Tabela C.7.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 400 ppm.....	64
Tabela C.8.	Ensaio de adsorção/dessorção para 400 ppm.....	64
Tabela C.9.	Ensaio em branco para 400 ppm.....	67
Tabela C.10.	Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 200 ppm.....	68
Tabela C.11.	Ensaio de adsorção/dessorção para 200 ppm.....	68
Tabela C.12.	Ensaio em branco para 200 ppm.....	72
Tabela D.1.	Cálculos intermédios ao ajuste do modelo de Langmuir.....	77

Nomenclatura

a_m	Área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada (nm^2)
b	Constante de Langmuir (ppm^{-1})
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTX	Benzeno, tolueno e o,-m,-p,-xileno
c	Concentração de equilíbrio (ppm)
CBO_5	Carência bioquímica de oxigénio (kg)
CQO	Carência química de oxigénio (kg)
COV	Compostos orgânicos voláteis
IACs	Carvões ativados impregnados
K	Constante de Freundlich
$m_{ca.c/KOH}$	Massa de carvão ativado com KOH (sem lavagem)(g)
$m_{ca.s/KOH}$	Massa de carvão ativado sem KOH (após lavagem)(g)
m_{wb}	Massa de wet-blue (g)
$m_{wb\ carb}$	Massa de wet-blue carbonizado (g)
$m_{wb\ carb\ c/KOH}$	Massa de wet-blue carbonizado impregnado com KOH (g)
$m_{ca_800\ 3:1}$	Amostra de carvão ativado de <i>wet-blue</i> (ca) sujeita a tratamento térmico de ativação à temperatura 800°C ($_800$) e impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão em massa de hidróxido de potássio:amostra de 3:1 (3:1) (g)
n	Expoente Freundlich
N_A	Número de Avogadro ($\text{moléculas mol}^{-1}$)
P_0	Pressão de vapor normal da espécie adsorvida (atm)
q^*	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}_{cov}/\text{g}_{adsorvente}$)
q_s	Capacidade de saturação do adsorvente ($\text{mg}_{cov}/\text{g}_{adsorvente}$)
S_{BET}	Área superficial específica pelo método BET (m^2/g)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
S_{ext}	Área superficial específica externa (m^2/g)
S_{micro}	Área de microporos (m^2/g)
SS	Sólidos em suspensão (kg)
T	Temperatura (K)
t_r	Tempo de roptura (min)
t_s	Tempo de saturação (min)
V_{micro}	Volume microporos (cm^3/g)
w	Quantidade de gás adsorvida (mg_{cov})
W_m	Massa adsorvida na monocamada (mg_{cov})

η_{carb}	Rendimento de carbonização (%)
η_{ca}	Rendimento considerando a massa de carvão ativado sem KOH e a massa de carbonizado de wet-blue utilizada. (%)
$\eta_{ca.c/KOH}$	Rendimento considerando a massa de carvão ativado e a massa de wet-blue carbonizado, ambos impregnados com KOH.(%)

Capítulo 1

1. Introdução

A Indústria dos curtumes produz couro a partir de peles de animais, um subproduto da indústria de carne. Esta é classificada como uma indústria altamente poluente devido à produção de enormes quantidades de águas residuais e resíduos sólidos orgânicos, emitindo odores desagradáveis devido à decomposição parcial da proteína das peles e gases, tais como o sulfureto, o amoníaco, o dióxido de carbono e outros compostos orgânicos voláteis (Kanagaraj, *et al*, 2006). As águas residuais apresentam elevadas cargas orgânicas (valores de CQO, CBO₅ e azoto orgânico elevados) e inorgânicas (crómio, sulfureto e azoto amoniacal). Os resíduos orgânicos são constituídos por restos de peles curtidas e não curtidas, tais como, raspas, aparas e poeiras. (Figueiredo, 2000)

O processo de transformação da pele em bruto até ao produto acabado envolve uma série de operações manuais e mecânicas, e de processos físico-químicos. Este está subdividido nas seguintes fases: Ribeira, Curtume, Tinturaria e Acabamento. Este processo origina dois tipos de couro consoante o tipo de curtimento utilizado. O couro *wet-white* de origem no curtimento vegetal com taninos vegetais e o couro *wet-blue*, de tonalidade azulada, proveniente do curtimento mineral com sais de crómio (Gil, 2010).

Seguidamente será apresentado um esquema representativo do balanço de massa, com as principais entradas e saídas num processo convencional de produção de couro a partir de bovino salgado, mais concretamente couro *wet-blue*.

Como se pode constatar através da Figura 1.1, para o processamento de 1 t de peles de bovino salgadas obtêm-se aproximadamente 200 a 250 kg de couro acabado, o qual corresponde a cerca de 20 a 25% do peso da pele bruta inicial. Além disso, apresenta um grande consumo de água e produtos químicos e produção de quantidades de resíduos elevadas.

Desta forma, a indústria de curtumes apresenta um impacto ambiental significativo. Portanto, é importante sensibilizar e informar indústrias deste tipo para os benefícios do reaproveitamento de resíduos sólidos para produção de carvões ativados.

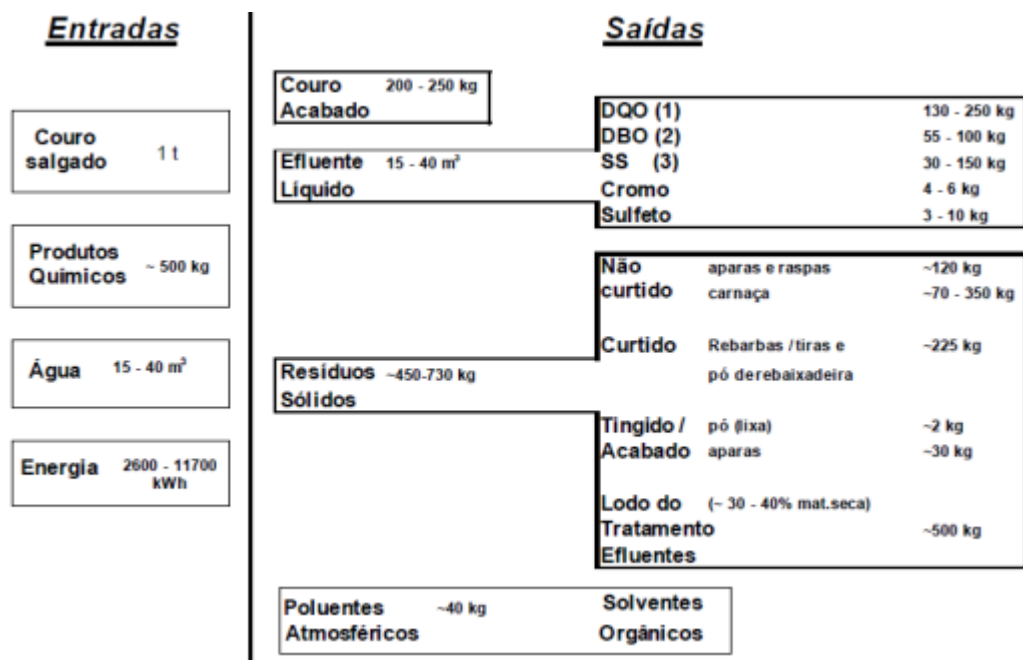


Figura 1.1. Balanço de massa de um processo convencional de couro de bovino salgado, couro *wet-blue*. (1) DQO ou CQO – carência química de oxigénio; (2) DBO ou CBO – carência bioquímica de oxigénio; (3) SS – sólidos em suspensão. (Pacheco, 2005)

1.1. Compostos orgânicos voláteis (COV) e o meio ambiente.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são considerados os poluentes mais comuns emitidos durante os processos industriais. Estes resultam da utilização de solventes orgânicos, tais como os diluentes, desengordurantes, produtos de limpeza, lubrificantes e combustíveis líquidos, sendo portanto extremamente nocivos para a saúde pública. Estes poluentes contribuem para a formação da camada de ozono. Os COV ao reagirem com outros poluentes, tais como o óxido de azoto, à luz solar, formam ozono e oxidantes fotoquímicos que compõem o nevoeiro fotoquímico. (Kim, *et al.*, 2005)

O limite das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades de instalações industriais, está regulamentada, pelo Decreto-Lei n.º 242/2001, de 31 de Agosto, transpondo para a ordem jurídica portuguesa a Diretiva n.º 1999/13/CE, do Conselho, de 11 de Março (<http://www.apambiente.pt>).

A eliminação dos COV tem sido investigada através de inúmeras técnicas, tais como, oxidação catalítica, condensação, absorção, bio-filtração, adsorção, separação por membrana, oxidação térmica. (Kim, *et al.*, 2005)

No processo de adsorção um ou mais componentes gasosos são adsorvidos na superfície de um adsorvente sólido permitindo a sua separação.

A adsorção é um fenómeno de superfície, no qual as moléculas adsorvidas são mantidas sobre a superfície vazia do adsorvente por forças que provêm da superfície. A adsorção poder ser de dois tipos:

1. **Adsorção física** é não específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície por forças de van der Waals. A adsorção física é caracterizada por apresentar um baixo calor de adsorção (~20 kcal/mol) e um curto período de resiliência na superfície adsortiva (100 s).
2. **Adsorção química**, devido a ligações electrostáticas ou que envolvam a partilha de eletrões entre a molécula e a superfície adsorvida. A adsorção deste tipo é caracterizada por apresentar elevado calor de adsorção e tempo de adsorção longo.

Vários adsorventes têm sido estudados para a remoção de COV do ar, como a sílica gel, zeólitos, materiais mesoporosos e carvão ativado. Normalmente, estes apresentam-se sob a forma de pequenas pastilhas, grânulos ou grãos, podendo o seu tamanho variar de 0,1 mm a 12 mm. Para além do seu tamanho reduzido, a partícula adsorvente apresenta uma estrutura porosa desenvolvida, oferecendo assim, áreas superficiais específicas, entre 100 e mais de 2000 m²/g.

1.2. Carvão Ativado

O carvão ativado é um material constituído essencialmente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos, tais como o hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto. É obtido a partir de uma grande variedade de matérias-primas de origem vegetal, animal e mineral, como por exemplo, madeira, cascas de materiais vegetais, polímeros, resíduos de couro, subprodutos de diversas indústrias, etc.

O carvão ativado apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida, áreas superficiais internas elevadas e uma ampla distribuição do tamanho de poros, sendo normalmente utilizado como adsorvente em processos de purificação, desodorização, desintoxicação e separação. A sua capacidade de adsorção é determinada não só pelas suas propriedades texturais, mas também pela natureza química da sua superfície.

O carvão ativado apresenta na sua estrutura vários tipos de poros. Segundo a IUPAC, a sua porosidade pode ser classificada como microporosa, mesoporosa e macroporosa, a sua diferença reside apenas na abertura do poro. Assim, conforme representado na Figura 1.2., para microporos a abertura (l) é inferior a 2 nm, já os mesoporos apresentam abertura entre 2 a 50 nm e os macroporos exibem aberturas superiores a 50 nm (Proença, 2011).

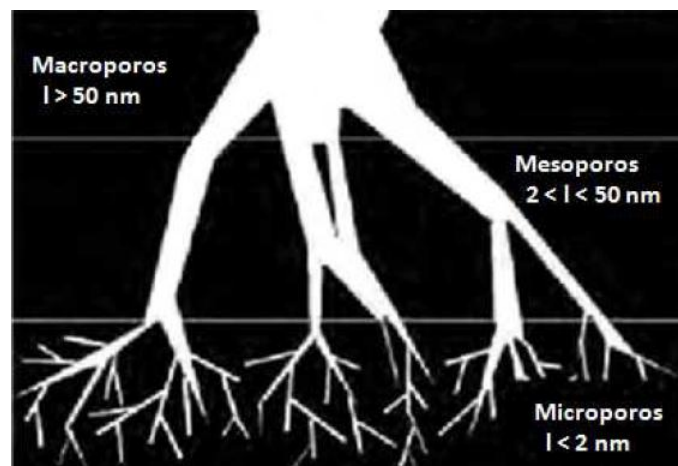


Figura 1.2. Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado. (Proença, 2011)

1.2.1. Preparação de Carvões Ativados

A preparação de carvão ativado envolve essencialmente dois processos: a carbonização, conhecida por pirólise ou desvolatilização, e a ativação, podendo esta ser física ou química.

As propriedades e características dos carvões ativados dependem da matéria-prima utilizada, dos processos químicos e da transformação a que este for sujeito. Carvões com áreas superficiais específicas semelhantes mas preparados por métodos diferentes e submetidos a agentes ativantes diferentes apresentam características texturais bastantes distintas.

1.2.1.1. Carbonização

O processo de carbonização consiste em tratar termicamente o material constituído essencialmente por carbono numa atmosfera inerte, normalmente azoto, a temperaturas elevadas.

A matéria-prima sofre então uma redução de massa e volume, resultando um resíduo de carbono com uma estrutura porosa pouco desenvolvida. Os produtos resultantes deste processo são, para além do resíduo carbonoso, compostos voláteis, tais como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, vapor de água, dióxido e monóxido de carbono, e um óleo (alcatrão), o qual pode ser utilizado como combustível. Este processo é bastante vantajoso, uma vez que permite eliminar de modo seguro os resíduos de carbono contendo metais pesados na sua matriz. (Gil, *et al.*, 2009; Bandeira, 2007)

A qualidade e o rendimento do resíduo de carbono obtido dependem de determinados parâmetros, nomeadamente a velocidade de aquecimento, a temperatura final de carbonização, tempo à temperatura final e natureza e estado físico da matéria-prima (Bansal,1988). Atendendo a estes parâmetros constata-se que é de extrema relevância a otimização das condições de preparação do carvão ativado.

1.2.1.2. Ativação Física e Ativação Química

Após o processo de carbonização, o material carbonizado é submetido a um processo designado de ativação. Este tem como objetivo aumentar o volume e o diâmetro dos poros que foram criados durante a carbonização, aumentando assim a área superficial do precursor. (Bansal,1988)

Os processos de ativação existentes para a preparação de carvão ativado são: a ativação física e a ativação química.

Na **ativação física** o precursor é carbonizado sob uma atmosfera inerte, como o azoto, seguido pela ativação, a temperaturas elevadas. Neste caso, a ativação resume-se a um processo de gaseificação do carbonizado, na presença de um agente oxidante (dióxido de carbono, vapor de água, ar, oxigénio), numa gama de temperaturas entre 800 e 1000 °C. (Proença,2011) O agente ativante ao reagir com o carbonizado vai remover progressivamente átomos de carbono do carbonizado aumentando assim a sua porosidade. Este processo pode ser descrito pelas seguintes reações químicas. (Bansal,1988)



Na **ativação química** o precursor é impregnado com um agente químico, como por exemplo, o cloreto de zinco (ZnCl_2), o ácido fosfórico (H_3PO_4), o hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), seguindo-se a carbonização a temperaturas baixas, entre os 400 e os 800°C, concluindo com a lavagem do carbonizado obtido, até um pH neutro, para remoção de compostos químicos. (Gil, *et al.*, 2009; Proença, 2011)

A impregnação pode ser efetuada de duas formas distintas. Na primeira, a impregnação é efetuada diretamente na matéria-prima antes de ser carbonizada (única etapa). Na segunda, a impregnação é aplicada no carbonizado, seguindo-se novo tratamento térmico em atmosfera inerte (duas etapas). A forma de impregnação vai depender do precursor utilizado. É de salientar que a primeira alternativa poderá ser mais vantajosa, pois não haverá um segundo tratamento térmico, reduzindo assim gastos de energia e reagentes.

Dos dois tipos de ativação, a ativação química apresenta rendimentos superiores, devido ao facto do agente ativante inibir a formação de alcatrão, de ácido acético, metanol, entre outros, melhorando assim o rendimento de carbono. Além disso, a ativação química processa-se frequentemente numa única etapa, utiliza-se temperaturas mais baixas, obtendo-se carvões ativados com estrutura porosa mais heterogénea. (Gil, Girón, Ruiz, *et al.*, 2009; Proença, 2011)

1.2.2. Caracterização dos carvões ativados

Como já foi referido anteriormente, a elevada capacidade de adsorção do carvão ativado deve-se à sua grande área superficial, estrutura e distribuição de tamanho de poros, da complexidade dos grupos químicos de superfície, entre outros. Desta forma, é importante a caracterização de determinados parâmetros relacionados com a superfície dos adsorventes, tais como, a área superficial específica, o tamanho e volume de poros. Para isso, existem diversos modelos que permitem caracterizar texturalmente a superfície de carvões ativados. Esses modelos, normalmente baseiam-se na determinação da quantidade de gás necessária para revestir a superfície de um adsorvente.

Seguidamente serão apresentados dois desses modelos.

1.2.2.1. Isotérmica de BET

Em 1940, Brunauer, Deming e Teller, propuseram uma classificação das isotérmicas de adsorção em 5 tipos (isotérmicas BET), conforme se apresenta na Figura 1.3. Normalmente, o modelo BET é aplicado quando não são verificados os pressupostos do modelo de Langmuir, como por exemplo, havendo interação entre as moléculas adsorvidas, quando as forças de ligação de gás-sólido são muito fracas ou quando há adsorção multicamada na superfície do adsorvente.

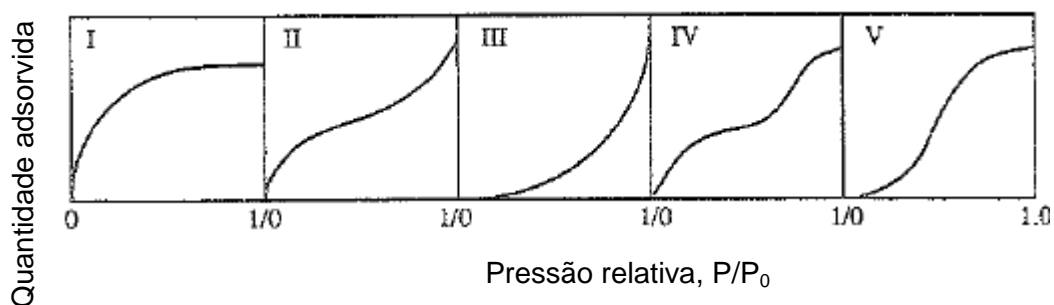


Figura 1.3. Classificação das isotérmicas de adsorção segundo Brunauer. (Humphrey e Keller, 1997)

Este modelo pode ser representado pela seguinte equação matemática.

$$\frac{1}{w \times \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{w_m \times C} + \frac{C-1}{w_m \times C} \times \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.5.)$$

W representa a quantidade de gás adsorvido a pressões relativas P/P_0 , W_m é a massa adsorvida na monocamada, C é a constante para uma temperatura fixa T e P_0 corresponde à pressão de vapor normal da espécie adsorvida.

A constante C pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$C = \exp\left(\frac{(\Delta H_{\text{cond}} - \Delta H_{\text{vap}})}{R \times T}\right) \quad (1.6.)$$

Os parâmetros, C e W_m , podem ser calculados graficamente através da ordenada na origem e do declive do gráfico de $\frac{1}{W \times \left(\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right)}$ em função de $\frac{P}{P_0}$.

Este método é comumente utilizado na determinação da área superficial específica dos adsorventes, não sendo aplicável a sólidos microporosos.

Experimentalmente este método utiliza azoto liquefeito como adsorvato, à temperatura de ebulição de -196°C . Este gás é utilizado por ser um gás inerte, não reagindo portanto com a superfície do adsorvente.

Após determinar a massa de N_2 adsorvida na monocamada (W_m) é possível calcular a área superficial através da seguinte equação. (Proença, 2011)

$$A_{\text{BET}} = \frac{W_m}{MM_{\text{N}_2}} \times N_A \times a_m \quad (1.7.)$$

Onde N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada. Para a adsorção de azoto a -196°C , $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$. (Proença, 2011)

A área superficial específica é obtida dividindo a área superficial, A_{BET} , pela quantidade de adsorvente utilizado.

1.2.2.2. Método de α_s

O método empírico de α_s permite estimar o volume de microporos e a área superficial específica externa. Este método consiste na comparação entre a isotérmica experimental e uma isotérmica de referência do mesmo adsorvato com um material poroso com características de química superficial semelhantes ao adsorvente.

Os valores de área superficial calculados por este método são sempre maiores do que os calculados pelo método BET.

Um exemplo da aplicação deste método empírico foi o estudo efetuado por Alves e Pastore em 2000, no qual determinou diversos parâmetros texturais de peneiros moleculares mesoporosos (MCM-41). O adsorvente de referência foi a sílica macroporosa certificada CPG-1400 Å. A utilização deste método permitiu calcular a área superficial externa, área interna dos poros, o volume e diâmetro de mesoporos e microporos.

Os testes de adsorção com N_2 a 77 K mostraram uma isotérmica do tipo IV.

Os peneiros MCM-41 apresentavam área superficial específica externa (S_{ext}) entre os 45-165 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Quanto menor o valor de S_{ext} , maior é a área interna dos poros.

1.2.3. Isotérmicas de adsorção

Atualmente são utilizados vários modelos isotérmicos para ajustar os dados experimentais no processo de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente, entre os quais, o modelo de Freundlich, Langmuir e Langmuir – Freundlich, entre outros. Estes modelos são expressos pelas seguintes equações, respetivamente:

$$q^* = K \times c^n \quad (1.8.)$$

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{b \times c}{1 + b \times c} \quad (1.9.)$$

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{b \times c^n}{1 + b \times c^n} \quad (1.10.)$$

Onde q^* é a quantidade adsorvida no equilíbrio; q_s é a capacidade de saturação do adsorvente; K é a constante de Freundlich; b é a constante de Langmuir, c é a concentração de equilíbrio, e n é o expoente Freundlich (Manjare e Ghoshal, 2006).

As isotérmicas de Langmuir e de Freundlich são as relações mais utilizadas para descrever a adsorção de gases em sólidos, devido à sua capacidade de correlacionar isotérmicas do tipo I.

1.2.3.1. Isotérmica de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é uma isotérmica do tipo I, representada pela Equação 1.9. Esta assume os seguintes pressupostos:

- Há a formação de uma monocamada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente;
- A superfície do adsorvente é homogénea onde todos os sítios ativos têm afinidade pelo soluto;
- Não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas;
- Considera que o calor de adsorção é constante para todos os centros ativos da superfície.

1.2.3.2. Isotérmica Freundlich

O modelo de Freundlich utiliza uma equação exponencial empírica (equação 1.8.) e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas, i.e., os sítios têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A sua isotérmica indica uma adsorção em multicamadas. Este modelo assume que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente também aumenta. Os valores de K e n são obtidos linearizando a Equação 1.8., representando graficamente $\ln(q^*)$ versus $\ln(c)$.(Baldissarelli, 2006)

Além dos modelos supra citados, foram desenvolvidos outros modelos matemáticos com diferentes tipos de isotérmicas de adsorção, tais como: (Dias, 2008)

- Modelos baseados em multicamadas (modelo GAB, Guggenheim-Anderson-de Boer);
- Modelos semi-empíricos (modelo de Henderson);
- Modelos empíricos (modelo de Oswin).

1.3. Estado da Arte

Com a crescente preocupação ambiental por parte de certas atividades industriais e com o intuito de uma melhor gestão de resíduos e consequentes interesses económicos, tem vindo a crescer a aplicação/investigação de carvões ativados a partir de diversos subprodutos industriais em processos de purificação, separação e recuperação.

Após uma pesquisa bibliográfica, recolha e tratamento de informação variada, foram selecionados alguns exemplos de preparação de carvões ativados e adsorção de COV.

1.3.1. Preparação de carvões ativados

Gil, et al., em 2009, desenvolveram um método experimental que consistia na determinação das condições ótimas do processo de carbonização no tratamento de resíduos sólidos provenientes da indústria de curtumes e produção de carvão ativado por ativação química.

A otimização do processo de carbonização foi realizada num forno tubular, no qual se variou os seguintes parâmetros: velocidade de aquecimento (5, 10, 15°C/min); temperatura de carbonização (650, 750, 850°C), tempo isotérmico à temperatura de carbonização (30, 60, 120 min) e caudal de gás inerte de azoto (150, 250, 500 ml/min).

Com base em resultados obtidos por termogravimetria e da otimização dos parâmetros principais da carbonização, o melhor rendimento foi obtido para as seguintes condições (5°C/min; 750°C; 60 min; 150 ml/min de N₂).

Após a determinação das condições ótimas do processo de carbonização, procedeu-se à otimização do processo de ativação. O carvão ativado foi preparado através do processo de ativação química, no qual o precursor carbonizado foi impregnado com KOH ou NaOH (% em peso (hidróxido/precursor): 0,5:1; 1:1; 3:1). Variou-se ainda, o caudal de gás inerte (N₂) (150, 500 ml/min).

Deste estudo, o carvão ativado com melhores características foi obtido com a impregnação com KOH (3:1) e caudal de N₂ de 500 ml/min. Este apresentava um teor de carbono superior a 85%, um teor de cinzas inferior a 1% e uma área superficial específica de $S_{BET} = 2700 \text{ m}^2/\text{g}$.

Kim, KJ, et al., em 2005, desenvolveram um sistema híbrido, combinando a adsorção-desorção e a oxidação catalítica na remoção de COV. No entanto, o artigo aborda apenas o processo de adsorção-desorção. O carvão ativado foi preparado a partir de casca de coco e modificado por impregnação com vários ácidos ou bases (HNO₃, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, CH₃COOH, KOH, NaOH). Esta técnica permitiu aumentar a área de superfície de adsorção,

a capacidade de remoção e melhorar a seletividade do carvão ativado para os compostos orgânicos. Da aplicação desta técnica, verificou-se que nos carvões ativados impregnados (IACs) com soluções alcalinas não se observavam os poros na superfície por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), devendo-se este facto ao bloqueamento dos mesmos pela deposição de sais alcalinos, provocando assim uma redução na área BET. Já nos IACs com ácidos, tanto a superfície como a estrutura dos poros foram parcialmente alargados. Os COV utilizados foram BTX (benzeno, tolueno e o,-m,-p,-xileno), álcoois (metanol, etanol, propanol-i), metiletilcetona e butanona. Foram estudados os efeitos do tipo de impregnação nas propriedades texturais e na capacidade de adsorção nos carvões ativados.

Entre os IACs, o que apresentou maior capacidade de adsorção para o benzeno, tolueno, p-xileno, metanol, etanol e iso-propanol foi o IAC preparado com uma razão de impregnação de H_3PO_4/AC de 1:1. Além disso, apresentou uma área superficial específica BET de 1109 m^2/g .

Os resultados obtidos permitiram concluir que o IAC com uma razão de impregnação de H_3PO_4/AC de 1:1 é um bom adsorvente neste sistema híbrido no controlo de emissões de COV com concentrações muito baixas.

1.3.2. Adsorção

Manjare e Ghoshal, 2006, estudaram o comportamento de adsorção do acetato de etilo num peneiro molecular 5A com base na sua capacidade de adsorção no equilíbrio, na escolha do modelo isotérmico adequado, na entalpia de adsorção e no coeficiente global de transferência de massa, comparando os resultados obtidos com valores disponíveis na literatura para carvão ativado e peneiro molecular 13X. O estudo experimental baseou-se em testes de adsorção numa instalação, Figura 1.4, constituída por um tubo em U, contendo uma massa conhecida de adsorvente (aproximadamente 1 g, previamente pré-aquecido a 300°C durante uma noite e depois arrefecida); banho de água à temperatura constante; coluna de pré-tratamento de ar contendo lã de vidro, alumina ativada e gel de sílica; um saturador contendo acetato de etilo (99% extra puro) e um separador líquido-vapor.

Quanto ao procedimento experimental, este consistiu na passagem de ar comprimido numa coluna de pré-tratamento, de forma a reduzir o teor de humidade, dióxido de carbono e de partículas, passando seguidamente por um saturador e um separador líquido-vapor com o objetivo de concentrar o ar pré-tratado com acetato de etilo e remoção de gotículas suspensas. Fez-se então passar a mistura de acetato de etilo e ar através do tubo em U, variando-se os seguintes parâmetros, a concentração de acetato de etilo (0,02 a 0,6 kg/m^3), o caudal e temperatura (35 °C a 55 °C). A concentração de entrada de acetato de etilo no ar foi medida por cromatografia gasosa durante o ensaio, considerando-se a concentração

média a concentração de admissão. Mediu-se a intervalos de tempo regulares a variação da massa do tubo em U, contendo o adsorvente, numa balança eletrónica. O ensaio experimental termina após se verificar que a massa do tubo em U, com o adsorvente, se mantém constante.

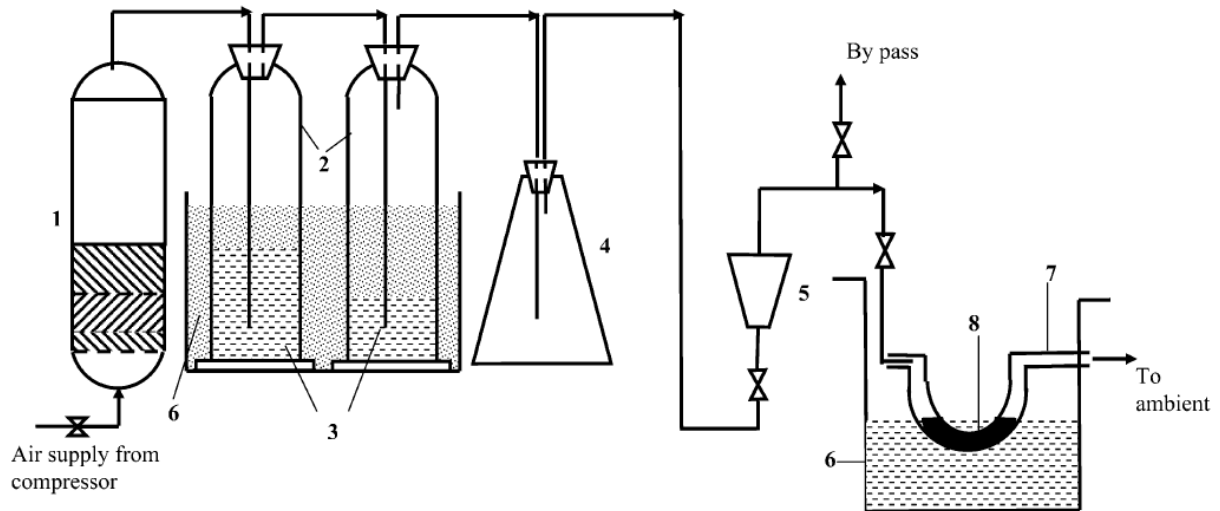


Figura 1.4. Instalação experimental para estudo da configuração da isotérmica. 1. Coluna de pré-tratamento de ar; 2. Saturador; 3. Nível de acetato de etilo; 4. Separador líquido-vapor; 5. Rotâmetro; 6. Banho de água à temperatura constante; Tubo em U com adsorvente; 8. Adsorvente. (Manjare e Ghoshal, 2006)

A partir dos dados experimentais, investigaram qual o modelo isotérmico mais adequado para o sistema de adsorvato/adsorvente (acetato de etilo/peneiro 5A) em estudo.

Os modelos escolhidos foram os modelos Langmuir, Langmuir-Freundlich e Freundlich. Os resultados mostraram que a adsorção de acetato de etilo em peneiro molecular 5A seguia a isotérmica de adsorção de Brunauer tipo I, sendo esta melhor descrita pelo modelo de Langmuir. Verificou-se também que temperaturas de equilíbrio elevadas não favorecem a capacidade de adsorção.

Comparando as isotérmicas de adsorção dos três adsorventes (peneiro molecular 5A, peneiro molecular 13X e carvão ativado) às temperaturas de 30°C, 45°C e 55°C, o adsorvente com maior capacidade de adsorção foi o carvão ativado, seguindo-se o peneiro molecular 5A e peneiro molecular 13X, respetivamente.

Relativamente à entalpia de adsorção dos três adsorventes, foram calculados a partir dos valores das constantes de Langmuir utilizando a equação de Van't Hoff, obtendo-se valores na ordem de 100 kJ.kg⁻¹.

Por fim, os valores do coeficiente global de transferência de massa nos três adsorventes foram da ordem de 10⁻⁴ s⁻¹, verificando-se que este não é influenciado pelo caudal de fluido.

Oliveira, et al., 2006, estudaram a possibilidade da utilização de resíduos sólidos com alto teor de crômio (resíduos de couro *wet-blue*) provenientes da indústria de curtumes como adsorvente na remoção de contaminantes orgânicos de efluentes resultantes da indústria têxtil. A viabilidade desta aplicação permitirá, para além de reduzir os custos operacionais no tratamento de resíduos contendo crômio, eliminar o seu efeito prejudicial sobre o meio ambiente e proporcionar a sua reutilização como adsorvente para a remoção de contaminantes de outras indústrias. Neste trabalho, utilizaram como adsorventes três tipos de resíduos sólidos: um couro curtido natural; um resíduo de couro contendo crômio e um resíduo de couro após extração do crômio. Os adsorvatos estudados foram o corante azul-de-metileno e um corante comercial têxtil vermelho reativo. Experimentalmente, as isotérmicas de adsorção foram obtidas utilizando 100 mg dos diferentes tipos de adsorventes, em soluções do adsorvato em estudo, cujas concentrações variaram entre 25, 100, 250, 500 e 1000 mgL⁻¹. Face aos resultados experimentais, a isotérmica de Langmuir foi o modelo que melhor ajustou os dados dos testes de adsorção. Observou-se que a adsorção do corante comercial têxtil vermelho reativo foi maior no carvão ativado de resíduos de couro contendo crômio. Já para o corante azul-de-metileno o carvão ativado com melhores resultados foi o de resíduos de couro natural.

Abiko, et. al., 2010, estudaram o efeito da humidade na capacidade de adsorção de vapores orgânicos. O precursor utilizado foi obtido a partir de casca de coco. Foram realizados testes de adsorção com 13 tipos de vapores orgânicos, com diferentes teores de humidades, investigando desta forma a relação entre humidade adsorvida e o tempo de saturação do carvão ativado.

Experimentalmente, o efeito da humidade na capacidade de adsorção foi obtido utilizando um único vapor orgânico a 300 ppm e com humidades relativas entre os 30 e 70 % para medições de tempos de saturação de 2%.

O tempo de saturação foi calculado pela equação de *Wheeler Jonas* e a capacidade de adsorção do carvão ativado foi determinado pela equação de *Dubinín-Radushkevich (D-R)*. Deste estudo verificou-se uma redução do tempo de saturação pouco significativa para humidades relativas entre os 0 e os 30%, observando-se uma redução acentuada a partir dos 30%.

2. Metodologia Experimental

O procedimento experimental da presente dissertação compreende quatro etapas: carbonização da matéria-prima, ativação química, caracterização dos carvões ativados e os testes de adsorção.

2.1. Carbonização

Neste processo o resíduo de *wet-blue*, proveniente do curtume mineral com sais de crómio, foi carbonizado num forno vertical Tipo SPLIT. Este tipo de forno é constituído internamente por um conjunto de resistências em fio Kanthal A1, permitindo operar até uma temperatura máxima de 1200°C. Apresenta uma unidade de controlo de temperatura formada por dois termopares ligados a dois controladores. O termopar TC1 controla a zona superior do forno e está ligado ao controlador programador Shimaden FP21-1Y-24000 (CT1), enquanto o termopar TC2 controla a zona inferior do forno, ligado ao controlador de temperatura Shimaden SR25-1Y-N-00400000. A programação de temperatura é definida no Programador Shimaden FP21, e o controlador Shimaden SR 25 reproduz o programa introduzido no FP21. No interior do forno existe uma cavidade cilíndrica onde é colocado um tubo de alumina de diâmetro de 29 mm e uma altura de zona quente de 300 mm. É dentro deste tubo que é colocada a amostra para tratamento térmico. A instalação experimental utilizada neste processo encontra-se representada na Figura 2.1.

As condições de carbonização do resíduo *wet-blue* foram obtidas por Magalhães, 2010, correspondendo às condições onde se considera que a carbonização do precursor é completa. Este procedimento iniciou-se com a pesagem de 2 a 5 g de resíduo de *wet-blue* num cesto de malha de aço, sendo seguidamente colocado no forno. De seguida, procedeu-se ao fecho do forno, tendo o cuidado de verificar se as flanges do mesmo se encontram devidamente fechadas. Antes de se proceder à programação das condições de operação, efetuou-se a limpeza do forno com o gás de arraste, azoto, com um caudal de 700 cm³/min, durante aproximadamente 15 minutos. O azoto, para além de criar uma atmosfera inerte, promove o arrasto dos produtos de desvolatilização do *wet-blue*.

Por fim, os ensaios foram efetuados nas seguintes condições de operação: pressão N₂ atmosférica; temperatura de 800°C; caudal de 200 cm³/min (posição 25 do rotâmetro de N₂); velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo isotérmico de carbonização de 1 hora.

O perfil de temperatura no tubo de carbonização assim como a calibração do rotâmetro de N₂ encontram-se nos Anexos A1.e A.2. da presente dissertação.

O rendimento de carbonização, η_{carb} , foi determinado através da equação 2.1.:

$$\eta_{carb} = \frac{m_{wb\ carb}}{m_{wb}} \times 100 \quad (2.1)$$

em que, $m_{wb\ carb}$ corresponde a massa de *wet-blue* carbonizado e m_{wb} a massa de *wet-blue* utilizada.

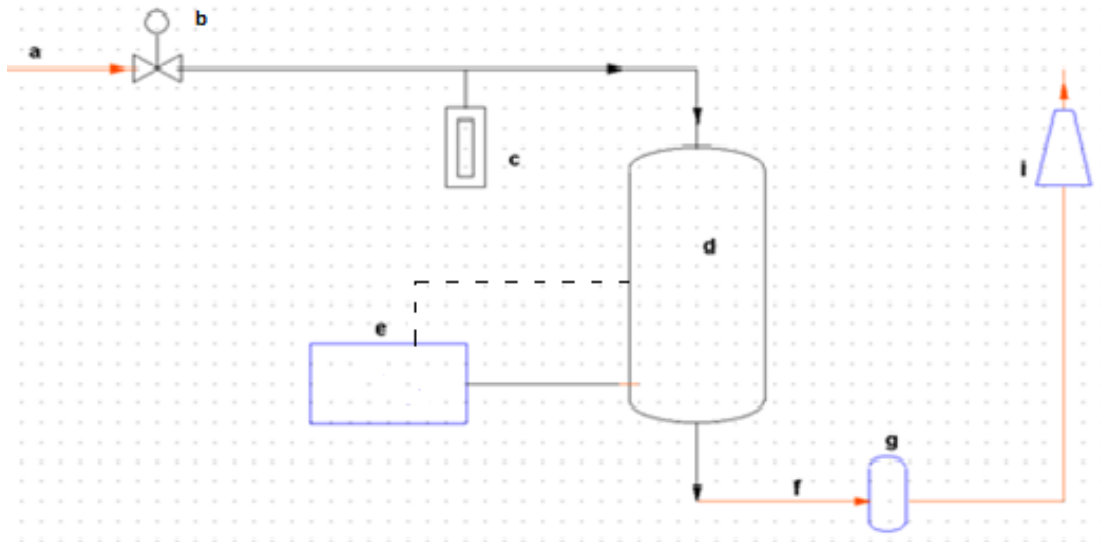


Figura 2.1. Diagrama PI da instalação experimental do processo de carbonização. Legenda: a) linha de admissão de azoto; b) válvula de corte; c) rotâmetro de N_2 ; d) forno de carbonização; e) controlador de temperatura; f) linha de saída de gases de exaustão; g) coletor de gases condensáveis; i) chaminé dos gases não condensáveis.

2.2. Ativação Química

Na ativação química, cerca de 4 g de material carbonizado, $m_{wb\ carb}$, proveniente do processo de carbonização especificado no ponto 2.1. é impregnado com diferentes razões em massa de hidróxido de potássio (KOH) (razões KOH:precursor de 1:1 ou 3:1). O KOH foi previamente dissolvido em água e misturado com o precursor carbonizado. Esta mistura é mantida à temperatura ambiente durante 24h, tendo o cuidado de mexer de vez em quando para garantir a eficaz impregnação do KOH no material carbonizado. Após este período, a mistura é submetida a uma secagem de pelo menos de 24h, em estufa a 105°C. É importante que o operador continue, de vez em quando, a agitar a mistura de forma a assegurar uma secagem mais rápida e evitar que o material fique demasiado duro e agarrado às paredes do gobelé ou cadinho. Após esta etapa, a mistura obtida é colocada no forno e submetida a novo tratamento nas seguintes condições de operação: pressão atmosférica; temperatura de 700°C, 800 °C ou 900°C; caudal de N_2 de 200 cm^3/min (posição

25 do rotâmetro de N₂); velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo isotérmico de ativação de 1 hora. Concluída a ativação química, o carvão ativado é lavado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M e água desionizada, até um pH neutro, para remoção do KOH. Na lavagem utilizou-se um aparelho centrifugador de marca Digicen, reduzindo desta forma perdas significativas de carvão ativado nas sucessivas lavagens. Por fim, o carvão ativado já sem KOH é novamente seco em estufa durante 24h.

Após este procedimento foram calculados dois tipos de rendimentos, Equações 2.2. e 2.3.:

$$\eta_{ca} = \frac{m_{ca.s/KOH}}{m_{wb\ carb}} \times 100 \quad (2.2.)$$

$$\eta_{ca.c/KOH} = \frac{m_{ca.c/KOH}}{m_{wb\ carb.c/KOH}} \times 100 \quad (2.3.)$$

onde $m_{ca.c/KOH}$ corresponde à massa de carvão ativado impregnado com KOH (sem lavagem); $m_{ca.s/KOH}$ a massa de carvão ativado sem KOH (após lavagem); $m_{wb\ carb}$ a massa de *wet-blue* carbonizado e por fim $m_{wb\ carb.c/KOH}$ a massa de *wet-blue* carbonizado impregnado com KOH.

2.3. Caracterização dos carvões ativados

2.3.1. Número de azul de metileno

O procedimento deste método está descrito na norma ASTM – C837 e no Anexo A5. De uma forma sucinta, esse procedimento consiste em colocar o carvão ativado em contacto com soluções de azul de metileno com uma determinada concentração, com agitação mecânica durante 30 min. Após filtração em papel Whatman n.º 44 determina-se a absorvância a 620 nm das soluções sobrenadantes num espectrofotómetro UV-VIS – 160A, SHIMADZU. Os resultados obtidos são convertidos em valores equivalentes de azul de metileno, a partir de uma curva de calibração.

2.3.2. Isotérmicas de adsorção a 77 K

Esta técnica permite determinar os parâmetros texturais do carvão ativado a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

Os ensaios foram efetuados num analisador automático, equipamento NOVA 2200e da marca QuantaChrome Instruments, com o *software NOVA-WinTM, Version 11.02.*, Figura 2.2. Previamente, cada amostra (aproximadamente 0,1 g de carvão ativado) foi submetida a um

pré-tratamento a 300 °C, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a desgaseificação completa. Os ensaios de adsorção/dessorção de N₂ foram realizados à temperatura de 77 K na gama de pressões relativas de 0,05 a 1.

A área superficial específica foi determinada pelo método BET. O volume de microporos e a área superficial externa foram determinados pelo método-t.



Figura 2.2. Equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments - *Surface Area & Pore Size Analyzer*

2.4. Testes de Adsorção

Os ensaios de adsorção e dessorção de acetato de etilo foram realizados na instalação experimental para estudos de adsorção e oxidação catalítica no Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), representada na Figura 2.3.



Figura 2.3. Instalação experimental para estudos de adsorção e oxidação catalítica

Esta instalação está equipada com os seguintes elementos: um reator com um termopar no leito para monitorizar a temperatura da reação, envolvido por um forno com controlador de temperatura; um sistema de alimentação de N_2 , ar comprimido, H_2 e He; um analisador de COV; um analisador de CO_2 e CO; um banho termostaticado e três controladores de fluxo mássico.

O procedimento experimental inicia-se com a separação do carvão ativado em diferentes granulometrias por peneiração. Seguidamente pesa-se 0,100 g do carvão (aproximadamente uma altura de leito de mais ou menos 2 cm), com diâmetro de partícula entre os 0,2 mm e os 0,5 mm e coloca-se dentro do reator, tendo o cuidado de colocar lã de sílica antes e depois do carvão. De seguida, o leito de carvão é pré-tratado com azoto à temperatura de $150^\circ C$ durante 1 hora com um caudal em azoto de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ C/\text{min}$.

Foram efetuados ensaios de adsorção com diferentes concentrações de acetato de etilo (COV) (1000 ppm, 800 ppm, 400 ppm e 200 ppm) a um caudal total de gás (mistura de ar com acetato de etilo) de $400 \text{ ml}/\text{min}$ medidos em condições PTN, à temperatura ambiente no qual variou entre os $23^\circ C$ e os $26^\circ C$.

A concentração de COV pretendida foi obtida fazendo-se passar um determinado caudal de ar por dois saturadores em série com acetato de etilo, submersos num banho termostaticado à temperatura de -3°C .

A confirmação dos caudais de acetato de etilo e ar no sistema foi efetuada com um medidor de caudal na saída dos gases para o analisador. Desta forma, garantiu-se que não havia fugas no sistema.

Antes de se iniciar o ensaio de adsorção, procedeu-se à estabilização da mistura ar e acetato de etilo monitorizando a concentração com um analisador de COV e por cromatografia gasosa, registando-se a área dos picos de acetato de etilo em mV.s e a concentração do COV em ppm. Após esta etapa, iniciaram-se os ensaios de adsorção, abrindo-se a válvula de admissão da mistura gasosa ao reator. A partir deste momento, registou-se a área dos picos de acetato de etilo e a concentração do COV em função do tempo. Deste registo obtém-se a curva de saturação, na qual se observa o tempo de rotura (t_r), tempo a partir do qual o adsorvente começa a perder a sua capacidade de adsorção aumentando a concentração do acetato de etilo na corrente gasosa de saída. Quando se atinge o tempo de saturação (t_s), o adsorvente está completamente saturado e a concentração de acetato de etilo à saída permanece constante. A partir desse momento iniciou-se o processo de dessorção do adsorvente à temperatura ambiente: a válvula de admissão do COV é fechada, passando apenas ar a um caudal total de $400\text{ cm}^3/\text{min}$ no adsorvente. Por fim, para assegurar dessorção do COV completa, efetuou-se uma dessorção a temperatura programada com azoto nas seguintes condições de operação: aquecimento a 300°C a uma velocidade de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de patamar durante 1 hora com um caudal de azoto de $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

Após tratamento dos dados relativos aos ensaios de adsorção foram efetuados ensaios de adsorção em branco para todas as concentrações estudadas. Estes ensaios foram realizados de forma semelhante aos testes de adsorção substituindo o leito de adsorvente por um de inerte.

2.5. Projeto de instalação experimental para estudos de adsorção

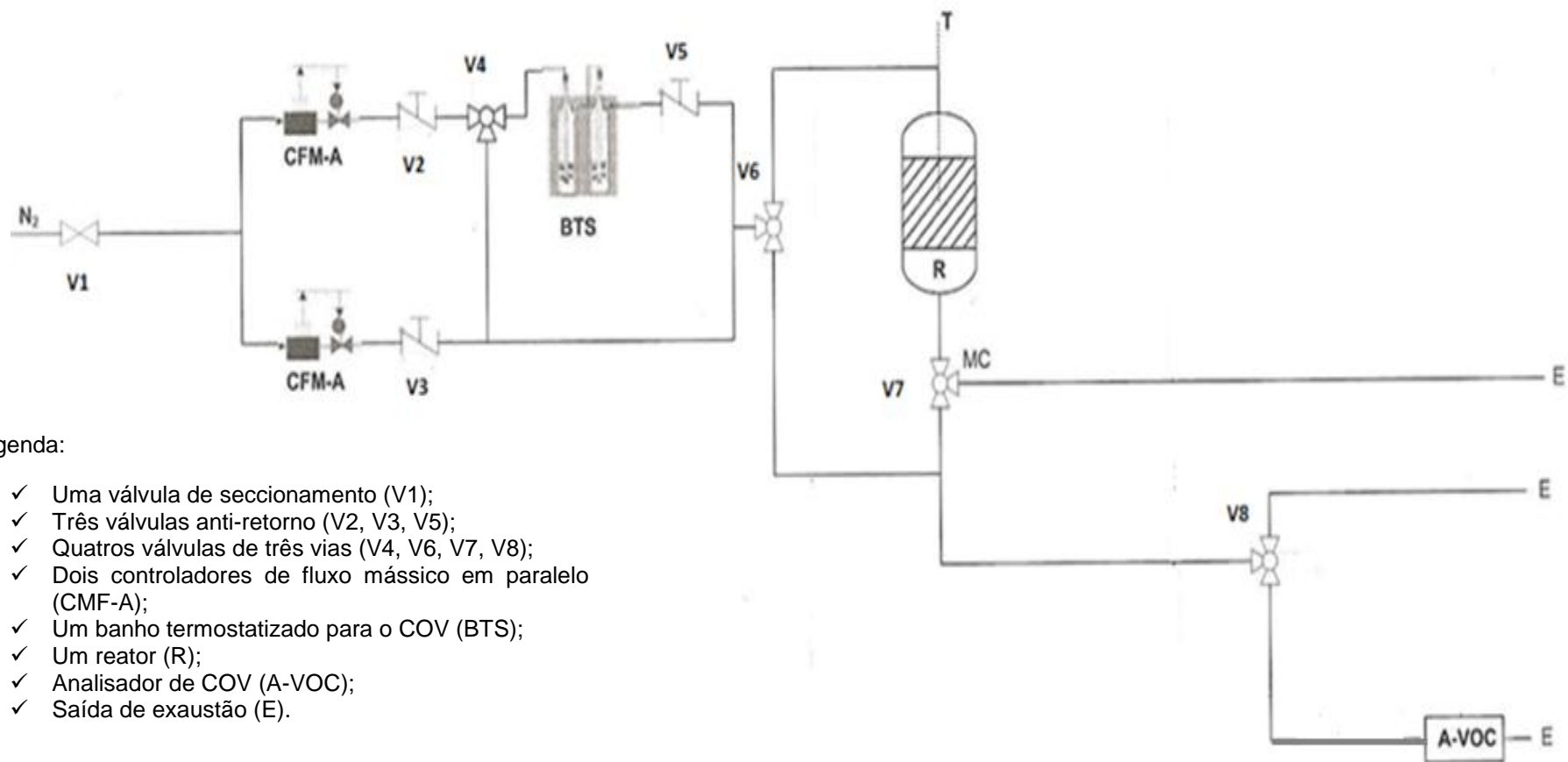
Dado que o CIETI-ISEP pretende montar uma instalação experimental para estudos de adsorção, foi efetuado um estudo do equipamento necessário para a sua concretização. A instalação encontra-se esquematizada na Figura 2.4.

A instalação experimental será alimentada apenas por azoto (N_2), sendo o seu caudal medido através de dois controladores de fluxo mássico em paralelo (CMF-A). Se o objetivo for, por exemplo, fazer o pré-tratamento do adsorvente o azoto passará apenas num dos controladores. Por outro lado, se se pretender fazer a estabilização da mistura gasosa, COV e azoto, o azoto deverá ser medido pelos dois controladores.

As misturas azoto/COV são obtidas fazendo-se passar o azoto através de dois saturadores em série com o COV, submersos num banho termostaticado (BTS) a uma temperatura definida.

Durante os testes de adsorção o caudal total de mistura passará através de um reator (R) (tubo em U) o qual conterá o adsorvente a estudar.

Por fim, os gases utilizados poderão sair do sistema através da linha de saída de gases de exaustão (E) ou encaminhados para um analisador de COV (A-VOC), dependendo do que se pretende efetuar. Se se pretender fazer ensaios de adsorção/dessorção os gases são encaminhados para o analisador de COV. Se por outro lado se pretender realizar o pré-tratamento do adsorvente com azoto, a corrente gasosa será evacuada na saída de exaustão.



Legenda:

- ✓ Uma válvula de seccionamento (V1);
- ✓ Três válvulas anti-retorno (V2, V3, V5);
- ✓ Quatro válvulas de três vias (V4, V6, V7, V8);
- ✓ Dois controladores de fluxo mássico em paralelo (CFM-A);
- ✓ Um banho termostatizado para o COV (BTS);
- ✓ Um reator (R);
- ✓ Analisador de COV (A-VOC);
- ✓ Saída de exaustão (E).

Figura 2.4. Esquema da instalação experimental para estudos de adsorção

Seguidamente será apresentado o **modo de funcionamento da instalação** nas diferentes etapas.

Etapa I – Pré-tratamento do adsorvente

O adsorvente é tratado termicamente com azoto a uma determinada temperatura. Nesta etapa, o azoto circulará na instalação conforme representado na Figura 2.5. O azoto passará no controlador de fluxo mássico e é alimentado ao reator saindo na linha de saída de gases de exaustão. As válvulas V2, V5 estarão fechadas, a V6 aberta para o reator e V7 aberta para a linha de gases de exaustão.

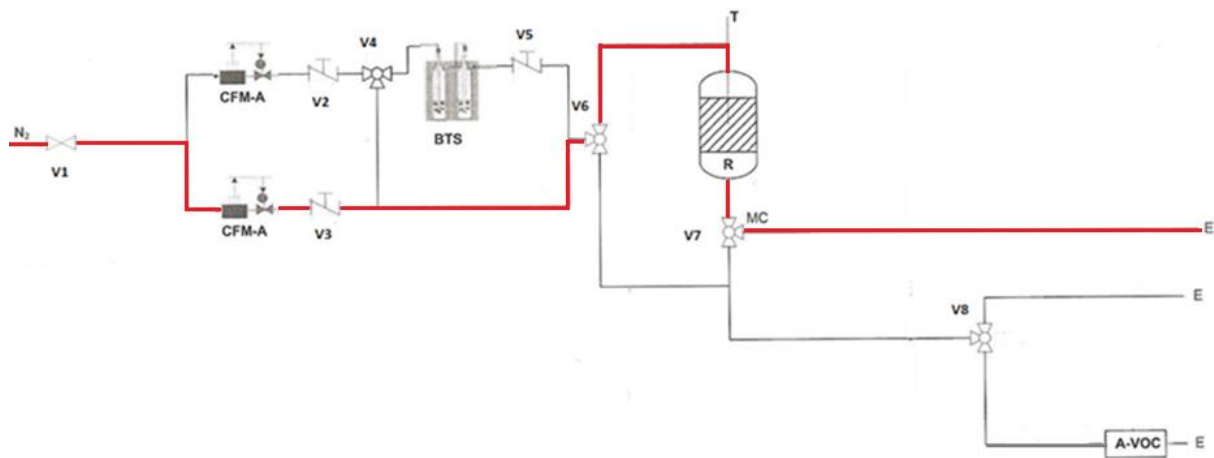


Figura 2.5. Pré-tratamento do adsorvente

Etapa II – Estabilização da mistura N₂ e COV

O circuito de estabilização da mistura gasosa está representado na Figura 2.6. A concentração de COV pretendida é obtida pela mistura de duas correntes. Uma das correntes é N₂ que passa por dois saturadores em série, submersos num banho termostaticado a uma determinada temperatura, que contêm o COV, tornando assim essa corrente saturada em COV. A segunda corrente é constituída apenas por azoto. A mistura das duas correntes dá-se após a válvula V6 e é encaminhada para um analisador de COV. Neste caso, apenas a válvula V7 está fechada, e as válvulas V6 e V7 abertas para o analisador.

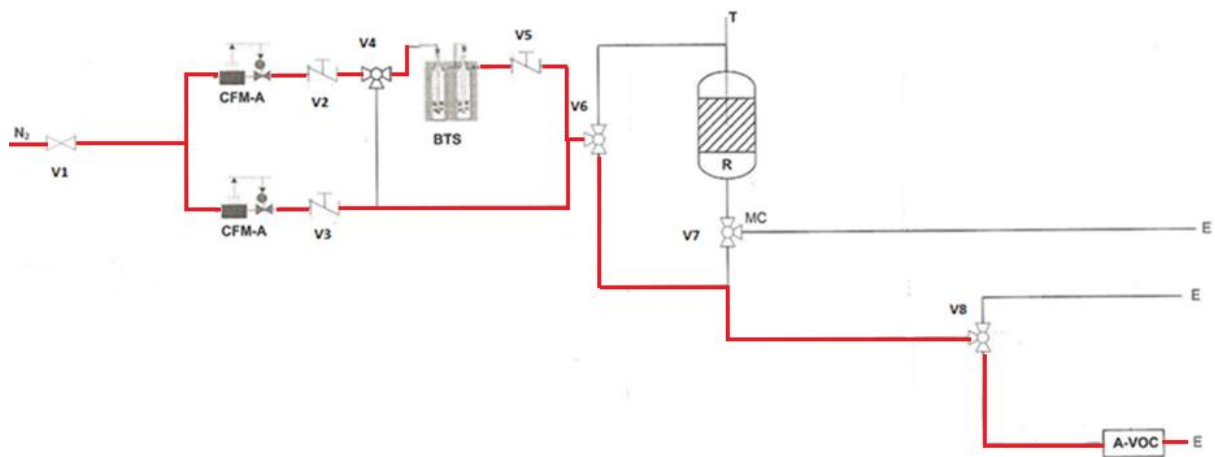


Figura 2.6. Estabilização da mistura N_2 e COV

Etapa III – Testes de adsorção e dessorção à temperatura ambiente

Após a etapa II seguem-se os testes de adsorção e dessorção à temperatura ambiente (Figura 2.7 e 2.8).

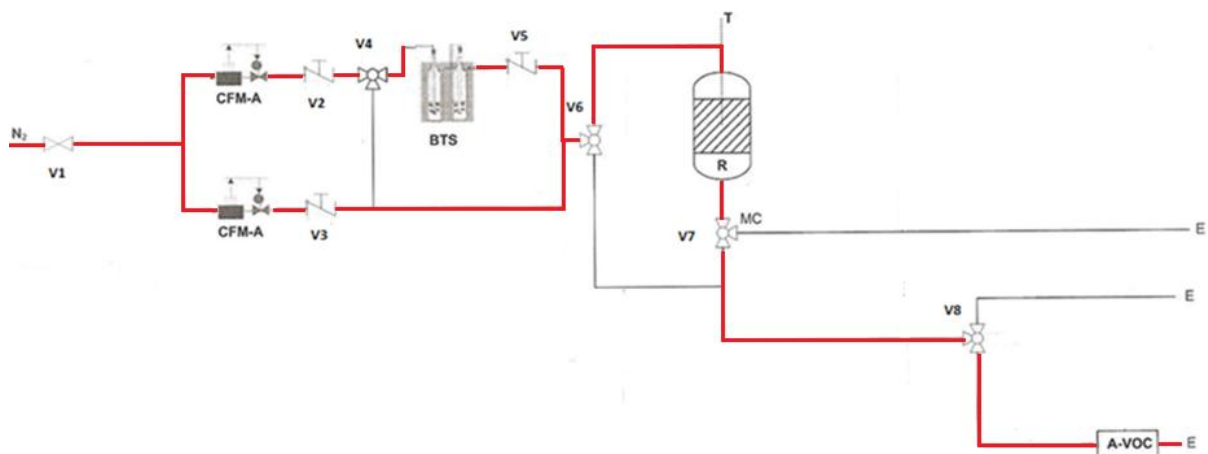


Figura 2.7. Adsorção à temperatura ambiente

Na adsorção, representada na Figura 2.7, a mistura N_2 e COV obtida pela etapa anterior é alimentada ao reator e a saída é analisada por cromatografia gasosa. Nesta fase observa-se que mal a mistura entra em contato com o adsorvente o COV é imediatamente adsorvido pelo mesmo. A partir de um determinado tempo (t_r), designado tempo de rotura, o adsorvente começa a perder a sua capacidade de adsorção aumentando a concentração do COV na corrente gasosa de saída. Quando se atinge o tempo de saturação (t_s), o adsorvente está completamente saturado e a concentração de COV à saída permanece constante. A partir desse momento pode-se iniciar o ensaio de dessorção a temperatura ambiente (Figura 2.8). Na dessorção as válvulas V2 e V5 são fechadas, apenas azoto passa

no reator continuando a ser analisado pelo cromatógrafo até uma concentração de COV de aproximadamente zero.

As condições de operação nas diferentes etapas e a temperatura do banho termostaticado vão depender do tipo de adsorvente e do COV utilizado.

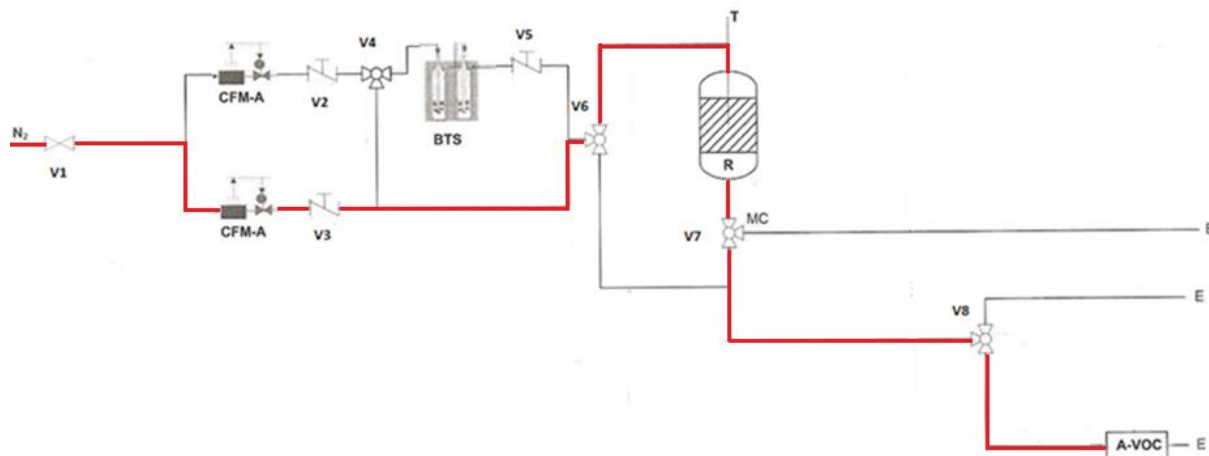


Figura 2.8. Dessorção à temperatura ambiente

3. Resultados e Discussão

2.1. Ativação Química

Na ativação química o precursor carbonizado proveniente do processo de carbonização do resíduo de wet-blue foi impregnado com diferentes razões em massa de hidróxido de potássio: precursor (1:1 e 3:1), seguindo-se novo tratamento térmico às temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C, caudal de N₂ de 200 cm³/min, velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo isotérmico de ativação de 1 hora. Deste estudo, calcularam-se dois tipos de rendimentos (η_{ca} e $\eta_{ca.c/KOH}$), conforme referido no item 2.2. do capítulo 2.

O objetivo consistiu em otimizar as condições de preparação dos carvões ativados, variando a razão, em massa, de KOH:precursor e a temperatura de ativação de forma a melhorar a estrutura porosa, aumentando assim a área superficial específica do carvão ativado.

Seguidamente são apresentados na tabela 3.1. os resultados experimentais / calculados, referentes aos rendimentos obtidos na ativação química.

Tabela 3.1. Resultados experimentais referentes aos rendimentos obtidos para diferentes condições de ativação a um caudal de N₂ de 200 cm³/min.

Carvão ativado	T _{real} (°C)	Velocidade aquecimento (°C/min)	Razão (KOH: m _{wb carb})	$\eta_{ca.c/KOH}$ (%)	η_{ca} (%)
m ca_700 1:1	700	10	1:1	86%	58%
m ca_700 3:1	700	10	3:1	86%	41%
m ca_800 1:1	800	5	1:1	74%	49%
m ca_800 3:1	800	10	3:1	70%	20%
m ca_900 1:1	900	5	1:1	76%	43%
m ca_900 3:1	900	10	3:1	76%	31%

A designação **m ca_800 3:1** corresponde a uma amostra de carvão ativado de *wet-blue* (ca) sujeita a tratamento térmico de ativação à temperatura de 800°C (_800) e impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão em massa de hidróxido de potássio:amostra de 3:1 (3:1).

Através dos resultados apresentados na tabela 3.1, constata-se que se obteve uma diminuição do rendimento, η_{ca} , com o aumento da temperatura de ativação e da razão KOH:precursor. Observa-se também que **m ca_800 3:1** apresenta uma discrepância no valor de η_{ca} relativamente aos outros ensaios, que poderá ser consequência das lavagens sucessivas na remoção do KOH.

Gil, R.R, 2009, em estudos sobre a preparação de carvões ativados a partir da mesma matéria-prima em condições de ativação semelhantes, obtiveram rendimentos, $\eta_{ca. c/KOH}$, na ordem dos 86% concordantes com os apresentados na tabela 3.1.

2.2. Caracterização dos carvões ativados

2.2.1. Número de azul-de-metileno

Antes de se caracterizar os carvões ativados através das isotérmicas de adsorção a 77 K com N_2 , efetuou-se uma pré-caracterização através da adsorção do corante azul-de-metileno.

O procedimento deste método e respetiva curva de calibração do azul de metileno encontram-se no Anexo A.5..

Deste estudo obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 3.1.

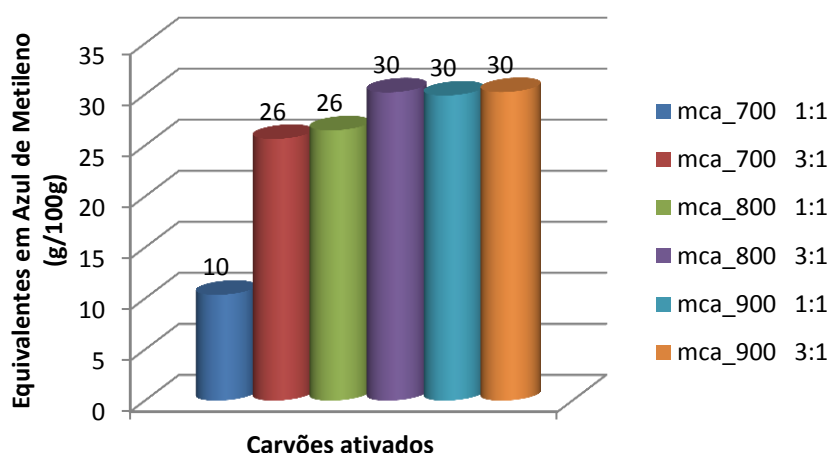


Figura 3.1. Equivalentes de azul de metileno (g/100g) dos materiais preparados.

Avaliando o efeito da razão de impregnação na adsorção do azul de metileno verifica-se que este não é muito significativo, já que para as temperaturas de 800°C e 900°C os valores de azul de metileno adsorvido permaneceram basicamente os mesmos. No entanto, este comportamento não se verifica para as amostras ativadas a 700 °C.

Da análise da Figura 3.1. pode-se constatar que os carvões ativados com maior número de equivalentes de azul de metileno foram o **m ca_800 3:1**, **m ca_900 1:1** e **m ca 900 3:1**.

3.2.2. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

Após a preparação dos carvões ativados foram determinados os parâmetros texturais dos mesmos a partir das isotérmicas de adsorção/ dessorção de N₂ a 77K.

Na figura 3.2. são apresentadas as isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ nos diferentes carvões ativados, em que se representa o volume adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (P/P_0). Da análise desta figura, constata-se que as isotérmicas podem ser classificadas como tipo I, características de carvões predominantemente microporosos. Observa-se também que a curva de dessorção (linha superior), não coincide com a curva de adsorção, mostrando que os processos adsorção/dessorção não são totalmente reversíveis. Este fenómeno é chamado histerese, e acontece quando no interior dos poros a condensação e a evaporação do adsorvato se dá a pressões relativas diferentes. A histerese ocorre normalmente em estruturas mesoporosas.

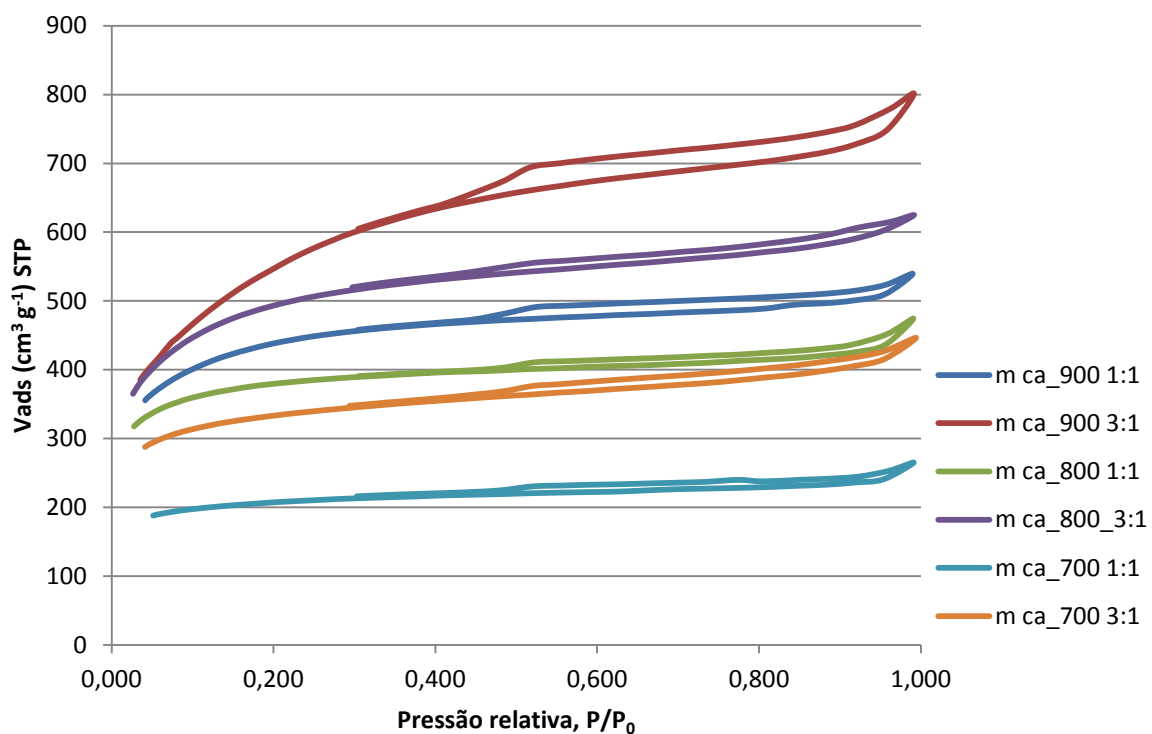


Figura 3.2. Isotérmica de Adsorção/Dessorção de N₂ nos diferentes carvões ativados

O tamanho médio dos microporos é refletido pela curvatura da isotérmica na zona das baixas pressões relativas. Como tal, curvaturas mais acentuadas significam que a distribuição de tamanho de microporos é mais larga.

Desta forma, e analisando as isotérmicas obtidas constata-se que todos os carvões ativados apresentam estruturas microporosas bem desenvolvidas à exceção do carvão ativado **m ca_700_1:1**. Esta constatação veio confirmar os resultados obtidos através dos testes com

azul de metileno. Pode-se observar ainda que os carvões com maiores capacidades de adsorção são o **m ca_900_3:1** e o **m ca_800_3:1**, já que apresentam maiores volumes de N₂ adsorvido.

A partir das isotérmicas atrás referidas, determinaram-se através de modelos alguns parâmetros texturais, nomeadamente, a área superficial específica pelo método BET (S_{BET}), o volume de microporos (V_{micro}) e área superficial externa (S_{ext}) pelo método t. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros texturais dos carvões ativados

Carvão ativado	Método BET	Método- t		S_{micro} (m ² /g)	S_{micro}/S_{BET}
	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	S_{ext} (m ² /g)		
m ca_700_1:1	786	0,297	67	719	0,91
m ca_700_3:1	1258	0,447	176	898	0,71
m ca_800_1:1	1445	0,550	104	1340	0,93
m ca_800_3:1	1830	0,695	217	1613	0,88
m ca_900_1:1	1620	0,654	119	1501	0,93
m ca_900_3:1	1902	0,778	363	1625	0,85

Ao analisar a Tabela 3.2. observa-se que todos os adsorventes são microporosos, dado que o volume de microporos é elevado e apresentam áreas de microporos e áreas BET muito superiores às áreas superficiais externas.

Como já se tinha verificado para a adsorção de azul de metileno, o carvão **m ca_700_1:1** é o que apresenta os valores mais baixos para a área superficial específica e para o volume de microporos.

Observa-se através da comparação da área de microporos relativamente à área superficial específica BET (S_{micro}/S_{BET}), que os carvões com maiores áreas BET apresentam uma menor contribuição da área de microporos para a área superficial total.

Se avaliarmos a influência do grau de queima na estrutura porosa dos carvões ativados, por exemplo, **m ca_700_1:1**, **m ca_800_1:1** e **m ca_900_1:1**, conclui-se que se obtém carvões com maiores volumes de microporos para temperaturas mais altas. No entanto o desenvolvimento de poros de maior dimensão é maior para razões de impregnação mais elevadas, como se pode constatar através da comparação de **m ca_900_1:1** ($S_{ext} = 119$ m²/g) com **m ca_900_3:1** ($S_{ext} = 363$ m²/g).

O carvão ativado que apresentou melhores parâmetros texturais foi o **m ca_900_3:1**, no entanto, **m ca_800_3:1** obteve resultados muito próximos aos do **m ca_900_3:1** a uma temperatura inferior (800°C). Por esta razão optou-se por utilizar o carvão ativado **m ca_800_3:1** nos estudos de adsorção/dessorção de acetato de etilo.

2.3. Testes de Adsorção

Escolhido o carvão ativado (m ca_800_3:1), efetuaram-se os ensaios de adsorção/dessorção para diferentes concentrações de acetato de etilo (1000 ppm, 800 ppm, 400 ppm e 200 ppm), conforme explicado no ponto 2.4. do capítulo 2.

Em cada ensaio foi efetuada a adsorção do COV à temperatura ambiente, a dessorção à temperatura ambiente e dessorção a temperatura programada.

Destes ensaios obtiveram-se resultados como os apresentados na Figura 3.3. na qual se representa a razão entre concentração do COV ($C(t)$) e a concentração do COV à saída após saturação do leito (C_s) em função do tempo. Neste caso e a título de exemplo apenas será apresentada a curva de adsorção/dessorção do adsorvente para a concentração de acetato de etilo de 800 ppm. As restantes podem ser visualizadas no Anexo C..

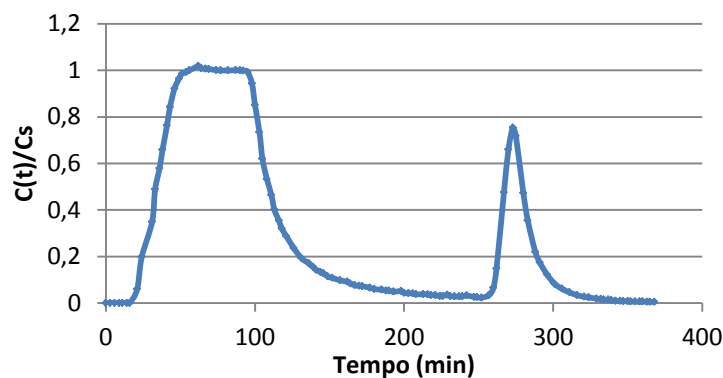


Figura 3.3. Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm.

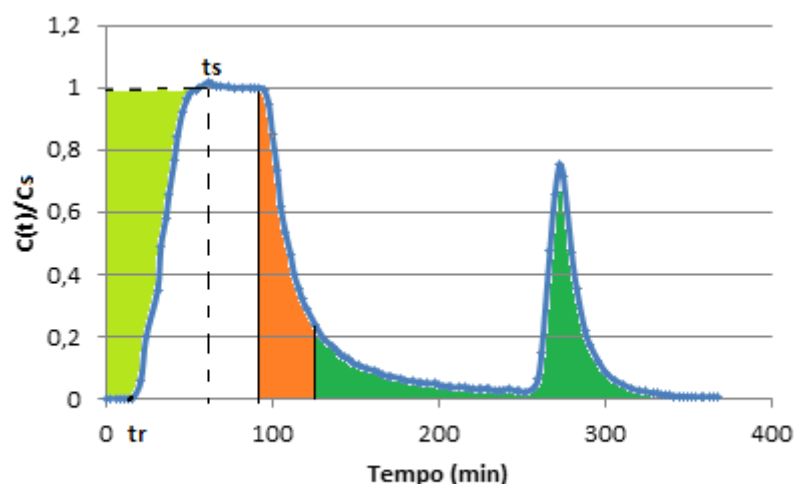


Figura 3.4. Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm (modificada).

Através da curva de adsorção/dessorção (Figura 3.4.) pode-se obter parâmetros importantes para a determinação da capacidade de adsorção de um adsorvente, nomeadamente, o tempo de ruptura (t_r), tempo a partir do qual o adsorvente começa a perder a sua capacidade de adsorção aumentando a concentração do COV na corrente gasosa de saída; o tempo de saturação (t_s) no qual o adsorvente está completamente saturado e a concentração de COV à saída permanece constante; a quantidade de COV adsorvida, proporcional à área representada a verde-claro; a quantidade de COV dessorvida, proporcional à área representada a verde-escuro. A dessorção a temperatura programada é utilizada para garantir que a dessorção do adsorvente é completa. No cálculo da quantidade dessorvida é descontado a área a laranja, obtida através do ensaio em branco.

A partir da Figura 3.4 e utilizando a equação 3.1., foi possível calcular a quantidade de COV adsorvida por grama de adsorvente para cada concentração. O exemplo do cálculo da capacidade de adsorção encontra-se no Anexo C.5.

$$q_{\text{adsorvida}} = \frac{C_s \times Q \times M_w}{\omega \times V_M} \times \left(A_{N|(t=t_s)} \times t_s - \int_0^{t_s} A_N dt \right) \quad (3.1.)$$

Onde $q_{\text{adsorvida}}$ é a capacidade de adsorção (mg VOC/ g adsorvente); C_s concentração do COV à saída após saturação do leito (ppm v/v); Q o caudal total da mistura de COV e a ar (m^3/min); M_w massa molar do COV (mg/mmol); V_M volume molar gás ideal (ml/mmol); ω massa de adsorvente (g); t_s tempo de saturação (min) e A_N a área normalizada das áreas dos picos obtidos por cromatografia gasosa.

De uma forma análoga, foram calculadas as quantidades de COV dessorvidas à temperatura ambiente e a temperatura programada. Os resultados obtidos para os ensaios de adsorção e dessorção do COV são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Quantidades de COV adsorvida e dessorvida para as diferentes concentrações de acetato de etilo em carvão ativado **m ca_800_3:1**.

COV (ppm v/v)	q_{adsor} (mg COV/ g adsorvente)	$q_{\text{dessor } T_{\text{amb}}}$ (mg COV/ g adsorvente)	$q_{\text{dessor } T_{\text{prog}}}$ (mg COV/ g adsorvente)	q_{dessor} (mg COV/ g adsorvente)
1000	361,7	56,1	237,3	293,5
800	344,7	79,6	203,1	282,8
400	385,1	82,6	232,5	315,1
200	198,5	68,9	53,9	122,9

Onde q_{adsor} é a quantidade de acetato de etilo adsorvida por grama de carvão ativado; q_{dessor} T_{amb} é a quantidade de acetato de etilo dessorvida à temperatura ambiente; q_{dessor} T_{prog} é a quantidade de acetato de etilo dessorvida a temperatura programada e q_{dessor} é a quantidade total de acetato de etilo dessorvida, expressas em $\text{mg}_{\text{VOC}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$.

Dos resultados obtidos observa-se um aumento da quantidade de acetato de etilo adsorvida por grama de adsorvente para concentrações mais altas, com exceção da concentração de 400 ppm. Este fato deve-se provavelmente a erros experimentais. Comparando a quantidade de acetato de etilo dessorvida à temperatura ambiente e a quantidade de acetato de etilo dessorvida a temperatura programada, constata-se que para todos os ensaios, com a exceção do ensaio de 200 ppm, a quantidade de COV dessorvida a temperatura programada foi mais significativa. No ensaio de concentração de COV igual a 200 ppm a dessorção a temperatura ambiente foi realizada durante a noite e como tal o tempo de dessorção, e conseqüentemente a quantidade dessorvida, à temperatura ambiente foi muito maior, comparativamente aos restantes ensaios. Logo quando se iniciou a dessorção a temperatura programada havia uma menor quantidade de COV no interior do adsorvente.

Após a determinação das quantidades de acetato de etilo adsorvidas por grama de carvão ativado, os dados obtidos foram ajustados ao modelo de isotérmica de Langmuir (Figura 3.5), apresentado uma capacidade de saturação (q_s) de $500 \text{ mg}_{\text{COV}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ e uma constante de Langmuir de $0,003556 \text{ ppm}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos com valores disponíveis na literatura para adsorção de acetato de etilo em carvão ativado mesoporo à temperatura de 30°C ($730 \text{ mg}_{\text{COV}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), conclui-se que obteve-se resultados muito próximos embora a temperaturas diferentes. (Manjare, S.D, 2006)

O cálculo dos parâmetros da isotérmica de Langmuir obtido por ajuste encontra-se no Anexo D.

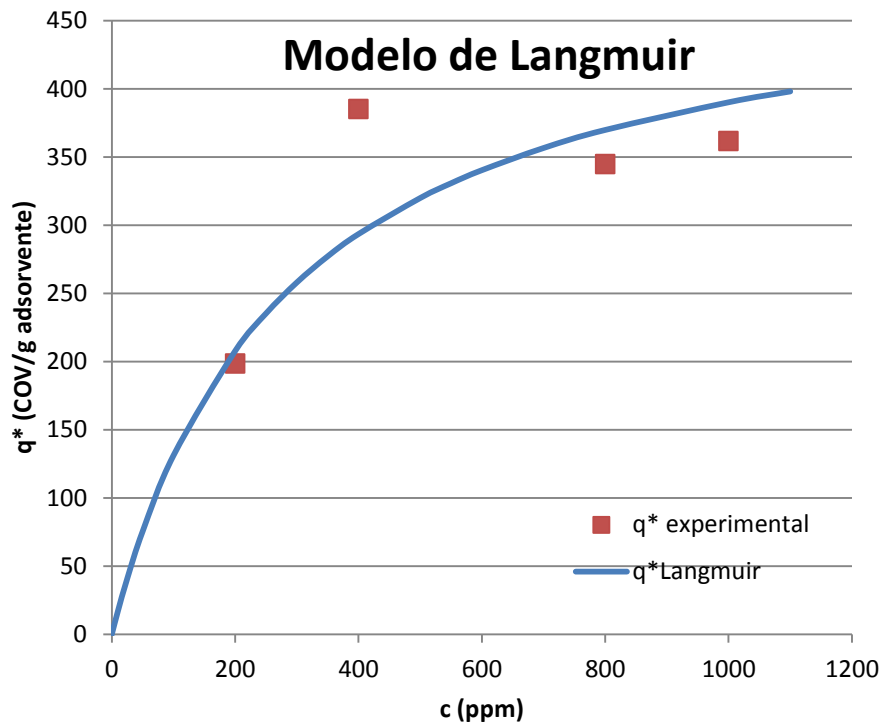


Figura 3.5. Representação gráfica do ajuste da isotérmica de Langmuir aos resultados obtidos

Analisando a Figura 3.5, verifica-se que este modelo apresenta mau ajuste para os dados experimentais obtidos ($R^2=0,8035$ (Anexo D)). No entanto, poder-se-ia obter um melhor ajuste se tivesse efetuado mais ensaios de adsorção para concentrações mais baixas. Já que, a quantidade adsorvida para 400 ppm encontra-se ainda bastante desfasada relativamente a isotérmica de Langmuir. E que na realidade, à concentração de 400 ppm o adsorvente poderia estar na sua capacidade de saturação.

3. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A presente dissertação consistiu na produção de carvão ativado a partir de resíduo de *wet-blue*, proveniente da indústria de curtumes, para a adsorção de compostos orgânicos voláteis, nomeadamente o acetato de etilo.

Este estudo teve como principais objetivos: a otimização das condições de preparação de carvões ativados a partir deste tipo de resíduo; a avaliação do seu desempenho na adsorção do acetato de etilo e a correlação das propriedades texturais dos adsorventes com o seu desempenho na adsorção do COV.

Neste sentido, este estudo iniciou-se com a carbonização da matéria-prima nas condições obtidas por Magalhães, 2010, correspondendo às condições onde se considerou que a carbonização do precursor era completa, obtendo-se rendimentos em carbonizado na ordem dos 30%.

Seguidamente, o precursor carbonizado foi ativado quimicamente com hidróxido de potássio. Nesta etapa o precursor carbonizado foi impregnado com diferentes razões em massa de KOH:precursor (1:1 e 3:1), seguindo-se tratamento térmico às temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C, obtendo-se rendimentos em carbonizado entre os 20 e os 60%. Nestes ensaios observou-se uma diminuição do rendimento em carbonizado com o aumento da temperatura de ativação e da razão KOH:precursor carbonizado.

Após a preparação dos carvões ativados, os mesmos foram caracterizados através do número de azul de metileno e a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Na caracterização a partir do número de azul de metileno observou-se que o efeito da razão de impregnação na adsorção não era muito significativo para carvões ativados a 800°C e a 900°C. No entanto, este comportamento não se verificou para os carvões preparados à temperatura de 700°C.

Dos resultados obtidos a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, concluiu-se que estas eram do tipo I, características de carvões predominantemente microporosos. Foram determinados vários parâmetros texturais dos carvões ativados entre os quais a área superficial específica pelo método BET (S_{BET}), o volume de microporos (V_{micro}) e área superficial externa (S_{ext}) pelo método t. Da análise aos parâmetros obtidos conclui-se, mais uma vez, que os carvões ativados eram essencialmente microporosos,

apresentando elevado volume de microporos e áreas superficiais específicas muito superiores às áreas superficiais externas. Constatou-se também, e em concordância com os resultados obtidos através do número de azul de metileno, que o carvão ativado a 700 °C e com uma razão de impregnação de 1:1 foi o que apresentou menor área superficial específica e menor volume de microporos.

O carvão ativado que apresentou melhores parâmetros texturais foi o ativado a 900°C e com razão de impregnação de 3:1, **m ca_900_3:1**, (S_{BET} de 1902 m²/g). No entanto, o carvão preparado a 800 °C e com a mesma razão de impregnação **m ca_800_3:1** (S_{BET} de 1830 m²/g) possui características texturais muito semelhantes ao do **m ca_900_3:1**. Por esta razão optou-se por utilizar o carvão ativado **m ca_800_3:1** nos estudos de adsorção/dessorção de acetato de etilo.

Realizaram-se testes de adsorção/dessorção à temperatura ambiente para diferentes concentrações de acetato de etilo (1000 ppm, 800 ppm, 400 ppm e 200 ppm). Foi ajustado o modelo de Langmuir aos resultados experimentais obtidos, obtendo-se uma capacidade de saturação (q_s) de 500 mg_{COV}/ g_{adsorvente} e uma constante de Langmuir de 0.00356 ppm⁻¹. No entanto, devia-se ter efetuado mais ensaios para concentrações mais baixas.

Em suma, e face aos objetivos propostos conclui-se que:

- ✓ Das condições de preparação de carvões ativados estudadas, as que conduziram a maiores áreas superficiais, foram a razão de impregnação KOH: precursor carbonizado de 3:1 e as temperaturas de ativação de 800°C e 900°C.
- ✓ Os carvões ativados seguem uma isotérmica do tipo I, sendo carvões predominantes microporosos.
- ✓ O volume de microporos é influenciado pela temperatura de ativação, obtendo-se maior volume de microporos para temperaturas mais altas.
- ✓ A distribuição do tamanho dos poros no carvão ativado é definida em grande parte pela razão de impregnação. Maiores razões de impregnação conduzem a distribuições de tamanho de poros mais largas.
- ✓ O modelo de Langmuir ajustou bem os resultados obtidos na adsorção do acetato de etilo, com uma capacidade de saturação de 500 mg_{COV}/ g_{adsorvente}.

A capacidade de adsorção dos carvões ativados não é só determinada pela sua estrutura física ou porosa, mas também é bastante influenciada pela estrutura química da sua superfície. (Bansal, RC, 1988)

A química da superfície desempenha um papel importante no caso dos compostos orgânicos voláteis polares, enquanto a porosidade é mais significativa quando o COV

adsorvido é apolar (Rodríguez-Mirasol, 2005). Neste caso, o COV utilizado foi acetato de etilo, apolar. Desta forma, sugere-se avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente para compostos orgânicos voláteis polares, estudando a sua química superficial.

Outra sugestão seria estudar a capacidade de adsorção do acetato de etilo em presença de vapor de água, já que em termos práticos, ao tratar-se uma corrente gasosa contendo acetato de etilo, esta também apresenta vapor de água.

Bibliografia

Abiko, H, et al., 2010. Reduction of Adsorption Capacity of Coconut Shell Activated Carbon for Organic Vapors Due to Moisture Contents. *Industrial Health* 2010, 48, 427-437.

Agência Portuguesa do Ambiente. Compostos Orgânicos voláteis (COV) <http://www.apambiente.pt/>, consultado a 20 de Janeiro de 2012.

Alves, M e Pastore, H, 2000. Determinação de parâmetros texturais de Fe-MCM-41 por adsorção de gases. Instituto de Química. CP6154, CEP 13083-970. <http://www.s bq.org.br.>, consultado a 19 de Março de 2012.

Baldissarelli, VZ, 2006. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Tese de Mestrado em Química. Universidade Regional de Blumenau. 117 pp.

Bandeira, JF, 2007. Propriedades de carvões ativados produzidos a partir de diferentes materiais precursores. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro. 94pp.

Bansal, RC, 1988. *Activated Carbon*. New York: Ed. Marcel Dekker. 482pp.

Braga, AC, 2007. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova*, Vol. 30, No.1, 178-188. (Versão PDF descarregada em 09 de Março de 2012).

Campos, H, 1995. Enciclopédia Agrícola Brasileira. Volume V. Edusp-Editora da universidade de São Paulo. <http://books.google.pt/books>, consultado em 09 de Março de 2012.

Dias, VM, 2008. Isotérmicas de adsorção de água de materiais híbridos O/I à base de celulose. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de Aveiro. 85pp.

Figueiredo, JM, 2000. Guia Técnico-Sector dos curtumes. Elaborado no âmbito do Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI). Lisboa, Novembro 2000. INETI. (Versão PDF descarregada em 26 de Setembro de 2011).

Geankoplis, CJ, 2003. *Transport Processes and Separation Process Principles*, Fourth Edition.

Gil, RR, 2010. *Aprovechamiento de residuos sólidos de empresas de curtición mediante procesos termoquímicos: preparación de adsorventes para aplicaciones medioambientales*.

Gil, RR, 2009. Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of activated Carbon by thermochemical processes. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy; Madrid, 12-13 November 2009, S01-7. (Versão PDF descarregada em 21 de Outubro de 2011).

Informativo Técnico. Edição – Setembro de 2009. Carvão ativado em contactos Químicos. <http://solutions.3m.com.br>, consultado em 09 de Março de 2012.

Kanagaraj, J, et al, 2006. *Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment - A review*. Journal of Scientific and Industrial Research 65 (7): 541-8.

Kim, KJ, et al., 2005. *Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons*. Catalysis Today 111 (2006) 223-228. Available online at www.sciencedirect.com. (Versão PDF descarregada em 21 de Outubro de 2011).

Magalhães, MJ, 2010. Produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria de curtumes. Tese de Mestrado em Engenharia Química. ISEP. 86 pp.

Manjare, SD and Ghoshal, AK, 2006. *Comparison of Adsorption of Ethyl Acetate on Activated Carbon and Molecular - Sieves 5A and 13X*. Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 51, No. 4, 2006, 1185-1189. (Versão PDF descarregada em 21 de Outubro de 2011).

Oliveira, LC, et al., 2006. *Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium*. Elsevier B.V. (Versão PDF descarregada em 11 de Janeiro de 2012).

Pacheco, JW, 2005. Curtumes. São Paulo: CETESB, 2005. Série P+L. (Versão PDF descarregada em 11 de Janeiro de 2012).

Proença, MS, 2011. Preparação de carvões ativados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas. Tese de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. 116pp. (Versão PDF descarregada em 11 de Março de 2012)

Purezza, LC, 2003. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 93pp.

Rodríguez-Mirasol, José, et al., 2005. *Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons*. Separation Science and Technology, 40: 3113-3135, Taylor & Francis LLC. (Versão descarregada em 12 de outubro de 2012)

Anexos

A. Metodologia Experimental

A.1. Perfil de temperatura do forno de carbonização

O perfil de temperatura que relaciona a temperatura da unidade de controlo e a temperatura real do forno de carbonização foi obtida por Magalhães, MJ, 2010, e encontra-se representada na Figura A.1.

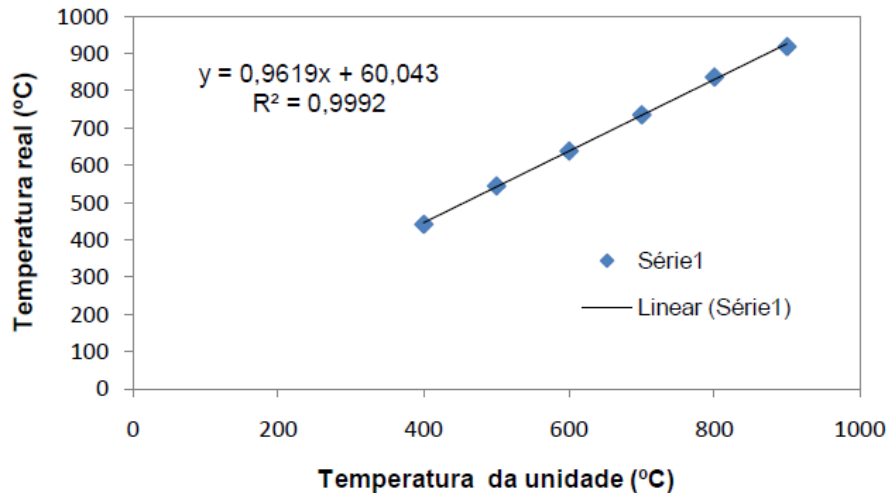


Figura A.1. Relação entre a temperatura da unidade de controlo e a temperatura real do forno de carbonização. (Magalhães, MJ, 2010)

A.2. Curva de calibração do rotâmetro de N₂

A curva que relaciona o caudal de N₂ e a posição do flutuador do rotâmetro foi obtida por Magalhães, MJ, 2010, e encontra-se representada na Figura A.2.

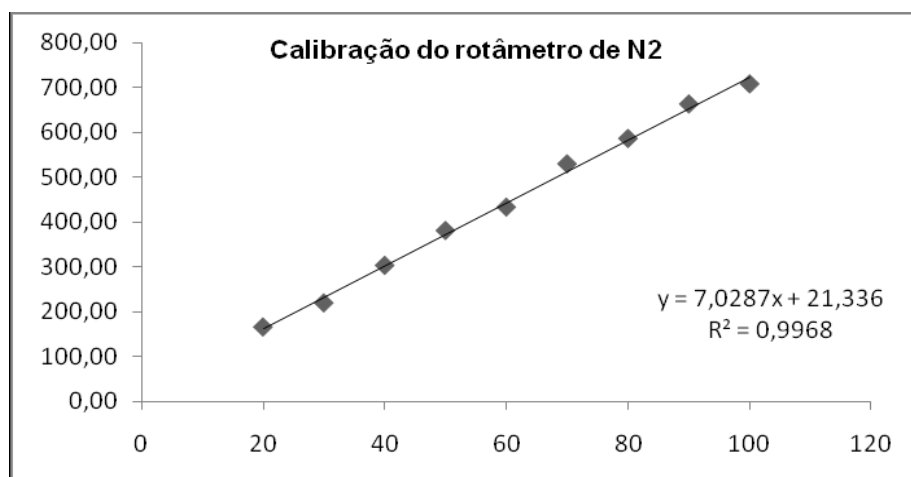


Figura A.2. Curva de calibração para o rotâmetro de N₂ (posição do flutuador vs caudal de N₂ (cm³/min)). (Magalhães, MJ, 2010)

A.3. Condições de carbonização

No presente anexo, encontram-se especificadas as condições de carbonização do resíduo wet-blue, obtidas por Magalhães, MJ, 2010, correspondendo as condições onde se considera que a carbonização do precursor é completa.

- Massa de *wet-blue*: 2 a 5 g
- Pressão N₂: 1 atm
- Temperatura real: 800 °C
- Temperatura da unidade de controlo: 769 °C (obtida através da equação da Figura A.1.)
- Caudal de N₂: 200 cm³/min correspondendo a posição 25 (obtida através da equação da Figura A.2.)
- Velocidade de aquecimento: 10 °C/min
- O tempo da rampa de aquecimento era calculado através da equação A.1.:

$$t_{rampa\ aquecimento} = \frac{769 - T_{ambiente}}{10 \frac{^{\circ}C}{min}} \quad (A.1.)$$

- Tempo isotérmico de carbonização: 1h
- Posição da base da cesta: deve estar posicionada 2 cm acima do centro do forno

A.4. Condições de Ativação Química

Seguidamente serão especificadas as condições utilizadas no segundo tratamento térmico, correspondente à ativação química do precursor.

- Massa de *wet-blue* carbonizado: aproximadamente 4g
- Massa de KOH: conforme a razão em massa de hidróxido de potássio: precursor (1:1 e 3:1)
- Pressão N₂: 1 atm
- Temperatura real: 700°C; 800 °C e 900°C
- Temperatura da unidade de controlo: 665°C; 769 °C e 873°C respetivamente (obtida através da equação da Figura A.1.)
- Caudal de N₂: 200 cm³/min correspondendo a posição 25 (obtida através da equação da Figura A.2.)
- Velocidade de aquecimento: 10 °C/min
- O tempo da rampa de aquecimento era calculado através da seguinte equação:

$$t_{rampa\ aquecimento} = \frac{T_{unidade} - T_{ambiente}}{10 \frac{^{\circ}C}{min}} \quad (A.2.)$$

Em que $t_{\text{rampa aquecimento}}$ corresponde ao tempo necessário de aquecimento do forno desde da temperatura ambiente (T_{ambiente}) até à temperatura pretendida da unidade de controlo com uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- Tempo isotérmico de carbonização: 1h
- Posição da base da cesta: deve estar posicionada 2 cm acima do centro do forno.

A.5. Número de azul de metileno

Na pré-caracterização dos carvões ativados utilizou-se o método de azul-de metileno. O procedimento utilizado foi baseado na Norma ASTM-C837. Este consiste nas seguintes etapas:

Etapa 1 – Procedimento

Reagentes

Azul de Metileno (100%, Fluka AG Buchs SG)

Ácido acético (100%, Pronalab)

Procedimento

1. Pesar 100,0 mg de carvão ativado seco, finamente dividido, num matraz de 100,0 mL.
2. Adicionar 25,0 mL de uma solução de azul de metileno (1,20 g/L de azul de metileno, em 5 % em volume de ácido acético; diluir 1:200 e a solução obtida deve dar uma absorvância de $0,840 \pm 0,010$ a 620 nm).
3. Agitar mecanicamente durante 30 min e filtrar através de papel whatman n.º 44, rejeitando os primeiros 5,0 mL de filtrado.
4. Diluir rigorosamente 1:100 com uma solução 0,25 % em volume de ácido acético e medir a absorvância a 620 nm num espectrofotómetro UV-VIS da marca SHIMADZU 160A.
5. Determinar a quantidade absorvida, em valores equivalentes de azul de metileno, a partir da curva de calibração.

Etapa 2 – Construção da curva de calibração

1. Preparar as soluções diluídas da solução padrão de azul de metileno da tabela A.1., com uma concentração final em ácido acético de 0,25 % em volume.
2. Ler a respetiva absorvância a 620 nm.
3. Representar graficamente a absorvância em função dos valores equivalentes em azul de metileno.

Tabela A.1. Soluções diluídas da solução padrão de azul de metileno.

Diluição	Valores equivalentes de azul de metileno
1:600	25 g/100 g
1:300	20 g/100 g
1:150	10 g/100 g
1:120	5 g/100 g

As soluções preparadas obtiveram as seguintes absorvâncias a 620 nm (tabela A.2.).

Tabela A.2. Registo da absorvância das soluções diluídas da solução padrão de azul de metileno.

Diluição da Solução Padrão	Equivalentes em Azul de Metileno (g/100g)	Absorvância (μm)
1:600	25	0,268
1:300	20	0,549
1:150	10	1,057
1:120	5	1,326

Uma vez medida a absorvância fez-se então a curva de calibração representando graficamente a absorvância em função de equivalentes de azul de metileno, conforme representado na figura que se segue (Figura A.3.).

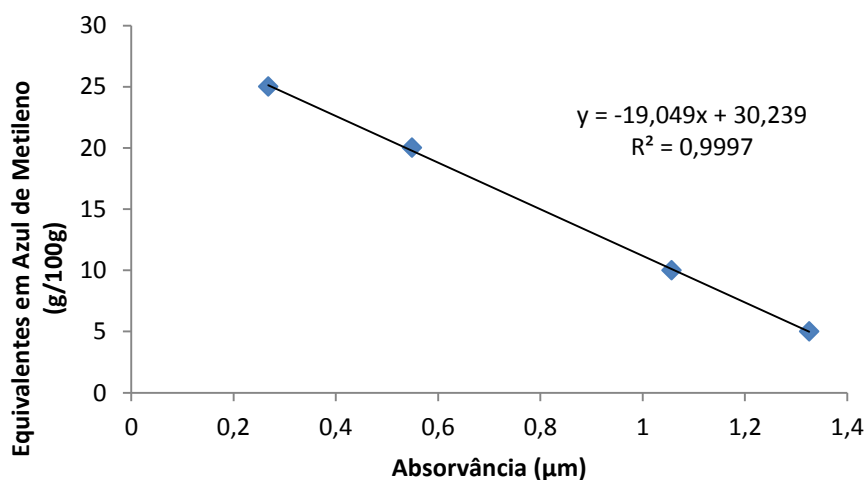


Figura A.3. Representação gráfica da curva de calibração

B. Caracterização dos carvões ativados

B.1. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

No presente anexo serão tabelados todos os dados obtidos através do analisador automático, relativos as isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ nos diferentes carvões ativados.

Tabela B.1. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_900_1:1

P/P ₀	V _{ads} (cm ³ _{STP} g ⁻¹)		
		0,955	509,384
0,041	355,468	0,990	539,415
0,043	358,310	0,957	523,507
0,048	362,491	0,922	515,396
0,058	371,979	0,883	510,538
0,074	384,306	0,846	507,772
0,083	390,439	0,815	505,855
0,097	399,049	0,771	503,367
0,124	412,661	0,740	501,864
0,146	421,564	0,707	500,239
0,171	430,134	0,670	498,455
0,197	437,363	0,632	496,789
0,223	443,355	0,596	494,802
0,246	447,979	0,560	493,025
0,270	451,822	0,524	491,130
0,298	455,830	0,487	481,827
0,334	460,110	0,447	473,102
0,371	463,622	0,407	468,695
0,407	466,897	0,376	465,849
0,442	469,216	0,332	461,546
0,479	471,760	0,304	458,042
0,518	473,742		
0,553	475,824		
0,590	477,532		
0,624	479,478		
0,664	481,140		
0,699	483,008		
0,734	484,579		
0,773	486,463		
0,808	489,005		
0,844	494,391		
0,887	497,094		
0,917	500,679		

Tabela B.2. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_900_3:1

P/P_0	$V_{ads} (cm^3_{STP} g^{-1})$		
		0,736	722,828
0,035	385,406	0,706	719,624
0,038	389,240	0,662	714,305
0,047	402,570	0,633	710,925
0,059	418,843	0,595	706,115
0,073	437,904	0,553	700,129
0,083	447,953	0,518	694,423
0,096	462,323	0,485	674,535
0,120	486,000	0,446	656,334
0,148	510,082	0,409	640,553
0,171	527,205	0,377	630,322
0,195	543,647	0,336	616,339
0,221	560,610	0,305	604,966
0,247	575,040		
0,272	587,735		
0,297	598,897		
0,334	612,742		
0,371	625,354		
0,408	635,967		
0,442	644,288		
0,481	653,252		
0,515	660,225		
0,554	667,064		
0,592	673,501		
0,627	678,639		
0,662	683,304		
0,697	688,023		
0,736	693,140		
0,771	697,688		
0,810	702,894		
0,844	708,838		
0,884	716,829		
0,919	727,563		
0,958	748,125		
0,992	801,112		
0,963	779,844		
0,919	755,776		
0,889	746,700		
0,851	738,812		
0,813	732,618		
0,775	727,659		

Tabela B.3. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_800_1:1

P/P_0	V_{ads} (cm ³ _{STP} g ⁻¹)		
		0,742	420,548
0,028	317,616	0,706	418,606
0,037	326,779	0,669	416,836
0,047	334,860	0,631	415,410
0,060	342,820	0,595	413,814
0,071	348,322	0,559	412,341
0,083	353,372	0,523	410,765
0,097	358,421	0,484	403,074
0,124	365,915	0,450	399,649
0,146	370,670	0,414	397,524
0,173	375,742	0,370	395,025
0,197	379,095	0,340	393,060
0,223	382,076	0,305	390,771
0,248	384,805		
0,271	386,679		
0,298	389,010		
0,332	391,199		
0,370	393,915		
0,408	396,167		
0,444	397,401		
0,479	398,869		
0,517	400,935		
0,553	402,207		
0,588	404,113		
0,625	405,410		
0,665	406,724		
0,701	408,517		
0,735	410,043		
0,772	412,710		
0,810	414,850		
0,844	416,972		
0,881	420,603		
0,920	425,753		
0,956	436,379		
0,991	474,274		
0,958	451,585		
0,915	436,379		
0,883	431,226		
0,846	427,311		
0,817	425,192		
0,772	421,887		

Tabela B.4. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_800_3:1

P/P_0	V_{ads} (cm ³ STP g ⁻¹)		
		0,736	574,115
0,026	364,942	0,706	571,572
0,035	381,359	0,663	567,193
0,046	396,336	0,631	564,753
0,059	410,702	0,597	561,749
0,072	424,325	0,553	557,906
0,083	433,933	0,523	555,639
0,098	445,196	0,483	548,955
0,121	460,251	0,445	542,195
0,147	473,541	0,408	536,441
0,170	483,027	0,378	532,418
0,195	491,777	0,335	526,306
0,222	499,669	0,297	519,861
0,246	505,572		
0,270	510,613		
0,298	515,869		
0,332	521,326		
0,370	526,691		
0,406	531,315		
0,442	535,163		
0,479	539,104		
0,516	542,648		
0,554	545,915		
0,589	549,305		
0,627	552,838		
0,661	555,605		
0,697	559,288		
0,735	563,022		
0,773	566,732		
0,808	571,266		
0,844	575,528		
0,881	582,105		
0,917	589,951		
0,956	603,192		
0,992	624,761		
0,962	614,869		
0,923	606,711		
0,889	597,063		
0,850	589,346		
0,811	583,461		
0,774	578,496		

Tabela B.5. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_700_1:1

P/P_0	V_{ads} (cm ³ _{STP} g ⁻¹)		
		0,774	239,837
0,051	187,973	0,733	236,917
0,054	188,810	0,701	235,858
0,059	190,179	0,666	234,763
0,069	192,174	0,629	233,571
0,079	194,059	0,590	232,752
0,088	195,696	0,557	231,690
0,099	197,225	0,521	230,383
0,121	199,940	0,481	224,652
0,148	202,726	0,447	222,360
0,172	204,757	0,411	220,698
0,195	206,823	0,373	219,336
0,224	208,785	0,340	217,871
0,248	210,197	0,303	216,033
0,272	211,605		
0,297	212,827		
0,334	214,307		
0,371	215,580		
0,407	217,136		
0,443	218,190		
0,481	219,151		
0,515	220,369		
0,552	221,311		
0,589	222,124		
0,626	222,855		
0,662	224,644		
0,697	226,257		
0,734	227,199		
0,771	228,137		
0,808	229,263		
0,847	231,198		
0,882	232,793		
0,920	236,121		
0,954	240,760		
0,991	265,002		
0,961	253,093		
0,922	244,479		
0,880	241,295		
0,853	240,133		
0,805	237,704		

Tabela B.6. Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ em
m_ca_700_3:1

P/P₀	V_{ads} (cm³_{STP} g⁻¹)	0,742	395,171
0,041	287,657	0,707	392,043
0,045	290,461	0,664	388,620
0,050	293,750	0,632	386,014
0,058	297,697	0,597	382,996
0,072	304,015	0,551	378,716
0,085	308,961	0,521	376,514
0,097	312,762	0,484	368,609
0,123	319,358	0,443	363,267
0,146	324,437	0,414	359,710
0,170	328,573	0,369	355,147
0,196	332,559	0,341	352,343
0,222	336,196	0,294	347,477
0,246	339,133		
0,271	342,148		
0,296	344,782		
0,334	348,627		
0,370	352,092		
0,406	355,151		
0,443	358,200		
0,480	361,189		
0,517	363,837		
0,553	366,778		
0,588	369,091		
0,627	372,363		
0,662	374,790		
0,698	377,749		
0,737	380,794		
0,772	384,513		
0,808	388,7142		
0,845	392,8691		
0,883	398,7571		
0,918	405,3179		
0,955	415,5957		
0,994	446,3534		
0,956	427,5345		
0,923	418,890		
0,885	412,5322		
0,847	406,5537		
0,809	402,0869		
0,771	397,7925		

C. Testes de adsorção

No presente Anexo serão apresentados todos os dados obtidos por cromatografia gasosa durante as diferentes fases de cada ensaio: estabilização da mistura ar e acetato de etilo; adsorção a temperatura ambiente; dessorção a temperatura ambiente; dessorção a temperatura programada e ensaio de adsorção em branco. Assim como, o cálculo das áreas normalizadas e representação gráfica da curva de adsorção/dessorção.

Apesar de se ter registado a concentração do acetato de etilo com um medidor de VOC, é importante referir que este estava calibrado para outro VOC e não para o acetato de etilo. É por esta razão que os dados registados através do medidor do VOC não são concordantes com a concentração utilizada em cada ensaio. A utilização do medidor de COV foi meramente uma ferramenta de orientação quanto a evolução da concentração de acetato de etilo, já que os valores obtidos não correspondem à concentração do mesmo.

C.1. Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 1000 ppm.

C.1.1. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 1000 ppm

Tabela C.1. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 1000 ppm

Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	17,367	8,7
2	16,881	8,6
5	16,974	8,5
7	16,767	8,4
10	16,576	8,5
13	16,965	8,6
15	16,837	8,4
18	16,534	8,3
20	16,655	8,3

C.1.2. Ensaio de adsorção/dessorção para 1000 ppm

Tabela C.2. Ensaio de adsorção/dessorção para 1000 ppm

Adsorção a temperatura ambiente			
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)	C(t)/C _s
0	15,885	0,5	0,000
3	4,501	0	0,000
5	2,299	0	0,000
8	1,563	0	0,000

10	1,159	0	0,000
13	0,933	0	0,000
15	0,736	0	0,052
20	1,995	1,3	0,141
23	3,290	2,6	0,233
26	5,163	5,1	0,365
28	9,238	7,1	0,653
31	12,406	7,4	0,877
33	12,931	7,5	0,914
36	13,525	7,5	0,956
38	13,791	7,6	0,975
41	14,041	7,6	0,993
46	13,664	7,5	0,966
49	13,757	7,6	0,973
51	14,015	7,6	0,991
54	14,178	7,5	1,002
59	14,213	7,6	1,005
62	14,051	7,5	0,993
64	13,880	7,5	0,981
67	14,279	7,5	1,009
69	14,141	7,5	1,000
72	14,271	7,5	1,009
Dessorção temperatura ambiente			
77	14,171	7,4	1,002
80	14,139	7	1,000
82	13,332	6,4	0,943
85	12,187	5,1	0,862
87	10,195	4,1	0,721
90	8,537	3,3	0,604
95	6,064	2,1	0,429
100	4,497	1,3	0,318
103	3,934	1,1	0,278
108	3,085	0,6	0,218
113	2,415	0,3	0,171
115	2,186	0,2	0,155
118	2,075	0,1	0,147
121	1,820	0	0,129
123	1,749	0	0,124
126	1,641	0	0,116
131	1,464	0	0,104
136	1,245	0	0,088
141	1,138	0	0,080
144	1,047	0	0,074
146	1,002	0	0,071
151	0,872	0	0,062
154	0,855	0	0,060
159	0,760	0	0,054
162	0,735	0	0,052
164	0,677	0	0,048
167	0,655	0	0,046
169	0,621	0	0,044
172	0,601	0	0,042

174	0,581	0	0,041
Dessorção a temperatura programada			
180	0,548		0,039
184	0,552		0,039
187	0,496		0,035
189	0,46		0,033
192	0,501		0,035
195	0,687		0,049
197	1,207		0,085
200	2,318		0,164
202	4,078		0,288
205	6,278		0,444
207	8,067		0,570
211	8,886		0,628
212	8,596		0,608
215	7,825		0,553
218	6,522		0,461
220	5,29		0,374
223	4,103		0,290
225	3,365		0,238
228	2,689		0,190
230	2,295		0,162
233	1,897		0,134
236	1,659		0,117
241	1,227		0,087
243	1,033		0,073
246	0,904		0,064
248	0,793		0,056
251	0,691		0,049
256	0,535		0,038
259	0,478		0,034
261	0,42		0,030
269	0,302		0,021
279	0,201		0,014
298	0,101		0,007
312	0,066		0,005
330	0,052		0,004
351	0,047		0,003
361	0,032		0,002

C.1.3. Ensaio em branco para 1000 ppm

Tabela C.3. Ensaio em branco para 1000 ppm

Adsorção à temperatura ambiente		
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	15,038	5,4
5	14,356	6,2
10	14,291	6
13	14,267	5,2

15	14,314	5,9
18	14,256	6
23	14,172	5,9
26	14,313	5,9
28	14,107	5,9
31	14,19	5,8
34	14,187	5,8
37	14,026	6
42	14,037	5,8
Dessorção à temperatura ambiente		
44	14,326	0,2
47	4,063	0
49	2,169	0
52	1,495	0
55	1,094	0
60	0,834	0
62	0,548	0
65	0,440	0
70	0,300	0
73	0,248	0
75	0,222	0
78	0,204	0
80	0,216	0
83	0,137	0
86	0,138	0
91	0,088	0
93	0,094	0
96	0,089	0
99	0,072	0
101	0,068	0
104	0,072	0
106	0,056	0
109	0,063	0
111	0,044	0
114	0,045	0
117	0,034	0
119	0,040	0

C.1.4. Curva de adsorção/dessorção para 1000 ppm

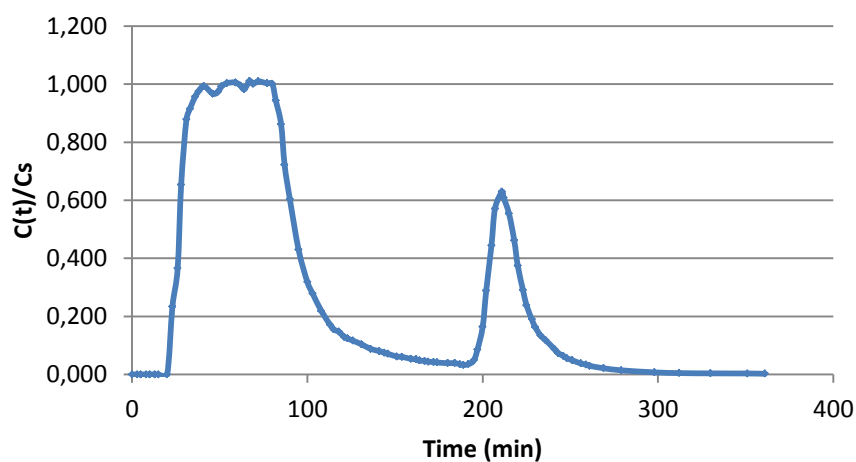


Figura C.1. Representação gráfica Curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 1000 ppm.

C.2. Ensaios de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 800 ppm.

C.2.1. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 800 ppm

Tabela C.4. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 800 ppm

Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	11,720	5,1
5	12,723	5,0
10	12,680	5,0
15	12,522	5,1
20	12,427	5,0
25	12,517	4,9
30	12,585	4,8
35	12,403	4,8
40	12,341	5,1
45	12,374	4,8
50	12,281	4,8
55	12,282	4,8
60	12,203	4,7

C.2.2. Ensaio de adsorção/dessorção para 800 ppm

Tabela C.5. Ensaio de adsorção/dessorção para 800 ppm

Adsorção a temperatura ambiente			
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)	C(t)/C_s
0	11,995	0	0
3	2,66	0	0
6	1,645	0	0
9	1,199	0	0
11	0,873	0	0
14	0,684	0	0
16	0,583	0	0
21	0,689	0	0,060
24	2,254	1,4	0,196
31	3,992	1,9	0,348
33	5,585	2,4	0,486
36	6,629	2,8	0,577
38	7,542	3,4	0,657
41	8,731	3,9	0,760
43	9,64	4,2	0,840
46	10,542	4,4	0,918
49	11,03	4,4	0,961
51	11,268	4,4	0,981
54	11,363	4,4	0,990
56	11,437	4,4	0,996
62	11,651	4,4	1,015
64	11,549	4,4	1,006
67	11,515	4,4	1,003
69	11,507	4,4	1,002
74	11,454	4,5	0,998
77	11,435	4,5	0,996
82	11,437	4,4	0,996
87	11,447	4,4	0,997
90	11,435	4,4	0,996
92	11,43	4,4	0,996
Dessorção a temperatura ambiente			
95	11,363	4,1	0,990
98	10,793	3,7	0,940
100	9,744	3	0,849
103	8,407	2,4	0,732
105	7,09	1,9	0,618
108	6,094	1,5	0,531
111	5,32	1,1	0,463
113	4,595	0,9	0,400
116	4,062	0,6	0,354
118	3,662	0,4	0,319
121	3,291	0,3	0,287
126	2,707	0,1	0,236
131	2,217	0	0,193
136	1,956	0	0,170

139	1,778	0	0,155
141	1,634	0	0,142
144	1,527	0	0,133
146	1,463	0	0,127
149	1,302	0	0,113
152	1,236	0	0,108
157	1,118	0	0,097
162	1,047	0	0,091
164	0,963	0	0,084
167	0,876	0	0,076
170	0,846	0	0,074
172	0,828	0	0,072
177	0,754	0	0,066
180	0,684	0	0,060
185	0,657	0	0,057
188	0,603	0	0,053
190	0,61	0	0,053
193	0,562	0	0,049
198	0,586	0	0,051
200	0,5	0	0,044
203	0,48	0	0,042
206	0,471	0	0,041
208	0,429	0	0,037
213	0,437	0	0,038
216	0,427	0	0,037
218	0,396	0	0,034
221	0,383	0	0,033
224	0,346	0	0,030
226	0,347	0	0,030
229	0,412	0	0,036
231	0,343	0	0,030
234	0,321	0	0,028
237	0,323	0	0,028
239	0,326	0	0,028
242	0,377	0	0,033
247	0,29	0	0,025
Dessorção a temperatura programada			
249	0,288		0,025
252	0,264		0,023
257	0,392		0,034
260	0,758		0,066
262	1,694		0,148
267	5,44		0,474
270	7,544		0,657
273	8,623		0,751
275	8,209		0,715
280	5,408		0,471
283	4,054		0,353
288	2,518		0,219
291	1,999		0,174
296	1,392		0,121
301	0,946		0,082

306	0,696		0,061
311	0,525		0,046
316	0,39		0,034
321	0,305		0,027
324	0,279		0,024
329	0,218		0,019
332	0,198		0,017
334	0,168		0,015
337	0,163		0,014
339	0,14		0,012
342	0,111		0,010
345	0,11		0,010
347	0,096		0,008
350	0,083		0,007
352	0,079		0,007
355	0,067		0,006
358	0,069		0,006
360	0,067		0,006
363	0,065		0,006
365	0,054		0,005
368	0,052		0,005

C.2.3. Ensaio em branco para 800 ppm

Tabela C.6. Ensaio em branco para 800 ppm

Adsorção temperatura ambiente		
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	9,657	3,5
5	9,766	3,8
7	9,894	3,8
10	10,103	3,7
13	9,808	3,7
15	9,932	3,8
18	10,169	3,7
20	9,963	3,7
23	10,124	3,8
26	10,106	3,8
31	10,048	3,8
33	10,16	3,8
36	10,198	3,9
38	10,11	3,9
Dessorção a temperatura ambiente		
41	7,965	0
44	2,076	0
46	1,335	0
49	1,025	0
51	0,726	0
54	0,604	0
59	0,439	0

62	0,307	0
64	0,35	0
69	0,19	0
74	0,139	0
77	0,117	0
80	0,126	0
82	0,107	0
85	0,081	0
87	0,069	0
92	0,066	0
95	0,061	0
98	0,062	0
100	0,041	0
103	0,047	0
105	0,034	0

C.2.4. Curva de adsorção/dessorção para 800 ppm

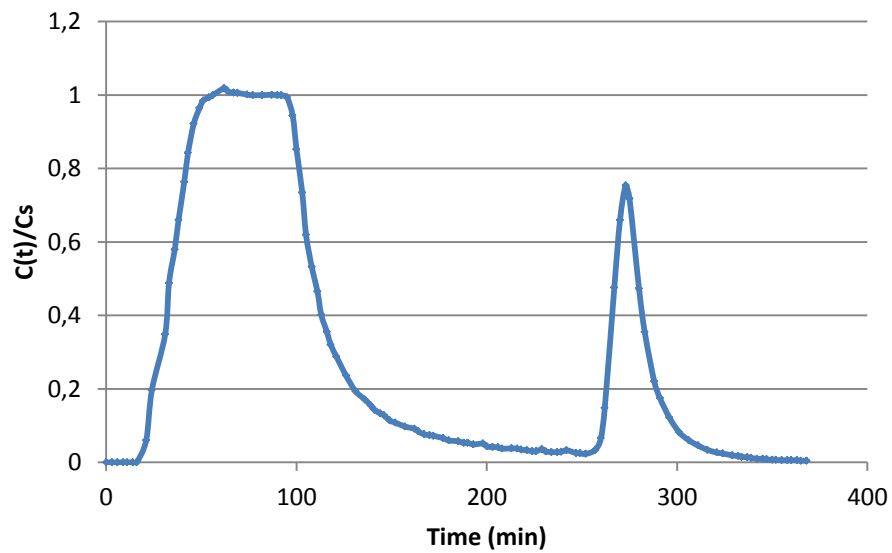


Figura C.2. Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 800 ppm.

C.3. Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 400 ppm.

C.3.1. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 400 ppm

Tabela C.7. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 400 ppm

Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	5,072	2,7
5	6,002	2,7
10	5,621	2,5
15	6,182	2,4
20	6,341	2,3
25	6,095	2,3
30	6,057	2,3
35	6,074	2,2
40	6,029	2,2
45	5,963	2,2

C.3.2. Ensaio de adsorção/dessorção para 400 ppm

Tabela C.8. Ensaio de adsorção/dessorção para 400 ppm

Adsorção a temperatura ambiente			
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)	C(t)/Cs
0	1,539	0	0
2	0,912	0	0
5	0,656	0	0
8	0,539	0	0
10	0,416	0	0
13	0,334	0	0
15	0,309	0	0
18	0,226	0	0
21	0,219	0	0
26	0,149	0	0
31	0,12	0	0
33	0,138	0	0
36	0,084	0	0
39	0,083	0	0
41	0,072	0	0
44	0,046	0	0,009
55	0,087	0	0,017
58	0,195	0	0,038
63	1,95	1,0	0,376
66	3,289	1,5	0,635
68	4,295	1,7	0,829
71	4,723	1,7	0,912
73	4,928	1,7	0,951

76	5,006	1,7	0,966
79	5,07	1,8	0,979
81	5,147	1,8	0,993
84	5,147	1,8	0,993
86	5,134	1,8	0,991
89	5,125	1,8	0,989
91	5,183	1,8	1,000
94	5,154	1,8	0,995
97	5,192	1,8	1,002
102	5,195	1,8	1,003
Dessorção a temperatura ambiente			
104	5,107	1,7	0,986
107	5,006	1,7	0,966
110	4,976	1,6	0,960
112	4,923	1,5	0,950
115	4,719	1,4	0,911
117	4,416	1,2	0,852
120	4,222	1,0	0,815
122	3,92	0,8	0,757
127	3,493	0,6	0,674
132	2,929	0,3	0,565
135	2,706	0,2	0,522
137	2,476	0,1	0,478
140	2,305	0	0,445
142	2,05	0	0,396
145	1,961	0	0,378
148	1,813	0	0,350
150	1,681	0	0,324
153	1,581	0	0,305
158	1,398	0	0,270
160	1,227	0	0,237
163	1,291	0	0,249
166	1,104	0	0,213
168	1,073	0	0,207
170	1,013	0	0,196
175	0,95	0	0,183
178	0,878	0	0,169
183	0,842	0	0,163
185	0,818	0	0,158
188	0,708	0	0,137
190	0,694	0	0,134
193	0,656	0	0,127
198	0,588	0	0,113
201	0,549	0	0,106
206	0,497	0	0,096
208	0,504	0	0,097
211	0,474	0	0,091
213	0,463	0	0,089
216	0,443	0	0,086
219	0,408	0	0,079
221	0,401	0	0,077
226	0,399	0	0,077

229	0,429	0	0,083
231	0,402	0	0,078
234	0,34	0	0,066
Dessorção a temperatura programada			
242	0,427		0,082
244	0,291		0,056
247	0,331		0,064
250	0,537		0,104
252	1,199		0,231
255	2,704		0,522
257	4,872		0,940
260	6,716		1,296
263	8,011		1,546
265	8,558		1,652
268	7,406		1,429
270	6,065		1,171
273	4,637		0,895
276	3,583		0,692
278	2,832		0,547
281	2,32		0,448
286	1,692		0,327
288	1,436		0,277
290	1,243		0,240
293	0,99		0,191
298	0,751		0,145
300	0,653		0,126
303	0,553		0,107
306	0,499		0,096
308	0,432		0,083
310	0,388		0,075
312	0,333		0,064
318	0,273		0,053
320	0,25		0,048
323	0,222		0,043
325	0,193		0,037
328	0,181		0,035
335	0,146		0,028
338	0,143		0,028
340	0,13		0,025
343	0,12		0,023
346	0,104		0,020
351	0,091		0,018
353	0,089		0,017
356	0,071		0,014
358	0,075		0,014
361	0,049		0,009
364	0,059		0,011
366	0,056		0,011
369	0,054		0,010
374	0,045		0,009

C.3.3. Ensaio em branco para 400 ppm

Tabela C.9. Ensaio em branco para 400 ppm

Adsorção a temperatura ambiente		
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	4,281	1,4
3	4,871	1,5
6	4,833	1,5
8	4,765	1,5
11	4,674	1,5
16	5,17	1,5
18	4,851	1,5
24	4,891	1,7
29	4,779	1,5
31	4,894	1,5
34	4,867	1,4
36	4,884	1,4
39	4,924	1,5
Dessorção a temperatura ambiente		
42	3,93	0
44	1,242	0
49	0,546	0
52	0,431	0
54	0,335	0
60	0,213	0
62	0,297	0
65	0,167	0
67	0,149	0
70	0,122	0
73	0,105	0
75	0,112	0
78	0,087	0
85	0,078	0
88	0,049	0
91	0,045	0
93	0,044	0
96	0,041	0

C.3.4. Curva de adsorção/dessorção

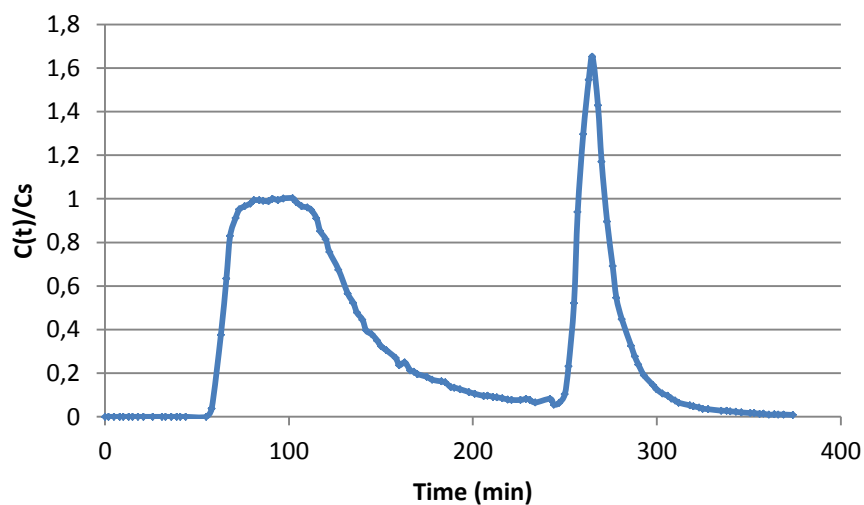


Figura C.3. Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 400 ppm.

C.4. Ensaio de adsorção e dessorção para concentração de acetato de etilo de 200 ppm.

C.4.1. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 200 ppm

Tabela C.10. Estabilização da mistura ar e acetato de etilo para 200 ppm

Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	5,225	1,1
5	3,904	1,4
10	3,861	1,6
15	4,118	1,2
20	3,830	1,1
25	3,411	1,1

C.4.2. Ensaio de adsorção/dessorção para 200 ppm

Tabela C.11. Ensaio de adsorção/dessorção para 200 ppm

Adsorção a temperatura ambiente			
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)	C(t)/Ce
0	0,896	0	0
3	0,571	0	0
5	0,386	0	0

8	0,29	0	0
10	0,245	0	0
13	0,191	0	0
16	0,166	0	0
18	0,125	0	0
21	0,121	0	0
23	0,114	0	0
26	0,089	0	0
29	0,079	0	0
34	0,087	0	0
36	0,063	0	0
39	0,079	0	0
44	0,04	0	0
47	0,032	0	0,011
49	0,073	0	0,025
54	0,214	0	0,074
57	0,3	0	0,104
59	0,422	0	0,146
62	0,73	0	0,253
65	1,257	0	0,436
67	1,707	0,2	0,592
70	2,083	0,4	0,723
75	2,544	0,5	0,883
78	2,685	0,5	0,932
83	2,813	0,6	0,976
85	2,837	0,6	0,985
88	2,881	0,5	1,000
90	2,893	0,5	1,004
93	2,836	0,5	0,984
96	2,873	0,6	0,997
98	2,88	0,5	1,000
101	2,918	0,5	1,013
103	2,889	0,6	1,003
Dessorção a temperatura ambiente			
107	2,864	0,6	0,994
112	2,892	0,5	1,004
117	2,85	0,5	0,989
122	2,708	0,4	0,940
125	2,66	0,3	0,923
127	2,446	0,2	0,849
130	2,364	0,1	0,820
135	2,014	0	0,699
138	1,878	0	0,652
140	1,766	0	0,613
143	1,56	0	0,541
146	1,472	0	0,511
148	1,373	0	0,476
153	1,15	0	0,399
158	1,042	0	0,362
161	0,987	0	0,343
164	0,912	0	0,317
166	0,842	0	0,292

169	0,804	0	0,279
171	0,749	0	0,260
176	0,701	0	0,243
179	0,641	0	0,222
181	0,621	0	0,216
184	0,596	0	0,207
187	0,561	0	0,195
189	0,531	0	0,184
192	0,502	0	0,174
194	0,481	0	0,167
197	0,463	0	0,161
200	0,454	0	0,158
205	0,398	0	0,138
207	0,407	0	0,141
210	0,35	0	0,121
215	0,32	0	0,111
218	0,326	0	0,113
220	0,311	0	0,108
223	0,322	0	0,112
225	0,303	0	0,105
228	0,208	0	0,072
231	0,278	0	0,096
233	0,275	0	0,095
238	0,244	0	0,085
244	0,279	0	0,097
249	0,249	0	0,086
251	0,243	0	0,084
254	0,213	0	0,074
259	0,199	0	0,069
261	0,184	0	0,064
264	0,196	0	0,068
267	0,181	0	0,063
269	0,228	0	0,079
274	0,171	0	0,059
277	0,155	0	0,054
282	0,15	0	0,052
287	0,161	0	0,056
289	0,17	0	0,059
292	0,132	0	0,046
297	0,118	0	0,041
302	0,146	0	0,051
305	0,139	0	0,048
307	0,147	0	0,051
310	0,152	0	0,053
315	0,114	0	0,040
320	0,11	0	0,038
323	0,141	0	0,049
328	0,116	0	0,040
330	0,115	0	0,040
333	0,111	0	0,039
338	0,096	0	0,033
341	0,103	0	0,036

343	0,099	0	0,034
348	0,096	0	0,033
351	0,094	0	0,033
356	0,086	0	0,030
361	0,076	0	0,026
366	0,09	0	0,031
371	0,091	0	0,032
376	0,075	0	0,026
381	0,074	0	0,026
383	0,085	0	0,029
413	0,058	0	0,020
441	0,049	0	0,017
472	0,047	0	0,016
502	0,043	0	0,015
530	0,031	0	0,011
561	0,033	0	0,011
592	0,028	0	0,010
622	0,02	0	0,007
651	0,032	0	0,011
684	0,033	0	0,011
712	0,02	0	0,007
742	0,026	0	0,009
773	0,02	0	0,007
804	0,017	0	0,006
863	0,019	0	0,007
922	0,015	0	0,005
984	0,009	0	0,003
1043	0,011	0	0,004
1102	0,013	0	0,005
1133	0,018	0	0,006
Dessorção a temperatura programada			
1142	0,011		0,004
1144	0,023		0,008
1147	0,022		0,008
1149	0,022		0,008
1152	0,04		0,014
1155	0,056		0,019
1157	0,179		0,062
1160	0,374		0,130
1162	0,719		0,250
1165	1,381		0,479
1168	1,943		0,674
1170	2,235		0,776
1173	1,987		0,690
1175	1,598		0,555
1178	1,285		0,446
1181	1,04		0,361
1183	0,849		0,295
1186	0,727		0,252
1191	0,491		0,170
1193	0,445		0,154
1196	0,428		0,149

1201	0,31		0,108
1204	0,282		0,098
1209	0,225		0,078
1211	0,183		0,064
1214	0,187		0,065
1216	0,165		0,057
1222	0,116		0,040
1224	0,125		0,043
1229	0,09		0,031
1232	0,085		0,029
1234	0,081		0,028
1237	0,068		0,024
1240	0,06		0,021
1242	0,054		0,019
1247	0,053		0,018
1250	0,043		0,015
1252	0,048		0,017
1255	0,055		0,019
1258	0,042		0,015
1260	0,059		0,020
1263	0,03		0,010
1268	0,023		0,008
1270	0,019		0,007
1273	0,016		0,006
1276	0,022		0,008
1281	0,02		0,007

C.4.3. Ensaio em branco para 200 ppm

Tabela C.12. Ensaio em branco para 200 ppm

Adsorção a temperatura ambiente		
Tempo (min)	EtAc, área (mV s)	VOC (ppm)
0	2,779	0
5	2,078	0,3
8	2,457	0,3
13	2,492	0,3
18	2,601	0,3
21	2,507	0,5
23	2,662	0,4
26	2,676	0,2
28	2,531	0,3
31	2,531	0,2
Dessorção a temperatura ambiente		
33	2,139	0
36	0,721	0
41	0,349	0
44	0,277	0
46	0,227	0
51	0,154	0

54	0,139	0
59	0,128	0
62	0,107	0
64	0,094	0
69	0,071	0
72	0,091	0
77	0,056	0
80	0,077	0
82	0,055	0
78	0,087	0
85	0,078	0
88	0,049	0
91	0,045	0
93	0,044	0
96	0,041	0

C.4.4. Curva de adsorção/dessorção

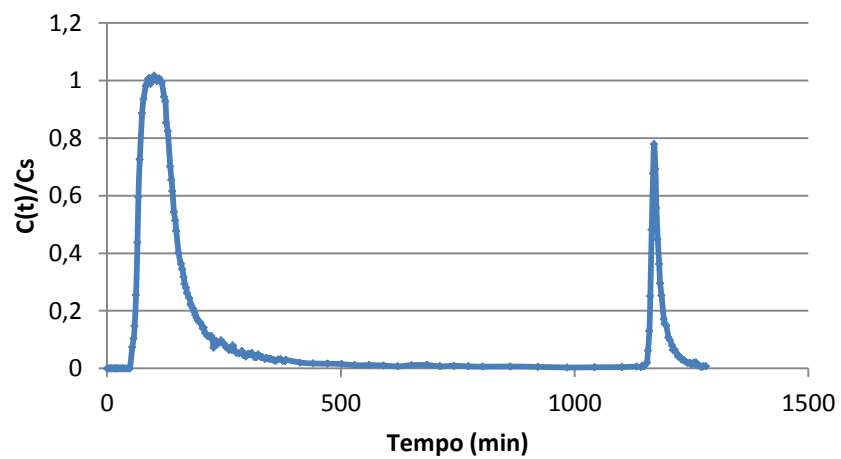


Figura C.4. Representação gráfica da curva de adsorção/dessorção do adsorvente para uma concentração de acetato de etilo de 200 ppm.

C.5. Cálculo da capacidade de adsorção

Neste anexo será exemplificado o cálculo da capacidade de adsorção para a concentração de acetato de etilo de 800 ppm.

A capacidade de adsorção foi calculada através da equação 3.1. do ponto 3.3. do capítulo 3.

$$q_{\text{adsorvida}} = \frac{C_s \times Q \times M_w}{\omega \times V_M} \times \left(A_{N|(t=t_s)} \times t_s - \int_0^{t_s} A_N dt \right)$$

Onde $q_{\text{adsorvida}}$ é a capacidade de adsorção ($\text{mg}_{\text{VOC}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$); C_s concentração do COV à saída após saturação do leito (ppm); Q o caudal total da mistura de COV e a ar (m^3/min); M_w massa molar do COV (mg/mmol); V_M volume molar gás ideal em condições PTN (ml/mmol); ω massa de adsorvente (g); t_s tempo de saturação (min) e A_N a área normalizada dos picos obtidos por cromatografia gasosa.

Neste caso,

$$C_s = 800 \text{ ppm (v/v)}$$

$$\omega = 0,1007 \text{ g}$$

$$Q = 400 \text{ ml/min}$$

$$t_s = 56 \text{ min}$$

$$M_w = 88,105 \text{ mg/mmol}$$

$$A_{N|(t_s=56\text{min})} = 0,996$$

$$V_M = 22,4 \text{ ml/mmol}$$

$$\int_0^{t_s} A_N dt = 27,582$$

$$q_{\text{adsorvida}} = \frac{800 \times 400 \times 88,105}{0,1007 \times 22,4} \times (0,996 \times 56 - 27,582) = 345 \text{ mg}_{\text{cov}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$$

Na utilização da equação anterior teve-se que definir um critério na escolha do tempo de saturação.

O tempo de saturação para cada ensaio foi escolhido com base na área normalizada (A_N), ou seja, o tempo a partir do qual a área normalizada permanecia constante e aproximadamente 1.

O $\int_0^{t_s} A_N dt$ era obtido através da aplicação da regra dos trapézios aplicada na área abaixo da curva após o início da adsorção até ao tempo de saturação (t_s).

Após a determinação da capacidade de adsorção, determinou-se também a capacidade de dessorção do adsorvente. O cálculo da capacidade de dessorção é bastante semelhante ao da adsorção, no entanto com algumas diferenças. Essas diferenças podem ser traduzidas pela seguinte Equação C.1. Em que, $q_{\text{dessorção}}$ é a capacidade de adsorção ($\text{mg}_{\text{VOC}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), $t_{\text{dessorção}}$ será o tempo de início da dessorção e $\int_{t_{\text{dessorção}}}^{t_{A_{EtAc}=0,08 \text{ mVs}}} A_N dt$ representa a área abaixo dada curva a partir do instante $t_{\text{dessorção}}$ até ao tempo em que a área de acetato de

etilo de aproximadamente 0,08 mV s ($t_{A_{EtAc}}$), no qual se considera que já não existe COV no sistema.

$$Q_{\text{dessorção}} = \frac{C_s \times Q \times M_w}{\omega \times V_M} \times \int_{t_{\text{dessorção}}}^{t_{A_{EtAc}=0,08 \text{ mVs}}} A_N dt \quad (\text{C.1})$$

Neste caso, tem que se ter especial cuidado no tempo de início de dessorção, já que não se deve contabilizar a área normalizada correspondente ao tempo necessário para a eliminação do COV do sistema. Este tempo é obtido através dos ensaios em branco.

D. Modelo de isotérmica de Langmuir

D.1. Cálculo dos parâmetros da isotérmica de Langmuir

Os parâmetros da isotérmica do modelo de Langmuir foram obtidos através da linearização da equação (Equação 1.8 do ponto 1.2.3. do capítulo 1):

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{b \times c}{1 + b \times c}$$

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_s \times b} \times \frac{1}{c} + \frac{1}{q_s}$$

Representou-se graficamente $1/q^*$ em função de $1/c$ e com ajuste a uma regressão linear ($y=mx+a$) obteve-se os parâmetros q_s e b (Figura D.1), em que $1/q_s=0,002$ e $1/(q_s \times b)=0,5624$.

Tabela D.1. Cálculos intermédios ao ajuste do modelo de Langmuir.

q^* (mg _{COV} /g _{adsorvente})	$1/q^*$ (g _{adsorvente} /mg _{COV})	c (ppm)	$1/c$ (ppm ⁻¹)	q_s (mg _{COV} /g _{adsorvente})	b (ppm ⁻¹)
362	0,0028	1000	0,0010	500	0,003556
345	0,0029	800	0,0013		
385	0,0026	400	0,0025		
199	0,0050	200	0,0050		

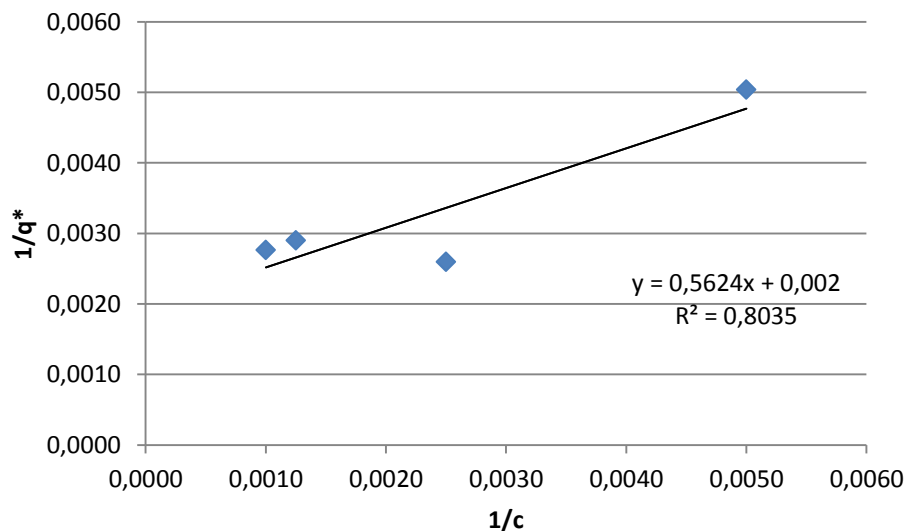


Figura D.1. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.

Após a determinação dos parâmetros da isotérmica de Langmuir representou-se graficamente as capacidades de adsorção obtidas experimentalmente (q^* _{experimental}) e as

capacidades de adsorção obtidas pela equação do Modelo de Langmuir (q^*_{Langmuir}) em função da concentração de acetato de etilo à saída após saturação do leito (c), obtendo-se a seguinte Figura D.2.

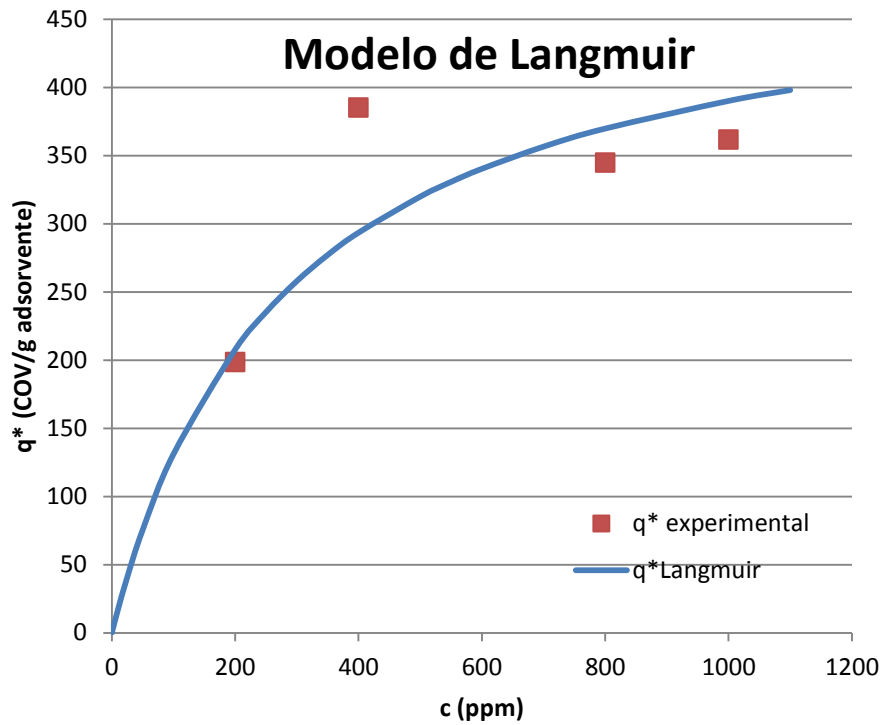


Figura D.2. Representação gráfica do ajuste da isotérmica de Langmuir aos resultados obtidos