



Avaliação do desempenho de materiais de carbono na adsorção de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

VITÓRIA COSTA MEIRA

Novembro de 2016

Avaliação do desempenho de materiais de carbono na adsorção de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

Vitória Costa Meira

Novembro de 2016

Orientação: Doutora Maria Madalena Alves de Freitas

Co-Orientação: Doutora Paula Cristina Pereira Silva

AGRADECIMENTOS

Prestes a concluir esta etapa, deixo aqui expresso um sincero agradecimento a quem me ajudou de forma direta e indireta durante a realização desta dissertação:

Agradeço às minhas orientadoras, Doutora Madalena Freitas e Doutora Paula Cristina Silva por todas as palavras de apoio, incentivo e encorajamento e toda a disponibilidade que tiveram para me ajudar a resolver os inúmeros problemas que tive durante a execução do trabalho experimental.

Agradeço, também à Engenheira Paula Venda pela prontidão na execução dos termogramas e à Doutora Salomé Soares do Laboratório de Catálise e Materiais (FEUP) pela disponibilidade na realização dos *TPDs*.

Agradeço ao Doutor António Alfredo Crispim, diretor do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), por me proporcionar uma bolsa de investigação durante os meses da realização desta dissertação.

Agradeço à minha amiga e companheira deste longos meses, Ana Almeida, pela amizade, apoio e companheirismo. Agradeço também pela ajuda e motivação durante as inúmeras vezes que estive prestes a desistir. Obrigada por todos estes meses de gargalhadas e pela partilha de todos os bons momentos que passamos juntas.

Agradeço aos meus pais por estarem sempre ao meu lado, por acreditarem em mim e por todo o esforço que tiveram de fazer para concluir este mestrado. Espero um dia conseguir retribuir tudo o que me conseguiram proporcionar.

SUMÁRIO

A poluição causada pelos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) afeta a qualidade do ar e é potencialmente nociva para a saúde pública. O controlo e redução destas emissões constituem um dos principais interesses da indústria.

O principal objetivo desta dissertação foi estudar o comportamento de materiais de carbono provenientes de resíduos *wet-blue* na adsorção de compostos orgânicos voláteis nomeadamente acetato de etilo. Foi abordada a influência da área superficial específica e da química superficial na adsorção de acetato de etilo usando carvão ativado como adsorvente.

Nos ensaios de adsorção utilizou-se um reator de leito fixo em U e foram obtidas as curvas de rotura mantendo uma concentração inicial média de acetato de etilo de 300 ppm e utilizando cerca de 100 mg de amostra.

Relativamente à influência da área superficial específica, a gama estudada foi de 1284 a 1972 m²/g e a gama da capacidade de adsorção obtida foi de 164 a 330 mg COV/g. Verificou-se que quanto maior a área superficial específica maior o tempo de rotura pois quanto mais desenvolvida for a estrutura porosa maior é a capacidade de adsorção e consequentemente maior o tempo ao qual se verifica a saturação.

Para estudar a influência da química superficial foram introduzidos grupos funcionais oxigénio do tipo ácido carboxílico, anidrido carboxílico e lactona através de uma oxidação em fase líquida. Para analisar a influência dos grupos funcionais na adsorção de acetato de etilo foram feitos três tratamentos térmicos onde se conseguiu eliminar seletivamente alguns dos grupos introduzidos. Verificou-se que a presença dos grupos funcionais do tipo ácido carboxílicos e lactona, não melhora a capacidade de adsorção e que a remoção dos grupos ácido carboxílico da superfície do carvão favorece a adsorção de acetato de etilo.

Foram efetuados ensaios para estudar a influência nas curvas de rotura do sentido de escoamento de gás no leito e do grau de compactação do leito. Verificou-se que, no sentido descendente, o tempo de rotura é baixo devido a fuga de acetato de etilo nos instantes iniciais, indicando possivelmente a presença de caminhos preferenciais.

Quanto ao grau de compactação do leito, observou-se que as duas réplicas com o leito expandido são reprodutíveis e representam melhor o comportamento do material adsorvente. No entanto os valores obtidos com o leito intermédio são mais concordantes com os resultados da literatura e com trabalhos anteriormente publicados.

Relativamente aos testes realizados para verificar o comportamento do carvão ativado em dois ciclos de adsorção-dessorção observou-se que capacidade de adsorção do carvão é diminuída com o aumento do número ciclos de adsorção-dessorção.

Palavras-chave: COVs, acetato de etilo, carvão ativado, *wet-blue*, adsorção.

ABSTRACT

Pollution caused by Volatile Organic Compounds (VOCs) affects air quality and it is potentially harmful to public health. In fact, control and reduction of these emissions are a major concern of industry.

The main goal of this work was to study the behaviour of carbon materials prepared from wet-blue wastes in the adsorption of volatile organic compounds such as ethyl acetate. The influence of the specific surface area and surface chemistry in the adsorption of ethyl acetate was also studied.

Adsorption tests were performed using an U-shaped fixed bed reactor, and adsorption breakthrough curves were obtained at an ethyl acetate initial concentration of 300 ppm and using 100 mg of activated carbon sample.

Regarding to the influence of the specific surface area in the adsorption process, surface areas ranging from 1284 to 1972 m²/g were studied and, consequently, the adsorption capacity obtained was in the range of 164 to 330 mg VOC/g. It was found that increasing the specific surface area, the rupture time increases as expected. A more developed porous structure results in a higher adsorption capacity and, therefore, it takes longer for saturation to occur.

To study the influence of surface chemistry, the activated carbon was treated by liquid-phase oxidation in order to introduce oxygen functional groups like carboxylic acids, anhydrides and lactones. To analyse the influence of these groups in the adsorption of ethyl acetate, three thermal treatments were performed, in which some of these groups were selectively removed. It was found that the presence of the carboxylic acids and lactones does not improve the adsorption capacity of the activated carbon. Besides, it was observed that the removal of such groups from the carbon surface promotes ethyl acetate adsorption.

The influence of gas flow direction and of bed packing degree on the adsorption curves was studied. Concerning the influence of gas flow direction it was found that with downward flow, rupture time is lower due to escape of ethyl acetate at the early stages of the process, possibly indicating the presence of preferential pathways.

Additionally, assays with different bed packing degrees were carried out, in order to verify its influence on the adsorption process. It was observed that both replicas with expanded bed are reproducible and illustrate better the adsorbent behaviour. However, the values obtained for the intermediate packing bed degree are more consistent with the literature review.

Two cycles of adsorption-desorption in a specific activated carbon (AC2) were performed, in order to study its behaviour in the adsorption. It was observed that the rupture curves shift to the left side since the carbon adsorption capacity decreases when increasing adsorption-desorption cycle's number.

Keywords: VOCs, ethyl acetate, activated carbon, wet-blue, adsorption.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	x
Nomenclatura	xii
Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento geral	1
1.2 Compostos Orgânicos Voláteis	2
1.3 Técnicas de Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis.....	4
1.3.1 Adsorção	5
1.3.2 Carvão Ativado	7
1.4 Isotérmicas de adsorção	11
Capítulo 2 Estado da Arte	15
2.1. Preparação de carvão ativado a partir de vários precursores	15
2.2 Adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs)	18
Capítulo 3 Instalação e Métodos Experimentais	25
3.1 Preparação das amostras	25
3.2 Caracterização das amostras	25
3.2.1 Análise Textural	25
3.2.2 Análise imediata / Análise termogravimétrica	26
3.2.3 Dessorção a temperatura programada.....	26
3.3 Ensaio de Adsorção.....	26
3.3.1 Instalação Experimental.....	26
3.3.2 Ensaio de adsorção	29
Capítulo 4 Estudo da adsorção de COVs em carvões ativados	31
4.1 Caracterização das amostras	31
4.1.1 Análise imediata e termogravimétrica	31
4.1.2 Análise textural	32
4.1.3 Análise por TPD (<i>temperature-programmed desorption</i>) dos carvões modificados por oxidação em fase líquida.....	34
4.2 Estudo da influência da área superficial específica dos carvões ativados na adsorção de acetato de etilo	35
4.3 Estudo da influência da química superficial de carvões ativados na adsorção de acetato de etilo	37
4.4 Estudo da influência do sentido de escoamento do gás no leito	40
4.5 Estudo da regeneração do carvão ativado	42
Capítulo 5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	45

Referências Bibliográficas	47
Apêndices.....	51
Apêndice A - Exemplos de Cálculo	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Técnicas aplicáveis ao tratamento de COVs e as condições mais indicadas para a sua aplicação [reproduzido de 6].	5
Figura 2- Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC [6].	8
Figura 3- Principais grupos funcionais na superfície do carvão [adaptado de 12].	10
Figura 4- Tipos de isotérmicas de adsorção [10].	11
Figura 5- Estrutura porosa do material carbonizado obtido a partir das fibras de coco não ativado (a.) e ativado (b.). Adaptado de [6].	17
Figura 6- Quantidade dos grupos funcionais nomeadamente grupos lactona, fenol e carboxílicos na superfície dos carvões estudados [25]. GAC- carvão ativado original; GAC/AM- carvão tratado com $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; GAC/SH- carvão tratado com NaOH ; GAC/NA- carvão tratado com HNO_3 ; GAC/SA- carvão tratado com H_2SO_4 ; GAC/PA- carvão tratado com H_3PO_4 .	20
Figura 7- a) Espectro obtido por TPD, b) Quantidade de CO_2 para as três amostras estudadas [28]. AC- carvão ativado comercial; 5S-AC- carvão tratado com ácido sulfúrico 5%; 10S-AC- carvão tratado com ácido sulfúrico 10%.	22
Figura 8- Espectro obtido por FTIR [29]. AC-A-carvão ativado original; AC-AO- carvão tratado com oxalato dihidratado 5M; AC-SA- carvão tratado com ácido sulfâmico 0,5M; AC-FA- carvão tratado com ácido fórmico puro.	23
Figura 9- Vista de corte do forno vertical. a: resistências elétricas; b: termopar; c: reator; d: amostra; e: lã de sílica.	27
Figura 10 - Diagrama PI da instalação experimental.	28
Figura 11- Termogramas das amostras AC3 e AC3-ox.	31
Figura 12-Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K para os carvões estudados.	33
Figura 13- Espectros TPD antes e após da oxidação em fase líquida do carvão AC3. a) evolução de CO; b) evolução do CO_2 .	34
Figura 14- Curvas de rotura para o acetato de etilo utilizando os carvões AC1, AC2, AC3 e AC4 com áreas superficiais específicas distintas.	36
Figura 15- Curvas de rotura obtidas para o estudo da influência da química superficial na adsorção de acetato de etilo.	38
Figura 16- Curvas de rotura para o carvão AC3-ox TT150.	39
Figura 17- Curvas de rotura para a amostra AC2 com escoamento no sentido descendente.	40
Figura 18- Curvas de rotura para os ensaios que abordam o efeito do empacotamento do leito.	41
Figura 19- Curvas de rotura para os dois ensaios de adsorção/dessorção.	42
Figura 20- $(P/P_0)/V_a \cdot (1-(P/P_0))$ em função P/P_0 .	52

Figura 21- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0 e 0,113.	53
Figura 22- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0,113 e 0,498.	53
Figura 23- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa superior a 0,498.	54
Figura 24- Volume adsorvido em função da espessura de líquido adsorvido à pressão relativa.	54
Figura 25- Termograma relativo ao carvão AC4.	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Emissões de COVs não metânicos no sector da indústria e construção [5].	3
Tabela 2- Emissão de gases entre 1990 e 2012 em Portugal [5].	3
Tabela 3- Limites de emissão de poluentes para Portugal [5].	4
Tabela 4- Condições de funcionamento das técnicas de fim de linha [6].	5
Tabela 5- Condições de utilização de carvão ativado e zeólitos como adsorventes. [6].	6
Tabela 6- Condições de ativação e área superficial específica B.E.T. das amostras analisadas.	30
Tabela 7- Análise imediata.	32
Tabela 8- Resultados da análise das isotérmicas pelos métodos BET e t.	33
Tabela 9- Quantidades de CO e CO ₂ obtidos pela integração das áreas sob os picos TPD para as amostras AC3 e AC3-ox.	35
Tabela 10- Resultados da análise das curvas de rotura.	36
Tabela 11- Resultados obtidos pela análise das curvas de rotura.	38
Tabela 12- Resultados obtidos pela análise das curvas de rotura para os ensaios realizados.	42

NOMENCLATURA

b	Constante de equilíbrio de adsorção (L/mg)
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
C ₀	Concentração inicial de acetato de etilo (ppm)
C _e	Concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg/L)
COV	Composto orgânico volátil
COVNM	Composto orgânico volátil não metânico
FC	Flow controller / controlador mássico
FID	Flame ionization detector / detetor de ionização por chama
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy / infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
K _{ad}	Constante de <i>Freundlich</i> (mg/g)
GC	Gas chromatography / cromatografia gasosa
n	Grau de heterogeneidade da superfície
ppmv	parte por milhão em volume
PM _{2,5}	Particulate material / material particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm
PM ₁₀	Particulate material / material particulado com diâmetro inferior a 10 µm
q _e	Massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg adsorvente/g carvão)
q _{max}	Constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)
S _{BET}	Área superficial específica calculada através do B.E.T
SEM/EDS	Scanning electron microscope / microscopia electrónica de varrimento com microanálise por raio x
TC	Temperature controller / controlador de temperatura
TT	Temperature transmitter / transmissor de temperatura
W	Quantidade de gás adsorvido a pressões relativas P/P ₀ (cm ³)
W _m	Quantidade adsorvida na monocamada (cm ³).

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO GERAL

A poluição causada pelos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) afeta a qualidade do ar e é potencialmente nociva para a saúde pública, sobretudo em consequência da utilização de solventes orgânicos em determinadas atividades e instalações. Os COVs são compostos orgânicos que volatilizam a condições normais de pressão e temperatura e incluem a maioria dos solventes e combustíveis, sendo emitidos tanto por fontes fixas, com destaque para as indústrias de processamento de petróleo, como por fontes móveis como resultado da queima de combustíveis fósseis por veículos automóveis [1].

A emissão de COVs está cada vez mais controlada e regulada na indústria. Por este motivo, o controlo e redução destas emissões e a recuperação de compostos voláteis que possam ser aproveitados ou reintegrados no processo produtivo constituem um dos principais interesses da indústria. Assim, é necessário que ocorra um aumento do controlo das fontes emissoras de compostos orgânicos voláteis bem como a adoção de padrões de emissão rigorosos e específicos para as diversas fontes de emissão [1, 2].

Existem várias tecnologias utilizadas para o tratamento das emissões de compostos orgânicos. A partir do momento em que essas correntes se tornam menos tóxicas, outras técnicas de tratamento passam a ser mais convenientes, principalmente sob o ponto de vista económico e técnico como por exemplo a adsorção [2].

A grande maioria dos processos industriais opera com concentrações de COVs baixas, na grande maioria das vezes abaixo dos 200 ppmv. Para estes casos, a tecnologia de adsorção torna-se bastante eficaz, e já é amplamente utilizada em diversos processos industriais, tanto na separação como na purificação de gases.

Os processos de separação por adsorção têm ganho cada vez mais espaço no

tratamento de efluentes industriais devido ao avanço de estudos experimentais em escala laboratorial que contribuem para a melhoria do funcionamento de equipamentos de grande escala com aplicação industrial, bem como no desenvolvimento de adsorventes mais específicos para os diversos processos [2].

A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Os materiais de carbono estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com peso molecular na faixa de 45 a 130 g/mol [2].

O principal objetivo desta dissertação é estudar o comportamento de materiais de carbono provenientes de resíduos *wet-blue* na adsorção de compostos orgânicos voláteis, nomeadamente acetato de etilo. Assim, irá ser abordada a influência da área superficial específica e da química superficial nestes materiais.

1.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Segundo o Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de agosto, composto orgânico volátil ou COV define-se como um composto orgânico com uma pressão de vapor igual ou superior a 0,01 kPa a 293,15 K ou com uma volatilidade equivalente nas condições de utilização específicas. Esta definição engloba compostos químicos como hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e halogenados, álcoois, aldeídos, esteres, cetonas, amidas, entre outros. Os compostos orgânicos voláteis possuem elevada pressão de vapor sob condições normais, pelo que vaporizam facilmente e podem ser emitidos para a atmosfera [3].

Os COVs da classe dos hidrocarbonetos são geralmente agrupados em metano e outros compostos orgânicos não metânicos. O metano é um componente importante pois o seu impacto ambiental contribui para o aquecimento global e para a produção de ozono ao nível do solo ou a baixa atmosfera [4].

A emissão de COVs para a atmosfera pode ter origem tanto em processos naturais como em processos antropogénicos. A utilização de tintas, produtos de proteção de superfícies e de limpeza de metais que contêm solventes estão na origem da emissão antropogénica de quantidades significativas de COVs para a atmosfera. As fontes móveis, em particular os transportes rodoviários, constituem outra fonte de emissão, não só devido às emissões dos gases de exaustão, mas também como resultado da evaporação de combustíveis [4].

A poluição provocada pelos compostos orgânicos voláteis afeta a qualidade do ar e é potencialmente nociva para a saúde pública, sobretudo em resultado da utilização de solventes orgânicos em determinadas atividades e instalações. Assim, as emissões de COVs podem contribuir para a formação de oxidantes fotoquímicos na camada limite da troposfera. Na atmosfera estes compostos combinam-se com os óxidos de azoto (NO_x), originando ozono troposférico, um dos principais constituintes do nevoeiro fotoquímico [4]. Na tabela 1 apresentam-se as emissões de COVs não metânicos no sector da indústria e construção em Portugal.

TABELA 1- Emissões de COVs não metânicos no sector da indústria e construção [5].

Setor (Gg)	Histórico					Projeção
	2005	2010	2011	2012	2015	2020
Química	12,3	11,1	11,5	11,1	10,3	10,9
Uso doméstico	10,3	10,4	10,3	10,2	9,8	9,8
Alimentação e bebidas	10,8	11,5	10,7	10,7	10,6	10,7
Tintas	21,5	17,4	15,7	14,1	13,9	14,1
Fabricação de produtos químicos	20,1	19,3	19,2	19,1	17,2	18,2

As emissões dos poluentes atmosféricos têm vindo, desde 1990, a reduzir significativamente sendo as melhorias mais acentuadas registadas entre 2012 e 2015. Esta diminuição teve como principais fatores a alteração nos tipos de combustíveis utilizados nos diversos sectores, principalmente na indústria, a redução da atividade industrial e a introdução de tecnologias de controlo de emissão de gases. As emissões estimadas para 2020 têm em consideração as políticas e medidas em vigor para limitação de emissões de COV, bem como as medidas de controlo existentes.

Na tabela 2 apresenta-se a diminuição da emissão de gases entre o período de 1990 e 2012 em Portugal.

TABELA 2- Emissão de gases entre 1990 e 2012 em Portugal [5].

Poluente	1990-2012	2005-2012
NO_x	-31%	-41%
COVNM	-43%	-13%
SO_2	-86%	-42%
NH_3	-25%	-4%
$\text{PM}_{2,5}$	-24%	-18%
PM_{10}	-16%	-29%
CO	-61%	-20%

A preocupação com a conservação da natureza fez com que se criassem políticas ambientais de forma a monitorizar os COVs emitidos para a atmosfera e a reduzir o impacto ambiental.

O Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto, estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, aplicando-se também às atividades que usam solventes orgânicos e cujos limiares de consumo sejam superiores aos previstos no Anexo VII do referido diploma. Este diploma revogou o Decreto-Lei n.º 242/2001, de 31 de agosto, que transpôs para o direito nacional a Diretiva 1999/13/CE, de 11 de março, relativa às emissões de compostos orgânicos voláteis provenientes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações [5].

Na tabela 3 apresentam-se os tetos de emissão de poluentes definidos para Portugal até 2020, segundo o Protocolo à Convenção de 1979 sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância, relativo à Redução da Acidificação, da Eutrofização e do Ozono Troposférico, assinado em Gotemburgo em 1999 [3].

TABELA 3- Limites de emissão de poluentes para Portugal [5].

Poluente	2005 (Gg)	Redução face a 2005	Objetivo em 2020 (Gg)
SO ₂	177	63%	65
NO _x	256	36%	164
NH ₃	50	7%	47
COV	207	18%	170
PM _{2,5}	65	15%	55

1.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

De forma a respeitar os limites de emissões de poluentes para a atmosfera torna-se necessário prevenir a libertação de COVs através da redução do consumo de solventes, modificação de processos, equipamentos ou matérias-primas. Caso estas medidas primárias não funcionem é preciso recorrer a tratamentos de fim de linha [6].

As técnicas de fim de linha podem designar-se por técnicas de recuperação tais como a separação por membranas, condensação e a adsorção ou técnicas de eliminação às quais pertencem a biofiltração e a oxidação térmica e a catalítica.

Na tabela 4 apresentam-se as condições de funcionamento das técnicas de fim de linha.

TABELA 4- Condições de funcionamento das técnicas de fim de linha [6].

Técnica		Concentração de COV (ppmv)	Caudal (m ³ /s)	Temperatura (°C)	Eficiência (%)
Recuperação	Membranas	Inferior a 20 000	0,1-1	Ambiente	90-99
	Condensação	5000- 10 000	0,05-10	50-80	70-85
	Adsorção	50-10000	0,05-3	Ambiente	90-99
	Absorção	500-5000	1-50	Baixa	90-98
Eliminação	Biofiltração	10-5000	Inferior a 7	15-55	60-95
	Oxidação térmica	20- 20 000	0,5-250	750-1000	95-99
	Oxidação catalítica	100-2000	0,5-25	30-50	90-99

Na figura 1 apresentam-se as várias técnicas aplicáveis ao tratamento de COVs e as condições mais indicadas para a sua utilização com base no caudal e concentração da emissão gasosa a tratar.

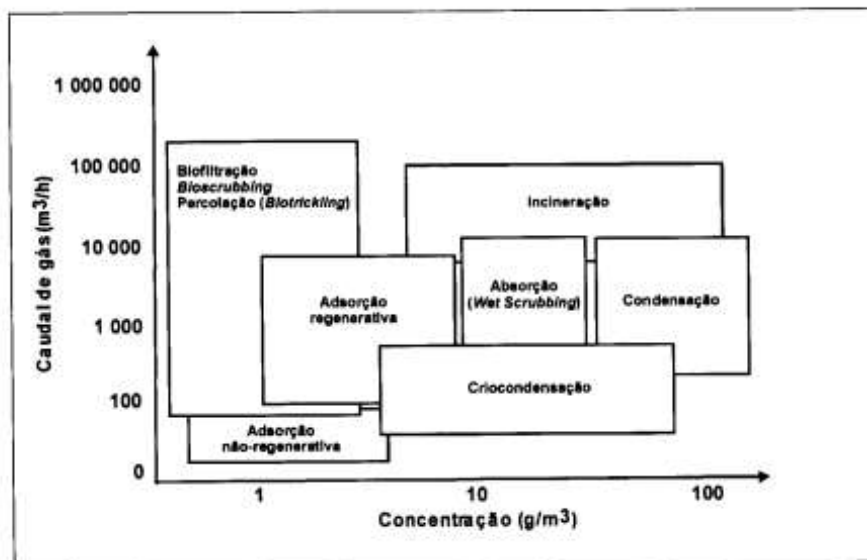


FIGURA 1- Técnicas aplicáveis ao tratamento de COVs e as condições mais indicadas para a sua aplicação [reproduzido de 6].

1.3.1 ADSORÇÃO

É um processo de remoção em fase heterogénea pelo qual as moléculas são retidas numa superfície sólida removendo-as do efluente gasoso. Quando esta

superfície atinge a saturação, o conteúdo adsorvido pode ser submetido a um processo de dessorção para regenerar o adsorvente. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas num leito fixo por onde passa a fase gasosa continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato fica concentrado na superfície do adsorvente, então quanto maior e acessível for esta superfície, maior será a quantidade adsorvida. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos com partículas porosas. Como adsorvente pode ser utilizado carvão ativado, zeólitos, polímeros, sílica-gel ou silicatos de sódio-alumínio. Os adsorventes carbonados estão entre as melhores opções pela boa afinidade que apresentam com compostos orgânicos e elevada capacidade de adsorção, além de baixo custo e disponibilidade [4, 7].

Na tabela 5 apresentam-se as condições de utilização de carvão ativado e zeólitos como adsorventes.

TABELA 5- Condições de utilização de carvão ativado e zeólitos como adsorventes. [6].

	Carvão ativado	Zeólitos
Caudal de gás (Nm³/h)	100-100 000	Inferior a 100 000
Temperatura (°C)	15-80	Inferior a 250
Pressão (MPa)	0,1-2	Atmosférica

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como ligações por pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou forças de *Van der Waals*.

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase gasosa atingem a superfície do adsorvente, o desequilíbrio das forças de *Van der Waals* que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças das outras moléculas vizinhas. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou a adsorção química. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente [4, 7, 8].

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de *Van der Waals*. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre

exotérmico e reversível e o equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A adsorção física corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. [4, 7, 8]

Na adsorção química existe a formação de ligações covalentes entre a espécie adsorvida e a superfície. A energia envolvida é geralmente comparável às reações químicas e caracteriza-se por geralmente ser exotérmica e nem sempre reversível [4, 7, 8].

1.3.2 CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são materiais porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um tratamento para aumentar a porosidade interna. A sua estrutura é formada por camadas de microcristalites orientadas de um modo aleatório, conduzindo a uma estrutura com um grau de desordenação elevado. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade [7, 9].

O termo ativado refere-se a um material que teve um acréscimo numa das suas características físicas, nomeadamente na porosidade. A característica singular do carvão é a elevada superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção irá ocorrer [7,9].

Qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo, casca de coco, carvões minerais, turfas, madeiras e resíduos de petróleo. Atualmente também são utilizados como agentes precursores, caroços de cereja, pêssago, azeitonas e ossos de animais [7, 9].

Todos os carvões ativados possuem micro, meso e macroporos. Porém, dependendo do processo de fabrico aplicado, a proporção relativa de cada um deles não é igual.

Na figura 2 apresenta-se a classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC.

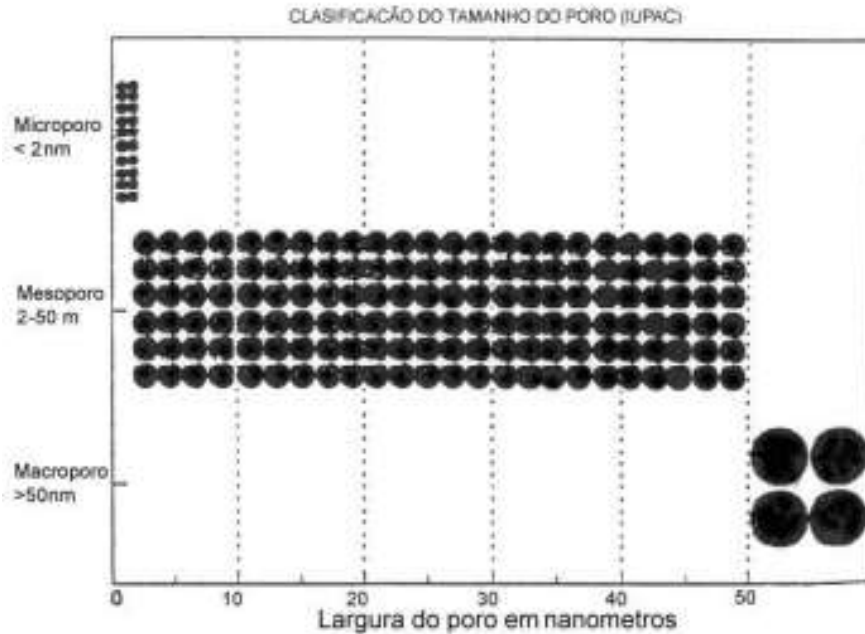


FIGURA 2- Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC [6].

A área superficial específica de um carvão ativado resulta da contribuição de uma área superficial interna ou microporosa e uma área superficial externa que inclui os mesoporos e macroporos. A diferença existente entre os dois tipos de superfície encontra-se no valor da energia de adsorção, que pode ser duas vezes superior nas paredes dos microporos, devido à sobreposição das forças de adsorção das mesmas. Por sua vez, o aumento dessa energia, faz com que os microporos sejam preenchidos com o adsorvato antes dos mesoporos e dos macroporos. Além da sua estrutura porosa, os carvões ativados possuem uma superfície fortemente heterogênea devido à presença de vários grupos funcionais, impurezas e defeitos que constituem a sua matriz [6].

A produção de carvão ativado pode ser efetuada por diferentes processos de ativação. No caso da ativação física, a carbonização e a ativação ocorrem em diferentes fases enquanto na ativação química ocorrem numa única etapa. A carbonização consiste na decomposição térmica de um precursor, sob uma atmosfera inerte, dando origem a um gás, a um líquido e a um sólido constituído essencialmente por carbono. Esta fração sólida possui uma área superficial reduzida e uma baixa capacidade de adsorção. De forma a aumentar o volume e o diâmetro dos poros procede-se à ativação. Na ativação também se pretende remover carbono desorganizado, expondo-o à ação de um agente ativante contribuindo para o desenvolvimento de uma estrutura microporosa [4, 7].

A ativação física envolve a interação de um gás com um sólido e é efetuada com agentes oxidantes (dióxido de carbono, vapor de água, ar ou oxigénio). Assim, o

carvão possui uma matriz carbonada formada por estruturas organizadas, em que os espaços vazios estão bloqueados por átomos de carbono que não foram eliminados na etapa de carbonização. Com a passagem de um gás apropriado, os átomos de carbono são gaseificados contribuindo para o aumento da porosidade e área superficial específica [4, 7].

Em relação à influência do agente oxidante na ativação, nomeadamente o dióxido de carbono e o vapor de água, resultados experimentais obtidos constataram que a microporosidade desenvolvida por ambos os agentes era distinta, sendo o volume de microporos superior no caso de ativação com CO_2 enquanto que a ativação com vapor de H_2O leva ao alargamento dos microporos. Em termos energéticos, a reação com vapor de água é mais energética do que a reação com dióxido de carbono, exigindo assim uma temperatura de ativação mais baixa [4, 7].

Na ativação química o precursor é impregnado com um agente ativante, como o cloreto de zinco, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio ocorrendo posteriormente a carbonização a temperaturas entre os 400 a 800°C. A função dos agentes químicos é de desidratar o precursor influenciando a decomposição pirolítica e inibindo a formação de alcatrões, ácido acético, metanol, entre outros, aumentando assim o rendimento do carbonizado. Experiências no estudo da influência do agente ativante nas características finais do carvão ativado, utilizando dois agentes ativantes alcalinos, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, com razões mássicas hidróxido:precursor de 0,5:1; 1:1 e 3:1, permitiram verificar que a ativação com KOH com uma razão de 3:1, origina carvões ativados com elevadas áreas superficiais específicas e elevados volumes de poros. O caudal de gás inerte também influencia as propriedades finais do carvão ativado. Assim, para a mesma proporção hidróxido/precursor, aumentando o caudal de N_2 utilizado na carbonização, a área superficial específica dos carvões obtidos é maior. Também se concluiu que para a mesma razão de impregnação, a utilização de cloreto de zinco conduz a melhores resultados e que aumentando a razão de impregnação a qualidade dos parâmetros texturais dos carvões ativados sofre uma melhoria significativa [4, 7].

A ativação química apresenta algumas vantagens relativamente à ativação física. Necessita de temperaturas mais baixas, obtendo-se desta forma carvões ativados com estrutura porosa mais heterogénea e elevadas áreas superficiais específicas. Todavia apresenta como desvantagens a necessidade de uma etapa extra para a lavagem do produto final, a retenção de agentes químicos na matriz do carvão ativado e a utilização de alguns agentes ativantes que podem ser prejudiciais para o ambiente [7].

Os carvões ativados possuem na sua estrutura quantidades apreciáveis de oxigénio, hidrogénio, azoto e cloro, podendo a sua origem estar no tipo de precursor utilizado, bem como no método de ativação. As estruturas superficiais carbono-oxigénio são aquelas com maior influência nas características superficiais e no comportamento da superfície dos carvões ativados. Nas extremidades das camadas de grafenos existem átomos de carbono insaturados, estando estes associados a elevadas concentrações de eletrões desemparelhados que possuem um papel significativo na adsorção química [6]. Na figura 3 apresentam-se os grupos funcionais existentes na superfície do carvão.

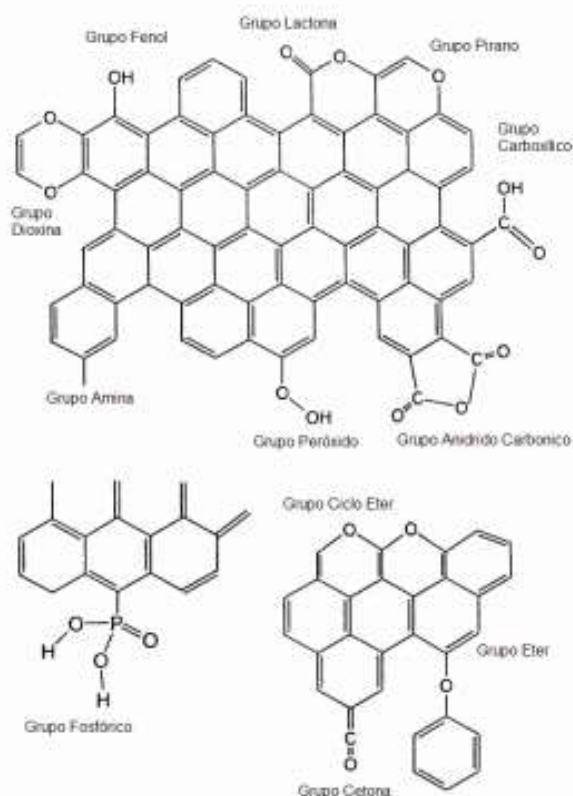


FIGURA 3- Principais grupos funcionais na superfície do carvão [adaptado de 12].

Uma forma de avaliar a química superficial do carvão ativado é através da dessorção a temperatura controlada (*Temperature-Programmed Desorption-TPD*). Esta técnica envolve a deteção de moléculas decompostas duma amostra sujeita a um aquecimento gradual e controlado sendo possível ter informação qualitativa e quantitativa dos grupos funcionais oxigénio na superfície do carvão. Por ação da temperatura, os grupos funcionais oxigénio decompõe-se em CO, CO₂ e H₂O. Assim, picos de CO₂ são obtidos a partir da decomposição de ácidos carboxílicos a baixas temperaturas ou lactonas a temperaturas mais elevadas; anidridos carboxílicos originam tanto um pico de CO₂ como CO; fenóis, éteres, carbonilos e quinonas

originam um pico CO. A oxidação em fase gasosa ou líquida pode ser utilizada para aumentar a concentração de grupos funcionais oxigênio na superfície, enquanto que por ação da temperatura e sob uma atmosfera inerte pode-se remover seletivamente os grupos funcionais.

1.4 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Na determinação experimental das isotérmicas de adsorção em fase gasosa utilizando métodos estáticos admitem-se quantidades sucessivas de substância a adsorver num volume previamente evacuado onde se encontra a amostra e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão [4, 7].

À medida que se aumenta a pressão, os poros maiores vão ficando preenchidos por condensação do adsorvato. O carvão ativado possui uma elevada capacidade de adsorção, sendo esta dependente da sua estrutura porosa [7].

Tendo por base as definições da IUPAC, as isotérmicas de adsorção gás-sólido podem ser classificadas em seis tipos, tal como é apresentado na figura 4. No entanto, apenas cinco são habitualmente encontradas para a caracterização de sólidos porosos sendo o tipo III menos comum.

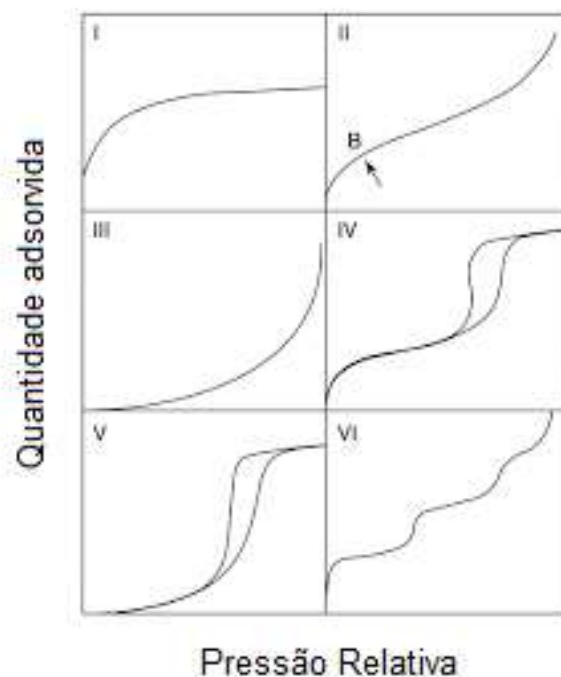


FIGURA 4- Tipos de isotérmicas de adsorção [10].

Os modelos usados para descrever as principais isotérmicas obtidas em sistemas gás-sólido são os seguintes:

- Modelo de *Langmuir*: assume que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, que existe a formação de uma monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, que o calor de adsorção é constante para todos os centros ativos da superfície e que não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas [4,7].

A isotérmica de adsorção de *Langmuir* é definida a partir da equação 1:

$$q_e = \frac{q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (1)$$

Em que:

q_e : massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, (mg adsorvente/g carvão);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg/L);

q_{max} : constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g);

b: Constante de equilíbrio de adsorção (L/mg).

- Modelo de *Freundlich*: desenvolvido para superfícies heterogêneas, assume que a adsorção ocorre em multicamadas e os centros ativos têm energias de adsorção diferentes levando a que não estejam sempre disponíveis [4,7].

A isotérmica de adsorção de *Freundlich* é definida pela equação 2:

$$q_e = K_{ad} \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que:

K_{ad} : constante de *Freundlich* (mg/g)

n: grau de heterogeneidade da superfície.

O coeficiente K_{ad} está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto que o n depende das características da adsorção. Para valores fixos de C_e e de $1/n$, q_e será tanto maior quanto maior for K_{ad} e, para valores fixos de K_{ad} e de C_e , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de $1/n$. Para valores de $1/n$ muito baixos, a capacidade de adsorção é independente de C_e e a isotérmica de adsorção aproxima-se da horizontal, com q_e aproximadamente constante, denominando-se a isotérmica de irreversível. Se o valor de $1/n$ for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com q_e a variar significativamente para

pequenas variações de C_e . Na saturação, q_e torna-se constante, independentemente do aumento de C_e , de forma que a equação de *Freundlich* não pode mais ser utilizada [4,7].

- Modelo BET (*Brunauer, Emmett e Teller*): fornece informação sobre a área superficial específica. A aplicação da equação BET a sólidos com um teor de microporos elevado não é muito adequada, uma vez que não foi desenvolvida para materiais microporosos. As hipóteses deste modelo são: homogeneidade da superfície do sólido; não se consideram interações entre uma molécula e as moléculas vizinhas, na mesma camada; a entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação [4,7,11].

O modelo BET pode ser representado pela equação 3:

$$\frac{1}{W \times \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C-1}{W_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Em que:

W- quantidade de gás adsorvido a pressões relativas P/P_0 (cm^3);

W_m – quantidade adsorvida na monocamada (cm^3).

C é a constante da equação de BET que está relacionada com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida e conseqüentemente indica a intensidade das interações adsorvato/adsorvente.

Os métodos t ou α_s fornecem informação sobre o volume de microporos e sobre a área superficial específica externa. Baseiam-se numa isotérmica de referência, obtida pela relação entre a pressão e a espessura do filme da camada adsorvida. Relativamente ao método de α_s , este consiste na normalização da quantidade adsorvida (α_s) pelo volume adsorvido para a pressão relativa igual a 0,4 [7].

CAPÍTULO 2 ESTADO DA ARTE

2.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE VÁRIOS PRECURSORES

O carvão ativado pode ser produzido a partir de diversos precursores como por exemplo, madeira, turfa, resíduos de couro, entre outros.

No artigo Yilmaz *et al* [13], o principal objetivo foi a conversão de resíduos de couro curtidos com crómio em produtos úteis. Assim, os resíduos inicialmente foram pirolisados num reator de leito fixo em atmosfera de azoto a 450°C e 600°C durante 2h sendo de seguida realizada uma ativação física a 900°C durante 4, 6, 8 e 10h (350 ml/min de CO₂).

Verificou-se que existe grande diferença nas áreas superficiais específicas obtidas a partir do método BET quando, após a pirólise se faz a lavagem com ácido clorídrico. A área superficial específica do carvão ativado após lavagem com ácido é cerca de dez vezes superior comparativamente ao carvão que não foi lavado. Também na ativação do carvão desmineralizado quando se aumenta o tempo de ativação de 8 para 10h a área específica aumenta 10% [13].

No trabalho de Magalhães *et al* [14], foram efetuados ensaios utilizando resíduos de *wet-blue* onde se realizaram ativações químicas com uma razão de impregnação (KOH:precursor) de 1:1 e 3:1 e foram testadas três temperaturas de ativação, 700, 800 e 900°C durante 1h. Concluiu-se que o material de carbono com maior área superficial específica foi preparado com uma razão de impregnação 3:1 e ativado a 900°C (1911 m²/g) e que a amostra era essencialmente microporosa.

Segundo Shah *et al* [15], a partir da pirólise de pneus a 450°C num reator descontínuo e feita uma desmineralização do *carbon black* com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico é possível aumentar a sua área superficial específica de 85 para 870 m²/g e, posteriormente se esse carvão sofrer uma ativação física a 900°C durante 2 h a sua área pode aumentar para 910 m²/g.

Comparativamente com o carvão ativado comercial usado neste estudo, cuja área superficial específica era de 990 m²/g, esta seria uma boa solução para o reaproveitamento deste resíduo.

No trabalho de Brum *et al* [16], o objetivo do estudo era a transformação de resíduos de café em produtos economicamente viáveis como o carvão ativado. Assim, os resíduos foram impregnados com ZnCl₂ na proporção de 1:1, secos a 100 °C durante 24 h e ativados a 500°C por 3 h. A ativação foi feita em atmosfera inerte (N₂) num forno tubular horizontal. O carvão obtido foi lavado sucessivas vezes com HCl e H₂O para serem retirados os resíduos do agente ativante e desobstruir os poros formados.

A área superficial específica obtida foi de 521,6 m²/g. Pela distribuição de tamanho de poros do carvão ativado produzido observou-se que a grande maioria dos poros possui tamanho inferior a 20 Å e a área superficial correspondente a microporos foi de 377,2 m²/g. Como na generalidade os carvões ativados comerciais são materiais com uma elevada capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões, tais como gases e diversos solventes, concluiu-se que os resíduos de café são bons precursores para a produção de carvão ativado [16].

No estudo publicado por Demeral *et al* [17], foi avaliado o potencial do bagaço da azeitona na produção de carvão ativado. O material precursor foi ativado fisicamente com vapor de água a uma temperatura de 900°C durante 45 minutos e obteve-se uma área superficial específica de 1106 m²/g com um volume total de poros de 0,61 cm³/g.

Segundo Phan *et al*. [18], a fibra do coco carbonizada e ativada quimicamente com ácido fosfórico, apresentou uma elevada área superficial específica (maior que 1000 m²/g) e um elevado volume de microporos, correspondendo a cerca de 80% do volume total de poros.

Na figura 5 apresenta-se a estrutura porosa de fibras de coco carbonizadas antes e após ativação obtida por microscopia electrónica de varrimento.

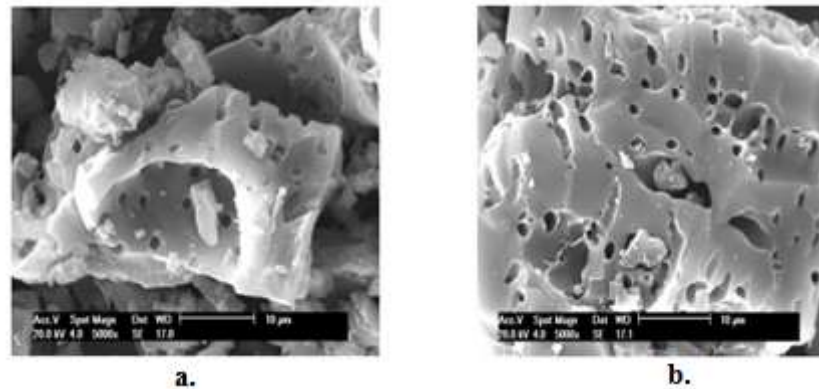


FIGURA 5- Estrutura porosa do material carbonizado obtido a partir das fibras de coco não ativado (a.) e ativado (b.). Adaptado de [6].

A partir de resíduos produzidos na colheita do algodão, Deng *et al.*[19], desenvolveram carvões ativados tratados quimicamente com H_2SO_4 e H_3PO_4 , que revelaram elevada capacidade de adsorção em testes realizados com azul de metileno.

Mestre *et al.* [20], avaliaram o potencial de adsorção do carvão preparado a partir de resíduos de sisal, ativado quimicamente com K_2CO_3 . Os melhores resultados foram observados quando se utiliza uma proporção de 0,5:1 (K_2CO_3 :sisal) e uma temperatura de carbonização de $700^\circ C$, durante 1 h, onde se obteve um carvão com uma área superficial específica de $1038 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume total de poros de $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estes resultados podem ser comparados com o carvão ativado comercial que conforme o estudo, apresentou uma área superficial específica de $1065 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume total de poros de $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$.

No estudo realizado por Schettino *et al* [21],foi avaliado o carvão ativado produzido a partir da casca de arroz, após tratamento químico realizado com o agente ativante NaOH, numa proporção de 3:2 (NaOH:casca de arroz). Nos resultados obtidos verificou-se que o carvão produzido a partir da casca de arroz lavado com ácido fluorídrico e água, previamente tratado com NaOH e carbonizado a uma temperatura de $800^\circ C$ possuía uma área superficial específica de $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de microporos de $0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$. O material precursor sem o tratamento, isto é somente lavado com ácido fluorídrico e água, originou um carvão ativado com uma área superficial específica de $530 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de microporos de $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ [21].

Segundo Fernandes *et al* [22], a ativação com $ZnCl_2$ cria mais espaço entre as cadeias de carbono levando à criação de mais microporosidade e a uma maior área superficial em comparação com o processo sem o uso do agente químico. Uma das funções mais importantes do $ZnCl_2$ é a dilatação da estrutura molecular da celulose

presente nos materiais carbonáceos, como consequência da quebra de ligações laterais das moléculas de celulose que resulta no aumento de espaços inter e intra micelas.

2.2 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)

No trabalho de Magalhães *et al* [23], em que foi estudada a adsorção do acetato de etilo e acetato de butilo, utilizando carvão ativado quimicamente com KOH na proporção 3:1 (KOH:precursor) a 800°C proveniente de resíduos de *wet-blue*, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção do carvão (S_{BET} de 1830 m²/g) segundo o modelo de *Langmuir* foi de 380 mg_{COV}/g_{carvão} para o acetato de etilo e 853 mg_{COV}/g_{carvão} para o acetato de butilo. Os testes de adsorção foram efetuados num reator de leito fixo em U utilizando 400 mL/min de corrente de entrada em que a concentração de COV variou entre 200 e 1000 ppmv.

A partir da dissertação de Campos, M [4], cujos objetivos eram 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 foram efetuadas ativações químicas utilizando KOH. O carvão ativado com melhores propriedades texturais foi o ativado a 900°C e com razão de impregnação de 3:1 (KOH:precursor) levando a uma área superficial específica de 1902 m²/g, seguindo-se o carvão preparado a 800°C e com a mesma razão de impregnação com área superficial específica de 1830 m²/g. Foi avaliado o desempenho do carvão ativado a 800°C e com uma razão de impregnação de 3:1 na remoção de acetato de etilo de uma corrente gasosa. O modelo de *Langmuir* foi ajustado aos resultados experimentais, tendo-se obtido uma capacidade de saturação de 500 mg_{COV}/g_{carvão}.

No artigo de Gil *et al* [24], o objetivo era a remoção de COVs, nomeadamente tolueno utilizando carvão ativado obtido a partir de resíduos de couro curtido. O carvão foi ativado quimicamente usando KOH, NaOH e K₂CO₃ sendo que algum resíduo foi pirolisado anteriormente e outro foi ativado diretamente.

Os ensaios de adsorção foram realizados num reator de leito fixo, com um diâmetro interno de 7 mm. O leito de adsorção consistiu em 250 mg de adsorvente em pó e com uma altura de leito entre 0,4 e 1,8 cm sendo o caudal de ar utilizado de 250 ml/min.

Os adsorventes obtidos têm elevada capacidade de adsorção de tolueno e a maioria dos adsorventes têm uma maior capacidade do que as dos carvões ativados

comerciais como por exemplo o carvão *NORIT RB3* que possui uma capacidade de adsorção de $400 \text{ mg}_{\text{tolueno}}/\text{g}_{\text{carvão}}$. Tal facto foi verificado no carvão ativado, diretamente impregnado com K_2CO_3 , com uma razão de impregnação de 0,33:1 que apresenta uma capacidade de adsorção de $700 \text{ mg}_{\text{tolueno}}/\text{g}_{\text{carvão}}$. Os materiais com melhores capacidades de adsorção de tolueno foram os adsorventes obtidos por ativação direta e impregnados com KOH 0,33:1 ou K_2CO_3 1:1 [24].

No artigo de Lin Li *et al* [25], o objetivo foi melhorar o carvão ativado comercial produzido a partir da casca de coco para a adsorção de COVs hidrofóbicos sendo o COV testado o o-xileno. Antes do tratamento químico, o carvão ativado foi fervido num banho de água durante 2 h e lavado com água desionizada, e em seguida seco num forno a 105°C durante 4 h.

Os carvões ativados foram tratados com soluções de ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, ácido fosfórico e $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Assim, estes foram mergulhados em cada solução a 70°C durante 2h e foram colocados em rotação a 35°C durante 24 h. De seguida foram lavados e secos a 105°C durante 4h [25].

A adsorção de o-xileno realizou-se à temperatura ambiente. O o-xileno, contido num borbulhador era arrastado por uma corrente de ar seco e misturado com uma segunda corrente de ar com 2176 a $2239 \text{ mg}/\text{m}^3$ de hidrocarbonetos. O carvão ativado modificado foi colocado no interior de tubos de quartzo com um diâmetro interno de 0,8 cm. O caudal total usado, 45 mL/min, passava previamente numa coluna de biofiltração e posteriormente na unidade de adsorção constituída por três reatores em série [25].

Na figura 6 apresenta-se a quantidade dos grupos funcionais nomeadamente grupos lactona, fenol e carboxílicos na superfície dos carvões estudados, obtidas por SEM/EDS.

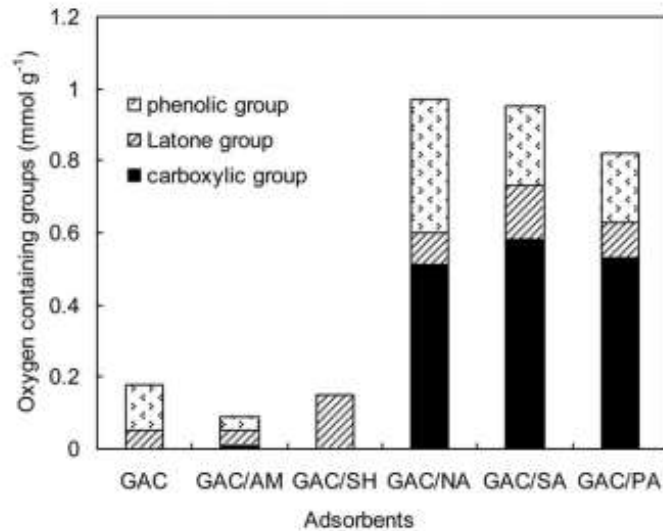


FIGURA 6- Quantidade dos grupos funcionais nomeadamente grupos lactona, fenol e carboxílicos na superfície dos carvões estudados [25]. GAC- carvão ativado original; GAC/AM- carvão tratado com $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; GAC/SH- carvão tratado com NaOH ; GAC/NA- carvão tratado com HNO_3 ; GAC/SA- carvão tratado com H_2SO_4 ; GAC/PA- carvão tratado com H_3PO_4

Observa-se que não existem grupos carboxílicos no carvão ativado original e que quando modificado por oxidação através de ácidos, a concentração total de grupos oxigénio aumentou drasticamente. O carvão que teve maior aumento de grupos carboxílicos e grupos lactona foi o tratado com ácido sulfúrico e o carvão tratado com ácido nítrico teve um maior acréscimo de grupos fenólicos [25].

A capacidade de adsorção para o carvão ativado tratado com hidróxidos foi elevada. As capacidades de adsorção para o carvão tratado com $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaOH foram, respetivamente, 305 mg/g e 295 mg/g. Para o carvão tratado com HNO_3 , H_3PO_4 e H_2SO_4 foram de 220 mg/g, 205 mg/g e 189 mg/g, respetivamente, sendo estes resultados inferiores à capacidade de adsorção para o o-xileno através do carvão original, 241 mg/g. [25].

No artigo de Guo *et al* [26], o objetivo era estudar a adsorção de clorobenzeno em carvões ativados. O material inicial escolhido foi um carvão ativado com uma área de $783 \text{ m}^2/\text{g}$. Este carvão sofreu anteriormente um tratamento em que inicialmente a amostra foi seca a 383 K durante 24 h, de seguida foi aquecido numa atmosfera de N_2 a 1173 K durante 2h. Posteriormente, o carvão foi misturado numa solução de HNO_3 durante 12 h a 293 K, numa solução de H_2O_2 durante 12 horas a 293 K e numa solução de amónia durante 12 horas a 293 K. Posto isto, o carvão foi lavado com água desionizada e seco a 383 K durante 24h.

A adsorção de clorobenzeno foi realizada num reator de leito fixo. O reator de quartzo era de 8 mm de diâmetro e 500 mm de altura, com um prato central perfurado. A temperatura da reação foi 393 K e o caudal de gás (N_2) foi de 300 ml/min. O borbulhador onde se encontrava o clorobenzeno estava mergulhado em água a 313 K e a concentração de clorobenzeno testada foi de 250 ppmv [26].

A capacidade de adsorção de clorobenzeno foi entre 15,1 e 123,4 mg/g, para carvões com áreas superficiais específicas que variaram entre 117,7 e 1233 m^2/g . Assim verificou-se que os tratamentos com ácidos não melhoram a adsorção ao contrário do que acontece quando o carvão foi tratado com bases. [26].

No artigo de Xin *et al* [27], o objetivo era estudar a adsorção de benzeno em carvão ativado com KOH, produzido a partir de antracite.

O carvão moído foi misturado com um aglutinante, água e KOH na proporção em massa de 100: 45: 10: X sendo X a razão de KOH que variou entre 0 e 7,5. Esta mistura foi moldada sob a forma de um cilindro de 2 mm de diâmetro e 0,7 a 0,8 mm de comprimento através de uma pressão de 30 MPa. Os cilindros foram tratados utilizando um caudal de azoto e vapor de água de 100 ml/min. Inicialmente a rampa de aquecimento foi de 5 K/min desde a temperatura ambiente até 873 K e depois manteve-se a temperatura nos 873 K durante 45 minutos. Após este tratamento, o carvão foi lavado com ácido clorídrico e água desionizada para eliminar o KOH. A ativação do carvão ocorreu a uma temperatura que variou entre 1073 e 1223 K durante 1,5 a 3 h [27].

A adsorção do benzeno foi realizada num reator de leito fixo usando entre 7 a 8 g de amostra à temperatura de 298 K. O borbulhador onde se encontra o benzeno foi colocado num banho de água a 298 K e o caudal de azoto que entra no reator foi de 90 L/h [27].

Verificou-se que as isotérmicas de adsorção dos carvões ativados podem ser classificadas como isotérmica tipo II A capacidade de adsorção de benzeno e a área superficial específica foram no máximo 423 mg/g e 1210 m^2/g , respetivamente [27].

No artigo de Hyun *et al* [28], o objetivo era estudar o efeito de tratamentos com ácido sulfúrico em carvões ativados na adsorção de COVs nomeadamente benzeno e tolueno.

O carvão ativado comercial foi mergulhado numa solução de ácido sulfúrico 5% e 10% em peso sob agitação durante 12 h e posteriormente o carvão foi filtrado, lavado e seco durante 24h a 105°C [28].

Os ensaios de adsorção foram realizados num sistema de leito fixo à pressão atmosférica e temperatura ambiente, na presença de ar e com uma concentração de

COV de 150 ppm. As concentrações de tolueno e benzeno foram medidas por cromatografia gasosa com detetor FID [28].

Geralmente, devido à oxidação em fase líquida, existe a formação de grupos orgânicos na superfície do carvão. Estes grupos são estáveis à temperatura ambiente, mas a elevadas temperaturas decompõem-se libertando CO_2 e CO. Assim, o CO_2 é libertado pela decomposição dos grupos carboxílicos a temperaturas entre os 100 e 400°C e dos grupos lactona entre 190 e 650°C [28].

Na figura 7 apresenta-se o espectro obtido por TPD e a quantidade de CO_2 desorvida para as três amostras estudadas.

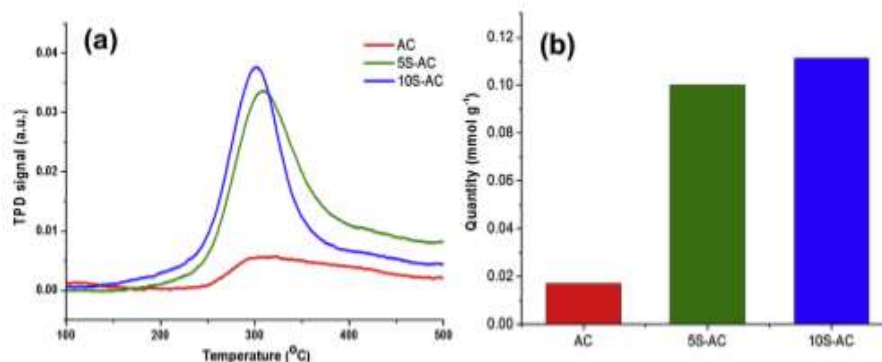


FIGURA 7- a) Espectro obtido por TPD, b) Quantidade de CO_2 para as três amostras estudadas [28]. AC- carvão ativado comercial; 5S-AC- carvão tratado com ácido sulfúrico 5%; 10S-AC- carvão tratado com ácido sulfúrico 10%.

Na figura 7 verifica-se que todas as amostras possuem um pico a 300°C devido aos grupos orgânicos existentes na superfície de carvão ativado. As quantidades de CO_2 libertadas pelo carvão ativado comercial, o carvão tratado com ácido sulfúrico 5% e 10% em peso foram de 0,01 mmol/g, 0,10 mmol/g e 0,11 mmol/g, respetivamente. Assim verifica-se que se cria mais grupos funcionais oxigénio na superfície do carvão quando se faz o tratamento com ácido sulfúrico 10% [28].

A capacidade de adsorção de tolueno para o carvão comercial e o carvão ativado tratado com ácido sulfúrico 5% e 10% foi de 10,4 g, 11,1 g, e 12,3 g por 100 g de amostra, respetivamente. A capacidade de adsorção de benzeno do carvão comercial e do carvão ativado tratado com ácido sulfúrico 5% e 10% foi de 4,5 g, 5,04 g, e 6,6 g por 100 g de amostra, respetivamente. Verificou-se que para a adsorção de tolueno e benzeno o carvão ativado tratado com ácido sulfúrico 10% é superior aos outros dois carvões em estudo devido ao aumento na superfície de grupos funcionais [28].

No artigo de Tang *et al* [29], estudou-se a capacidade de adsorção de acetona e isopropanol usando carvão ativado modificado com ácido fórmico, ácido oxálico, e ácido sulfâmico.

O carvão ativado comercial foi inicialmente levado à ebulição em água e posteriormente foi lavado com água desionizada e seco. Este carvão foi impregnado com uma solução de oxalato dihidratado 0,5 M, uma solução de ácido sulfâmico 0,5 M e ácido fórmico puro. Em seguida, estas amostras foram agitadas à temperatura ambiente durante 1 h, lavadas e secas.

Os ensaios de adsorção foram realizados num reator de quartzo e ocorreram a 283 K. A concentração de COV da corrente de saída era monitorada continuamente por cromatografia gasosa.

Na figura 8 apresentam-se os espectros obtidos por FTIR para os carvões ativados estudados.

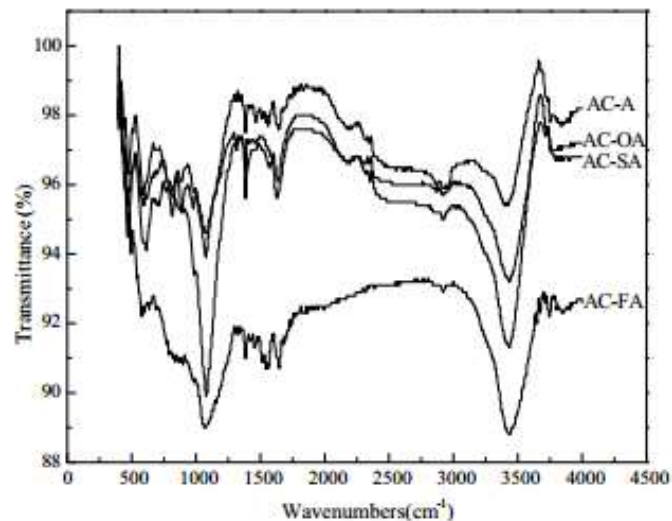


FIGURA 8- Espectro obtido por FTIR [29]. AC-A-carvão ativado original; AC-AO- carvão tratado com oxalato dihidratado 5M; AC-SA- carvão tratado com ácido sulfâmico 0,5M; AC-FA- carvão tratado com ácido fórmico puro.

Na figura 8 verifica-se que existem mais picos de absorção nos carvões ativados modificados comparativamente ao carvão ativado comercial. As bandas entre 3200 e 3670 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos OH. As bandas entre 2845 e 2975 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento da ligação C-H e as bandas entre 1680 e 1750 cm^{-1} são características da vibração de alongamento C=O [29].

Os resultados mostram que a capacidade de adsorção de equilíbrio foi melhorada pela modificação do carvão com os ácidos orgânicos. O carvão que teve maior acréscimo na capacidade de adsorção, em cerca de 13,3%, foi o tratado com ácido fórmico pois houve um aumento nos picos de absorção verificados através do

FTIR para os grupos OH, CH, C=O, C-O e C-O-C repercutindo-se no aumento da adsorção quer para acetona quer para o isopropanol [29].

No artigo de Li *et al* [30], o objetivo era estudar a adsorção de SO₂, NO e clorobenzeno utilizando carvão ativado. Foi utilizado carvão ativado proveniente de casca de coco com uma área superficial específica de 980,7 m²/g.

Na adsorção de SO₂, NO e clorobenzeno utilizou-se um reator de leito fixo de quartzo. Os ensaios foram realizados a 393 K e com um fluxo total de gás de 300 ml/min. A corrente de gás consistiu em 0,1% de SO₂, 0,05% de NO, 0,025% de clorobenzeno, 5 % de O₂, vapor de água e ar [30].

Verificou-se que a quantidade adsorvida foi 178,3 mg/g de clorobenzeno, 75,8 mg/g de SO₂ e 38,1 mg/g de NO.

No estudo de Zhou *et al* [31], o objetivo foi produzir um nanocompósito híbrido de imidazol e óxido de grafeno para adsorção de COVs. Foram produzidos vários nanocompósitos variando a quantidade de óxido de grafeno entre 2 a 15 % m/m com a intenção da adsorver diclorometano.

O sistema experimental para a adsorção era um reator de leito fixo constituído por um tubo de quartzo com 5 milímetros de diâmetro interno e 10 cm de altura. O caudal de mistura gasosa foi de 20 ml/min sendo usada uma concentração de cloreto de metileno de 0,48 mg/ml. Para obter a curva de adsorção, a concentração de COV à entrada e saída do tubo foi determinada através de cromatografia gasosa [31].

Na generalidade, a capacidade de adsorção de COVs é diretamente proporcional à área superficial específica. Verificou-se que o nanocompósito com 8% m/m de óxido de grafeno foi o que apresentou melhores resultados em termos de área superficial específica, 1769 m²/g. O volume de microporos foi de 0,58 cm³/g e o volume total de poros de 1,02 cm³/g [31].

Com o aumento da percentagem de óxido de grafeno, a capacidade de adsorção para o cloreto de metileno aumentou de 139 mg/g até 240 mg/g. O nanocompósito com 15% m/m de cloreto de grafeno apesar de ter menor área superficial específica foi o que apresentou maior capacidade de adsorção [31].

CAPÍTULO 3 INSTALAÇÃO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas, que já se encontravam preparadas, são provenientes de resíduos *wet-blue* carbonizados e posteriormente ativados quimicamente a 700, 800 e 900°C utilizando hidróxido de potássio para a impregnação em razões mássicas de 3:1 e 1:1 (KOH:precursor).

De forma a modificar a química superficial do carvão ativado a 700°C com uma razão de impregnação 3:1 foi realizado o seguinte tratamento segundo o artigo de Figueiredo *et al.* [12],

- Adicionou-se a 2,5 g de carvão ativado, 100 ml de solução de ácido nítrico 1M;
- Realizaram-se três ciclos de aquecimento e agitação de 3 h a 80°C num banho termostaticado (*P-SELECTA*) sendo renovada a solução de ácido nítrico a cada ciclo;
- Lavou-se o carvão com a água desionizada até obter pH neutro e secou-se na estufa (*BINDER*) a 105°C durante 24h.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 ANÁLISE TEXTURAL

Para a determinação da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K utilizou-se o equipamento *Quantachrome Instruments 4200e*. Inicialmente a amostra, de aproximadamente 100 mg, foi desgaseificada a 350°C durante 3h sob vácuo. O aquecimento é feito segundo os seguintes patamares de aquecimento: 40°C durante 30 segundos, 60°C durante 30 segundos, 80°C durante 1 min, 150°C durante 10 minutos e por fim 350°C durante 3h. Posteriormente, a célula de vidro onde se encontra a amostra foi colocada na câmara de adsorção, mergulhada num banho de azoto a 77 K, dando-se início ao ensaio. A área superficial específica foi determinada

pelo método B.E.T. e o volume de microporos e a área superficial externa pelo método t. No método t usou-se a isotérmica de adsorção de referência para carvões ativados segundo o artigo de Rodriguez *et al.* [32].

3.2.2 ANÁLISE IMEDIATA / ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para a determinação dos teores de humidade, cinzas, carbono fixo e voláteis dos carvões ativados estudados utilizou-se um sistema de análise térmica *Netzsch STA 449*. A amostra, cerca de 16 mg de massa, foi aquecida numa corrente de azoto, caudal de 50 cm³/min, até 900°C com uma rampa de aquecimento de 20°C/min permitindo a determinação do teor de humidade e voláteis. Este aquecimento é seguido de um tempo isotérmico à temperatura de 900°C com duração de 20 minutos, sendo os primeiros 7 minutos em atmosfera de azoto e os restantes em atmosfera de ar (caudal de 50 cm³/min), que permite determinar o teor de cinzas e a percentagem de carbono fixo.

3.2.3 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Os ensaios de dessorção a temperatura programada foram realizados no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Para a obtenção dos espetros utilizou-se num reator tubular em U inserido num forno elétrico. Foi utilizada cerca de 100 mg de amostra, um caudal de hélio de 69 µg/s e a rampa de aquecimento foi de 5°C/min desde a temperatura ambiente até 1000 K. A análise da quantidade de CO e CO₂ dessorvida foi monitorizada por espetrometria de massa.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.3.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Os ensaios de adsorção foram efetuados à temperatura ambiente, entre 23°C e 26°C, num reator de leito fixo em forma de U, alimentado com uma corrente de azoto a um caudal de 400 mL/min, contaminada com acetato de etilo na concentração de 300 ppm (v/v). Após a saturação do leito adsorvente efetua-se a dessorção elevando a temperatura até 150°C, para uma completa remoção do COV. A determinação da concentração do COV foi efetuada por cromatografia gasosa (cromatógrafo *DANI 1000*) com detetor FID e coluna *TecnoKroma TRB-WAX* com dimensões de 30 m x

0,32 mm x 0,25 µm. A recolha da amostra foi feita à pressão atmosférica e a uma temperatura entre os 24 e 26°C

A instalação, apresentada na figura 10 é constituída por dois controladores de fluxo mássico (*ALICAT*), um com uma gama de caudal de 0 a 20 cm³/min (FC2) e outro com um caudal volumétrico máximo de 1 dm³/min (FC1), um forno *split* vertical com controlador de temperatura (*TERMOLAB*) cuja temperatura máxima é de 500°C, a altura da zona quente de 140 mm e o diâmetro interno de 70 mm, um reator de vidro em U com diâmetro interno de 2,8 mm, um sistema de saturação de COVs com borbulhadores com placa porosa, um banho termostaticado e um ponto de amostragem.

A tubagem da instalação é em aço inoxidável de diâmetro externo ¼" e tem três válvulas antirretorno, três válvulas de corte e duas válvulas de três vias.

O reator de vidro em U possui uma parte mais larga onde se encontra o leito do material a testar. No topo e na base dessa parte do reator existe lã de sílica por forma a que o carvão se encontre na parte central e quente do forno e a altura de leito é de cerca de 4 cm. Na figura 9 encontra-se a vista de corte do forno vertical e na figura 10 encontra-se o diagrama PI da instalação experimental.

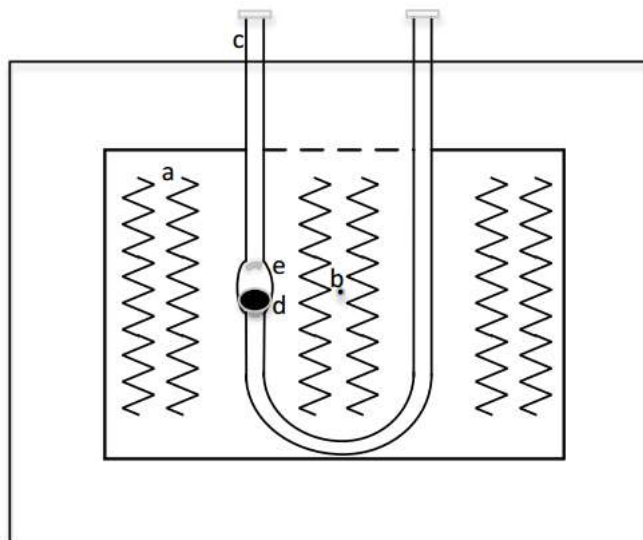


FIGURA 9- Vista de corte do forno vertical. a: resistências elétricas; b: termopar; c: reator; d: amostra; e: lã de sílica

Legenda:

V1, V2 e V8- válvulas de antirretorno;

V3,V4 e V7- válvulas de corte;

V5 e V6- válvulas de 3 vias;

FC1 e FC2- controladores de fluxo mássico;

TT-transmissor de temperatura;

TC- controlador de temperatura.

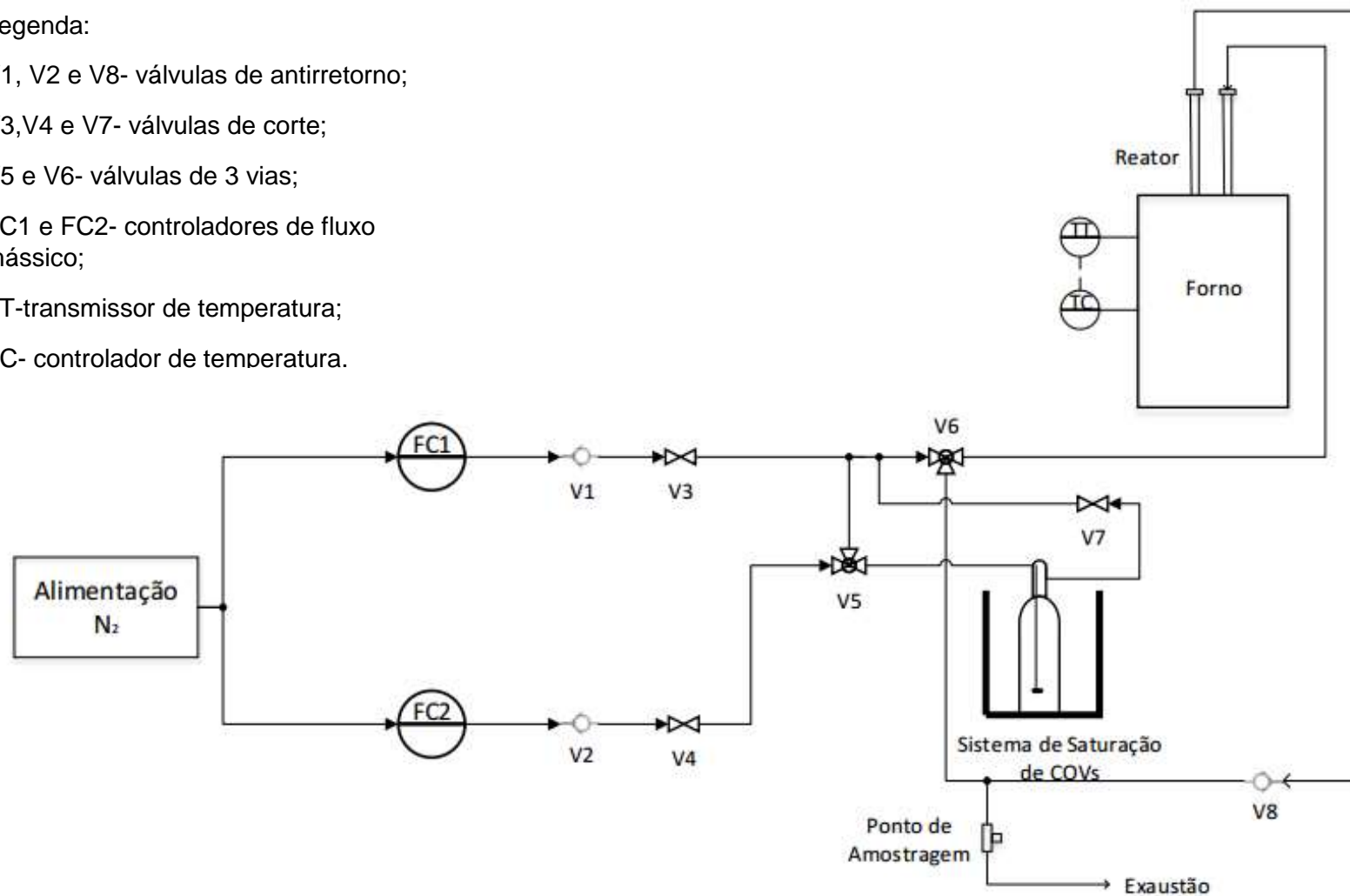


FIGURA 10 - Diagrama PI da instalação experimental.

3.3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente, procedeu-se à desgaseificação de cerca de 100 mg de amostra a 150°C durante 1 h usando uma rampa de aquecimento de 10°C/min sob uma atmosfera inerte de azoto a 100 ml/min fazendo *bypass* ao sistema de saturação de COVs. Posteriormente foi realizada a estabilização da concentração da mistura de gás inerte e de COV sendo que para tal foi feito *bypass* ao reator.

Para se obter a curva de rotura foi necessário passar uma corrente com uma dada concentração de COV no reator onde se encontra o material a testar. Para tal, a corrente de azoto passa pelo sistema de saturação de COVs, entrando de seguida no reator e de três em três minutos deve ser recolhida uma amostra de gás no ponto de amostragem com o auxílio de uma seringa e determinada a concentração de acetato de etilo ao longo do tempo através da análise de GC até se atingir a saturação da amostra, isto é, quando a concentração de acetato de etilo à saída do leito for constante.

De seguida foi realizada a dessorção à temperatura ambiente (24 a 26°C). Foi bloqueada a passagem de azoto no sistema de saturação de COVs, sendo alimentada ao leito uma corrente de azoto. Após esse instante foi iniciada a recolha de amostras, com intervalo de tempo de 3 minutos, até se atingir uma remoção de acetato de etilo da ordem dos 98 a 99%.

De maneira a eliminar o acetato de etilo residual foi feita uma dessorção a temperatura controlada. Foi aquecido o leito até 300°C durante 1 hora segundo uma rampa de aquecimento de 5°C/min sob uma atmosfera de 100 ml/min de azoto. Após se atingir as condições pretendidas monitorizou-se a concentração de acetato de etilo até esta ser nula.

As condições do método de trabalho para a análise da concentração de COVs através de cromatografia gasosa foram as seguintes: atingida a temperatura inicial de 40°C, no forno, esta mantém-se durante 5 minutos e aumenta depois até aos 200°C numa rampa de 30°C/min mantendo-se durante 2 minutos. A temperatura do detetor foi de 250°C e do injetor 200°C e a pressão do gás auxiliar (hélio) foi de 0,9 bar e de hidrogénio e ar de 0,54 e 1,07 bar, respetivamente. A curva de calibração foi feita para uma gama de concentrações de acetato de etilo de 0 a 1184 ppm.

Na tabela 6 apresentam-se as condições de ativação, temperatura e razão de impregnação (KOH:precursor), bem como a área superficial específica das amostras de carvão ativado testadas.

TABELA 6- Condições de ativação e área superficial específica B.E.T. das amostras analisadas.

Amostra	Condições de ativação
AC1	800°C 1:1
AC3-ox	700°C 3:1 HNO ₃
AC2	900°C 1:1
AC3	700°C 3:1
AC4	800°C 3:1

Nota: na amostra AC3-ox a química superficial foi modificada por oxidação em fase líquida, usando ácido nítrico 1M.

CAPÍTULO 4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COVS EM CARVÕES ATIVADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 ANÁLISE IMEDIATA E TERMOGRAVIMÉTRICA

Os carvões ativados usados no estudo da adsorção de acetato de etilo já se encontravam preparados e eram provenientes de resíduos de *wet-blue*. As temperaturas de ativação variaram entre 700 e 900°C e as razões de impregnação entre 3:1 e 1:1 (KOH:precursor). Na amostra AC3-ox, a química superficial foi modificada através de uma oxidação em fase líquida usando uma solução de ácido nítrico 1M.

Na figura 11 apresentam-se os termogramas das amostras AC3 e AC3-ox.

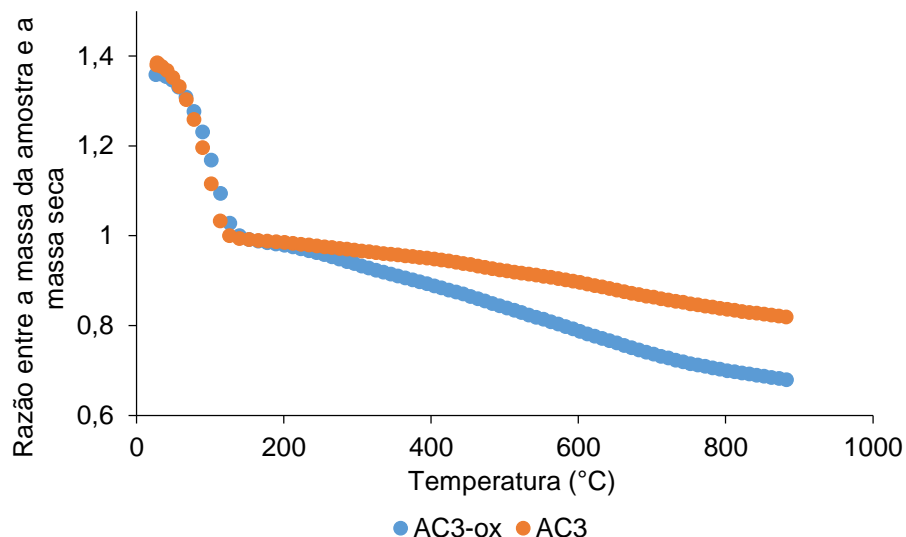


FIGURA 11- Termogramas das amostras AC3 e AC3-ox.

Na figura 11 verifica-se que a amostra AC3-ox teve uma perda de massa superior ao material original sendo a percentagem de voláteis superior dado que a amostra foi

oxidada. A oxidação em fase líquida promove a formação de grupos carboxílicos, lactona e anidridos carboxílicos à superfície que se decompõem a temperaturas entre 250 a 400°C, 350 a 650°C e 600 a 627°C, respetivamente [33].

Na tabela 7 apresenta-se a análise imediata destes carvões. Os exemplos de cálculo encontram-se no apêndice A.

TABELA 7- Análise imediata.

Amostra	Voláteis (%)	Humidade (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
AC1	31	20	24	45
AC2	22	11	28	50
AC3	29	28	29	42
AC3-ox	48	26	22	30
AC4	31	12	37	32

Como se verifica na tabela 7 a percentagem de humidade varia entre 12 e 28%, a percentagem de voláteis entre 22 e 48% e a percentagem de carbono fixo entre 30 e 50%.

4.1.2 ANÁLISE TEXTURAL

Para a determinação da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K utilizou-se o equipamento *Quantachrome Instruments 4200e*. A área superficial específica foi determinada pelo método B.E.T. e o volume de microporos e a área superficial externa pelo método t.

Na figura 12 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K para os carvões estudados.

A curvatura da isotérmica a pressões relativas baixas indica a presença de uma distribuição de microporos larga e a inclinação da isotérmica mostra a presença de mesoporos.

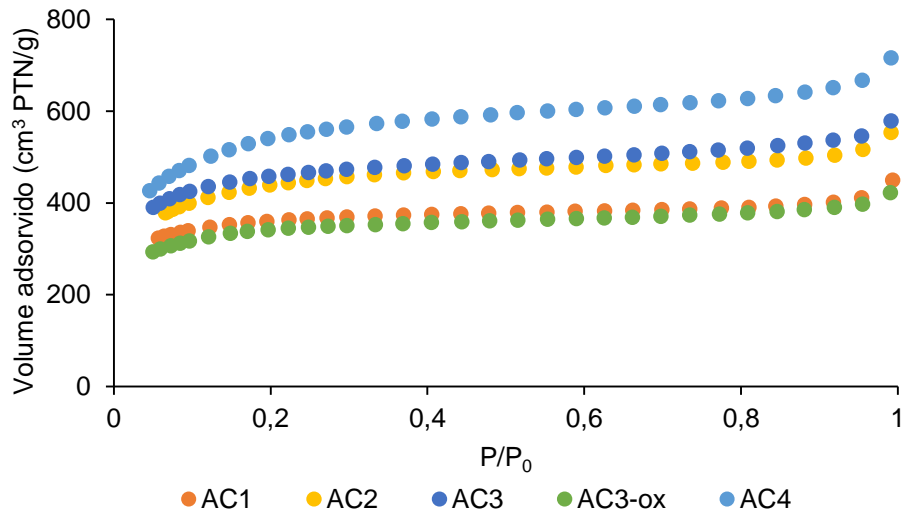


FIGURA 12-Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K para os carvões estudados.

Na tabela 8 apresentam-se os resultados da análise das isotérmicas pelos métodos BET e t. Os exemplos de cálculo encontram-se no apêndice A.

TABELA 8- Resultados da análise das isotérmicas pelos métodos BET e t.

Amostra	Área B.E.T. (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)
AC1	1243	84	0,504
AC2	1555	75	0,686
AC3	1737	135	0,674
AC3-ox	1284	60	0,551
AC4	1973	151	0,826

Na tabela 8 observa-se que os carvões ativados possuem uma área superficial específica entre 1284 e 1973 m²/g e que são essencialmente amostras microporosas pois a sua área de poros de dimensão diferente de microporos é no máximo de cerca de 8% da área superficial específica. Relativamente ao carvão AC3-ox, verificou-se uma diminuição da área superficial específica, do volume de microporos e da área externa devido ao colapso das paredes dos poros por ação da oxidação em fase líquida.

4.1.3 ANÁLISE POR TPD (*TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION*) DOS CARVÕES MODIFICADOS POR OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A oxidação em fase gasosa ou líquida pode ser utilizada para aumentar a concentração de grupos funcionais oxigênio na superfície. Por ação da temperatura, os grupos funcionais oxigênio decompõe-se em CO e CO₂.

Na figura 13 apresentam-se os espectros TPD antes e após da oxidação em fase líquida do carvão AC3. Foram realizados dois ensaios com a amostra AC3-ox de forma a verificar a homogeneidade da amostra.

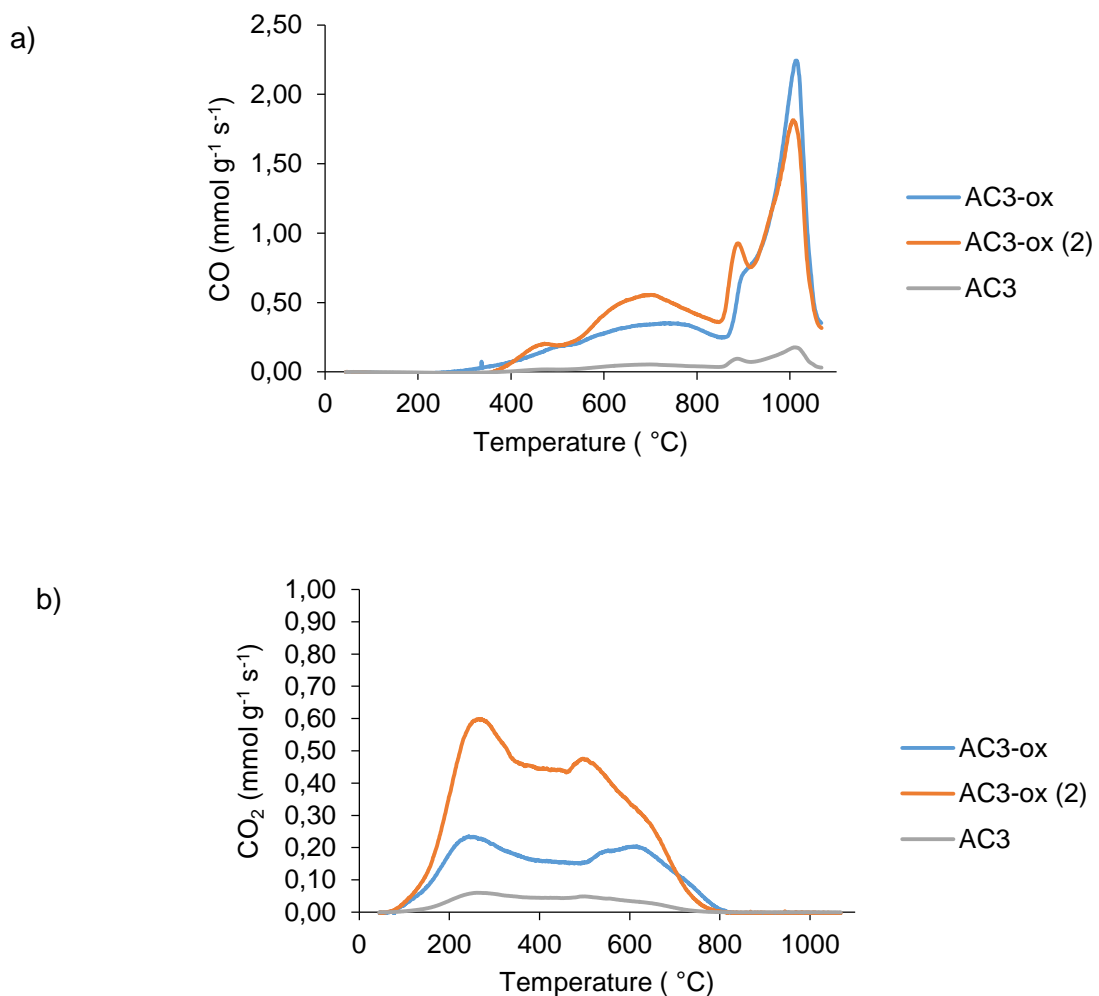


FIGURA 13- Espectros TPD antes e após da oxidação em fase líquida do carvão AC3. a) evolução de CO; b) evolução do CO₂.

O primeiro pico de CO₂ por volta dos 300°C pode ser atribuído à presença dos ácidos carboxílicos, enquanto que o segundo pico por volta dos 500°C pode resultar da decomposição de grupos anidridos carboxílicos e lactonas. Relativamente ao espectro da evolução de CO verifica-se um pico a 700°C devido à decomposição de

grupos fenol e éter e pelos 1000°C observa-se outro pico que pode corresponder à presença de grupos carbonilo ou quinona.

Na tabela 9 apresentam-se as quantidades de CO e CO₂ obtidos pela integração das áreas sob os picos de TPD para as amostras AC3 e AC3-ox.

TABELA 9- Quantidades de CO e CO₂ obtidos pela integração das áreas sob os picos TPD para as amostras AC3 e AC3-ox.

Amostra	CO ₂ (µmol/g)	CO (µmol/g)	CO/CO ₂
AC3	281	420	1,50
AC3-ox	1266	4069	3,21
AC3-ox (2)	2771	4401	1,59

Observa-se na tabela 9 e na figura 14 que existe uma heterogeneidade da amostra AC3-ox uma vez que os resultados obtidos apresentam nítidas disparidades. Relativamente ao rácio CO/CO₂ verifica-se que quanto maior for este valor mais elevada é a basicidade da amostra e que este rácio aumenta com o aumento do grau de oxidação por tratamento com ácido nítrico em fase aquosa. A oxidação em fase líquida usando ácido nítrico 1M levou a um aumento de grupos funcionais oxigénio do tipo ácido carboxílico, anidridos carboxílicos, lactona, carbonilo e quinona.

4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE ACETATO DE ETILO

Para os ensaios de adsorção utilizou-se um reator de leito fixo em U e inicialmente, fez-se a desgaseificação da amostra, de forma a retirar-lhe a humidade e as substâncias adsorvidas na superfície do carvão, a 150°C durante 1 h e com um fluxo de azoto de 100 ml/min.

Os ensaios de adsorção foram realizados mantendo uma concentração inicial média de acetato de etilo de 300 ppm, e usou-se cerca de 100 mg de amostra.

Na figura 14 apresentam-se as curvas de rotura para o acetato de etilo utilizando os carvões AC1, AC2, AC3 e AC4 com áreas superficiais específicas distintas.

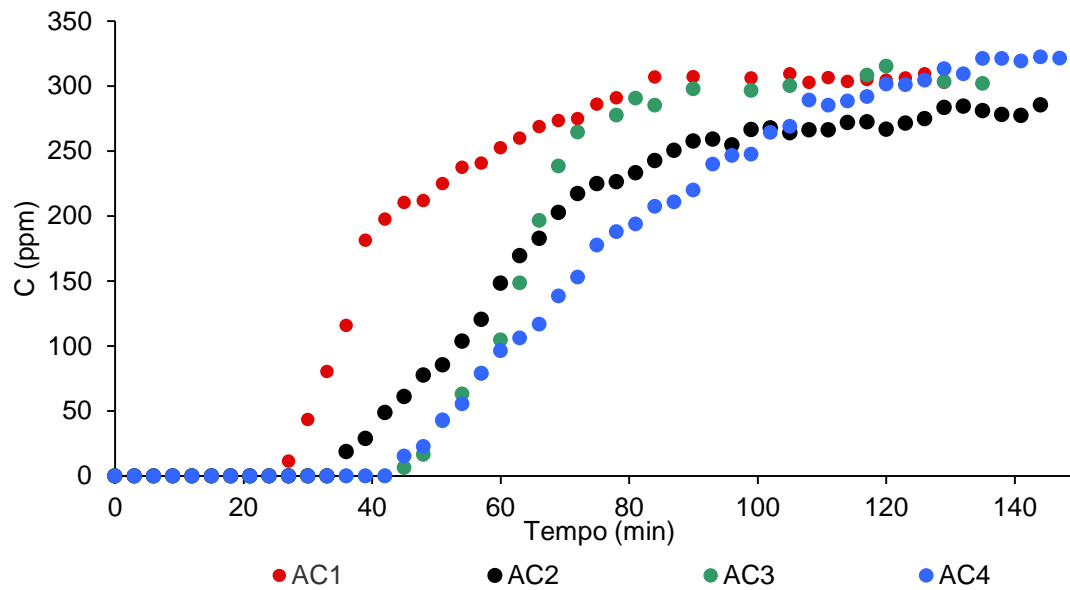


FIGURA 14- Curvas de rotura para o acetato de etilo utilizando os carvões AC1, AC2, AC3 e AC4 com áreas superficiais específicas distintas.

Através da figura 14 observa-se que a forma das curvas de rotura foi diferente e a concentração inicial de acetato de etilo não foi constante apesar de se tentar manter este valor semelhante. De forma geral as curvas deslocam-se para a direita com o aumento da área superficial específica do adsorvente. Este resultado é o esperado pois quanto maior a área superficial específica maior o tempo de rotura pois quanto mais desenvolvida for a estrutura porosa maior é a capacidade de adsorção e consequentemente maior o tempo ao qual se verifica a saturação.

Na tabela 10 mostram-se os resultados da análise das curvas de rotura. Os exemplos de cálculo encontram-se no apêndice A.

TABELA 10- Resultados da análise das curvas de rotura.

Amostras	AC1	AC2	AC3	AC4
Área B.E.T. (m²/g)	1284	1555	1734	1972
C₀ (ppm)	306	282	307	321
Quantidade adsorvida (mg COV/g carvão)	164	240	272	330
Quantidade dessorvida (mg COV/g carvão)	147	233	223	328
Tempo estequiométrico (min)	36	57	54	75

Verifica-se na tabela 10 que o carvão com maior capacidade de adsorção é o que possui maior área superficial específica. Também se observa que a quantidade dessorvida é próxima da quantidade adsorvida sendo a diferença entre a quantidade adsorvida e dessorvida no máximo de 6%.

Segundo o estudo de Magalhães *et al.* [9], verificou-se que carvão ativado proveniente de resíduos *wet-blue* com uma área superficial específica de 1830 m²/g possui uma capacidade de adsorção máxima de cerca de 284 mg COV/g. Assim sendo, os resultados experimentais são da mesma ordem de grandeza dos referidos na literatura.

4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE ACETATO DE ETILO

O estudo da influência da química superficial do adsorvente na adsorção de acetato de etilo foi efetuado com o carvão ativado AC3. De forma a introduzir grupos funcionais oxigênio do tipo ácido carboxílico, anidrido carboxílico e lactona procedeu-se à oxidação em fase líquida utilizando uma solução de ácido nítrico 1M.

Através desta oxidação foi possível alterar a química superficial e por consequência também foram alteradas as características texturais. Assim, com esta modificação obteve-se o carvão AC3-ox com uma área superficial específica de 1243 m²/g. Torna-se interessante comparar o seu comportamento com o carvão AC1 que apresenta uma área superficial semelhante.

De forma a analisar a influência da presença dos grupos funcionais na adsorção de acetato de etilo testaram-se três temperaturas de degaseificação distintas que permitiram eliminar seletivamente alguns grupos funcionais introduzidos. A degaseificação a 50°C (AC3-ox TT50) permitiu manter à superfície todos os grupos funcionais introduzidos pela oxidação em fase líquida e desta forma conseguiu-se comparar o seu desempenho com o carvão AC1. Com a degaseificação a 150°C (AC3-ox TT150) eliminou-se na superfície parte dos grupos ácido carboxílico e a 300°C (AC3-ox TT300) todos os referidos grupos foram decompostos.

Na figura 15 apresentam-se as curvas de rotura obtidas para o estudo da influência da química superficial na adsorção de acetato de etilo.

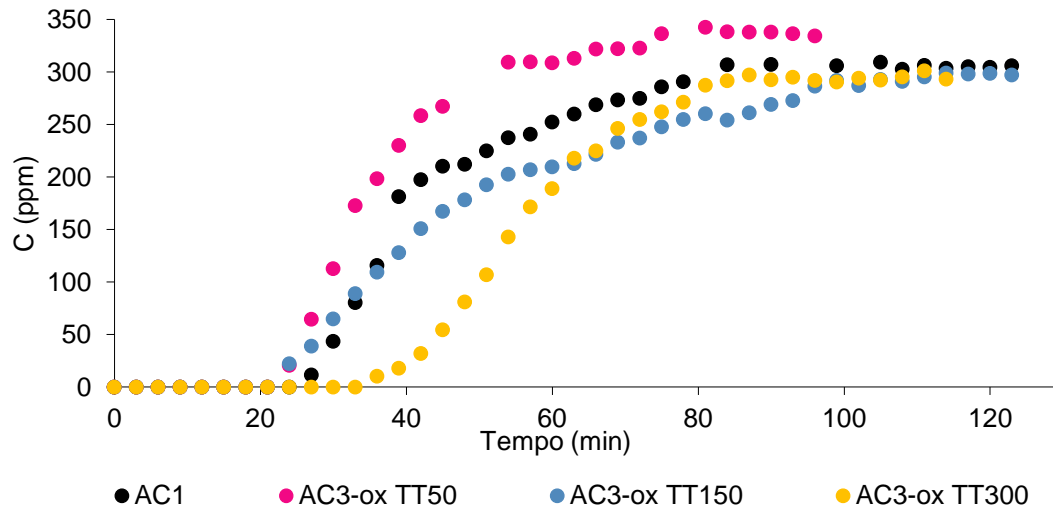


FIGURA 15- Curvas de rotura obtidas para o estudo da influência da química superficial na adsorção de acetato de etilo.

Na tabela 11 apresentam-se os tempos estequiométricos e as quantidades adsorvidas de acetato de etilo pelos carvões ativados após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

TABELA 11- Resultados obtidos pela análise das curvas de rotura.

Amostras	AC1	AC3-ox TT50	AC3-ox TT150	AC3-ox TT300
Área B.E.T. (m ² /g)	1284	1243		
C ₀ (ppm)	306	337	298	296
Quantidade adsorvida (mg COV/g carvão)	164	153	199	231
Tempo estequiométrico (min)	36	33	45	54

A partir da figura 15 verifica-se que a forma das curvas de rotura foi diferente. De salientar que se pretendia que a concentração inicial de acetato de etilo fosse semelhante, no entanto estes valores não foram constantes.

Verifica-se que o carvão AC1 e AC3-ox TT50 possuem uma capacidade de adsorção semelhante e que tem áreas superficiais próximas. Assim, a presença dos grupos funcionais introduzidos na superfície do carvão AC3-ox, que se mantêm com o

tratamento térmico a 50°C, não tem influência na adsorção quando se compara com o carvão AC1.

Relativamente à influência da química superficial no carvão AC3-ox verificou-se que a presença de grupos funcionais do tipo ácido carboxílicos, lactonas, entre outros, não favorece a capacidade de adsorção do carvão. Também se observa que com a remoção dos grupos carboxílicos, a superfície do carvão fica com características mais favoráveis para a adsorção de acetato de etilo. O carvão AC3-ox TT150 possui uma capacidade intermédia entre a amostra AC3-ox TT50 e a AC3-ox TT300 pois a esta temperatura só parte dos grupos carboxílicos foram decompostos.

No sentido de testar a reprodutibilidade destes resultados foram realizados sete ensaios para a amostra AC3-ox TT150. Na figura 16 apresentam-se estes resultados.

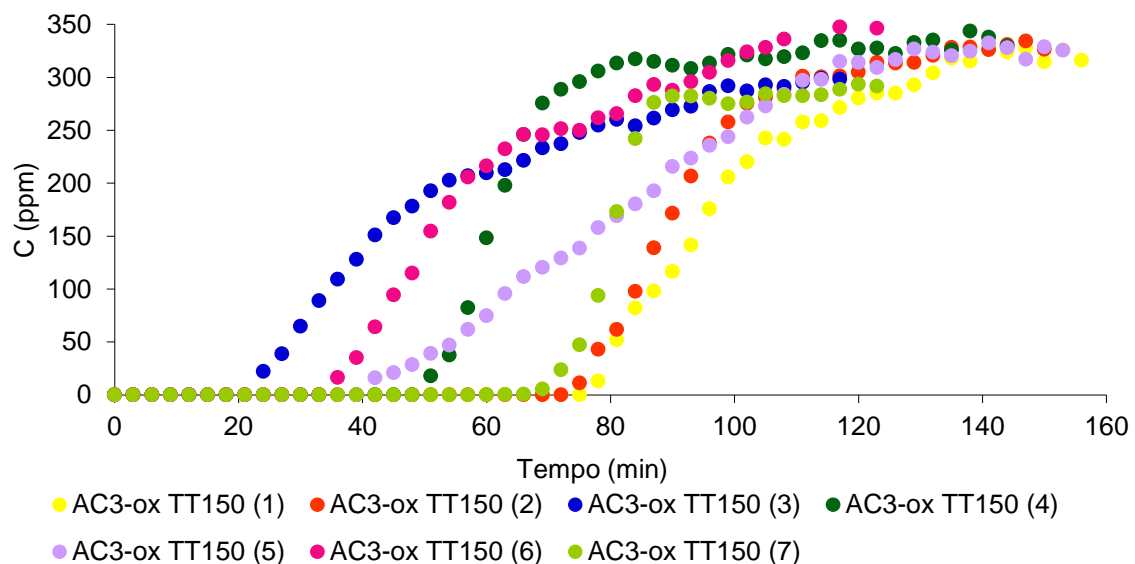


FIGURA 16- Curvas de rotura para o carvão AC3-ox TT150.

Como se verifica na figura 16 existe uma discrepância grande nos resultados dos ensaios para o mesmo material e com condições operatórias semelhantes. Esta discrepância pode resultar da heterogeneidade da amostra tal como se verificou nos ensaios de TPD onde também se observou uma disparidade nos resultados.

Foi igualmente estudado o sentido do escoamento do gás com acetato de etilo de forma a verificar se este tem influência nos resultados dos ensaios pois observa-se, na figura 16 uma gama elevada de tempos de rotura e formas das curvas distintas. Desta maneira também se averigua a existência de *by-pass* ao leito.

Foram realizados ensaios de adsorção com o escoamento de gás no sentido descendente, uma vez que os ensaios anteriormente apresentados foram realizados no sentido ascendente.

4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SENTIDO DE ESCOAMENTO DO GÁS NO LEITO

No estudo da influência da área superficial específica e da química superficial, os ensaios foram efetuados com o escoamento no sentido ascendente. No entanto como não se conseguiu reprodutibilidade nos ensaios estudou-se se o sentido do escoamento afeta a adsorção.

Na figura 17 apresentam-se os resultados para o carvão AC2 com escoamento no sentido descendente.

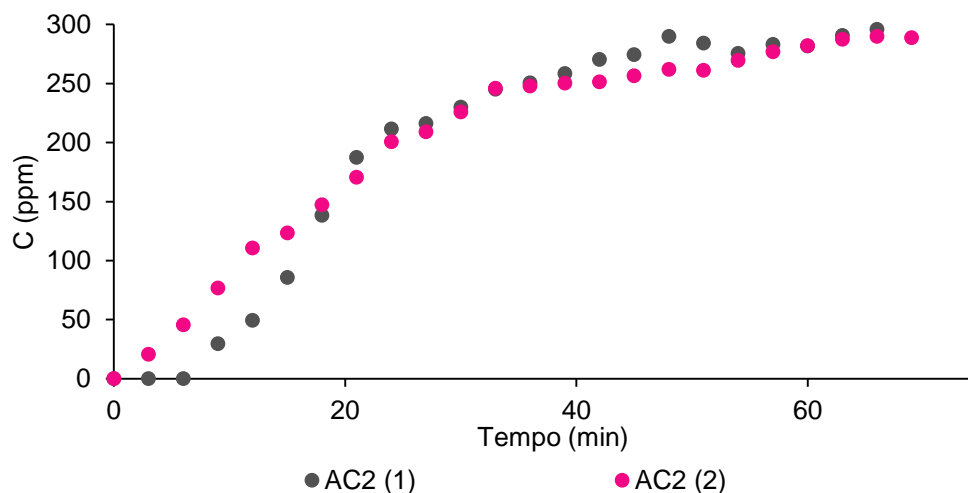


FIGURA 17- Curvas de rotura para a amostra AC2 com escoamento no sentido descendente.

Como se observa na figura 17 as curvas apresentam um tempo de rotura baixo ocorrendo fuga de acetato de etilo nos instantes iniciais, indicando possivelmente a presença de caminhos preferenciais ou a existência de *by-pass* ao leito.

Assim, realizaram-se de novo ensaios no sentido ascendente, mas agora com diferentes graus de empacotamento do leito de forma a verificar a influência da altura do leito na forma das curvas de rotura obtidas. Nos ensaios anteriormente apresentados o leito era intermédio, isto é, o carvão encontra-se na parte mais larga do reator e era suportado por lã de sílica na base e no topo dessa zona.

Foram testados outros dois tipos de empacotamento. No leito compacto o carvão era confinado numa zona e a restante parte larga do reator era preenchida por lã de sílica e no leito expandido o carvão era misturado com pequenas porções de lã e ocupava toda a secção larga do reator. Nestes testes utilizou-se o carvão ativado AC3 e na figura 18 apresentam-se as curvas de rotura para estes ensaios.

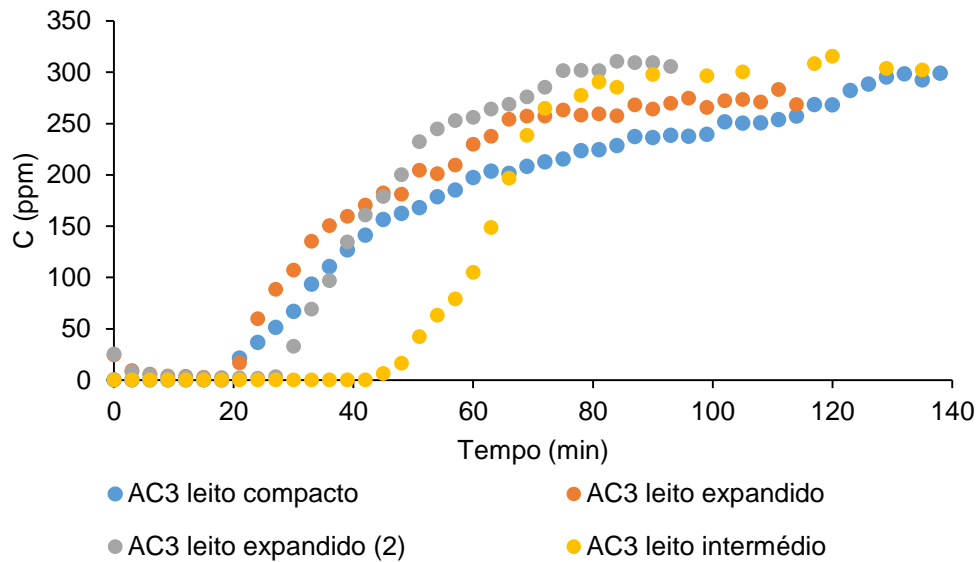


FIGURA 18- Curvas de rotura para os ensaios que abordam o efeito do empacotamento do leito.

Observa-se na figura 18 que as duas réplicas com o leito expandido são reprodutíveis e representam melhor o comportamento do material adsorvente. No entanto, a forma das curvas de rotura é diferente de acordo com o grau de compactação do leito. Além disso, na curva de rotura referente ao ensaio com leito compacto, a evolução da concentração à saída do leito é mais lenta comparativamente aos outros ensaios.

Nestes ensaios obtiveram-se melhores resultados com o leito expandido. No entanto os valores obtidos com o leito intermédio são mais concordantes com os resultados da literatura e com trabalhos anteriormente publicados [9]. De realçar que era necessário efetuar mais testes para poder ter conclusões mais assertivas.

4.5 ESTUDO DA REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Neste subcapítulo abordam-se os ensaios que permitiram testar a regeneração do carvão AC2 efetuando três ciclos de adsorção e dois de regeneração. Na figura 19 apresentam-se estes resultados. De salientar que a concentração inicial de acetato de etilo difere nos três ensaios.

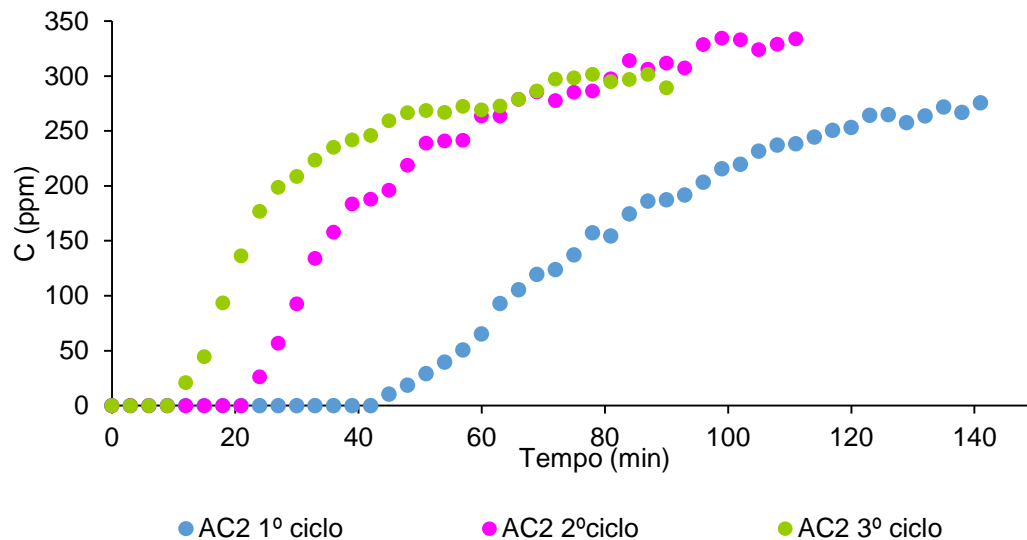


FIGURA 19- Curvas de rotura para os dois ensaios de adsorção/dessorção.

Na figura 19 verifica-se que as curvas de rotura deslocam-se para a esquerda pois a capacidade de adsorção do carvão é diminuída com o aumento de ciclos de adsorção-dessorção.

Na tabela 12 apresentam-se os resultados obtidos pela análise das curvas de rotura para os ensaios realizados.

TABELA 12- Resultados obtidos pela análise das curvas de rotura para os ensaios realizados.

	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
C₀ (ppm)	262	305	281
Quantidade adsorvida (mg COV/g carvão)	299	167	90
Tempo estequiométrico (min)	75	39	21

Observa-se que a capacidade de adsorção diminui porque após cada ciclo de adsorção a regeneração térmica do material não permite obter a capacidade inicial. A diminuição da capacidade de adsorção resultante de dois ciclos de adsorção-dessorção foi de cerca de 70%.

Também foi efetuado um estudo das propriedades texturais da amostra AC3-ox saturada e após uma dessorção a 300°C durante 3 horas de forma a verificar a recuperação da área superficial específica. Assim a área superficial específica do carvão saturado e após dessorção foi de, respectivamente, 612 m²/g e 1088 m²/g. Isto indica que mesmo após a regeneração, o carvão ativado fica com uma área 12 % mais baixa do que a do carvão AC3-ox. Este resultado vai de encontro aos dados da tabela 11 e comprova-se que independentemente da área superficial da amostra, o carvão perde capacidade de adsorção do primeiro para o segundo ciclo de adsorção-dessorção.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo desta dissertação foi estudar o comportamento de materiais de carbono provenientes de resíduos *wet-blue* na adsorção de compostos orgânicos voláteis nomeadamente acetato de etilo. Foi abordada a influência da área superficial específica, química superficial e do sentido de escoamento de gás na adsorção de acetato de etilo usando carvão ativado como adsorvente. Também foram realizados testes para verificar o comportamento do carvão com dois ciclos de adsorção-dessorção.

Assim, os resultados experimentais permitiram concluir que quanto maior a área superficial específica maior o tempo de rotura para a mesma concentração de COV alimentada ao leito, pois quanto mais desenvolvida for a estrutura porosa maior é a capacidade de adsorção e consequentemente maior o tempo ao qual se verifica a saturação. A gama de área superficial específica estudada foi de 1284 a 1972 m²/g e a gama da capacidade de adsorção obtida foi de 164 a 330 mg COV/g carvão. Também se verificou que a quantidade dessorvida é próxima da quantidade adsorvida sendo a diferença entre a quantidade adsorvida e dessorvida no máximo de 6%

De forma a estudar a influência da química superficial foram introduzidos grupos funcionais oxigénio do tipo ácido carboxílico, anidrido carboxílico e lactona através de uma oxidação em fase líquida. Uma consequência deste tratamento foi a alteração da área superficial específica do carvão AC3-ox. Para analisar a influência dos grupos funcionais introduzidos na adsorção de acetato de etilo foram feitos três tratamentos térmicos onde se conseguiu eliminar seletivamente alguns desses grupos. Verificou-se que a presença dos grupos funcionais do tipo ácido carboxílico e lactona não melhora a capacidade de adsorção e que a remoção dos grupos ácido carboxílico da superfície do carvão favorece a adsorção de acetato de etilo.

Foram efetuados ensaios para estudar a influência nas curvas de rotura do sentido de escoamento de gás no leito e do grau de compactação do leito. Verificou-se que, no sentido descendente, o tempo de rotura é baixo por ocorrer fuga de acetato de

etilo nos instantes iniciais, indicando possivelmente a presença de caminhos preferenciais ou *by-pass* ao leito.

Quanto ao grau de compactação do leito, observou-se que as duas réplicas com o leito expandido são reprodutíveis e representam melhor o comportamento do material adsorvente. No entanto os valores obtidos com o leito intermédio são mais concordantes com os resultados da literatura e com trabalhos anteriormente publicados

Relativamente aos testes realizados para verificar o comportamento de carvão AC2 com a realização de dois ciclos de adsorção-dessorção concluiu-se que capacidade de adsorção do carvão é diminuída com o aumento do número de ciclos de adsorção-dessorção. A diminuição da capacidade de adsorção foi de cerca de 70% do primeiro ciclo de adsorção para o terceiro.

Como se verificou a existência de alguma irreprodutibilidade no escoamento de gás no leito no sentido ascendente seria necessário fazer um estudo mais aprofundado do comportamento do carvão nestas condições de forma a conseguir um escoamento mais uniforme no leito, minimizando a presença de caminhos preferenciais.

Também seria interessante realizar uma oxidação em fase gasosa com amoníaco de forma a introduzir grupos funcionais oxigénio do tipo fenol e carbonilos que se decompõe a temperaturas mais elevadas e testar a sua influência na adsorção de COVs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hoinaski, Leonardo, *et al.* *Síntese de nanoestruturas de carbono para retenção de compostos orgânicos voláteis (COV)*, Acta Ambiental Catarinense , volume 6, numero 1, 2009
- [2] Werlang, Eliana *et al.* *Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais*. Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, v3, n1, p. 156-167, 2013
- [3] Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, *Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de agosto*, Diário da República, 1.ª série - N.º 167 - 30 de agosto de 2013 (versão PDF do documento descarregada em 20 de dezembro de 2015)
- [4] Campos, Marisa. *Preparação de materiais de carbono para a adsorção de compostos orgânicos voláteis*. Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto. 2012 (versão PDF do documento descarregada em 20 de dezembro de 2015)
- [5] Agência Portuguesa do Ambiente. *Estratégia Nacional para o Ar-2020- Cenário e Projeções para 2020* (versão PDF do documento descarregada em 20 de dezembro de 2015)
- [6] Moura, Sandra. *Operação e Optimização de reator biológico para tratamento de compostos orgânicos voláteis*, Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia do Porto, 2004 (versão PDF do documento descarregada em 5 de fevereiro de 2016)
- [7] Magalhães, Maria. *Produção de carvão activado a partir de resíduos da indústria de curtumes*. Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto, 2010 (versão PDF do documento descarregada em 20 de dezembro de 2015)
- [8] *Adsorção em carvão ativado e outros materiais*, PUC-Rio, certificação digital nº 0511121/CA (versão PDF do documento descarregada em 22 de dezembro de 2015)

- [9] M.Magalhães et al. *Adsorção de COVs em carvão ativado obtido a partir de resíduos da indústria de curtumes*, CIETI/LCM, 2012
- [10] J.L Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro. *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987, Lisboa
- [11] Agostinho Jesus. *Produção de carvões ativados a partir de desperdícios de café para remoção de poluentes*, Tese de mestrado em Química, Universidade de Évora, 2014 (versão PDF do documento descarregada em 23 de janeiro de 2016)
- [12] J.L. Figueiredo et al. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (1999) 1379-1389
- [13] Onur Yılmaz et al. *Conversion of leather wastes to useful products*, Resources, Conservation and Recycling 49 (2007) 436–448
- [14] M. Magalhães et al. *Preparation of activated carbon from waste of leather tanning industry*, CIETI/LCM, 2012
- [15] Jasmin Shash et al. *Conversion of Waste Tyres into Carbon Black and their Utilization as Adsorbent*, Journal of the Chinese Chemical Society, 2006, 53, 1085-1089
- [16] Brum, S. S. et al. *Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café*, Revista Química Nova, v. 31, p. 1048-1052, 2008.
- [17] Demeral, H. et al. *Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation*, Chemical Engineering Research and Design. n. 89, p. 206-213, 2011.
- [18] Phan, N. H. et al. *Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications*, Carbon. v. 44. p. 2569-2577, 2006
- [19] Deng, H.; et. al. *Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation*. Journal of Hazardous Materials, v. 182, p. 217–224, 2010
- [20] Mestre, A. S. et al. *Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution*, Bioresource Technology. v. 102. p. 8253-8260. 2011
- [21] Schettino JR et al. *Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz*, Revista Química Nova. v. 30. p. 1663-1668. 2007

- [22] Fernandes *et al.* *Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água*, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, CEP 90619-900
- [23] Magalhães *et al.* *Adsorption of VOCs on activated carbon prepared from wastes of leather industry*, CIETI/LCM, 2013
- [24] Gil *et al.* *VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning*, Chemical Engineering Journal, Volume 245, 1 June 2014, Pages 80–88
- [25] Lin Li *et al.* *Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal*. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 683– 690
- [26] Guo *et al.* *Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis*, Chemical Engineering Journal 236 (2014) 506–512
- [27] Yao Xin *et al.* *Preparation and modification of activated carbon for benzene adsorption by steam activation in the presence of KOH*, International Journal of Mining Science and Technology 23 (2013) 395-401
- [28] Seo-Hyun Pak *et al.* *Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal*, International Biodeterioration & Biodegradation (2016) 1-6
- [29] Lin Tang *et al.* *Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons*, Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 2045-2051
- [30] Yuran Li *et al.* *Adsorption and desorption of SO₂, NO and chlorobenzene on activated carbon*, Journal of Environmental Sciences 43 (2016) 128-135
- [31] Yang Zhou *et al.* *Preparation of zeolitic imidazolate framework-8 /graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity*, Microporous and Mesoporous Materials 225 (2016) 488-493
- [32] Francisco Rodriguez-Reinos *et al.* *A Standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons*, J. Phys. Chem.91 (1987) 515-516

APÊNDICES

APÊNDICE A - EXEMPLOS DE CÁLCULO

Os seguintes exemplos de cálculo referem-se ao carvão AC4.

A.1 Cálculo da área superficial específica B.E.T.

Dados:

V_{PTN} : 22400 cm³ PTN/mol

a_m (área ocupada por uma molécula de adsorvido): 0,162 nm²

N (número de Avogadro): 6,023E23 mol⁻¹

Na figura A.1 apresenta-se $(P/P_0)/V_a*(1-(P/P_0))$ em função P/P_0 .

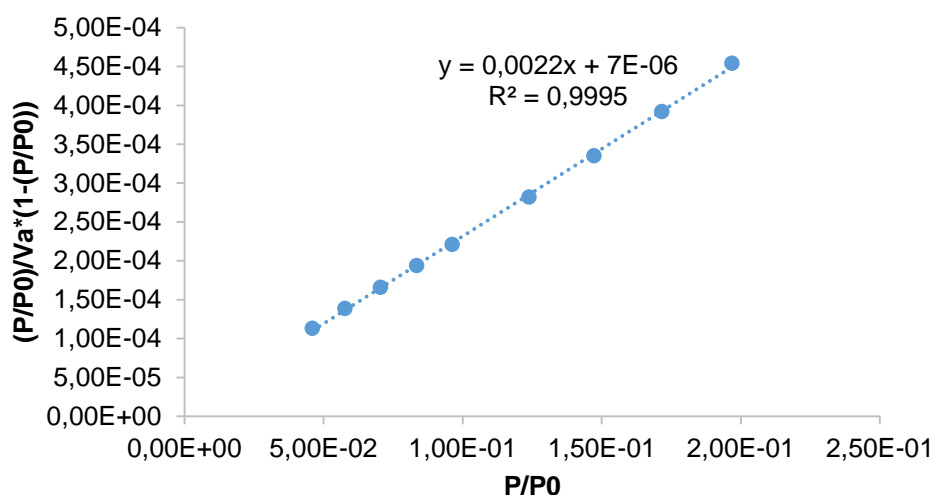


FIGURA 20- $(P/P_0)/V_a*(1-(P/P_0))$ em função P/P_0 .

$$\frac{1}{V_a \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{V_a C} + \frac{C-1}{V_a C} \times \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$C = \text{declive} \times \frac{1}{\text{ordenada na origem}} + 1 = 0,0022 \times \frac{1}{7 \times 10^{-6}} + 1 = 315$$

$$V_a = \frac{1}{\text{ordenada na origem} \times C} = \frac{1}{7 \times 10^{-6} \times 315} = 453,1$$

$$S = \frac{V_a}{V_{PTN} \times N \times a_m} = \frac{453,1}{22400 \times 6,023 \times 10^{23} \times 0,162} \times 10^{-18} = 1973 \text{ m}^2/\text{g}$$

A.2 Isotérmica de adsorção de referência para caracterizar carvões ativados

Na figura A.2.1 apresenta-se a espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0 e 0,113.

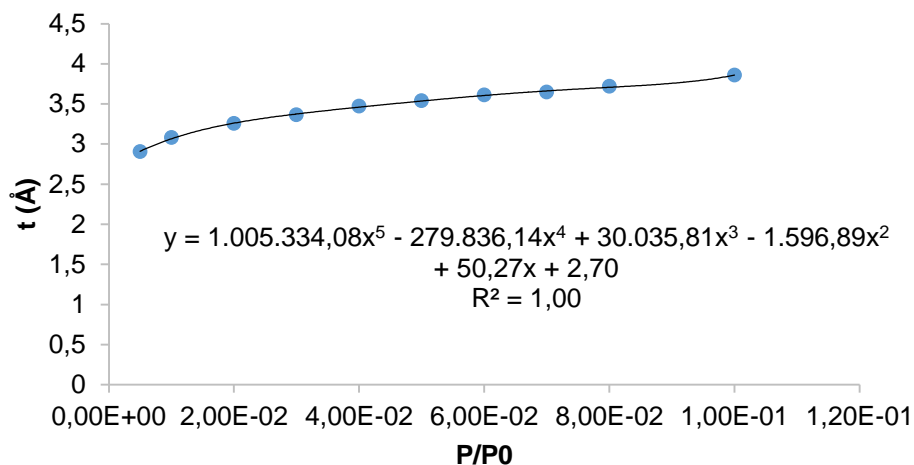


FIGURA 21- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0 e 0,113.

Na figura A.2.2 apresenta-se a espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0,113 e 0,498.

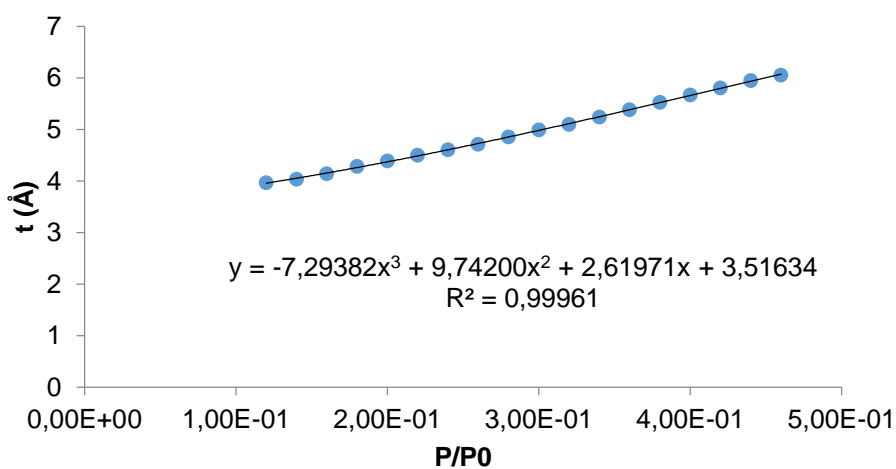


FIGURA 22- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa entre 0,113 e 0,498.

Na figura A.2.3 apresenta-se a espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa superior a 0,498.

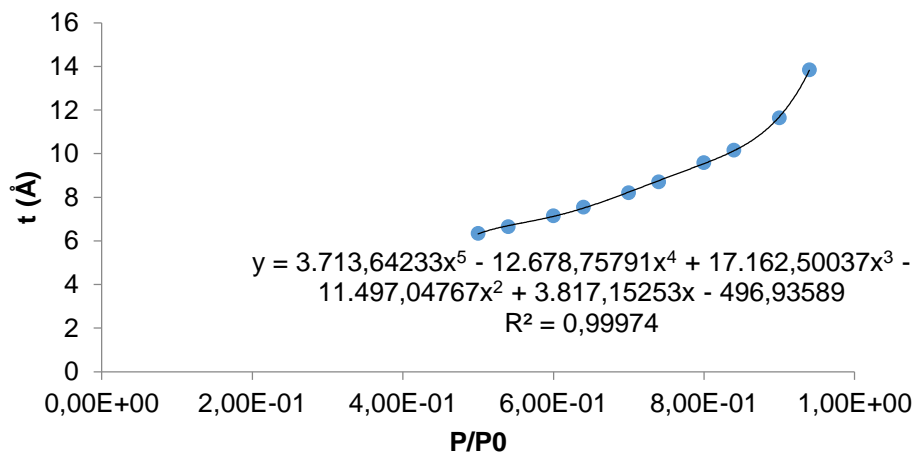


FIGURA 23- Espessura de líquido adsorvido em função da pressão relativa superior a 0,498.

A.3 Cálculo da área externa e do volume de microporos a partir do método t.

Dados:

V_{PTN} : 22400 cm³ PTN/mol

Massa molar N₂: 28 g/mol

Massa volúmica N₂: 0,808 g/cm³

Na figura A.3 encontra-se o volume adsorvido em função da espessura de líquido adsorvido à pressão relativa.

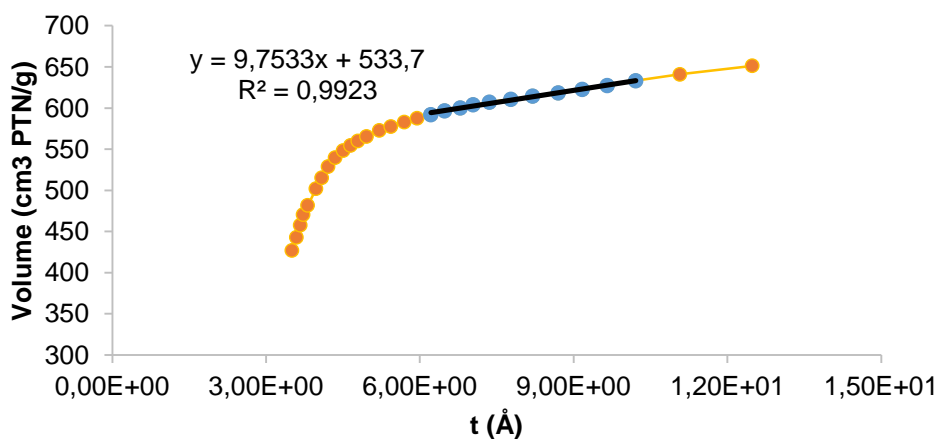


FIGURA 24- Volume adsorvido em função da espessura de líquido adsorvido à pressão relativa.

$$\text{Volume de microporos} = \frac{\frac{\text{ordenada na origem}}{V_{PTN}} \times MM_{N_2}}{\rho_{N_2}} = \frac{\frac{533,7}{22400} \times 28}{0,808} = 0,826 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$S_{\text{externa}} = \frac{\frac{\text{declive}}{V_{PTN}} \times MM_{N_2}}{\rho_{N_2}} \times \frac{1 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-8}} = \frac{9,753}{22400} \times 28 \times \frac{1 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-8}} = 151 \text{ m}^2/\text{g}$$

A.4 Cálculo da percentagem de voláteis e humidade

Dados:

Massa amostra inicial: 11,214 g

Massa da amostra aos 123°C: 9,904 g

Massa da amostra aos 900°C (na presença de azoto): 6,836 g

Massa da amostra aos 900°C (na presença de ar): 3,697 g

Na figura A.4 apresenta-se o termograma obtido.

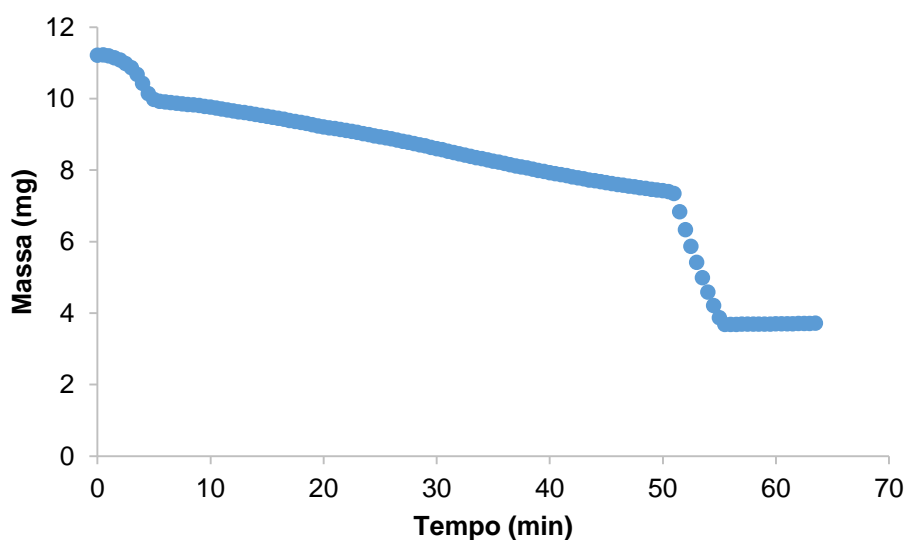


FIGURA 25- Termograma relativo ao carvão AC4.

$$\% \text{ humidade} = \frac{(11,214 - 9,904)}{11,214} \times 100 = 11,682\%$$

$$\% \text{ voláteis} = \frac{(9,904 - 6,836)}{9,904} \times 100 = 30,982\%$$

$$\% \text{ cinzas} = \frac{3,697}{9,904} \times 100 = 37,326\%$$

$$\% \text{ carbono fixo} = \frac{(6,836 - 3,697)}{9,904} \times 100 = 31,692\%$$

Os seguintes exemplos de cálculo referem-se ao ensaio de adsorção do carvão AC3

A.5 Cálculo da quantidade de COV adsorvido por grama de carvão ativado.

Dados:

Caudal de COV e N₂: 0,4 dm³/min

Massa molar acetato de etilo: 88 g/mol

V_{PTN}: 22,4 dm³/mol

Massa amostra: 0,1038 g

Concentração inicial de COV: 291 ppm

Tempo de saturação: 89 min

Área abaixo da curva de adsorção: 28,07 min

$$\text{Área adsorção} = \frac{C_0}{C_0} \times t - \int_0^t \frac{C}{C_0}(t) dt = 1 \times 89 - 28,07 = 60,93 \text{ min}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{adsorvida}} &= \frac{v \times MM_{\text{acetato etilo}} \times 1000}{m_{\text{amostra}} \times V_{\text{PTN}}} \times \text{área adsorção} \times C_0 \times \frac{1}{1000000} \\ &= \frac{0,4 \times 88 \times 1000}{0,1034 \times 22,4} \times 60,93 \times 291 \times \frac{1}{1000000} = 269 \text{ mg COV/g carvão} \end{aligned}$$

A.6 Cálculo da quantidade de COV dessorvida por grama de carvão ativado.

Dados:

Caudal de COV e N₂: 0,4 dm³/min

Massa molar acetato de etilo: 88 g/mol

V_{PTN}: 22,4 dm³/mol

Massa amostra: 0,1038 g

Concentração inicial de COV: 291 ppm

Área abaixo da curva de dessorção à temperatura ambiente: 35,50 min

Área abaixo da curva de dessorção a 300°C: 15,17 min

$$\begin{aligned} m_{\text{dessorvida}} &= \frac{v \times MM_{\text{acetato etilo}} \times 1000}{m_{\text{amostra}} \times V_{\text{PTN}}} \times \text{área dessorção} \times C_0 \times \frac{1}{1000000} \\ &= \frac{0,4 \times 88 \times 1000}{0,1034 \times 22,4} \times (35,50 + 15,17) \times 291 \times \frac{1}{1000000} \\ &= 223 \text{ mg COV/g carvão} \end{aligned}$$