



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá

Brasil

Nagel Schirmer, Waldir; de Melo Lisboa, Henrique; Peralta Muniz Moreira, Regina de Fátima; Maurício Rosolen, José

Modelagem da adsorção de compostos orgânicos voláteis sobre nanotubos de carbono cup-stacked
usando o modelo da força motriz linear

Acta Scientiarum. Technology, vol. 32, núm. 2, 2010, pp. 159-166
Universidade Estadual de Maringá
Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226526009>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Modelagem da adsorção de compostos orgânicos voláteis sobre nanotubos de carbono *cup-stacked* usando o modelo da força motriz linear

Waldir Nagel Schirmer^{1*}, Henrique de Melo Lisboa², Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira² e José Maurício Rosolen³

¹Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Rod. PR 153, Km 7, 84500-000, Riozinho, Iratí, Paraná, Brasil. ²Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. ³Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: wanusch@yahoo.com.br

RESUMO. Os compostos orgânicos voláteis (COV) são importante classe de poluentes do ar, e a adsorção tem sido largamente empregada no seu tratamento há vários anos. O presente trabalho utilizou metodologias analíticas convencionais para avaliar o nanotubo *cup-stacked* (CSCNT) na purificação de correntes gasosas contaminadas com COV. O CSCNT é constituído de múltiplas camadas de grafeno em formato cônico, apresentando extremidades abertas em sua superfície externa e canais centrais vazios. Foi adotado o Carbotrap como suporte do *cup-stacked*. O adsorvente-parâmetro de comparação do desempenho desse compósito foi o próprio Carbotrap (sem o nanotubo). Foi avaliada a capacidade de adsorção de cada adsorvente, bem como suas capacidades de saturação para cada uma das concentrações trabalhadas com os dois adsorbatos utilizados (1, 5, 20 e 35 ppm de tolueno e fenol). Na modelagem das curvas massa×tempo, utilizou-se o modelo da força motriz linear (LDF – linear driving force). A metodologia proposta para determinação das curvas massa×tempo mostrou-se aplicável a análises desta natureza. Em relação ao desempenho dos adsorventes, o compósito obteve clara vantagem em relação ao Carbotrap; os valores das capacidades de saturação para o compósito foram, em média, 67% superiores aos obtidos para o Carbotrap.

Palavras-chave: adsorção, COV, *cup-stacked*, nanotubo de carbono, força motriz linear.

ABSTRACT. **Modeling volatile organic compounds (voc's) adsorption onto cup-stacked carbon nanotubes (cscnt) using the linear driving force model.** Volatile organic compounds (VOC's) are an important category of air pollutants and adsorption has been employed in the treatment (or simply concentration) of these compounds. The current study used an ordinary analytical methodology to evaluate the properties of a cup-stacked nanotube (CSCNT), a stacking morphology of truncated conical graphene, with large amounts of open edges on the outer surface and empty central channels. This work used a Carbotrap bearing a cup-stacked structure (composite); for comparison, Carbotrap was used as reference (without the nanotube). The retention and saturation capacities of both adsorbents to each concentration used (1, 5, 20 and 35 ppm of toluene and phenol) were evaluated. The composite performance was greater than Carbotrap; the saturation capacities for the composite was 67% higher than Carbotrap (average values). The Langmuir isotherm model was used to fit equilibrium data for both adsorbents, and a linear driving force model (LDF) was used to quantify intraparticle adsorption kinetics. LDF was suitable to describe the curves.

Key words: adsorption, VOC, cup-stacked, carbon nanotube, linear driving force model.

Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (ou simplesmente COV) são importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos gases emitidos em indústrias (como as de processamento de petróleo) e fontes móveis (emissão veicular), principalmente como resultado da queima de combustíveis fósseis. A

adsorção tem sido uma tecnologia bastante empregada no tratamento de compostos dessa natureza, tanto na área industrial quanto na ambiental (como técnica de concentração de amostras gasosas). Pelas suas propriedades, a adsorção possibilita recuperar o adsorbato (mesmo em baixas concentrações) com custo relativamente baixo (BANKHEDDA et al., 2000). Neste caso, os adsorventes carbonados estão entre as

melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade e alta área superficial específica (LILLO-RÓDENAS et al., 2005; SCHIRMER, 2007). Neste sentido, nanotubos à base de carbono (NTC) também vêm sendo bem aceitos entre os materiais nanoestruturados por apresentar elevado potencial de aplicação em vários campos de Engenharia, principalmente por suas propriedades eletrônicas e físicas (KIM et al., 2002). Mesmo já havendo sido desenvolvidos diferentes métodos de síntese, os nanotubos resultantes ainda apresentam, como característica comum, custo de produção bastante elevado, o que acaba inviabilizando sua aplicação prática. Para tentar superar este inconveniente, novas estruturas de NTC (além do *single* e *multi-wall*, as duas variedades mais comuns) vêm sendo sintetizadas; uma delas é o nanotubo de carbono *cup-stacked* (abreviado CSCNT, em inglês). Estruturalmente, os CSCNT constam de múltiplas camadas de grafeno arranjadas em forma de cone (como sugere o nome, como uma ‘taça’) (KIM et al., 2002; MORAES et al., 2006).

Uma possível forma de otimizar a eficiência de adsorventes convencionais é pelo reforço destes materiais com o *cup-stacked*. Essa associação, segundo Choi et al. (2005) e Schirmer (2007), agrupa propriedades ao adsorvente suporte resultando tanto na melhoria de sua performance adsorptiva quanto em redução de custo, uma vez que o nanotubo é sintetizado a partir de um material menos oneroso.

Para muitos estudos de adsorção, o modelo da Força Motriz Linear (LDF) é o mais comumente usado (CHUANG et al., 2003; OTERO et al., 2004; RODRIGUES; DIAS, 2004; SOARES et al., 2005). Em leitos empacotados (fixos), a dispersão axial tende a predominar e a transferência de massa do gás para o sólido pode ser representada pela expressão do modelo LDF (*linear driving force* – força motriz linear), por meio do seguinte balanço de massa global em torno da coluna (Equação 1):

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

em que:

D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial;

v a velocidade intersticial axial;

ε a porosidade do leito.

O coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) da Equação (1) pode ser determinado a partir da correlação sugerida para dispersão em leitos de adsorção:

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + \gamma_2 d_p v \quad (2)$$

em que:

D_m – coeficiente de difusão molecular ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

γ_1 e γ_2 – constantes para o cálculo do D_{ax} : $\gamma_1 = 0,45 + 0,55.\varepsilon$ e $\gamma_2 = 0,5^1$.

A Equação (1) pode ser ainda adimensionalizada (com $x = z L^{-1}$), chegando-se a:

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \tau \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right] \quad (3)$$

em que:

τ é o tempo espacial ($L v^{-1}$) e Pe , o número de Peclet ($Pe = v L D_{ax}^{-1}$) (SOARES, 2003; SOARES et al., 2005).

A taxa de transferência de massa ($\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$) da Equação (1) pode ser definida em termos do coeficiente de transferência de massa no interior da partícula (K_S), de acordo com o modelo LDF, conforme a Equação (4).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_S \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (4)$$

em que:

q^* e \bar{q} são, respectivamente, as concentrações de adsorbato no equilíbrio e média na fase adsorvida.

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

A Equação (4) pode também ser expressa em função do coeficiente de transferência de massa no filme (K_F):

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_F \cdot a \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (5)$$

em que:

‘ a ’ é a área superficial externa do adsorbato por unidade de volume (cm^{-1}). O coeficiente K_F está relacionado à resistência à transferência de massa no filme

¹Conforme Ruthven (1984) e Soares (2003).

externo, sendo inversamente proporcional à espessura da camada estagnada (de espessura δ) que circunda a partícula adsorvente; diretamente proporcional à difusão D_m do adsorbato por meio dessa camada (FOGLER, 2002). Neste caso, K_F pode ser obtido a partir da *correlação de Frössling*, dada pela Equação (6):

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \left(\frac{K_F \cdot d_p}{D_m} \right) \quad (6)$$

em que:

d_p – diâmetro da partícula adsorvente, (cm);

Re – número de Reynolds [$Re = (d_p \cdot v) \cdot v^{-1}$, sendo v a viscosidade cinemática da mistura gasosa, ($cs = cm^2 \cdot s^{-1}$)];

Sh – número de Sherwood;

Sc – número de Schmidt ($Sc = v \cdot D_m^{-1}$) (RUTHVEN, 1984; RODRIGUES; DIAS, 1998; FOGLER, 2002; SOARES, 2003; SOARES et al., 2005).

Uma das correlações mais utilizadas para estimar o coeficiente de difusão molecular (nos macroporos) foi proposta por Chapman e Enskog, expressa pela Equação (7):

$$D_m = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_i^2 \cdot \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (7)$$

em que:

M_i são as massas moleculares das espécies químicas em fase gasosa ($g \cdot gmol^{-1}$);

P e T são, respectivamente, a pressão e a temperatura do sistema gasoso (contendo o adsorbato);

σ_i é o *diâmetro de colisão* do potencial de Lennard-Jones da espécie química i (que difere de seu diâmetro molecular ou atômico);

Ω_D é a *integral de colisão*, parâmetro que expressa a dependência do diâmetro de colisão com a temperatura (CREMASCO, 2002).

Como alternativa aos adsorventes comercialmente disponíveis, o presente trabalho avaliou a eficiência de materiais nanoestruturados suportados em adsorventes tradicionais (compósito formado por Carbotrap mais CSCNT) na remoção de dois dos compostos orgânicos voláteis mais abundantemente emitidos em efluentes gasosos industriais: tolueno e fenol. Além disso, os parâmetros cinéticos em torno dos leitos fixos trabalhados foram obtidos para a modelagem do sistema (LDF), tendo seus valores teóricos ajustados aos experimentais.

Material e métodos

Trabalhou-se com dois adsorventes:

a) Carvão ativado (CA) - Carbotrap®: adsorvente

fornecido pela Supelco, foi usado como parâmetro de referência na avaliação do desempenho do compósito. Pode ser usado para amostrar ampla faixa de COV, incluindo fenóis, alcoóis, aldeídos e aromáticos etc;

b) Compósito (Carbotrap + CSCNT): cuja capacidade de retenção de COV em corrente gasosa foi avaliada. O compósito utilizado neste trabalho foi do tipo *cup-stacked* impregnado sobre o Carbotrap. Foi sintetizado (por deposição química de vapor) pelo Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP), utilizando o Carbotrap como suporte, a fim de que ambos os adsorventes tivessem características físicas semelhantes (principalmente granulometria).

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam, respectivamente, as principais propriedades físico-químicas do Carbotrap, do compósito e de seus respectivos leitos considerados neste trabalho.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos dois adsorventes utilizados.

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

Tabela 2. Propriedades dos leitos com Carbotrap.

Propriedade	Leito 1C	Leito 2C	Leito 3C
Diâmetro (D_l) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L_l) [mm]	51	52	52
Volume (V_l) [cm^3]	1,00	1,02	1,02
Massa do adsorvente (M_l) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. empacot. (ρ_l) [$g \cdot cm^{-3}$]	0,399	0,392	0,392

*Comprimentos medidos experimentalmente em cada tubo adsorvente. As diferenças de valores devem-se às diferentes compactações dos leitos.

Tabela 3. Propriedades dos leitos com compósito.

Propriedade	Leito 1N	Leito 2N	Leito 3N
Diâmetro (D_l) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L_l) [mm]	52	52	53
Volume (V_l) [cm^3]	1,02	1,02	1,04
Massa do adsorvente (M_l) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. empacot. (ρ_l) [$g \cdot cm^{-3}$]	0,392	0,392	0,384

Como adsorvedores (leitos adsorventes), foram utilizados tubos (cartuchos) tipicamente utilizados em análises empregando CG/EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa). Cada tubo foi preenchido com 400 mg de cada adsorvente. Nota-se que foram utilizados seis leitos (cartuchos), três para o Carbotrap (1, 2 e 3C) e outros três para o compósito (1, 2 e 3N), de modo a conferir maior rapidez ao processo de determinação das curvas experimentais.

O sistema de análise utilizado foi um dessorvedor térmico automático (DTA, modelo TurboMatrix), acoplado em série com um cromatógrafo gasoso (CG, modelo AutoSystem XL) e um espectrômetro de massa (EM, modelo TurboMass), todos da marca Perkin Elmer. Os parâmetros do dessorvedor térmico automático são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros do método utilizado para o DTA.

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

A coluna cromatográfica teve a seguinte especificação: capilar apolar com filme líquido PE 5MS (5% fenil-metilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25 µm de espessura de filme. A rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo nas análises da mistura teve a seguinte programação: temperatura inicial de 90°C, imediatamente aquecido a uma taxa de 15,0°C min.⁻¹ até 150°C (tempo total = 4 min.). O gás de arraste (fase móvel) utilizado nesta etapa é o mesmo (He) usado na etapa de condicionamento (limpeza) dos tubos adsorventes.

No caso do espectrômetro de massa, os parâmetros utilizados na detecção dos compostos foram: *mass range* (m z⁻¹): 30-300 (modo *full scan* - varredura completa dos compostos); tempo de aquisição: 4 min.

Os adsorbatos utilizados nesse caso foram o fenol e o tolueno, escolhidos em função de sua abundância na atmosfera urbana e nos processos industriais. Esses dois compostos foram trabalhados individualmente, cada um em triplicata. Foram preparadas quatro concentrações (atmosferas-padrão) para cada composto (1, 5, 20 e 35 ppm), todas em sacos de Tedlar®, à temperatura ambiente de 25°C. A variação da concentração é importante para a obtenção dos pares ordenados (q, C) a serem utilizados na construção das isotermas de adsorção da mistura gasosa.

Antes do início das amostragens (com os dois analitos), procedeu-se à limpeza (condicionamento) dos cartuchos adsorventes, nas seguintes condições (ajustadas no dessorvedor - DTA): tempo de dessorção: 15 min.; temperatura de dessorção (no tubo): 330°C; fluxo do gás Hélio (dessorção): 100 mL min.⁻¹.

Todas as amostras ocorreram em triplicata, e a sucção do ar a partir do saco (com a mistura ar + analito) deu-se por meio de uma bomba elétrica (marca SKC, modelo 224-PCXR8). O fluxo de ar regulado na bomba foi constante e igual a 120 cm³ min.⁻¹. Seguiu-se este procedimento revezando os três cartuchos (de cada adsorvente) e sempre crescendo 10 min. (ou múltiplos de 10) à tomada imediatamente anterior, até que se verificasse saturação dos leitos (ponto de equilíbrio, ou seja, mesmo com o aumento do tempo, a massa retida no cartucho permanece constante). Esse procedimento caracteriza o método da amostragem ativa (ou, ainda, adsorção dinâmica), que consiste na passagem dos compostos pelos cartuchos adsorventes mediante bombeamento do ar (do interior do saco). A metodologia aqui aplicada teve como princípio o método de amostragem de COV proposto pela USEPA (1999), no Método TO-17 (*Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*), que padroniza a metodologia de amostragens gasosas sobre cartuchos adsorventes (tal como realizado neste trabalho).

A quantidade máxima adsorvida (q) corresponde à massa total adsorvida no sólido, dada pela Equação (8):

$$q = \frac{m_{\text{adsorbato}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (8)$$

em que:

'q' representa a capacidade de adsorção do adsorvente. Assim, a partir dos valores de q obtidos em cada experimento, em diferentes condições de concentração, foram obtidas as isotermas de adsorção. Neste trabalho, os resultados experimentais foram correlacionados utilizando o modelo de Langmuir, pelo fato de este modelo apresentar boa aproximação para a adsorção de gases em sólidos (YUN et al., 1999; BANKHEDDA et al., 2000; GABAI, 2000; XIU; LI, 2000).

A Equação (1), sujeita às correlações (2) a (7), foi resolvida usando o programa desenvolvido por Soares (2003) em linguagem Fortran (versão PowerStation 4.0), baseado no método de colocação ortogonal em elementos finitos para resolução de equações diferenciais parciais, utilizando o pacote computacional PDECOL (MADSEN; SINCOVEC, 1979). Para tanto, o programa considerou as seguintes condições iniciais e de contorno (RUTHVEN, 1984; SOARES, 2003):

$$\theta = 0; \bar{q} = 0; C = 0 \text{ (condição inicial)}$$

$$x = 0; -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C = C_0; \bar{q} = 0 \text{ (1ª condição de contorno)} \quad (9)$$

$$x = 1; \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \frac{\partial \bar{q}}{\partial x} = 0 \text{ (2ª condição de contorno)}$$

Resultados e discussão

A partir das isotermas dos quatro sistemas trabalhados (Carbotrap-tolueno, Carbotrap-fenol, compósito-tolueno e compósito-fenol), obtiveram-se os parâmetros do modelo de Langmuir (por ajustes lineares) para estas quatro combinações (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros de Langmuir (capacidade de saturação do adsorvente – q_m – e constante do modelo – b) do Carbotrap e compósito para fenol e tolueno.

Adsorvente	Adsorbato	q_m (mg g ⁻¹)	b (m ³ µg ⁻¹)
Carbotrap	Tolueno	1,70	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	Fenol	1,65	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Compósito	Tolueno	2,82	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	Fenol	2,79	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Pela Tabela 5, nota-se que o compósito é capaz de reter, em média, 67% de adsorbato a mais que o Carbotrap (para tolueno e fenol). Os valores de q_m encontrados indicam não haver interação diferenciada dos adsorbatos com as superfícies adsorventes, uma vez que os valores foram praticamente os mesmos (para tolueno e fenol) em se tratando do mesmo adsorvente. O melhor desempenho do compósito deve-se, muito provavelmente, à sua forma estrutural tronco-piramidal (Figura 1), com sítios de adsorção em suas superfícies interna e externa. Estudos similares² a este revelaram, de fato, que o formato tubular do nanotubo com as duas extremidades abertas (*open-ended*) facilitou o acesso do adsorbato aos sítios internos (do lado interior do tubo), todos dotados de elevada energia de ligação.

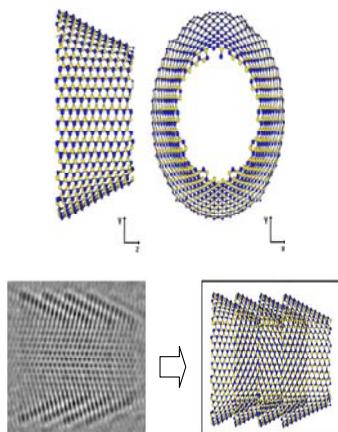


Figura 1. Estrutura do *cup-stacked* com anéis hexagonais [no alto, foto de um arranjo com quatro camadas obtida em microscópio eletrônico de alta resolução (HREM)].

Fonte: Oku et al. (2006).

² Moraes et al (2006), Li et al. (2004) e Okuno et al. (2004).

Para obtenção das curvas teóricas massa×tempo pelo modelo cinético proposto, alguns parâmetros requisitados por este modelo (calculados analiticamente) tiveram que ser previamente determinados (apresentados na Tabela 6 para fenol e tolueno), tendo por base as Equações (2) a (7) e seus parâmetros relacionados (integral de colisão, número de Peclét, diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones, massas moleculares das espécies i da mistura gasosa, pressão e temperatura do sistema gasoso etc.).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos de adsorção sobre Carbotrap e compósito para fenol e tolueno.

Parâmetro	Fenol	Tolueno
Porosidade do leito ⁽¹⁾ , ϵ	0,345	0,345
Número de Reynolds ⁽²⁾ , Re	13,2	13,2
Diâmetro de colisão, σ_i [Å] ⁽³⁾	4,51	-
Integral de colisão, Ω_D ⁽³⁾	1,214	-
Difusão molecular, D_m [cm ² s ⁻¹]	$8,21 \cdot 10^{-2}$	$8,44 \cdot 10^{-2}$
Dispersão axial, D_{ax} [cm ² s ⁻¹]	$5,65 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$
Número de Peclét, Pe	1,17	1,14
Número de Schmidt, Sc	1,60	1,56
Número de Sherwood, Sh	4,55	4,53
Coefic. transferência de massa no filme, K_f [cm ² s ⁻¹]	6,22	6,37

⁽¹⁾Porosidade determinada a partir do diâmetro da partícula (D_p), do leito (D_L) e do gráfico 'Efeito do diâmetro do leito sobre a porosidade' na linha correspondente a esferas lisas não-uniformes (GOMIDE, 1983); ⁽²⁾Para o cálculo dos números de Reynolds e Peclét, foi considerado que a viscosidade cinemática do fluido neste caso é a do próprio ar (13,2 cs), em função das baixas concentrações trabalhadas; ⁽³⁾Os valores das difusividades para o sistema ar-tolueno foram obtidos diretamente a partir da literatura, não sendo necessário determiná-los a partir da Equação (7), tal como feito com o sistema ar-fenol.

O valor do coeficiente de difusão molecular (D_m) foi obtido diretamente da literatura, a 298 K e 1 atm (CREMASCO, 2002; WELTY et al., 1984). A Tabela 7 apresenta os demais parâmetros aplicados no modelo para obtenção das curvas massa×tempo teóricas para fenol e tolueno.

Tabela 7. Parâmetros físicos usados na simulação das curvas massa × tempo no PDECOL.

Parâmetro	Valores	
	Tolueno	Fenol
Concentrações iniciais, C_0 [µg kg ⁻¹]	3.136 (1 ppm) 15.680 (5 ppm) 62.720 (20 ppm) 109.760 (35 ppm)	3.207 (1 ppm) 16.037 (5 ppm) 64.151 (20 ppm) 112.245 (35 ppm)
Temperatura do sistema, T [°C]	25,0	
Vazão de gás pelo leito, Q [mL min ⁻¹]	120,0	
Área da seção da coluna, [cm ²]	0,196	
Comprimento do leito, L _L [mm]	51 a 53 ⁽¹⁾	
Densidade do leito, ρ_L [g L ⁻¹]	384 - 399	
Densidade da mistura gasosa ⁽²⁾ , [kg L ⁻¹]	1,2 · 10 ⁻³	
Número de Peclét, Pe	1,17 (fenol) ou 1,14 (tolueno)	
Tempo final (adimensional)	80.000	
Intervalo de tempo de resposta (adimensional)	1.000	

⁽¹⁾Faixa dos valores utilizados, conforme Tabelas 2 e 3; ⁽²⁾Em função das baixas concentrações trabalhadas, também a densidade da mistura gasosa foi aproximada para a massa específica do próprio ar ($\rho = 1,20 \text{ g L}^{-1} \text{ a } 20^\circ\text{C}$ e UR = 50%).

Por não se dispor dos valores de porosidade do adsorvente (ϵ_p) no momento da simulação, os valores de K_f foram obtidos diretamente do ajuste

numérico do modelo aos dados experimentais obtidos (os valores de K_S foram refinados até que se obtivesse o melhor ajuste possível das curvas teóricas aos dados experimentais). Os valores dos parâmetros tabelados já estão nas unidades (de massa, volume, temperatura e comprimento) requisitadas pelo programa (dados de entrada).

A partir dos dados da Tabela 7 e dos valores de K_S , foram determinadas as curvas teóricas (simuladas, fornecidas pelo programa em Fortran) ajustadas às curvas experimentais³, aqui mostradas nas Figuras 2 a 5, que relacionam as capacidades de adsorção de cada adsorbato sobre cada adsorvente.

Curvas teóricas x experimentais: Carbotrap-tolueno

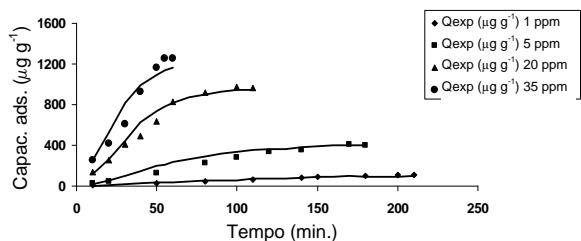


Figura 2. Capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) x tempo (min.) do tolueno sobre o Carbotrap.

Curvas teóricas x experimentais: Carbotrap-fenol

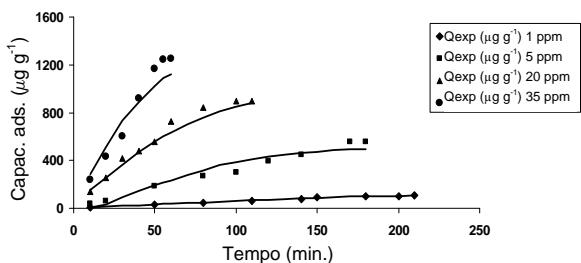


Figura 3. Capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) x tempo (min.) do fenol sobre o Carbotrap.

Curvas teóricas x experimentais: compósito-tolueno

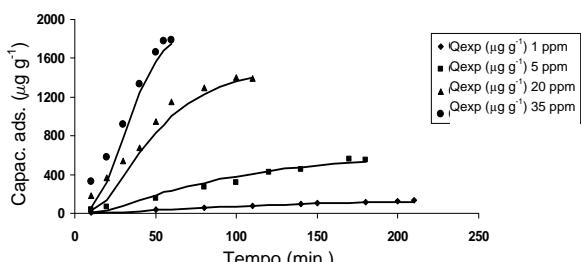


Figura 4. Capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) x tempo (min.) do tolueno sobre o compósito.

Curvas teóricas x experimentais: compósito-fenol

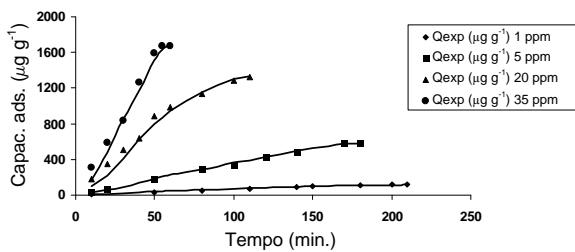


Figura 5. Capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) x tempo (min.) do fenol sobre o compósito.

Pela análise das Figuras 2 a 5, nota-se que as curvas obtidas nas simulações se ajustaram bem aos dados experimentais, validando o modelo teórico proposto. Pode-se observar ainda que, pelo menos para as condições experimentais propostas, as contribuições por meio da transferência de massa no filme gasoso e difusão superficial foram muito pequenas. Mesmo sendo desconsideradas na simulação (por motivos de simplificação matemática, conforme parâmetros da Tabela 7), foi conseguida uma boa adequação das curvas teóricas aos pontos experimentais. Em compensação, verificou-se forte influência da difusão de massa intraparticular, uma vez que pequenas variações no seu coeficiente implicavam grandes distorções das curvas simuladas. De fato, conforme já comentado anteriormente, o modelo aqui aplicado (da força motriz linear - LDF) apresenta a taxa ($\partial q / \partial t$) como função da transferência de massa para o interior da partícula (aqui representada pelo seu coeficiente K_S). Assim, quanto maior a influência da transferência intraparticular, melhor a aproximação do modelo aos resultados experimentais.

Com o objetivo de ratificar a predominância da transferência de massa intraparticular, as vazões foram variadas dentro do intervalo previsto pela TO-17, que sugere valores entre 20 e 200 mL min.⁻¹. Desta forma, os valores adicionais trabalhados nesta etapa, de 60 e 180 mL min.⁻¹, tiveram seus resultados comparados àqueles obtidos com a vazão inicialmente adotada (120 mL min.⁻¹). Os testes ocorreram à concentração de 35 ppm (de fenol e tolueno), sendo mantidos todos os demais parâmetros de amostragem e análise. As variações nos valores de vazão obviamente alteram as velocidades superficiais axiais (u) e, consequentemente, todos os demais parâmetros relacionados como, por exemplo, os números de Reynolds e Sherwood e o coeficiente de transferência de massa no filme (K_F). A Tabela 8 apresenta os valores da Tabela 6 recalculados em função da alteração dos valores de vazão para os sistemas adsorvente-fenol e adsorvente-tolueno.

³ Pontos: resultados experimentais; Linhas: curvas teóricas (simuladas).

Tabela 8. Valores de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) e coeficiente de transferência no filme (K_F) dos sistemas adsorvente*-fenol e adsorvente*-tolueno a 60, 120 e 180 mL min.⁻¹.

Parâmetro	Vazão (mL min. ⁻¹)					
	Adsorvente-fenol		Adsorvente-tolueno			
	60	120	180	60	120	180
Re	6,6	13,2	19,8	6,6	13,2	19,8
Sh	3,80	4,55	5,12	3,80	4,53	5,10
K_F [cm ² s ⁻¹]	5,20	6,22	7,01	5,35	6,37	7,17

(*)Compósito ou Carbotrap.

O fato de o coeficiente de transferência de massa no filme aumentar com a elevação da vazão está de acordo com o verificado na literatura (SOARES et al., 2005). Neste caso, toda a resistência à transferência de massa externa se deve ao filme estagnado (de espessura δ) que circunda a partícula adsorvente. À medida que a vazão no leito aumenta, a resistência à transferência de massa diminui, com consequente diminuição da espessura do filme pelo arraste do fluido gasoso. Essa redução do filme facilita a migração do adsorbato (pela menor resistência) do volume gasoso (*bulk*) à superfície do adsorvente, resultando em valores de K_F mais elevados. Entretanto, a variação do K_F foi muito pequena, considerando-se o grande intervalo de vazão trabalhado (a vazão precisou aumentar 200% para se verificar um acréscimo de apenas 34% no fluxo molar volume → superfície). Isto implica que o processo de adsorção, neste caso, não é controlado pela resistência externa (no filme), ratificando, assim, o que já fora descrito no item anterior (forte influência da difusão intraparticular).

Conclusão

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

No ajuste das curvas teóricas às experimentais, as curvas obtidas a partir dessas simulações se ajustaram relativamente bem aos dados obtidos experimentalmente, validando o modelo teórico proposto. Os resultados demonstraram que, para as

condições experimentais propostas, as contribuições pela transferência de massa no filme externo e pela difusão superficial foram muito pequenas.

Variações de vazões ao longo do leito ratificaram que, de fato, neste caso, o processo de adsorção não é controlado pela resistência externa (no filme). Em compensação, foi verificada forte influência da difusão de massa intraparticular, uma vez que pequenas variações no seu coeficiente implicavam grandes distorções das curvas simuladas.

Referências

- BANKHEDDA, J.; JAUBERT, J. N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILLY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 32, n. 3, p. 401-411, 2000.
- CHOI, Y. K.; GOTOH, Y.; SUGIMOTO, K.; SONG, S. M.; YANAGISAWA, T.; ENDO, M. Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes. *Polymer*, v. 46, n. 25, p. 11489-11498, 2005.
- CHUANG, C. L.; CHIANG, P. C.; CHANG, E. E. Modeling VOCs adsorption onto activated carbon. *Chemosphere*, v. 53, n. 1, p. 17-27, 2003.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2002.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- GABAI, B. **Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção**. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.
- GOMIDE, R. **Operações unitárias**. São Paulo: FCA, 1983.
- KIM, Y. A.; HAYASHI, T.; FUKAI, Y.; ENDO, M.; YANAGISAWA, T.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 355, n. 3-4, p. 279-284, 2002.
- LI, Q. L.; YUAN, D. X.; LIN, Q. M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1026, n. 1-2, p. 283-288, 2004.
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, v. 43, n. 8, p. 1758-1767, 2005.
- MADSEN, N. K.; SINCOVEC, R. F. PDECOL: General collocation software for partial differential equations. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 5, n. 3, p. 326-351, 1979.
- MORAES, I. R.; SILVA, W. J.; TRONTO, S.; ROSOLEN, J. M. Carbon fibers with cup-stacked-type structure: An advantageous support for Pt-Ru catalyst in

⁴Obtidos a partir dos parâmetros de Langmuir (isotermas).

- methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 997-1002, 2006.
- OKU, T.; NARITA, I.; NISHIWAKI, A. Atomic structures of bamboo-type boron nitride nanotubes with cup-stacked structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4-5, p. 443-448, 2006.
- OKUNO, H.; GRIVEI, E.; FABRY, F.; GRUENBERGER, T. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, J.; PALNICHENKO, A.; FULCHERI, L.; PROBST, N.; CHARLIER, J. C. Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process. **Carbon**, v. 42, n. 12-13, p. 2543-2549, 2004.
- OTERO, M.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. **Reactive and Functional Polymers**, v. 60, special n., p. 203-213, 2004.
- RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Linear driving force approximation in cyclic adsorption processes: simple results from system dynamics based on frequency response analysis. **Chemical Engineering and Processing**, v. 37, n. 6, p. 489-502, 1998.
- RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos. In: **ADSORBENTES em la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: Cyted, 2004. cap. 1, p. 1-13.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley and Sons, 1984.
- SCHIRMER, W. N. **Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono "cup-stacked" (CSCNT) na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas**. 2007. 105f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- SOARES, J. L. **Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica por vapor d'água**. 2003. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- SOARES, J. L.; CASARIN, G. L.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Experimental and theoretical analysis for the CO₂ adsorption on hydrotalcite. **Adsorption**, v. 11, suppl. 1, p. 237-241. 2005.
- USEPA-United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes; method TO-17**. 2nd ed. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 1999.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer**. 3. ed. New York: John Wiley, 1984.
- XIU, G.; LI, P. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. **Carbon**, v. 38, n. 7, p. 975-981, 2000.
- YUN, J. H.; CHOI, D. K.; KIM, S. H. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **AIChE Journal**, v. 45, n. 4, p. 751-760, 1999.

Received on August 25, 2008.

Accepted on November 12, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.