

AVALIAÇÃO DA FORÇA DE RETENÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS (COV) EM NANOESTRUTURAS DE CARBONO “CUP STACKED”

Waldir Nagel Schirmer*¹, Henrique de Melo Lisboa², Regina de Fátima P. M. Moreira³, Marina Eller Quadros⁴

1-Universidade Estadual do Centro-oeste, Departamento de Engenharia Ambiental, campus Irati, Irati, Paraná, Brasil.

2-Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campus Universitário, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

3-Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

4-Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Civil and Environmental Engineering, VA, USA.

*E-mail: wanasch@yahoo.com.br

Recebido em 03 de outubro de 2008.

Aceito em 20 de dezembro de 2008.

RESUMO

Adsorventes carbonados estão entre as melhores opções na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas, pela boa afinidade que apresentam com compostos dessa natureza, além de baixo custo e disponibilidade. O presente trabalho avalia o desempenho do ciclo adsorção/dessorção de dois compostos orgânicos voláteis (fenol e tolueno) em nanotubos de carbono (NTC) comparativamente a um carbono grafitizado de aplicação tipicamente analítica (Carbotrap). As metodologias de amostragem e análise empregadas compreendem a coleta de gases por bombeamento (amostragem ativa) em cartuchos (tubos, contendo o material adsorvente) com posterior análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/EM), de acordo com o Método TO-17 da USEPA. Em relação ao desempenho dos adsorventes, o nanotubo obteve clara vantagem em relação ao Carbotrap, conseguindo reter mais adsorbato por massa de adsorvente. Além disso, não foi verificada interação diferenciada do fenol e tolueno com os dois adsorventes, tanto na etapa de adsorção quanto na de dessorção.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis; “Cup stacked”; Nanotecnologia; Nanoestruturas; Nanotubos de carbono.

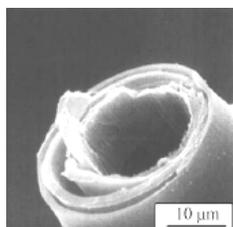
Introdução

Existem várias tecnologias já há bastante tempo empregadas no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos, principalmente, a partir de fontes industriais (fixas). Pela natureza diversificada de seus efluentes gasosos (presentes em elevada concentração), fábricas de papel e refinarias de petróleo (por exemplo) empregam, comumente, a incineração no tratamento de suas emissões. A partir do momento em que essas correntes tornam-se mais diluídas, outras técnicas de tratamento passam a ser mais convenientes, principalmente sob o ponto de vista econômico, tanto de implantação quanto de operação; exemplo disso é o biotratamento e a adsorção. A grande maioria dos processos industriais opera com concentrações de COV em baixas concentrações (na grande maioria das vezes abaixo dos 200 ppm_v) [1]. Para estes casos, a tecnologia de adsorção se mostra bastante eficaz, já estabelecida e largamente utilizada nos mais diversos processos industriais, tanto na separação quanto na purificação de gases. A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com peso molecular na faixa de 45 a 130 g mol⁻¹ (faixa que inclui a maior parte dos compostos odorantes) [2-4].

Desde que foram descobertos em 1991, pesquisadores vêm sintetizando nanotubos de carbono cada

vez mais eficientes (para os mais diversos propósitos) a um custo cada vez menor. Algumas destas aplicações concentram-se na área de catálise, onde já foi verificado inclusive, por parte destes materiais, excelente potencial de retenção de gases de diferentes naturezas [5-8]. Ainda assim, mesmo a nível mundial, são raríssimas as pesquisas envolvendo a aplicação de NTC na remoção de compostos orgânicos presentes em correntes gasosas [1,9,11]. Quando existem, detêm-se apenas sobre dois tipos básicos de estruturas: os de apenas uma folha de grafeno enrolada em tubete (“single-wall”) e os de múltiplas folhas enroladas (“multi-wall”). Mesmo já havendo sido desenvolvido diferentes métodos de síntese destes dois arranjos nos últimos anos, os nanotubos daí resultantes ainda apresentam, como característica comum, um custo de produção bastante elevado, o que acaba inviabilizando sua aplicação prática.

A exemplo das fibras de carbono ativado, materiais à base de carbono nanoestruturado (nanotubos de carbono - NTC) ainda não são utilizados em escala industrial, ficando ainda restritos à escala de laboratório. Ainda assim, sua aplicação num futuro muito próximo parece bastante promissora, particularmente no campo analítico. Isso porque a superfície destas estruturas possui excelente capacidade de retenção de gases de diferentes naturezas (incluindo COV), devido à sua bem ordenada estrutura cristalina. Estruturalmente, o NTC resume-se a uma folha de grafite (“single-wall”) enrolada (ou várias folhas enroladas – “multi-wall” – Figura 1) em tubo; sua capacidade de adsorção está relacionada a grandes áreas superficiais (já que se trata de material altamente poroso), cujos valores podem ser pré-determinados de acordo com os parâmetros de grafitização.



Um terceiro tipo de NTC é o “cup-stacked”, constituído de múltiplas camadas de grafeno em formato cônico (Figura 2); esse arranjo apresenta extremidades abertas em sua superfície externa e canais centrais vazios. FIGURA 1 - Imagem do NTC “multi-wall” no microscópio eletrônico [9].

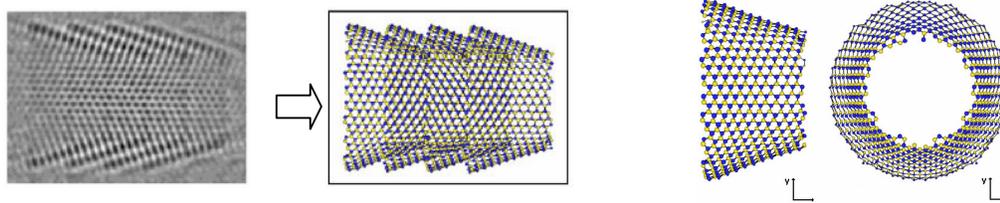


FIGURA 2 – Estrutura do “cup-stacked” com anéis hexagonais (à esquerda, arranjo com 4 camadas obtida em microscópio eletrônico de alta resolução) [12]

Neste trabalho foi avaliada, alternativamente aos adsorventes comercialmente disponíveis, a eficiência de materiais nanoestruturados suportados em adsorventes tradicionais (compósito Carbotrap-NTC) na remoção de dois dos compostos orgânicos voláteis mais abundantemente emitidos em efluentes gasosos industriais: tolueno e fenol. A escolha deste compósito justifica-se por sua aplicabilidade em trabalhos desta natureza e pelo seu maior “potencial” de remoção de gases, que pode resultar numa relação custo/eficiência inferior a adsorventes tradicionalmente utilizados em fins analíticos. Nesse caso, foi verificado ainda o grau de reversibilidade do processo de adsorção através da interação adsorvente/adsorbato do nanotubo avaliado.

Ao contrário de carbonos grafetizados convencionalmente adotados em amostragens gasosas (como Carbotrap, Carbopack, etc.), os NTC têm uma menor seletividade em relação a compostos orgânicos, podendo assim ser aplicados numa ampla faixa de compostos. Apresentam ainda resistência mecânica, estabilidade térmica e inércia química superior aos CG comuns, além de excelentes propriedades ópticas e elétricas. Além disso, os compostos adsorvidos nos NTC podem ser recuperados a temperaturas bem inferiores às necessárias em carvões ativados convencionais [7].

Materiais e métodos

De acordo com diversos autores [1,13-15], cartuchos (tubos) convencionalmente usados para amostragem de compostos do ar também podem ser aplicados como adsorvedor em estudos desta natureza. Estes cartuchos (de aço inoxidável) são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a cromatógrafos. A Figura 3 mostra os detalhes construtivos de um cartucho de aço inoxidável (da marca Supelco) utilizado no experimento.

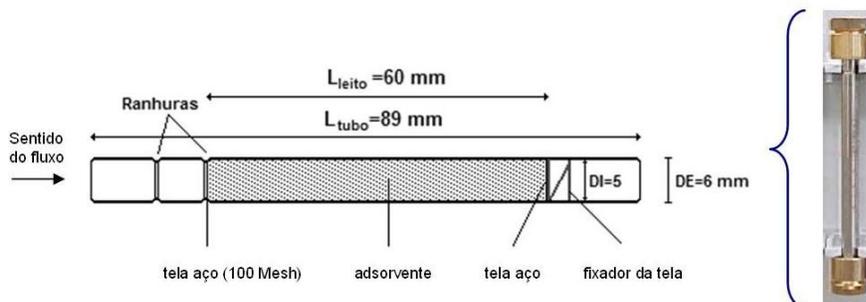


FIGURA 3 - Detalhes de construção do tubo adsorbente (no detalhe, foto com as tampas de condicionamento).

Foram utilizados dois adsorventes:

a) Carvão ativado (CA) - Carbotrap®: adsorvente fornecido pela Supelco com aplicação típica em análises laboratoriais, foi usado com parâmetro de referência na avaliação do desempenho do NTC. Suporta uma temperatura máxima de 400 °C (para regeneração, por exemplo) podendo

ser usado para amostrar uma ampla faixa de COV [incluindo fenóis, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos (P.E.>75 °C) e todos os compostos polares dentro da faixa de volatilidade especificada (n-C₄ a n-C₁₄)].

b) Nanotubos de carbono (NTC): cuja capacidade de adsorção/dessorção de COV em corrente gasosa foi

avaliada. O NTC utilizado neste trabalho foi do tipo “cup stacked”. O compósito foi sintetizado pelo Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP/RP) utilizando o Carbotrap como suporte, afim de que ambos os adsorventes tivessem características físicas semelhantes (principalmente granulometria).

A Tabela 1 apresenta as propriedades dos dois adsorventes trabalhados. Já a Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos leitos de Carbotrap e Compósito considerados neste trabalho.

A Figura 4 mostra o Carbotrap impregnado com o “cup stacked” (4-a) e a estrutura (em anéis hexagonais) do nanotubo utilizado (4-b).

TABELA 1 – Propriedades físicas e químicas dos 2 adsorventes utilizados.

Propriedade	Carbotrap	Compósito (NTC)
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	110 (teórico)	153 (experimental)
Tamanho médio das partículas (<i>mesh</i>)	20/40	20/40
Diâmetro médio da partícula (mm)	1-1,5	1-1,5
Volume de poros (total, mL g^{-1})	0,58	N/D
Densidade verdadeira (g mL^{-1})	0,36	N/D
Densidade aparente (g mL^{-1})	0,30	N/D
Composição de carbono (%)	99,9	99,9
Hidrofóbico	Sim	Sim

TABELA 2 – Propriedades do leito adsorvente com Carbotrap e NTC

Propriedade	Carbotrap	Compósito (NTC)
Diâmetro (D_L) [mm]	5,0	5,0
Comprimento (L_L) [mm]	50	50
Volume (V_L) [cm^3]	0,98	0,98
Massa do adsorvente (M_L) [g]	0,4	0,4
Densid. empacot. (ρ_L) [g cm^{-3}]	0,41	0,41

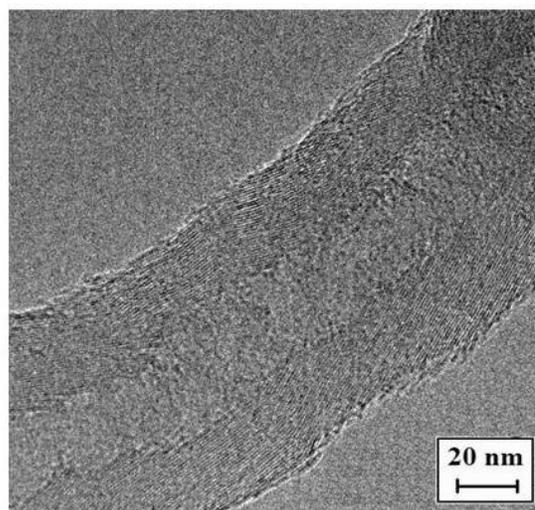
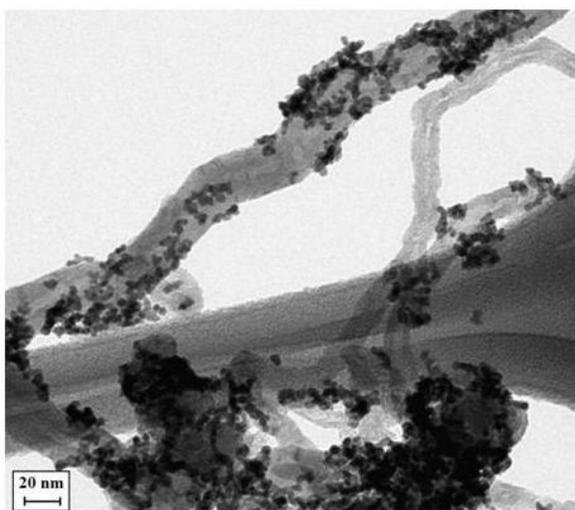


FIGURA 4 – Fotos em microscópio eletrônico compósito utilizado: carbotrap impregnado com “cup-stacked” (esquerda); Estrutura do “cup-stacked” (direita), em anéis hexagonais.

No caso deste trabalho, para a geração da atmosfera-padrão (de 35 ppm de cada analito – tolueno e fenol) foi utilizado o *método estático de diluição*, onde uma alíquota contendo o composto (mais solvente, neste caso, metanol) foi injetada no interior de um saco (câmara flexível) de PVF (fluoreto de polivinila - Tedlar®) de 70 L com o auxílio de uma microseringa de 2 μL . Uma vez preparada a solução gasosa nessa concentração, conforme procedimentos experimentais sugeridos em literatura específica [14-16], o saco estava pronto para as amostragens sobre os cartuchos. Cada cartucho foi regulado para uma

vazão de 120 mL min^{-1} . O primeiro cartucho amostrado foi de 1200 mL (10 minutos de amostragem); o segundo de 2400 mL (20 minutos) e assim por diante, até se observar saturação do adsorvente (NTC ou Carbotrap). Cada combinação adsorvente-adsorbato foi amostrado (e, portanto, analisado) em triplicata. O procedimento de coleta sobre cada tubo com adsorvente caracteriza o método da amostragem ativa (ou, ainda, adsorção dinâmica) que consiste na passagem dos compostos através dos cartuchos adsorventes mediante bombeamento do ar (do interior do saco). A metodologia aqui aplicada teve como princípio o

método de amostragem de COV proposto no Método TO-17 [17]. A quantidade máxima adsorvida (q) corresponde à massa total adsorvida no sólido, dada pela Equação (1):

$$q = \frac{m_{\text{adsorbato}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (1)$$

O valor de q representa, então, a capacidade de adsorção do adsorvente e varia de acordo com as condições iniciais do processo, como temperatura do leito, concentração do adsorbato na corrente gasosa e vazão do gás pelo leito [18].

Análise da reversibilidade da adsorção

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

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

Resultados e discussão

A Tabela 3 apresenta as capacidades máximas de adsorção dos dois adsorventes para os dois adsorbatos a 35 ppm.

TABELA 3 – Tabela comparativa do desempenho de adsorção do Carbotrap e NTC (em mg g⁻¹).

	<i>Tolueno (35 ppm)</i>	<i>Fenol (35 ppm)</i>
Carbotrap	1,251	1,252
NTC	1,780	1,670
Diferença (%)	42,3	33,4

Ao se comparar o desempenho dos dois adsorventes, vê-se que as capacidades de adsorção (de tolueno e fenol) do NTC foram superiores àquelas obtidas com o Carbotrap (42,3 e 33,4%, respectivamente) o que, na média, condiz com o aumento percentual de área superficial que o Carbotrap ganhou com a impregnação do nanotubo (39%). O melhor desempenho do NTC deve-se ainda, muito provavelmente, à sua forma estrutural tronco-piramidal (como visto na Figura 2), com sítios de adsorção em suas superfícies interna e externa. Estudos similares [7,12,19] 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.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de dessorção do fenol e do tolueno, ou seja, as massas remanescentes dos dois compostos nos dois adsorventes após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C. Os valores obtidos após dessorção bem como seus percentuais de remoção tiveram como base os valores de massa contidos nos adsorventes após saturação a 35 ppm, conforme Tabela 3:

- Carbotrap-tolueno: 0,500 mg
- Carbotrap-fenol: 0,501 mg
- NTC-tolueno: 0,712 mg
- NTC-fenol: 0,668 mg

As Figuras 5 e 6 ratificam o fato de que as temperaturas iniciais adotadas, mesmo que “baixas”, são suficientes para remover as moléculas “mais externas” do adsorbato (dos sítios mais próximos à superfície externa) de modo que a dessorção, principalmente das moléculas aí adsorvidas, ocorra de modo mais rápido e fácil em relação às moléculas “mais internas”. À medida que essas moléculas são removidas, evidentemente se necessitam temperaturas maiores para que o adsorbato preso aos sítios mais internos sejam removidos.

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

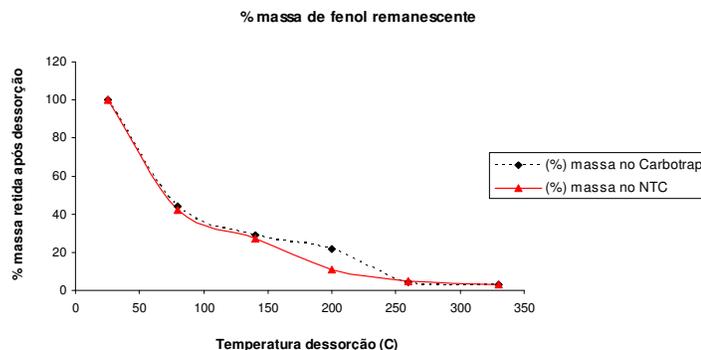


FIGURA 5 – Percentual de fenol remanescente no Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

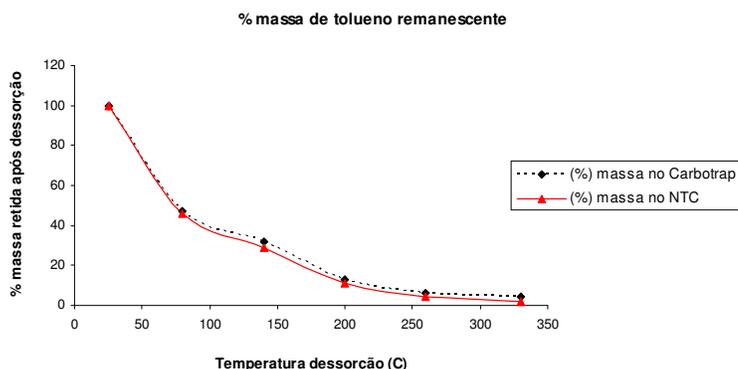


FIGURA 6 – Percentual de tolueno remanescente no Carbotrap e NTC após dessorção térmica às temperaturas de 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

TABELA 4 – Remoção de adsorbato no Carbotrap e NTC (em %) após dessorção térmica a 80, 140, 200, 260 e 330 °C.

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

Conclusões

Assim como no caso da adsorção, também na dessorção não foi verificada interação diferenciada do fenol e tolueno com os dois adsorventes. A Tabela 4 mostra valores de dessorção muito próximos ao se comparar Carbotrap e NTC, para todas as condições de temperatura aplicadas. De acordo com a literatura pesquisada, para um mesmo percentual de remoção, a reversibilidade completa da adsorção em nanotubos deveria ocorrer a temperaturas bem inferiores àquelas necessárias para carvões grafitizados convencionais (como o Carbotrap), fato que não se observou nesse caso (para as cinco temperaturas avaliadas, os percentuais de remoção foram praticamente os mesmos).

Assim, a maior capacidade do nanotubo em termos de retenção de adsorbato não necessariamente implicou em maior dificuldade de “liberar” esse adsorbato no processo de dessorção, apesar das diferenças nas propriedades químicas entre fenol e tolueno, o que poderia implicar em afinidades diferenciadas entre a química de superfície dos adsorventes e os adsorbatos.

O melhor desempenho do compósito (Carbotrap impregnado com nanotubos de carbono) na adsorção de fenol e tolueno deve-se, principalmente, a dois fatores básicos: à maior área superficial do NTC (39% maior que o Carbotrap) e, ainda, à forma tronco-piramidal desses nanotubos, que permite a adsorção nas superfícies interna e externa de sua estrutura.

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

RETENTION OF AIR-PHASE VOCs IN CUP-STACKED CARBON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT: Adsorption has been employed in the treatment (or simply concentration) of VOCs for environmental or industrial applications using several kinds

of adsorbents. Due to its porous structure, activated carbon is often used for this purpose. Its good affinity to organic compounds, low cost and high availability are other reasons for its popularity. The present work focuses on evaluating the performance in the adsorption/desorption cycles of two volatile organic compounds (phenol and toluene) in cup-stacked nanostructures (CNT) using a well-known graphitized carbon black (Carbotrap) as reference. The sampling and analysis stage included a standardized method by U.S. Environmental Protection Agency (Method TO-17). VOCs were flushed through two adsorbents (Carbotrap and the composite: Carbotrap + CNT); then samples were thermally extracted for analysis via gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The CNT recovered a larger mass of sorbate per adsorbent mass, which resulted in an evident superiority in CNT's performance when compared to Carbotrap. Also, interactions between each VOC and each sorbent material were not different, either during adsorption or desorption.

Key words: Cup stacked; Carbon Nanotubes; Nanostructures; Nanotechnology; Volatile organic compounds.

Referências

- [1] SCHIRMER, Waldir Nagel. Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono "cup-stacked" (CSCNT) na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas. 2007. 102f. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.
- [2] BANKHEDDA, J.; JAUBERT, J.-N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILLY, M.; J. Chem. Thermodynamics, Vol. 32, p. 401-411, 2000.
- [3] LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; Carbon, Vol. 43, p. 1758-1767, 2005.
- [4] POPESCU, M.; JOLY, J. P.; CARRÉ, J. DANATOIU, C.; Carbon, Vol. 41, p. 739-748. 2003.
- [5] AGNIHOTRI, S.; ROOD, M. J.; ROSTAM-ABADI, M.; Carbon, Vol. 43, p. 2379-2388, 2005.
- [6] LEE, W. H.; PARK, J. S.; SOK, J. H.; REUCROFT, P.J.; Applied Surface Science, Vol. 246, p. 77-81, 2005.
- [7] LI, Q-L; YUAN, D-X; LIN, Q-M.; Journal of Chromatography A, Vol. 1026, p. 283-288, 2004.
- [8] ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P.; Nanotechnology, Vol. 13, p. 195-200, 2002.
- [9] INAGAKI, M.; KANEKO, K; NISHIZAWA, T.; Carbon, Vol. 42, p. 1401-1417, 2004.
- [10] KIM, Y. A.; HAYASHI, T.; FUKAI, Y.; ENDO, M.; YANAGISAWA, T.; DRESSELHAUS, M. S.; Chemical Physics Letters, Vol. 355, p. 279-284, 2002.
- [11] MORAES, I. R.; SILVA, W. J.; TRONTO, S.; ROSOLEN, J. M.; Journal of Power Sources, Vol. 160, p. 997-1002, 2006.
- [12] OKU, T.; NARITA, I.; NISHIWAKI, A.; Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, p. 443-448, 2006.
- [13] TEETAERT, Veronique. Etude de matériaux adsorbants pour le prelevement de composés volatils odorants : Application au prelevement d'un effluent industriel. 1999. 213f. Tese (Programme de Post-graduation

en Chimie et Microbiologie de l'eau - Doctorat) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, France. 1999.

[14] WU, C-H.; FENG, C-T.; LO, Y-S.; LIN, T-Y.; LO, J-G.; Chemosphere, Vol. 56, p. 71-80, 2004.

[15] FERNANDEZ, B. Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physicochimique de composés odorants. 1997. Tese (Programme de Post-graduation en Chimie et Microbiologie de l'eau - Doctorat) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, France. 1997.

[16] WANG, Y.; RAIHALA, T. S.; JACKMAN, A. P.; JOHN, R.; Environ. Sci. Technol., Vol. 30, p. 3115-3117, 1996.

[17] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1997. Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, Method TO-17, 2nd edition. Cincinnati, 49.

[18] GADKAREE, K. P.; Carbon, Vol. 36, p. 981-989, 1998.

[19] OKUNO, H.; GRIVEI, E.; FABRY, F.; GRUENBERGER, T. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, J.; PALNICHENKO, A.; FULCHERI, L.; PROBST, N.; CHARLIER, J-C.; Carbon, Vol. 42, p. 2543-2549, 2004.