



Filtros de Carvão Activado Impregnado. Sua Aplicação na Remoção de Gases e Vapores Tóxicos por Adsorção e Reacção Química Simultâneas.

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
com vista à obtenção do grau de Doutor

por

Ana Mafalda de Almeida Peixoto Ribeiro

Orientador

Professor Doutor José Miguel Loureiro



Laboratório de Processos de Separação e Reacção
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Porto, Portugal

Março de 2006

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor José Miguel Loureiro, pela permanente disponibilidade para me ajudar, pela amizade que sempre demonstrou e por todo o seu apoio nos momentos difíceis.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, ao seu Departamento de Engenharia Química, ao LSRE e a todos os seus membros, em especial à Professora Eugénia Macedo, pelos meios disponibilizados e pelo apoio prestado.

À Chemviron Carbon pelo fornecimento dos carvões activados. Ao LCM, nas pessoas do Professor José Órfão, do Professor Fernando Pereira e da Filomena, pela ajuda prestada na caracterização dos carvões e pela disponibilização do equipamento para tal usado. Ao Luís Carlos pelo apoio na realização dos ensaios de porosimetria de mercúrio. Ao Dr. Carlos Sá e à Dra. Daniela Silva do CEMUP pelas análises de XPS e SEM/EDS.

À FCT e ao FSE, no âmbito do QCA III, pelo financiamento da bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/21477/99. Ao Governo Português e ao FEDER, pelo financiamento do projecto POCTI/32278/EQU/2000 do QCA III.

Aos meus colegas e amigos do LSRE – Manela, Celina, Daniel, Paulo, Simone, aos Carlos (são dois!) Vera, Eduardo, Ricardo, Adriano e Luísa – obrigada por toda a colaboração, carinho e conversas encorajadoras.

A toda a minha família e amigos, em especial ao meu marido e aos meus pais, por todo o amor, carinho e constante apoio. Às minhas quatro *bonequinhas* pelas brincadeiras que partilhamos.

Um obrigado especial à minha filha, que com o sorriso mais lindo do mundo, sempre me deu força e ânimo.

Resumo

Com este trabalho pretende-se estudar o comportamento dinâmico dos filtros de carvão activado usados no âmbito da protecção individual, quer em meios industriais quer militares. No caso da protecção contra alguns vapores tóxicos como o cloreto de cianogénio, o uso isolado de carvão activado mostrou-se insuficiente, o que levou ao desenvolvimento de carvões activados impregnados com sais de cobre (II), crómio (VI) e prata, vulgarmente conhecidos como *Whetlerites*. Estes carvões aumentam significativamente o tempo de protecção contra este tipo de compostos pois a sua eliminação passa a ser efectuada simultaneamente por adsorção e reacção.

Neste trabalho foram utilizados três carvões activados, o carvão base BPL e duas *Whetlerites*, a ASC e a ASC-Teda. Estes carvões foram caracterizados, quer a nível físico quer químico, recorrendo a diversas técnicas. Observou-se que a impregnação origina uma diminuição semelhante no valor do volume de poros e torna a distribuição de tamanho de microporos mais uniforme. Verificou-se ainda que todo o cobre se encontrava no estado de oxidação (2+) e que o crómio estava parcialmente reduzido, estando presente quer como Cr(VI) quer como Cr(III). Este é um dado importante visto ser a presença associada de Cu(II) com Cr(VI) que é eficiente na destruição dos compostos tóxicos por reacção química.

A modelização matemática do comportamento dinâmico deste tipo de leitos foi efectuada pelo desenvolvimento de diversos modelos de complexidade crescente considerando dois tipos de geometrias, uma de escoamento radial e outra de escoamento axial. Os modelos pressupõem que o soluto é removido por adsorção (Langmuir) seguida de reacção irreversível com os metais impregnados, de primeira ordem relativamente a cada reagente. A influência dos diferentes parâmetros dos modelos bem como o efeito da respiração no tempo de quebra foram estudados. Os resultados de simulação indicaram que o tempo de vida dos filtros é significativamente dependente do modelo considerado e do valor dos diferentes parâmetros. Atendendo a que estes filtros são usados na protecção de vidas humanas é essencial prever com precisão o seu comportamento, sendo para isso necessário usar os modelos mais complexos e conhecer o valor dos diferentes parâmetros, o mais rigorosamente possível. Pela comparação entre geometrias concluiu-se que a de escoamento axial era a melhor, visto ser com esta que se obtêm os maiores tempos de quebra nas simulações com os modelos que melhor representam a realidade.

A perigosidade dos compostos que são eliminados pelos carvões impregnados por adsorção física seguida de reacção química impediu a obtenção de dados experimentais para sistemas deste tipo. Desta forma a validação dos modelos para estes sistemas foi efectuada usando dados retirados da literatura. Observou-se que, após a optimização do valor da constante cinética da reacção, a previsão dos tempos de quebra experimentais foi globalmente razoável.

A validação dos modelos para sistemas onde ocorre apenas adsorção foi efectuada usando o metil terc-butil éter (MTBE) como adsorbato. Atendendo a que na utilização de filtros de protecção individual é frequente a presença de vapor de água, quer pré-adsorvido quer como humidade na corrente de entrada, estudos de adsorção deste foram também realizados.

As isotérmicas de adsorção destes dois compostos nos três carvões activados foram obtidas pelo método gravimétrico, em fluxo de ar e a 28 °C, numa instalação montada para o efeito. Pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de MTBE a equações habitualmente utilizadas na modelização de isotérmicas do Tipo I concluiu-se que todas as equações de três parâmetros testadas conseguem reproduzir os resultados em toda a gama de pressões relativas, tendo-se optado pelo uso da isotérmica de Toth no estudo que se seguiu. As equações de Dubinin-Astakhov e de Dubinin-Serpinski foram usadas para descrever os resultados para o vapor de água tendo-se verificado que para pressões relativas acima de cerca de 0,3 as duas equações conseguem representar bem os pontos experimentais; no entanto, na zona de composição mais baixa o ajuste dado pela equação de Dubinin-Serpinski é bastante superior.

Uma instalação experimental, com um leito de configuração semelhante aos filtros usados nas máscaras, foi construída para a determinação das curvas de quebra. Os resultados obtidos com o MTBE no BPL foram razoavelmente simulados pelo modelo mais complexo. As curvas determinadas nos carvões impregnados sugeriram a existência de uma resistência interna superior neste tipo de carvões. As simulações que traduzem este efeito reproduziram melhor estes resultados experimentais. Os testes de adsorção de vapor de água apontam para a presença de uma resistência interna superior a concentrações mais elevadas, ainda maior do que a considerada pela inclusão da derivada da isotérmica de adsorção no cálculo da difusividade efectiva homogénea. Verificou-se que simulações que consideram um valor inferior para a difusividade efectiva conseguem reproduzir satisfatoriamente todos os resultados experimentais de saturação sequencial a concentrações mais elevadas e ainda os do tipo 0 – 80 %.

Abstract

This work intends to study the dynamic behavior of activated carbon filters used in the scope of the individual protection, both in industrial and military environments. In case of the protection against some toxic vapors such as the cyanogen chloride, the isolated use of activated carbon revealed itself insufficient, leading to the development of impregnated activated carbons with salts of copper (II), chromium (VI) and silver, usually known as *Whetlerites*. These carbons increase significantly the time of protection against this kind of compounds as they are eliminated simultaneously by adsorption and reaction.

Three activated carbons were used in this work, the base coal BPL and two *Whetlerites*, the ASC and the ASC-Teda. These carbons were characterized, both physically and chemically, by means of several techniques. It was observed that the impregnation caused a similar decrease in the pore volume values and that the micropore size distributions became more uniform. It was also found that the copper was all in the (2 +) oxidation state and that the chromium was partially reduced, being present both as Cr (VI) and as Cr (III). This is an important information as it is the associated presence of Cu (II) and Cr (VI) that is efficient in the destruction of the toxic compounds by chemical reaction.

The mathematical modeling of the dynamic behavior of this kind of beds was achieved by the development of several models of increasing complexity considering two kinds of geometries, one of radial flow and another of axial flow. The models assume that the solute is removed by adsorption (Langmuir) followed by irreversible reaction with the impregnated metals, of first order relatively to each reactant. The influence of the different model parameters as well as the effect of breathing on the breakthrough time were studied. The simulation results indicated that filters breakthrough time is significantly dependent on the model considered and on the different parameters values. Taking into account that these filters are used in the protection of human lives, it is essential to accurately predict their behavior, making the use of the more complex models necessary and also the knowledge of the different parameters values as rigorously as possible very important. Comparing the results between geometries it was concluded that the one with axial flow was better, as it was with this one that longer breakthrough times were attained in the simulations with the models that best represent reality.

The risks associated with the compounds that are eliminated by the impregnated activated carbons by physical adsorption followed by chemical reaction made it impossible to obtain experimental data for such systems. This way the validation of the models for these systems was done using results taken from the literature. It was observed that, using an optimized value for the reaction kinetic constant, the prediction of the experimental breakthrough times was globally reasonable.

The validation of the models for systems where only adsorption occurs was done using the methyl tert-butyl ether (MTBE) as adsorbate. Adsorption studies of water vapor were also conducted as this compound is usually present in common use of individual protection filters either pre-adsorbed and/or as humidity in the in flow stream.

The adsorption isotherms of these two compounds on the three activated carbons were obtained gravimetrically, in a stream of air at 28 °C, using an experimental set-up purposely constructed. The MTBE experimental results were fitted with equations commonly used for representing Type I isotherms. It was concluded that all of the three parameters equations tested reproduced well the experimental results in the entire range of relative pressures. The Toth isotherm was chosen to be used in the study that followed. The Dubinin-Astakhov and the Dubinin-Serpinski equations were used to describe water vapor results. It was shown that, for relative pressures above around 0.3, both equations represent well the experimental points. However, in the lower humidity section the Dubinin-Serpinski equation is superior.

An experimental set-up, with a fixed bed of similar configuration to that of the filters used in the masks, was built for the determination of the breakthrough curves. The results obtained with MTBE in the BPL were reasonably simulated by the more complex model. The breakthrough curves determined in the impregnated carbons suggested the presence of a superior internal resistance in this kind of carbons. The simulations that take into account this effect reproduced better these experimental results. The water vapor adsorption tests point to the presence of an increasing internal resistance at upper concentrations, even higher than that considered with the inclusion of the adsorption isotherm derivative in the calculation of the homogeneous effective diffusivity. It was verified that simulations which consider a lower value for the effective diffusivity reproduce satisfactorily all the experimental results of sequential saturation at higher concentrations and even the 0 – 80% tests.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement dynamique des filtres de charbon actif utilisés pour la protection individuelle, soit en milieux industriels soit militaires. Dans le cas de la protection contre quelques vapeurs toxiques comme le chlorure de cyanogène, l'utilisation du charbon actif seul est insuffisante, ce qui a contribué pour le développement de charbons actifs imprégnés avec des sels de cuivre (II), chrome (VI) et argent, couramment connus par Whetlerites. Ces charbons augmentent significativement le temps de protection contre ce type de composants car son élimination devient donc effectuée simultanément par adsorption et réaction.

Dans ce travail on a utilisé trois charbons actifs, le charbon base BPL et deux Whetlerites, la ASC et la ASC-Teda. Ces charbons ont été caractérisés, soit au niveau physique soit chimique, à l'aide de plusieurs techniques. On a observé que l'imprégnation origine une diminution équivalente du volume des pores et conduit à une distribution de tailles de micropores plus uniforme. En plus, on a observé que tout le cuivre se trouvait dans l'état d'oxydation (2+) et que le chrome était partiellement réduit, se trouvant soit comme Cr(VI) soit comme Cr(III). Celui-ci est un donné important une fois que c'est la présence associée de Cu(II) et Cr(VI) qui est efficace dans la destruction des composants toxiques par réaction chimique.

La modélisation mathématique du comportement dynamique de ce type de lits fut effectuée par le développement de plusieurs modèles de complexité croissante en considérant deux types de géométries, l'une avec écoulement radial et l'autre avec écoulement axial. Les modèles admettent que le soluté est enlevé par adsorption (Langmuir) suivie par une réaction irréversible avec les métaux imprégnés, de premier ordre relativement à chaque réactif. L'influence des différents paramètres des modèles aussi bien que l'effet de la respiration dans le temps de percée ont été étudiés. Les résultats de simulation indiquent que le temps de vie des filtres est significativement dépendent du modèle considéré et de la valeur des différents paramètres. Tenant compte que ces filtres sont utilisés pour la protection de vies humaines il est essentiel de prévoir précisément son comportement, pour cela étant nécessaire utiliser les modèles les plus complexes et connaître la valeur des différents paramètres, le plus rigoureusement possible. Par la comparaison entre géométries on a conclu que celle avec l'écoulement axial était la meilleure, une fois que c'est avec elle que l'on obtient les temps de percée les majeures dans les simulations avec les modèles qui mieux représentent la réalité.

La dangerosité des composants qui sont éliminés avec les charbons imprégnés par adsorption physique suivie de réaction chimique a empêché l'obtention de données expérimentales pour des systèmes de ce type. C'est pourquoi la validation des modèles pour ces systèmes fut effectuée en utilisant des données de la littérature. On a observé que, après l'optimisation de la valeur de la constante cinétique de la réaction, la prévision des temps de percée expérimentales était globalement raisonnable.

La validation des modèles pour des systèmes où l'adsorption arrive seule fut effectuée en utilisant l'éther tert-butyl méthylique (MTBE) comme adsorbat. Tenant compte que pendant l'utilisation des filtres de protection individuelle il est fréquent la présence de la vapeur d'eau, soit pré-adsorbée soit comme humidité dans le courant d'entrée, on a aussi fait des études d'adsorption de ce composant-ci.

Les isothermes d'adsorption de ces deux composants dans les trois charbons actifs ont été obtenues par la méthode gravimétrique, en flux d'air et à 28 °C, dans une installation construite avec cet objectif. Par ajustement des données expérimentales d'adsorption de MTBE à des équations habituellement utilisées dans la modélisation d'isothermes de type I, on a conclu que toutes les équations de trois paramètres testées sont capables de reproduire les résultats dans toute la gamme de pressions relatives, dont on a choisi d'utiliser l'isotherme de Toth dans l'étude suivant. Les équations de Dubinin-Astakhov et de Dubinin-Serpinski ont été utilisées pour décrire les résultats pour la vapeur d'eau ayant vérifié que, pour des pressions relatives en dessous d'environ 0,3 les deux équations sont capables de bien représenter les points expérimentaux ; cependant, dans la région inférieure de compositions l'ajustement réussi par l'équation de Dubinin-Serpinski est clairement supérieur.

Une installation expérimentale, avec un lit de configuration semblable aux filtres utilisés dans les masques, a été construite pour la détermination des courbes de percée. Les résultats obtenus avec le MTBE dans le BPL ont été raisonnablement simulés par le modèle le plus complexe. Les courbes obtenues sur les charbons imprégnés ont suggéré l'existence d'une résistance interne supérieure dans ce type de charbons. Les simulations traduisant cet effet ont mieux reproduit ces résultats. Les tests d'adsorption de vapeur d'eau indiquent la présence d'une résistance interne supérieure à des concentrations plus hautes, supérieure même à celle prise en compte par l'inclusion de la dérivée de l'isotherme d'adsorption quand on calcule la diffusivité homogène effective. On a vérifié que les simulations qui considèrent une valeur inférieure pour la diffusivité effective sont capables de reproduire de façon satisfaisante tous les résultats expérimentaux de saturation séquentielle à des concentrations de plus en plus grandes et même celles du type 0-80%.

Índice Geral

I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1 Enquadramento e motivação	1
I.1.1 História das máscaras	2
I.1.2 Classificação dos agentes químicos	8
I.1.3 Actualidade.....	10
I.2 Objectivos e organização do trabalho.....	12
Bibliografia consultada	14
 II. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	17
II.1 Porosimetria de mercúrio	18
II.2 Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K.....	20
II.3 Picnometria de hélio	21
II.4 Termogravimetria	22
II.5 Espectroscopia de fotoelectrões de raios X	24
II.5.1 Oxigénio 1s	25
II.5.2 Carbono 1s.....	27
II.5.3 Cobre 2p _{3/2}	29
II.5.4 Crómio 2p _{3/2}	30
II.6 Microscopia electrónica de varrimento e microanálise por raios X	32
II.7 Dessorção a temperatura programada	38
II.8 Conclusões.....	43
Nomenclatura	45
Referências.....	47
 III. FILTROS DE MÁSCARAS DE PROTECÇÃO INDIVIDUAL: MODELIZAÇÃO	49
III.1 Introdução	49
III.2 Geometria dos filtros	52
III.3 Modelo ideal.....	53
III.4 Modelo dispersão.....	58
III.5 Modelo resistências	60
III.6 Modelo resistências modificado	64
III.7 Modelo heterogéneo	65
III.8 Resultados de simulação.....	67
III.8.1 Modelo ideal.....	69
III.8.2 Modelo dispersão	71
III.8.3 Modelo resistências	76
III.8.4 Modelo resistências modificado	83
III.8.5 Modelo heterogéneo	87
III.8.6 Comparação entre modelos	90
III.9 Efeito da respiração	92
III.10 Comparação com resultados da literatura.....	96

ÍNDICES

III.11 Conclusões	97
Nomenclatura	101
Referências	105
IV. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	109
IV.1 Teoria	110
IV.1.1 Isotérmicas do Tipo I.....	110
IV.1.2 Isotérmicas do Tipo V	113
IV.2 Instalação experimental.....	114
IV.3 Resultados experimentais.....	119
IV.3.1 MTBE	119
IV.3.1.1 Equações de isotérmicas com dois parâmetros	121
IV.3.1.2 Equações de isotérmicas com três parâmetros	123
IV.3.2 Água.....	125
IV.4 Conclusões	128
Nomenclatura	129
Referências	131
V. INSTALAÇÃO DE LEITO FIXO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELIZAÇÃO.....	133
V.1 Introdução	133
V.2 Instalação experimental.....	134
V.3 Modelos.....	137
V.4 Resultados	139
V.4.1 MTBE	139
V.4.2 Água.....	144
V.5 Conclusões	152
Nomenclatura	154
Referências	156
VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO.....	159

APÊNDICES

A. CÁLCULO DE $\partial(1/PE)/\partial X$.....	165
B. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO.....	169
C. COMENTÁRIOS RELATIVOS AO MEDIDOR DE PONTO DE ORVALHO	175

D. DERIVADAS DAS EQUAÇÕES DAS ISOTÉRMICAS DE TOTH E DE DUBININ-SERPINSKI	179
E. SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO DO VAPOR DE ÁGUA USANDO O MODELO DISPERSÃO	183

Índice de Figuras

Capítulo I

Figura I.1	Fotografia de uma máscara: a) Hypo Helmet; b) Hipo PH (fonte: www.gasmasks.net).....	3
Figura I.2	Fotografias de Box Respirators (fontes: a) Sidell et al, 1997; b) www.gasmasklexikon.com).	4
Figura I.3	Máscara do início da segunda guerra mundial (fonte: www.gasmasklexikon.com).	6
Figura I.4	Máscara com novo modelo de filtro, tipo tambor (fonte: www.gasmasklexikon.com).	7
Figura I.5	Máscara dos anos 90 (fonte: www.gasmasklexikon.com).	8
Figura I.6	Fórmula de alguns agentes químicos.....	11

Capítulo II

Figura II.1	Gráfico comparativo da distribuição de diâmetro de poros.	19
Figura II.2	Gráfico comparativo das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K obtidas para os diferentes carvões.....	20
Figura II.3	Resultados obtidos por termogravimetria. Gráfico comparativo da: a) perda relativa de massa; b) perda relativa diferencial de massa de matéria volátil.....	23
Figura II.4	Desconvolução do pico O_{1s} : a) BPL, b) ASC, c) ASC pó, d) ASC-Teda, e) ASC-Teda pó.....	26
Figura II.5	Desconvolução do pico C_{1s} : a) BPL, b) ASC, c) ASC pó, d) ASC-Teda, e) ASC-Teda pó.....	28
Figura II.6	Desconvolução do pico $Cu_{2p\ 3/2}$: a)ASC, b) ASC pó, c) ASC-Teda, d) ASC-Teda pó.....	30
Figura II.7	Desconvolução do pico $Cr_{2p\ 3/2}$: a)ASC, b) ASC pó, c) ASC-Teda, d) ASC-Teda pó.....	31
Figura II.8	Imagens de grânulos de BPL. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Pormenor de uma partícula – 1) imagem de electrões secundários; 2) imagem de electrões retrodifundidos.	33

Figura II.9	Imagens de grânulos de ASC. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Partículas em pormenor – 1) imagens de electrões secundários; 2) imagens de electrões retrodifundidos.	33
Figura II.10	Imagens de grânulos de ASC-Teda. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Partículas em pormenor – 1) imagem de electrões secundários; 2) imagens de electrões retrodifundidos.	34
Figura II.11	Imagens de electrões retrodifundidos de partículas de ASC depois de preparadas em polímero e polidas.....	35
Figura II.12	Imagens de electrões retrodifundidos de partículas de ASC-Teda depois de preparadas em polímero e polidas.....	37
Figura II.13	Resultados obtidos por TPD. Gráfico comparativo da quantidade de: a) CO ₂ e b) CO libertados.	38
Figura II.14	Desconvolução das curvas de a) CO ₂ e b) CO obtidos por TPD para o BPL.	40
Figura II.15	Desconvolução das curvas de a) CO ₂ e b) CO obtidos por TPD para o ASC.....	41
Figura II.16	Desconvolução das curvas de a) CO ₂ e b) CO obtidos por TPD para o ASC-Teda.	42

Capítulo III

Figura III.1	Esquema das geometrias de filtros consideradas nas simulações.....	53
Figura III.2	Representação da partícula de carvão activado.	65
Figura III.3	Curvas de quebra obtidas por simulação usando o modelo ideal.	70
Figura III.4	Curvas de quebra obtidas considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores da constante cinética de reacção.	70
Figura III.5	Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo ideal (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	71
Figura III.6	Curvas de quebra obtidas com o modelo dispersão: comparação entre geometrias (— A+R; - - - A; — Req).....	72
Figura III.7	Curvas de quebra obtidas com a geometria G2 considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores do número de Peclet (— 52.6; - - - 526; — 5.26).....	73
Figura III.8	Influência da variação do valor do número de Peclet ao longo do leito na geometria G1 (— A+R; — A).	74

ÍNDICES

Figura III.9	Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo dispersão (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	75
Figura III.10	Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo dispersão (símbolo a cheio corresponde ao caso base).	76
Figura III.11	Curvas de quebra obtidas com o modelo resistências: comparação entre geometrias (—— A+R; --- A; —— Req).	77
Figura III.12	Curvas de quebra obtidas com a geometria G2 considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores de: a) Nf (—— 32.97; —— 329.7; --- 3.297); b) Nd (—— 17.96; —— 1.796; --- 17.96×10^{-5}).	78
Figura III.13	Influência da variação do número de Peclet ao longo do leito de G1 usando o modelo resistências para o caso A + R (Pe constante e igual a —— 49.0; —— 52.6; —— 55.6; Pe a variar ---).	79
Figura III.14	Influência da variação do valor de Nf ao longo do leito na geometria G1 (—— A+R; —— A).	80
Figura III.15	Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	81
Figura III.16	Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).	82
Figura III.17	Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).	82
Figura III.18	Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências com o valor de Nf igual a 4000.	83
Figura III.19	Curvas de quebra obtidas com o modelo resistências modificado: comparação entre geometrias (—— A+R; --- A; —— Req).	84
Figura III.20	Influência da variação do número de Peclet ao longo de G1 para o modelo resistências modificado considerando adsorção e reacção simultâneas (Pe: --- variar; —— 52.6; —— 55.6; —— 49.0).	85
Figura III.21	Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).	85
Figura III.22	Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	86

Figura III.23	Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	86
Figura III.24	Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).....	87
Figura III.25	Curvas de quebra obtidas usando o modelo heterogéneo (—— A; —— A+R).	88
Figura III.26	Resultados de simulação obtidos usando o modelo heterogéneo com adsorção e reacção simultâneas para a geometria G2: Comparação entre (a) perfis de concentração de soluto na fase fluida ao longo do leito; b1) perfis de concentração de soluto nos poros ao longo da partícula e b2) perfis de concentração de metal ao longo da partícula) a diferentes tempos.	89
Figura III.27	Comparação das curvas de quebra obtidas pelos diferentes modelos para a geometria G2 (—— modelo ideal; —— modelo dispersão; —— modelo resistências; —— modelo resistências modificado e —— modelo heterogéneo).....	90
Figura III.28	Perfis de concentração ao longo do leito de geometria G2 para cada modelo ao respectivo tempo de quebra para simulações com adsorção e reacção simultâneas: a) concentração de soluto na fase fluida, b) concentração de metal.....	91
Figura III.29	Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro de geometria G2: comparação entre modelos - os símbolos a cheio correspondem ao caso base (● modelo ideal; ● modelo dispersão; ● modelo resistências; ● modelo resistências modificado e ● modelo heterogéneo).....	92
Figura III.30	Representação gráfica de possíveis funções periódicas de simulação da respiração (a) – onda rectangular; (b) – meia onda sinusoidal.	93
Figura III.31	Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo dispersão.	94
Figura III.32	Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo resistências modificado.....	95
Figura III.33	Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo resistências modificado: ampliação da zona inicial das curvas de quebra.....	96
Figura III.34	Tempos de quebra obtidos por simulação em função dos tempos experimentais publicados por: ▲ Friday (1988) e ● Graceffo et al. (1989).....	97

Capítulo IV

Figura IV.1	Tipos de isotérmicas segundo a classificação da IUPAC (Rouquerol et al., 1999).....	110
Figura IV.2	Representação esquemática da instalação gravimétrica de determinação das isotérmicas de adsorção.	114
Figura IV.3	Balança de suspensão magnética da Rubotherm: a) visão global, b) representação esquemática (Rubotherm, 2006) e c) cesto para a amostra.	115
Figura IV.4	Zona de geração da corrente de alimentação à balança.....	116
Figura IV.5	Aparelhos usados nas análises da composição da corrente gasosa: a) cromatógrafo, b) medidor de ponto de orvalho.....	117
Figura IV.6	Válvula de seis vias usada para as injeções no cromatógrafo (a) e sua representação esquemática (b).....	118
Figura IV.7	Resultados experimentais de adsorção de MTBE: comparação entre carvões (símbolos fechados – adsorção; símbolos abertos – dessorção).	120
Figura IV.8	Representação gráfica das equações das isotérmicas de dois parâmetros obtidas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.	122
Figura IV.9	Representação gráfica das equações das isotérmicas de três parâmetros obtidas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.	124
Figura IV.10	Resultados experimentais de adsorção de vapor de água: comparação entre carvões.....	126
Figura IV.11	Representação gráfica das equações das isotérmicas usadas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de vapor de água: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.....	127

Capítulo V

Figura V.1	Instalação usada na determinação das curvas de quebra.	135
Figura V.2	Representação esquemática da instalação usada na determinação das curvas de quebra.....	135
Figura V.3	Coluna usada na instalação de determinação das curvas de quebra (a) e respectiva representação esquemática (b).	136
Figura V.4	Comparação entre as curvas de quebra obtidas nas diferentes experiências: símbolos a cheio $P/P_0 = 0.007$; símbolos abertos $P/P_0 = 0.0013$	140

Figura V.5	Experiências de adsorção de MTBE em leito fixo com alimentação a $P/P_0 = 0.007$: a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda (o – pontos experimentais; ——— simulações (linha vermelha – parâmetros da Tabela V.1; linha azul – $Pe=10$; linha verde – $Pe=10$ e $\xi Nd (f = 1)=37$)).	142
Figura V.6	Experiências de adsorção de MTBE em leito fixo com alimentação a $P/P_0 = 0.0013$: a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda (o – pontos experimentais; ——— simulações (linha vermelha – parâmetros da Tabela V.1; linha azul – $Pe=10$; linha verde – $Pe=10$ e $\xi Nd (f = 1)=37$)).	143
Figura V.7	Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em BPL: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; ——— simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.2; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).	146
Figura V.8	Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em ASC: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; ——— simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.3; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).	147
Figura V.9	Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em ASC-Teda: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; ——— simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.4; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).	148
Figura V.10	Curvas de quebra obtidas nas experiências de adsorção de vapor de água 0 – 80%: a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda; d) BPL – caudal dez vezes menor. (o – pontos experimentais; ——— simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.5; linha verde – resistência interna superior).	151

Apêndices

Figura B.1	Resultados obtidos na calibração do FID em range 2 para o MTBE: a) cromatogramas adquiridos para diferentes volumes injectados (em μl); b) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear.	169
Figura B.2	Resultados obtidos na calibração do FID em range 1 para o MTBE: a) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear; b) curva de calibração para as concentrações mais baixas, ——— ajuste quadrático e - - - ajuste linear a todos os pontos impondo ordenada na origem nula.	171
Figura B.3	Resultados obtidos na calibração do TCD para o ar: a) cromatogramas adquiridos para diferentes volumes injectados (em ml); b) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear.	172

ÍNDICES

Figura C.1	Exemplos de resposta do medidor de ponto de orvalho a entradas em degrau com o leito preenchido com esferas de vidro.	175
Figura C.2	Exemplos de resposta do medidor de ponto de orvalho na transição de medida de ponto de congelação a ponto de orvalho.	176
Figura D.1	Representação gráfica do inverso da derivada da isotérmica de Dubinin-Serpinski para o carvão BPL em função da pressão relativa.	181
Figura E.1	Curvas de quebra de adsorção do vapor de água em BPL para diferentes valores de humidade relativa na alimentação ao leito: a) $Pe = 3$, b) $Pe = 30$, c) — $Pe = 300$; — $Pe = \infty$	184

Índice de Tabelas

Capítulo II

Tabela II.1	Resultados obtidos por porosimetria de mercúrio.	19
Tabela II.2	Resultados obtidos pela análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K.....	21
Tabela II.3	Valores da densidade absoluta real dos diferentes carvões.	21
Tabela II.4	Valores dos volumes total de poros.	22
Tabela II.5	Fracções de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas dos diferentes carvões.....	23
Tabela II.6	Valores das percentagens atómicas determinadas por XPS nos diferentes carvões.	25
Tabela II.7	Valores da fracção de área obtidos para cada grupo na desconvolução dos picos de O _{1s} dos diferentes carvões.	27
Tabela II.8	Valores da fracção de área obtidos para cada grupo na desconvolução dos picos de C _{1s} dos diferentes carvões.....	29
Tabela II.9	Valores da fracção de área obtidos para cada composto na desconvolução dos picos de Cu _{2p 3/2} dos diferentes carvões.....	30
Tabela II.10	Valores da fracção de área obtidos para cada composto na desconvolução dos picos de Cr _{2p 3/2} dos diferentes carvões.	31
Tabela II.11	Valores da percentagem atómica de cobre e da razão entre a percentagem atómica de cobre e a percentagem atómica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuadas a partículas de ASC depois de preparadas em polímero e polidas.....	36
Tabela II.12	Valores da percentagem atómica de cobre e da razão entre a percentagem atómica de cobre e a percentagem atómica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuadas a partículas de ASC-TEDA depois de preparadas em polímero e polidas.....	37
Tabela II.13	Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO ₂ e CO na análise de TPD ao BPL.	40
Tabela II.14	Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO ₂ e CO na análise de TPD ao ASC.....	41

ÍNDICES

Tabela II.15	Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO ₂ e CO na análise de TPD ao ASC-Teda.	42
--------------	--	----

Capítulo III

Tabela III.1	Expressões de A e dV correspondentes a cada geometria.....	54
Tabela III.2	Valores dos parâmetros usados nas simulações.	68
Tabela III.3	Valores dos parâmetros adimensionais usados nas simulações.	69

Capítulo IV

Tabela IV.1	Massa de carvão usado em cada experiência.	119
Tabela IV.2	Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas de dois parâmetros obtidos no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE.	121
Tabela IV.3	Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas de três parâmetros obtidos no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE.	123
Tabela IV.4	Massa de carvão usado em cada experiência.	125
Tabela IV.5	Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas usadas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de vapor de água.	126

Capítulo V

Tabela V.1	Dados e parâmetros das experiências relativas à adsorção de MTBE em leito fixo.	139
Tabela V.2	Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão BPL.	144
Tabela V.3	Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão ASC.....	145
Tabela V.4	Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão ASC-Teda.	145
Tabela V.5	Dados e parâmetros das experiências de adsorção 0 – 80 % de vapor de água em leito fixo.	150

Apêndices

Tabela A.1	Valores da massa molecular média, dos volumes atômicos de difusão e da difusividade molecular.	166
------------	---	-----

I. Introdução

I.1 Enquadramento e motivação

Os purificadores de ar têm como objectivo minimizar a exposição do seu utilizador a poeiras, gases e vapores tóxicos presentes na atmosfera ambiente e são vulgarmente usados quer em meios industriais quer militares.

O sistema respiratório é o sistema mais vulnerável aos contaminantes existentes no ar e as restantes vias de entrada dos compostos tóxicos no corpo só são importantes se o sistema respiratório estiver bem protegido. Assim sendo, a protecção das vias respiratórias é o componente mais importante da protecção individual o que originou o desenvolvimento de diferentes máscaras.

Os fundamentos do conhecimento em protecção respiratória têm por base a sua aplicação militar com origem na primeira guerra mundial, conflito no qual as armas químicas foram usadas pela primeira vez. O crescente progresso na indústria química, da qual os alemães eram líderes, permitiu o uso de compostos tóxicos como arma. Após algumas tentativas falhadas de uso de gases quer por parte dos franceses quer por parte dos alemães, Fritz Haber, Prémio Nobel da Química em 1918 pelo processo Haber para síntese de amoníaco, propôs um ataque no qual cloro seria libertado de cilindros em grandes quantidades. Assim, a 22 de Abril de 1915, perto de Ypres na Bélgica, os alemães conduziram o primeiro ataque com gases tóxicos lançando cerca de 180 toneladas de cloro líquido contidos em mais de 5 700 cilindros.

INTRODUÇÃO

O cloro a 30 ppm é um irritante provocando tosse; a 1000 ppm é mortal. O sucesso do ataque foi de tal forma devastador e inesperado (cerca de 15 mil tropas aliadas ficaram incapacitadas das quais cerca de 5 mil morreram) que os alemães foram incapazes de aproveitar a vantagem alcançada. Este ataque desencadeou uma resposta pelos restantes intervenientes da primeira guerra mundial e foi responsável pela criação de uma nova especialização técnica nas organizações militares – o “Departamento de armas químicas” (*The chemical warfare service*). Começou assim a corrida entre o desenvolvimento de novas armas químicas e o desenvolvimento de medidas de protecção.

I.1.1 História das máscaras

A tecnologia de defesa individual evoluiu rapidamente desde o acto natural dos defensores em Ypres colocarem um qualquer tecido (meias, mantas, etc) a cobrir a boca, até máscaras pré-molhadas fabricadas de modo a cobrir toda a cara e finalmente máscaras impermeáveis com lentes individuais para os olhos e filtros, cuidadosamente concebidas e produzidas.

A primeira resposta ao ataque alemão de 22 de Abril foi colocar um tecido molhado em água ou urina a tapar a boca. Estas “máscaras”, improvisadas apressadamente, reduziram o efeito de um segundo ataque realizado dois dias depois.

Logo de seguida um dispositivo provisório foi concebido. Este consistia em algumas camadas de tecido de algodão, molhadas numa solução aquosa de carbonato de sódio e tiosulfato de sódio que os soldados colocavam a tapar a boca e o nariz. O cloro era removido por reacção com o tiosulfato de sódio.

Os ingleses rapidamente desenvolveram uma máscara denominada de *Hypo Helmet* (Figura I.1 a)). Estas máscaras primitivas não eram mais do que um saco, que cobria toda a cabeça, feito de flanela pré-molhada numa solução de tiosulfato de sódio, carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e glicerina. A glicerina era adicionada para ajudar a manter a máscara húmida. Em Junho de 1915 mais de 2 500 000 *Hypo Helmets* foram distribuídas às tropas aliadas. As primeiras máscaras francesas, as *M2*, eram muito semelhantes às *Hypo*.

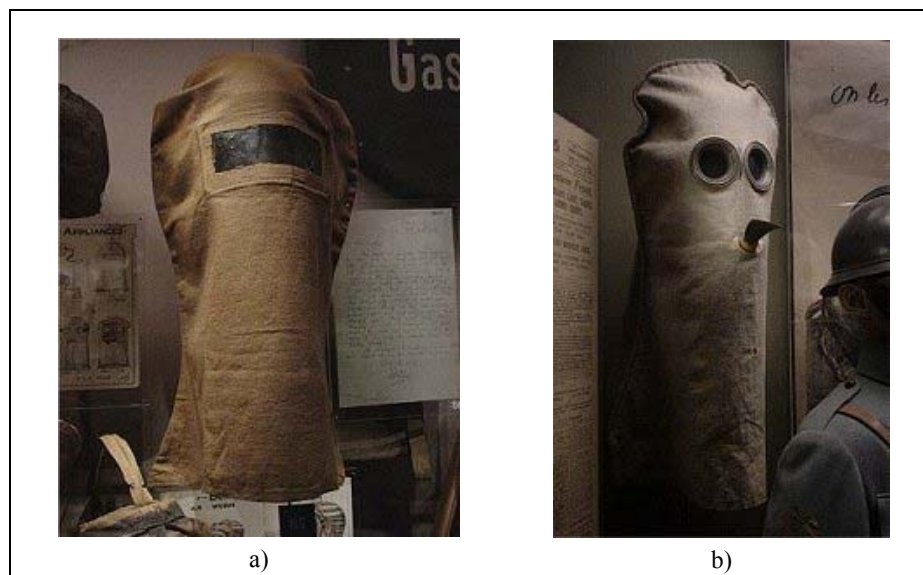


Figura I.1 Fotografia de uma máscara: a) Hypo Helmet; b) Hypo PH (fonte: www.gasmasks.net).

A 9 de Dezembro de 1915 os alemães lançaram um novo ataque com gás contra os ingleses em Ypres. Mas desta vez, para além do cloro, foi também lançado um novo gás, o foscénio. Este composto era um outro produto industrial que Fritz Haber e o seu instituto tinham identificado como gás tóxico. O foscénio tem uma interacção destrutiva específica com os tecidos dos pulmões e a sua concentração letal é somente um dezoito avos da do cloro. A sua acção é subtil e mortal. Felizmente, os britânicos tinham-se apercebido, no verão anterior, do poder do foscénio para ser usado como gás tóxico e prepararam-se para ele. Tinha desenvolvido uma nova máscara, denominada *Hypo P*, em que o tecido era pré-molhado numa solução de fenol que servia para neutralizar o foscénio e fornecia protecção satisfatória até concentrações de cerca de 300 ppm, mas infelizmente não era eficiente a concentrações superiores. Quando se deu o ataque, já nove milhões das novas *Hypo P* tinham sido distribuídas o que conseguiu limitar as perdas aliadas. Os britânicos foram rápidos em adoptar também o foscénio como arma.

Quando os russos descobriram que uma solução de urotropina neutralizava mais eficientemente o foscénio, uma nova versão pré-molhada neste composto passou a ser usada, a *Hypo PH* (Figura I.1 b)). Esta oferecia protecção até concentrações de 1000 ppm durante 24 horas. Novas características desta máscara incluíam também um par de lentes feitas de celulóide de forma a facilitar a visão e um dispositivo bucal por onde o utilizador expirava de modo a prevenir a acumulação de dióxido de carbono no seu interior.

INTRODUÇÃO

A utilização de substâncias, como a cloropicrina, com propriedades químicas e físicas que permitiam penetrar as máscaras até então disponíveis, levaram ao desenvolvimento de novas máscaras com filtros e ao início do uso do carvão activado nas tecnologias de protecção individual. No início de 1916, os alemães introduziram uma máscara bem mais sofisticada, que possuía um cartucho com material filtrante ligado directamente à zona frontal da máscara e através do qual o utilizador inspirava e expirava. A protecção obtida dependia de uma eficaz vedação entre a máscara e a cara, de forma a que todo o ar inalado tivesse passado pelo filtro. A análise destas máscaras por parte dos ingleses levou ao desenvolvimento dos *Box Respirators* (Figura I.2). Estes eram compostos por uma máscara fabricada com várias camadas de tecido e ligada a um cartucho por um tubo flexível. O cartucho continha várias camadas de carvão activado, *soda lime* (os principais componentes da *soda lime* são: hidróxido de cálcio hidratado, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) e permanganato de potássio. O carvão activado oferecia protecção contra os novos compostos por adsorção física, enquanto que a *soda lime* e o permanganato de potássio mantinham a protecção contra o fosgénio e o cloro por reacção. Este tipo de máscaras foi mais tarde copiado pelos americanos.



Figura I.2 Fotografias de Box Respirators (fontes: a) Sidell et al, 1997; b) www.gasmasklexikon.com).

Na noite de 12 de Julho de 1917, os alemães dispararam novamente obuses contra as trincheiras britânicas em Ypres, mas quando estes rebentaram, em vez de um gás, libertaram um fluído oleoso castanho com um aroma horrível, algo como alho rançoso ou mostarda. O composto era o sulfureto de dicloro etil mais conhecido por “gás mostarda”. Este tinha sido avaliado pelos britânicos algum tempo antes mas tinha sido rejeitado por ser

insuficientemente letal. De facto, embora o gás mostarda não tenha o poder letal do fosgénio, era, mesmo assim, uma arma muito útil. Os alemães aperceberam-se que, com as melhoradas máscaras dos aliados e com o intenso treino na sua colocação, os agentes usados até então se tinham tornado ineficazes. Haber colocou então as suas capacidades em acção e desenvolveu uma arma química capaz de atacar a ou pela pele. A pele é mais difícil de proteger eficientemente do que os pulmões, mas ataques eficazes exigem quantidades muito superiores de agente comparativamente aos necessários para o ataque por inalação. Deste modo estes ataques são eficientes sobre uma área substancialmente menor. No entanto, o gás mostarda quando usado em tempo quente é uma excepção a esta regra geral, visto que mesmo o seu vapor ataca a pele. Esta é uma de várias razões pela qual este agente químico permanece mesmo hoje em dia tão ameaçador.

Na parte final da guerra, quando fumos de arsénico começaram a ser usados, foi acrescentado ao filtro um novo elemento que os permitia reter: uma camada de feltro.

Foi também nesta altura que novos compostos mais letais, como o ácido cianídrico e o cloreto de cianogénio, começaram a ser utilizados (os franceses foram os primeiros). Paralelamente decorriam investigações na procura de carvões cada vez mais eficientes. Foi então descoberto que a impregnação do carvão activado com substâncias como o óxido de cobre aumentava significativamente a protecção contra alguns agentes. A *Rankinite*, a *Carbonite de cobre* e finalmente a *Whetlerite A* foram desenvolvidas. Esta última, assim denominada devido aos trabalhos de J. C. Whetzel e E. W. Fuller, fornecia, em comparação com o carvão não impregnado, o dobro da protecção contra o fosgénio, o triplo contra o ácido cianídrico e dez vezes mais contra o arsino. Uma mistura com oitenta por cento de *Whetlerite A* e vinte por cento de *soda lime* passou a ser usada nos filtros americanos, composição que se manteve até ao início da segunda guerra mundial.

Durante a primeira guerra mundial, os agentes químicos foram responsáveis por cerca de 1.3 milhões de baixas, incluindo 90 mil mortos.

Desde então até ao início da 2ª guerra mundial a procura de novos e mais eficazes agentes letais continuou. É neste período que se assiste ao nascer de uma nova geração de gases tóxicos: os compostos organofosfatados também conhecidos por “gases dos nervos”. Em Dezembro de 1936, Gerhard Schrader, outro químico alemão estava a trabalhar com insecticidas quando descobriu um composto altamente letal que denominou de *Tabun*.

INTRODUÇÃO

Com a aproximação da segunda guerra mundial e a preocupação pelo eventual uso de armas químicas, novas máscaras, com corpos de borracha totalmente moldados, foram desenvolvidas (Figura I.3).



Figura I.3 Máscara do início da segunda guerra mundial (fonte: www.gasmasklexikon.com).

A segunda guerra mundial começou e durante os primeiros anos os filtros foram sofrendo apenas ligeiras alterações de tamanho, configuração (entrada e saída do ar do mesmo lado ou em lados opostos) e composição da camada de protecção contra os fumos, partículas e aerossóis. Todos estes filtros eram de escoamento radial.

Em 1942, estudos britânicos revelaram que a adição de prata ao carvão melhorava a protecção contra o arsino, passando a nova *Whetlerite AS*, impregnada com cobre e prata, a ser usada nos filtros. No mesmo ano foi descoberto que com esta *Whetlerite* a utilização da *soda lime* nos filtros já não era necessária. No entanto, a protecção oferecida por estes filtros relativamente ao cloreto de cianogénio continuava a ser insuficiente e as pesquisas continuavam. Investigações realizadas em universidades americanas encontraram, finalmente, a solução. Um carvão activado impregnado com cobre, prata e também crómio. Surge assim a *Whetlerite ASC* adoptada para uso nos filtros em Julho de 1943. Esta descoberta, paralelamente com o desenvolvimento de novos carvões activados, possibilitou o uso de filtros mais leves que ofereciam o mesmo nível de protecção. Assim, uma nova máscara de gás foi desenvolvida à qual se ligava directamente um novo modelo de filtro, tipo tambor, com escoamento axial (Figura I.4).



Figura I.4 Máscara com novo modelo de filtro, tipo tambor (fonte: www.gasmasklexikon.com).

Apesar da enorme acumulação de armas químicas por ambos os lados, nenhum deles as usou deliberadamente durante a segunda guerra mundial.

O filtro oficial dos anos 70 continha a *Whetlerite ASC-Teda* que era também impregnada com trietilenodiamina (Teda). Este novo aditivo evita o envelhecimento, ou seja, a perda de actividade/reactividade relativamente a compostos tais como o ácido cianídrico e o cloreto de cianogénio. Actualmente, este carvão ainda pertence à gama de carvões aprovados pela NATO para uso em equipamento de protecção individual.

Questões levantadas a nível ambiental, por a *Whetlerite ASC-Teda* passar a ser considerada um resíduo perigoso, devido ao crómio, levaram à procura de um substituto. Por volta de 1993 foi desenvolvido o carvão *ASZM-Teda* no qual o zinco e o molibdénio substituíram o crómio.

As máscaras modernas são compostas por um corpo de borracha que protege o contacto directo do tóxico com a cara e os olhos e às quais são ligados filtros através de roscas nas bochechas. Somente o ar inspirado passa pelo filtro e o ar expirado é libertado por uma válvula. Possuem ainda um transmissor de voz (*voicemitter*) para facilitar a comunicação, e a possibilidade de ligação a um cantil (Figura I.5).



Figura I.5 Máscara dos anos 90 (fonte: www.gasmasklexikon.com).

I.1.2 Classificação dos agentes químicos

Armas químicas são definidas como armas que usando as propriedades tóxicas de substâncias químicas produzem efeitos físicos ou fisiológicos num indivíduo causando morte, incapacidade temporária ou permanente. O componente tóxico de uma arma química é denominado de agente químico.

Os agentes químicos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo do tipo de característica que é mais importante.

Uma forma de classificação assenta no efeito pretendido, isto é, incapacitante ou letal. Um agente incapacitante provoca lesões, permanentes ou não, enquanto que um agente letal provoca a morte. Esta forma de classificação não é muito precisa, visto que os efeitos provocados pelos agentes dependem de diferentes factores. Por exemplo, agentes lacriméjantes, normalmente considerados como incapacitantes, podem ser letais se a pessoa permanecer exposta ao agente em elevada concentração durante muito tempo.

Outra classificação baseia-se na forma como o agente entra no corpo. Os agentes respiratórios são inalados e podem provocar lesões nos pulmões ou ser aí absorvidos levando a efeitos sistémicos. Os agentes cutâneos são absorvidos pela pele podendo provocar lesões locais ou entrar no corpo levando, também, a efeitos sistémicos. Alguns agentes podem actuar por ambas as vias.

Os agentes podem ainda ser classificados segundo a duração do perigo. Os agentes persistentes permanecerão na área onde foram libertados por longos períodos, enquanto que os agentes não persistentes evaporam ou difundem rapidamente.

Finalmente, os agentes químicos podem ser agrupados de acordo com o seu efeito no corpo, como por exemplo, o seu modo de acção ou o sistema/órgão que é afectado. São normalmente divididos nas seguintes categorias: sufocantes, vesicantes, hemotóxicos, neurotóxicos, irritantes. Este é o tipo de classificação usada mais frequentemente e vai ser apresentada a seguir.

Os agentes sufocantes quando inalados, atacam o sistema respiratório pela formação de ácido clorídrico, que leva à ruptura dos capilares dos alvéolos dos pulmões e respectiva hemorragia. Os pulmões enchem-se com fluido (edema pulmonar), acabando a vítima por morrer afogada. Exemplos típicos destes compostos são o cloro e o fosgénio (COCl_2), usados vulgarmente na indústria.

Os agentes vesicantes (ou de bolhas) não são tão letais nem rápidos em acção como os restantes agentes, demorando entre uma a doze horas até serem sentidos os efeitos. São, no entanto, potentes na sua capacidade de incapacitar gravemente os expostos, podendo levar à morte (durante a primeira guerra mundial cerca de 2% dos expostos morreram). Estes agentes provocam queimaduras graves por contacto com a pele principalmente nas zonas mais húmidas do corpo, nomeadamente nos olhos (podendo cegar), entre os dedos e nas axilas. Quando aerossóis destes compostos são inalados lesionam gravemente os pulmões. O gás mostarda e o *Lewisite* são os mais conhecidos.

Agentes químicos letais que interferem com a respiração celular ficaram conhecidos como agentes hemotóxicos (ou do sangue). Ao entrarem na corrente sanguínea bloqueiam a acção da enzima que permite às células utilizar o oxigénio transportado pelo sangue provocando morte quase imediata mesmo quando inalados em pequeníssimas quantidades. O ácido cianídrico (HCN), experimentado pelos franceses nos finais da primeira guerra mundial e actualmente usado mundialmente na fabricação de polímeros acrílicos, e o cloreto de cianogénio (CNCl) são exemplos comuns.

Os agentes neurotóxicos (ou dos nervos) são compostos organofosfatados altamente tóxicos semelhantes a insecticidas, que inibem a enzima acetilcolinesterase importante na regulação

da transmissão dos impulsos nervosos, ligando-se irreversivelmente a esta. Isto provoca a hiperactividade das sinapses nervosas, causando convulsões e falhas respiratórias. Estão divididos em dois grandes grupos. A série G, à qual pertencem o *tabun* (GA), o *sarin* (GB) e o *soman* (GD), e a V, que inclui o *VE*, *VM* e *VX*.

Os agentes irritantes, também conhecidos por agentes de controlo de tumultos, visam incapacitar, provocando principalmente dificuldades respiratórias e lágrimas abundantes. Exemplos comuns incluem os gases lacrimojantes (CS ou CN) e o gás pimenta. Outro tipo de agentes também incluídos neste grupo são os agentes psíquicos, tais como o BZ, que provocam estados alterados de consciência, falhas de memória, torpor e confusão.

Na Figura I.6 são apresentadas as fórmulas químicas de alguns dos agentes mencionados anteriormente.

I.1.3 Actualidade

Em Janeiro de 1993 decorreu em França a Convenção sobre Armas Químicas na qual cerca de 120 nações, incluindo Portugal, assinaram um tratado que proíbe o desenvolvimento, produção, armazenagem e utilização de armas químicas. Actualmente já assinaram este tratado 176 países (Fevereiro de 2006).

No entanto, exemplos como o incidente no metro de Tóquio (1995) em que a seita religiosa Verdade Suprema lançou gás *sarin* matando 12 pessoas e ferindo mais de cinco mil demonstram como uma organização terrorista pode facilmente produzir e usar um agente químico e o perigo que tal representa.

Até agora foram somente focados compostos com aplicação militar, no entanto outros compostos de aplicação industrial são igualmente tóxicos o que requer o uso de medidas de protecção individual adequadas também neste meio. Os acidentes industriais de Seveso e de Bhopal são exemplos dessa toxicidade. O acidente de Seveso, Itália, ocorreu a 10 de Julho de 1976 num reactor de produção de triclorofenol do complexo fabril da ICMESA. Uma nuvem de compostos químicos que continha uma dioxina (a TCCD) foi libertada para a atmosfera, matando mais de 80 mil animais e afectando mais de 37 mil pessoas. No acidente de Bhopal, Índia, mais de 40 toneladas de isocianato de metilo foram libertados acidentalmente da fábrica

de pesticidas da *Union Carbide*. Cerca de 80 mil pessoas morreram de imediato e mais de 500 mil sofreram danos, muitas das quais morreram nos anos seguintes.

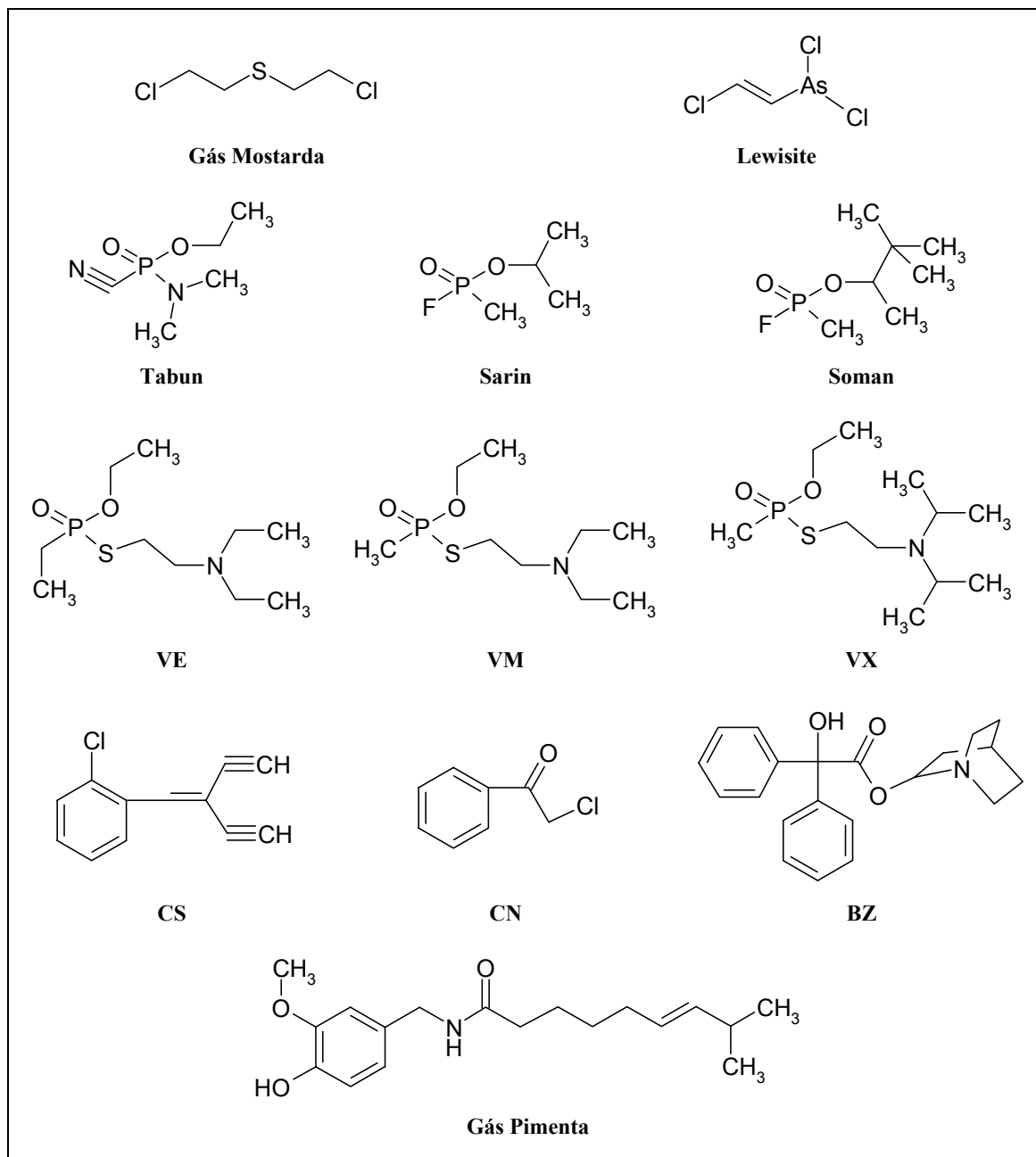


Figura I.6 Fórmula de alguns agentes químicos.

A introdução de barreiras protectoras entre os indivíduos e as substâncias tóxicas presentes no ar permite obter uma redução temporária à sua exposição. No entanto, é importante salientar que mais cedo ou mais tarde todos os compostos acabarão por penetrar essas barreiras.

Dependendo de diversos factores de utilização a protecção pode variar entre alguns segundos e alguns dias, mas nenhum equipamento protege o seu utilizador indefinidamente. O uso incorrecto das máscaras acarreta riscos graves para a saúde dos seus utilizadores, podendo mesmo ser fatal. Desta forma a capacidade de prever o tempo útil dos filtros para diferentes condições de utilização ganha uma importância significativa.

I.2 Objectivos e organização do trabalho

Com este trabalho pretende-se desenvolver modelos matemáticos que consigam prever o comportamento dinâmico de filtros de carvão activado impregnado e validá-los com resultados experimentais.

O objectivo inicial era obter dados experimentais com um composto removido pelo carvão activado impregnado por adsorção e reacção simultâneas. No entanto, a pesquisa efectuada revelou que todos esses compostos eram demasiado perigosos para serem manuseados nas instalações disponíveis. Por este motivo, a validação dos modelos que simulam sistemas nos quais ocorrem adsorção e reacção simultâneas será efectuada recorrendo a resultados da literatura, obtendo-se, neste trabalho, resultados experimentais para um sistema em que se dá somente adsorção. O composto escolhido foi o metil terc-butil éter (MTBE) que é usado como aditivo oxigenado nas gasolinas. Serão também realizadas experiências com o vapor de água, visto que, na utilização de filtros de protecção, a sua presença é habitual, quer pré-adsorvido quer como humidade na corrente de entrada.

Este trabalho está dividido em seis capítulos, incluindo o presente, no qual foi efectuada uma breve descrição histórica da evolução das máscaras de protecção individual e do desenvolvimento dos materiais adsorventes nelas usados, nomeadamente a descoberta das *Whetlerites*, ainda utilizadas nos filtros das máscaras modernas. Foi também apresentada informação relativa aos diferentes agentes químicos usados em armas químicas, bem como à forma como são classificados. Salientou-se ainda a necessidade actual do uso de máscaras de protecção individual quer em meios industriais quer militares relatando a ocorrência de diversos incidentes graves, e a importância da sua correcta utilização, sendo para tal necessário conseguir prever, o mais rigorosamente possível, o tempo de vida útil dos filtros.

No Capítulo II será efectuada uma descrição dos diferentes carvões a serem usados nas experiências de teste dos filtros, o carvão activado base, BPL, e duas *Whetlerites*, a ASC e a

ASC-Teda. Estes carvões serão caracterizados, quer a nível físico quer químico, recorrendo a diversas técnicas, nomeadamente a porosimetria de mercúrio, adsorção de azoto a 77 K, picnometria de hélio, termogravimetria, espectroscopia de fotoelectrões de raios X, microscopia electrónica de varrimento, microanálise por raios X e dessorção a temperatura programada.

O Capítulo III diz respeito à modelização matemática do comportamento dinâmico dos filtros de protecção individual. Para tal, vários modelos de complexidade crescente serão desenvolvidos considerando dois tipos de geometrias. A influência dos diferentes parâmetros dos modelos bem como o efeito da respiração no tempo de quebra serão estudados. A validação dos modelos mais complexos para sistemas nos quais ocorrem adsorção e reacção simultâneas far-se-á recorrendo a resultados retirados da literatura para o sistema CNCl/carvão activado ASC.

A aplicação dos modelos que simulam o comportamento dinâmico dos filtros implica o conhecimento tão rigoroso quanto possível das isotérmicas de adsorção envolvidas no sistema em estudo. Desta forma, as isotérmicas de adsorção mono componente do metil terc-butil éter e do vapor de água nos três carvões activados caracterizados no Capítulo II serão obtidas à temperatura ambiente por um método gravimétrico. No Capítulo IV far-se-á a descrição da instalação experimental utilizada e os resultados obtidos serão apresentados. Estes resultados serão ajustados a diversas equações habitualmente usadas na descrição das isotérmicas de adsorção do Tipo I, para o MTBE, e do Tipo V, para o vapor de água.

Uma vez determinado o equilíbrio de adsorção, pretende-se obter curvas de quebra experimentais que permitam validar os modelos desenvolvidos. No Capítulo V será descrita a instalação de leito fixo especialmente construída e os resultados experimentais, obtidos nos três carvões activados quer para o MTBE quer para o vapor de água, serão comparados com curvas obtidas por simulação.

As conclusões gerais deste trabalho, bem como algumas sugestões de trabalho futuro, serão, por último, apresentadas no Capítulo VI.

Bibliografia consultada

Baker, F., Miller, C., Repik, A. e Tolles, D., "Activated carbon, decoloration of pharmaceutical products", em *Encyclopedia of Bioprocess Technology - Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation*, **Volumes 1- 5**. Editado por: Flickinger, M. C. e Drew, S. W., John Wiley & Sons (1999).

Balieu, E., "Fundamental aspects in air filtration and purification by means of activated carbon filters", *Gas Separation Technology*: 90-136 (1990).

Birenzvige, A., Knoss, G. K. e Krishnan, P. N., "Ammonia release from whetlerite upon exposure to cyanide gases", *Carbon*, **28** (1): 249-250 (1990).

Breysse, P. N., White, N., Ryan, C. M. e Corn, M., "Critical review of international standards for respiratory protective equipment - II. Gas and vapor removal and fit test", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44** (10): 762-767 (1983).

Brown, P. N., Jayson, G. G., Thompson, G. e Wilkinson, M. C., "Adsorption characteristics of impregnated activated charcoal cloth for hydrogen cyanide", *Journal of Colloid and Interface Science*, **116** (1): 211-220 (1987).

Carey, C. T., "U.S. Chemical and Biological Defense Respirators: An illustrated history", Schiffer Publishing Lda, Atglen (1998).

Chemviron Carbon: <http://www.chemvironcarbon.com/applications/specialty/persprot.htm>, consultada em Fevereiro de 2005.

Evans, T. J., "Chemical Warfare", em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/articles/chemharr.a01/frame.html>, John Wiley & Sons (2003).

Fattal, E. e Carter, E. A., "Ab initio reaction energetics of phosgene decomposition by Zn (2+) and Ni atoms: Implications for gas mask filters", *Journal of Physical Chemistry A*, **104** (11): 2248-2252 (2000).

Federation of American Scientists, "Chemical Weapons Technology": <http://www.fas.org/irp/threat/mctl98-2/p2sec04.pdf>, consultada em Janeiro de 2005.

Krishnan, P. N., Katz, S. A., Birenzvige, A. e Salem, H., "The role of chromium in ASC whetlerite", *Carbon*, **26** (6): 914 (1988).

Mayhood, J. E., "Chemical warfare", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*: 121-131 (1991).

Moyer, E. S., "Review of influential factors affecting the performance of organic vapor air-purifying respirator cartridges", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44** (1): 46-51 (1983).

Ryan, C. M., Breysse, P. N., White, N. e Corn, M., "Critical review of international standards for respiratory protective equipment - I. Respiratory protective equipment for particulate-laden atmospheres", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44** (10): 756-761 (1983).

Sidell, F. R., Takafuji, E. T. e Franz, D. R., "Medical aspects of chemical and biological warfare", Office of the Surgeon General, Department of the Army, USA, Washington, DC (1997).

Taylor, E. R., "Lethal mists: An introduction to the natural and military sciences of chemical, biological warfare and terrorism", Nova Science Publishers, New York (2001).

TNO: www.tno.nl, consultada em Janeiro de 2005.

U.S. Congress - Office of Technology Assessment, "Technologies Underlying Weapons of Mass Destruction", U.S. Government Printing Office: OTA-BP-ISC-115, Washington, DC (1993).

Underhill, D., "Removal of gases and vapors", em *Indoor Air Quality Handbook*: 10.1-10.19. Editado por: Spengler, J. D., Samet, J. M. e McCarthy, J. F., McGraw-Hill (2001).

Walk, R. D., "The history of military mask filters":
http://www.wood.army.mil/chmdsd/Army_Chemical_Review/pdfs/2003%20Jan/Walk-Mask%20filters-03-01.pdf, consultada em Dezembro de 2004.

Wartell, M., "Strategies to Protect the Health of Deployed U. S. Forces : Force Protection and Decontamination", National Academies Press: 67-107, Washington DC (2000).

WHO, "Public health response to biological and chemical weapons" 2ª Ed., World Health Organization, Genebra (2004).

Zhang, H. e Hu, X., "Catalytic oxidation of carbon monoxide in fixed bed reactor", *Separation and Purification Technology*, **34** (1-3): 105-108 (2004).

II. Caracterização dos carvões

A natureza porosa dos carvões activados torna-os ideais para a adsorção física de muitos gases e vapores e para a sua aplicação em filtros de protecção. Os poros são classificados pela IUPAC de acordo com o seu tamanho, diâmetro no caso de poros cilíndricos e distância entre duas paredes opostas no caso de poros tipo fenda, sendo divididos em três grupos: os microporos (< 2 nm), os mesoporos (2 a 50 nm) e os macroporos (> 50 nm). Os microporos conferem ao carvão a maior parte de área interna e, como consequência, a capacidade de adsorção enquanto que a presença de mesoporos e macroporos é importante no transporte dos adsorbatos (Rouquerol *et al.*, 1999).

No caso de vapores tóxicos tais como o cianeto de hidrogénio e o cloreto de cianogénio, com baixo peso molecular, baixo ponto de ebulição e polaridade apreciável, o carvão activado é pouco útil pois a sua capacidade de adsorção destes compostos é baixa. No entanto, quando os carvões são impregnados com sais de cobre e crómio a sua capacidade de eliminação deste tipo de compostos aumenta significativamente uma vez que os vapores adsorvidos reagem nos ou com os metais (Molina-Sabio *et al.*, 1994). O conhecimento do efeito dos impregnantes na estrutura porosa do carvão bem como o estado de oxidação dos metais impregnados é importante, visto que ambos os factores influenciam o desempenho do sistema (Bradley, 1995).

Durante o processo de activação do carvão, dá-se a formação de grupos funcionais de superfície por interacção entre radicais livres e átomos, tais como oxigénio e azoto, presentes quer no precursor quer na atmosfera. A presença destes grupos funcionais influencia as propriedades de adsorção do carvão nomeadamente a sua interacção com o vapor de água. A baixa afinidade para o vapor de água é uma outra propriedade importante dos carvões, visto que, na utilização de filtros de protecção, a sua presença é habitual, quer pré-adsorvido quer como humidade na corrente de entrada (Baker *et al.*, 1999).

Uma vez que a eficiência dos filtros de carvão activado depende quer da estrutura porosa quer da natureza dos grupos funcionais de superfície (Hall e Holmes, 1990) torna-se necessária a sua caracterização quer a nível físico quer químico. A caracterização dos carvões usados nas experiências de teste dos filtros foi efectuada recorrendo a diversas técnicas.

Os carvões activados utilizados foram fornecidos pela *Chemviron Carbon* e são de três tipos. O carvão base, BPL, e dois carvões impregnados, o ASC e o ASC-Teda. O BPL é um carvão betuminoso activado a altas temperaturas com vapor. O carvão ASC é obtido impregnando o BPL com uma solução aquosa amoniacal contendo sais de cobre (II), crómio (VI) e prata (Hammarstrom e Sacco Jr, 1988). Para se obter o ASC-Teda a solução impregnante contém também trietilenodiamina (Teda). A percentagem mássica de cobre, crómio e prata é de aproximadamente 8%, 3% e 0.2% respectivamente, segundo informação do fornecedor. No caso do ASC-Teda, a Teda está presente na percentagem mássica de 2%. Os três tipos de carvões activados estão disponíveis na granulometria 12x30 US mesh, diâmetro médio de 1 mm.

II.1 Porosimetria de mercúrio

A teoria da porosimetria de mercúrio baseia-se no princípio físico de que um líquido, não reactivo e não molhante, não penetra nos poros até que uma pressão suficiente seja aplicada de modo a forçar a sua entrada. Assumindo que os poros têm uma geometria cilíndrica, a relação entre a pressão aplicada (P) e o diâmetro do poro (d) em que o mercúrio entra é dada pela equação de Washburn (II.1),

$$Pd = -4\gamma \cos\theta \quad (\text{II.1})$$

em que γ é a tensão superficial do mercúrio (480 dyne/cm) e θ é o ângulo de contacto entre o mercúrio e a parede do poro (normalmente cerca de 140°). Esta técnica permite obter informações relativas à densidade absoluta aparente e à distribuição de tamanho/volume de poros nas gamas de macroporos e mesoporos (Beaudoin e Marchand, 2001).

Os ensaios foram realizados num *Poremaster 60* da *Quantachrome Instruments*. Na Tabela II.1 estão apresentados os valores obtidos para a densidade absoluta aparente (ρ_{ap}), para o volume de poros (V_p) e na Figura II.1 está apresentado um gráfico comparativo da distribuição de diâmetro de poros.

Tabela II.1 Resultados obtidos por porosimetria de mercúrio.

	BPL	ASC	ASC-Teda
ρ_{ap} (g/cm ³)	0.839	1.049	1.050
V_p (cm ³ /g)	0.376	0.259	0.246

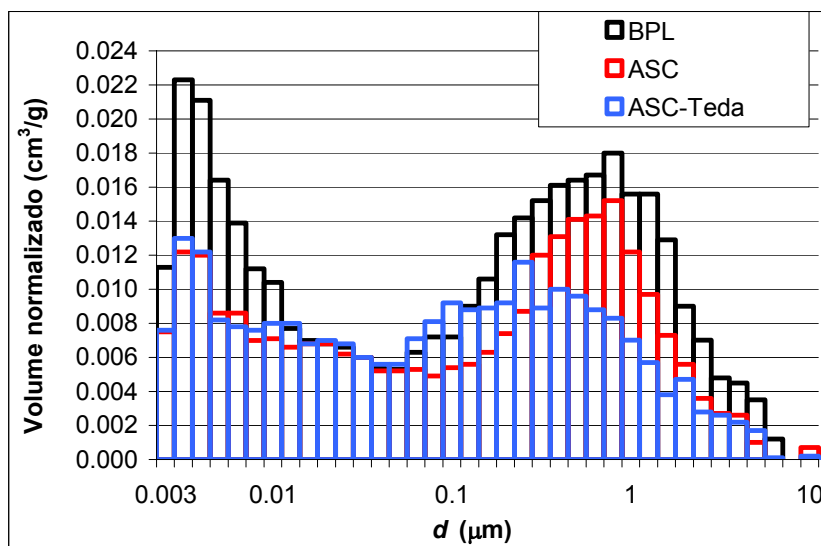


Figura II.1 Gráfico comparativo da distribuição de diâmetro de poros.

Verifica-se que todos os carvões apresentam uma distribuição de tamanho de poros bimodal e que os dois tipos de impregnação provocam uma diminuição semelhante no valor do volume de poros.

A impregnação do BPL a ASC resulta numa diminuição do valor do volume normalizado em toda a gama de poros analisada, mantendo-se os valores dos tamanhos de poros com maior incidência (de $3.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ a $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ e de $0.35 \mu\text{m}$ a $1.3 \mu\text{m}$).

A impregnação a ASC-Teda origina uma diminuição semelhante à impregnação a ASC na zona dos mesoporos. Na zona dos macroporos verifica-se uma impregnação preferencial nos poros de maior dimensão, o que provoca um aumento do valor do volume normalizado dos macroporos mais pequenos.

II.2 Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K

A determinação da isotérmica de adsorção de azoto a 77 K permite calcular o volume de microporos e a sua dimensão média e ainda a área de mesoporos. Esta é adquirida medindo a quantidade adsorvida em função da pressão de vapor aplicada. O aparelho utilizado foi um *Coulter Omnisorp 100 CX*. Na Figura II.2 estão apresentadas as isotérmicas obtidas para os diferentes carvões.

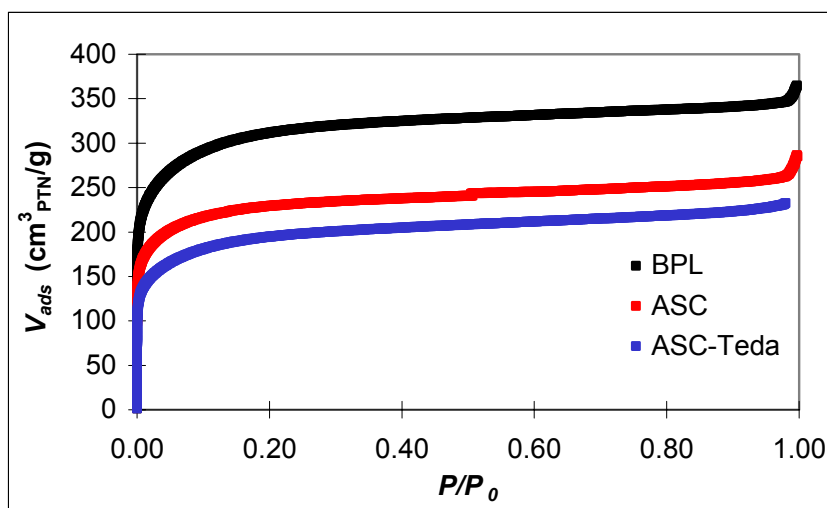


Figura II.2 Gráfico comparativo das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K obtidas para os diferentes carvões.

O volume de microporos (W) e a área de mesoporos foram determinados pelo método de t usando a isotérmica padrão proposta por Rodriguez-Reinoso *et al.* (1987). O princípio básico do método de t é comparar a isotérmica de adsorção em estudo com uma isotérmica padrão na forma reduzida, correspondente a um sólido não poroso de referência.

Os resultados foram também analisados com a equação de Dubinin-Radushkevich. Quando ocorria um desvio do Tipo IV, duas estruturas de microporos eram consideradas, com volumes W_{01} e W_{02} respectivamente. A largura média dos microporos mais pequenos (L_{01}) foi calculada usando a equação de Stoeckli, com um valor de 0.34 para o coeficiente de afinidade (β) do azoto. A área de microporos mais pequenos ($S_{micro\ 01}$) foi calculada considerando poros tipo fenda. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela II.2.

Tabela II.2 Resultados obtidos pela análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K.

		BPL	ASC	ASC-Teda
Área BET (m ² /g)		1165	862	728
Método t	Área mesoporos (m ² /g)	35.4	39.0	41.5
	W (cm ³ /g)	0.489	0.352	0.298
	W_{01} (cm ³ /g)	0.407	0.299	0.241
Método DR	W_{02} (cm ³ /g)	0.086	0.052	0.058
	W_T (cm ³ /g)	0.493	0.351	0.299
	L_{01} (nm)	1.19	1.06	1.15
	$S_{micro\ 01}$ (m ² /g)	685	563	418

Os valores obtidos para o volume total de microporos, pelos dois métodos, para cada carvão, são concordantes. A impregnação provoca uma diminuição no volume de microporos e no seu tamanho médio. Pela observação da forma da isotérmica verifica-se que a impregnação altera também a distribuição de tamanho de microporos, tornando-a mais uniforme. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Molina-Sabio *et al.* (1994).

II.3 Picnometria de hélio

A picnometria de hélio permite obter a densidade absoluta real do sólido. Neste método assume-se que o hélio penetra nos poros mais pequenos da amostra sem ser adsorvido. Os ensaios foram efectuados num Accupyc 1330. Os valores determinados encontram-se na Tabela II.3.

Tabela II.3 Valores da densidade absoluta real dos diferentes carvões.

	BPL	ASC	ASC-Teda
ρ_s (g/cm ³)	1.998	2.174	2.156

O volume total de poros pode ser calculado de duas formas, considerando os valores da densidade absoluta aparente e da densidade absoluta real (V_{p1}) ou pela soma do volume de macroporos e mesoporos, obtidos pela porosimetria de mercúrio, com o volume de microporos, determinado da isotérmica de adsorção de azoto pelo método de DR (V_{p2}). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela II.4.

Tabela II.4 Valores dos volumes total de poros.

	BPL	ASC	ASC-Teda
V_{p1} (cm ³ /g)	0.691	0.494	0.488
V_{p2} (cm ³ /g)	0.865	0.611	0.544
erro (%)	20.0	19.2	10.3

Os dois valores obtidos são significativamente diferentes não existindo, aparentemente, justificação para tal discrepância, excepto por erros experimentais. No entanto, efectuando o mesmo tipo de cálculos usando os dados de Buczek *et al.* (1997), em carvões impregnados pelos autores com cobre e crómio, obtiveram-se erros da mesma ordem.

II.4 Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica que permite obter uma análise aproximada dos carvões. As determinações foram efectuadas num analisador térmico modelo *Mettler TA 4000* no qual as amostras foram aquecidas entre 25 °C e 110 °C à velocidade de 25 °C/min num fluxo de azoto muito puro de 200 ml/min. Em seguida foi mantido um período isotérmico durante 7 min, após o qual, a temperatura foi novamente aumentada até aos 950 °C com a mesma velocidade de aquecimento. Depois de um novo período isotérmico de 7 min, o gás é mudado para ar a um caudal de 200 ml/min durante mais 13 min. A perda de massa das amostras foi registada ao longo dos ensaios permitindo deste modo calcular as fracções de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas (Ottaway, 1982). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura II.3 e na Tabela II.5.

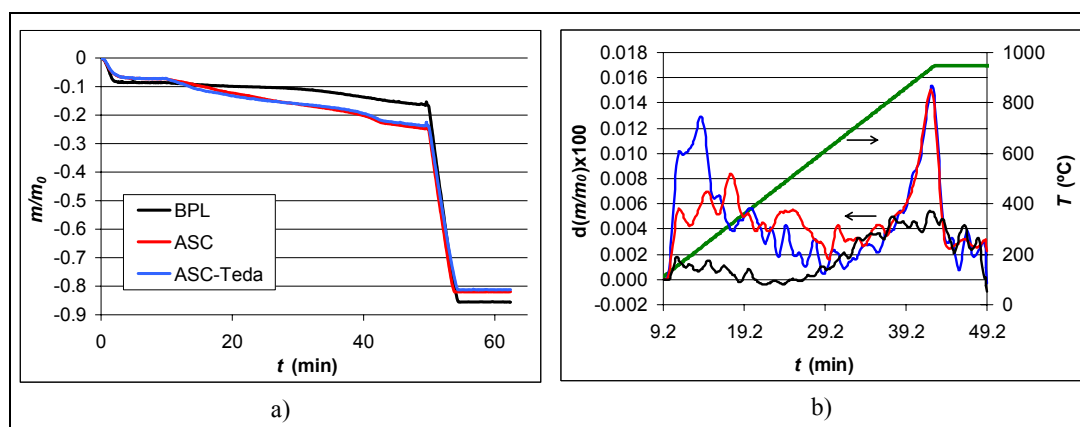


Figura II.3 Resultados obtidos por termogravimetria. Gráfico comparativo da: a) perda relativa de massa; b) perda relativa diferencial de massa de matéria volátil.

Tabela II.5 Fracções de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas dos diferentes carvões.

	BPL	ASC	ASC-Teda
Humidade (%)	8.5	7.3	7.4
Matéria Volátil (%)	7.9	19.3	17.6
Carbono fixo (%)	77.2	55.3	56.2
Cinzas (%)	6.4	18.1	18.8

Verifica-se que os carvões impregnados contêm uma menor percentagem de humidade e maior percentagem de matéria volátil e de cinzas.

Pela análise do gráfico da Figura II.3 b) verifica-se que entre os 9.8 e os 29.2 min e entre os 39 e os 43.3 min os carvões impregnados apresentam uma perda de massa superior à observada para o carvão não impregnado. Esta perda de massa é semelhante excepto no período entre os minutos 9.8 e 16.7 (125 e 295 °C) no qual a perda de massa pelo carvão ASC-Teda é superior. A diferença no valor da perda de massa observada entre o ASC e o ASC-Teda deve representar a decomposição do Teda. Pelo cálculo da área compreendida entre as duas curvas é possível determinar a percentagem mássica de Teda. O valor obtido foi de 1.4%, aproximado do valor de 2% indicado pelo fornecedor atendendo aos erros do método e de cálculo. Suzin *et al.* (1998) observaram, por análise de calorimetria diferencial de varrimento a diferentes carvões impregnados, a presença de um pico comum em carvões que continham Teda a temperaturas entre 200 e 260 °C, valores estes que se encontram dentro da gama de temperaturas verificada no presente estudo.

A diferença de perda de massa restante entre o carvão não impregnado e os carvões impregnados deve ser atribuída à presença dos óxidos/hidróxidos dos metais impregnados. Esta diferença é mais significativa em duas gamas de temperatura, a primeira entre as temperaturas de 125 °C e 610 °C e a segunda com início a 850 °C.

II.5 Espectroscopia de fotoelectrões de raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) baseia-se no efeito fotoeléctrico, ou seja, no facto de que, quando um feixe de fotões, de energia $h\nu$, incide sobre um sólido, fotoelectrões de energia de ligação, E_b (relativa ao nível de Fermi), são libertados com uma energia cinética, E_K , dada por:

$$E_K = h\nu - E_b - \varphi \quad (\text{II.2})$$

em que φ é a função de trabalho do espectrómetro.

Durante as análises de XPS, a intensidade dos fotoelectrões é medida em função da sua energia cinética, resultando num espectro de XPS (gráfico de intensidade em função da energia de ligação). Os picos obtidos são classificados de acordo com o número quântico do qual os respectivos electrões são originários. Para cada elemento existe uma energia de ligação característica associada a cada orbital, ou seja, cada elemento dá origem a um determinado conjunto de picos. Adicionalmente, a intensidade dos picos é proporcional à concentração atómica do elemento na região em análise. Desta forma, esta técnica permite, para além de identificar os elementos presentes na amostra, obter informação quantitativa sobre a composição elementar da amostra. Estas análises são superficiais e localizadas.

Por outro lado, o valor do nível de energia dos electrões depende do “ambiente” químico do átomo, ou seja, do composto ou grupo a que pertence, dando origem a pequenas alterações no valor da energia de ligação (*chemical shift*) permitindo, por exemplo, conhecer o estado de oxidação (Baiker, 1985; Watts, 1990; Coulier e Niemantsverdriet, 2001).

As análises foram efectuadas num espectrómetro *VG Scientific ESCALAB 200^a* usando uma radiação não monocromática de Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV). O vácuo na câmara de análise foi sempre mantido abaixo de 1×10^{-7} Pa.

Com o objectivo de comparar a superfície dos grânulos com o seu interior foram efectuadas análises aos três carvões tal qual e aos carvões impregnados reduzidos a pó. Na Tabela II.6 estão apresentados os valores das percentagens atómicas obtidos para os diferentes carvões.

Tabela II.6 Valores das percentagens atómicas determinadas por XPS nos diferentes carvões.

	% at.				
	BPL	ASC	ASC pó	ASC-Teda	ASC-Teda pó
C	91.87	61.19	75.76	75.90	83.15
O	7.63	25.10	17.03	16.18	12.04
N	0.19	1.77	1.00	2.13	1.41
S	0.31	0.09	0.26	0.11	0.15
Cu	0.00	9.70	4.49	3.96	2.30
Cr	0.00	1.94	1.42	1.71	0.92
Ag	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03

Verifica-se que o teor de cobre e crómio é menor no pó do que à superfície do grânulo dos carvões impregnados.

A quantidade de prata nas amostras de carvão impregnado está próxima do limite de detecção, não tendo sido detectada na superfície do ASC. Verifica-se que existe mais prata no interior das partículas do que à superfície.

Os teores de oxigénio e de azoto nas amostras impregnadas são superiores aos do BPL.

Os espectros foram ajustados usando o programa XPSPEAK versão 4.1 no qual a optimização é efectuada pelo método de Newton, variando os parâmetros dos picos – posição, largura a meia altura, área e % Lorenzian-Gaussian. Foi utilizada linha de base do tipo Shirley.

Os espectros obtidos são apresentados de seguida para cada elemento.

II.5.1 Oxigénio 1s

A desconvolução dos picos correspondentes à zona do oxigénio 1s, para cada carvão, foi efectuada recorrendo aos seguintes grupos com respectivas energias de ligação: 530.15 ± 0.10 eV para os óxidos de metal nos carvões impregnados; 531.05 ± 0.10 eV para os hidróxidos de metal e grupos C=O nos carvões impregnados ou 531.1 ± 0.1 eV para os grupos C=O no BPL, 532.3 ± 0.1 eV para os átomos de oxigénio carbonilo em grupos lactonas ou

anidridos e para grupos hidroxilos ou éteres; 533.3 ± 0.1 eV para o oxigênio éter em grupos esterres e anidridos e para grupos ceto-enol; 534.2 ± 0.1 eV para grupos carboxílicos; 536.1 ± 0.1 eV para a água (Watts, 1990; Pereira, 1998).

Na Figura II.4 são apresentados os espectros do oxigênio 1s de cada carvão e os respectivos picos obtidos por desconvolução. Na Tabela II.7 são apresentados os valores da fracção de área correspondentes a cada grupo.

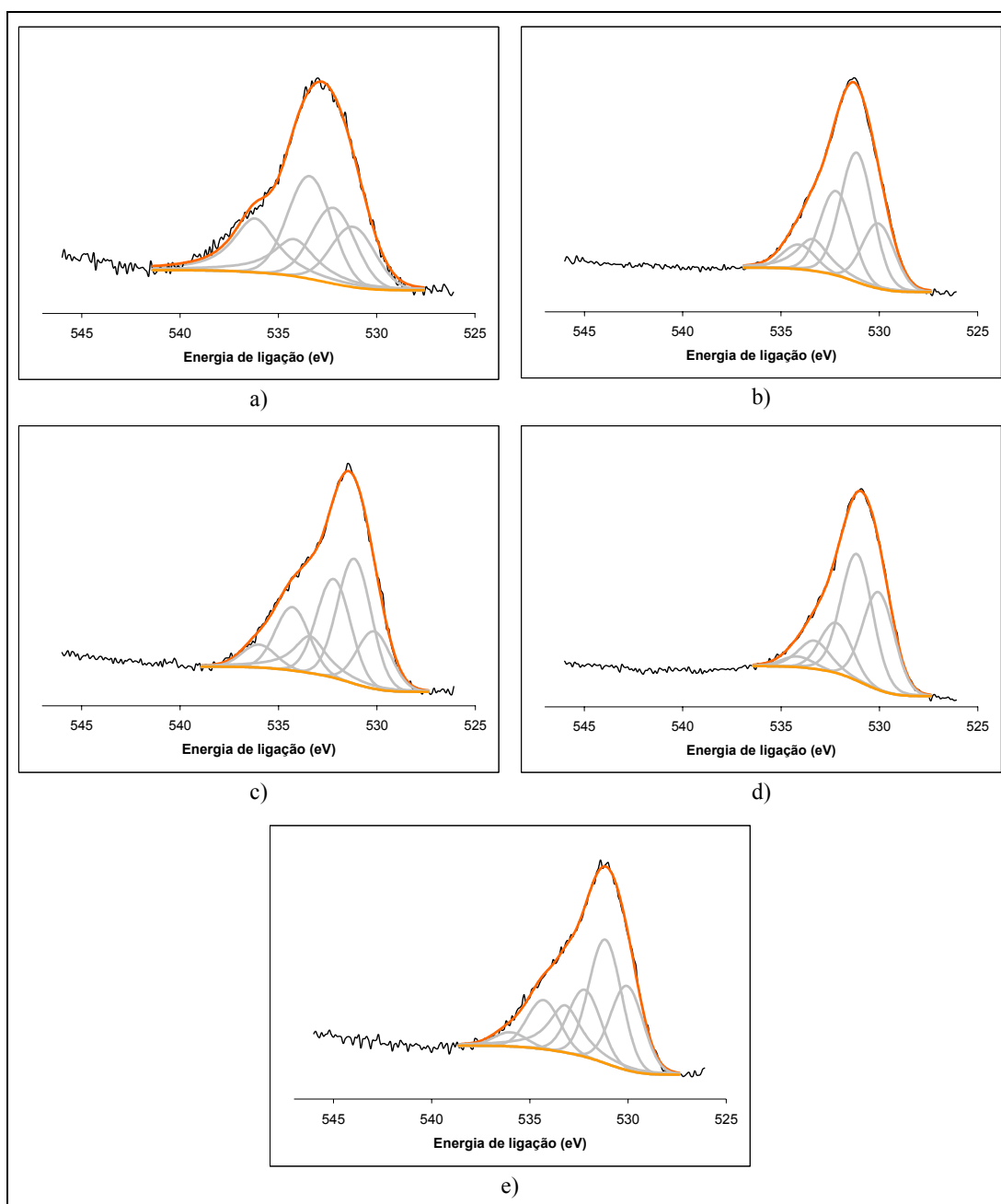


Figura II.4 Desconvolução do pico O_{1s}: a) BPL, b) ASC, c) ASC pó, d) ASC-Teda, e) ASC-Teda pó.

Tabela II.7 Valores da fracção de área obtidos para cada grupo na desconvolução dos picos de O_{1s} dos diferentes carvões.

Energia de ligação (eV)	% área				
	BPL	ASC	ASC pó	ASC-Teda	ASC-Teda pó
530.15 ^a	0.00	18.43	13.59	30.22	20.72
531.05 ou 531.1 ^b	16.36	38.11	29.64	40.83	30.38
532.3 ^c	20.55	23.97	23.43	15.53	16.46
533.3 ^d	27.81	12.50	12.89	10.14	16.92
534.2 ^e	14.80	6.99	15.02	3.28	12.06
536.1 ^f	20.48	0.00	5.43	0.00	3.46

^a óxidos de metal; ^b hidróxidos de metal e grupos C=O; ^c oxigénio carbonilo em grupos lactonas ou anidridos e grupos hidroxilos ou éteres; ^d oxigénio éter em grupos esteres e anidridos e grupos ceto-enol; ^e grupos carboxílicos; ^f água

II.5.2 Carbono 1s

Na zona do espectro correspondente ao carbono 1s a desconvolução dos picos foi efectuada recorrendo aos seguintes grupos e respectivas energias de ligação: 284.6 ± 0.1 eV para o carbono aromático e alifático; 286.1 ± 0.1 eV para grupos hidroxilos; 286.4 ± 0.1 eV para o carbono em equilíbrio ceto-enol; 287.6 ± 0.1 eV para os grupos carbonilos; 288.6 ± 0.1 eV para os grupos carboxílicos. Foi também incluído um outro pico, correspondente a um pico satélite “shake-up” com energia de ligação de 290.4 ± 0.1 eV, resultante do efeito de transição múltipla de electrões de banda condutora (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) (Pereira, 1998).

Na Figura II.5 são apresentados os espectros do carbono 1s de cada carvão e os respectivos picos obtidos por desconvolução. Na Tabela II.8 são apresentados os valores da fracção de área correspondentes a cada grupo.

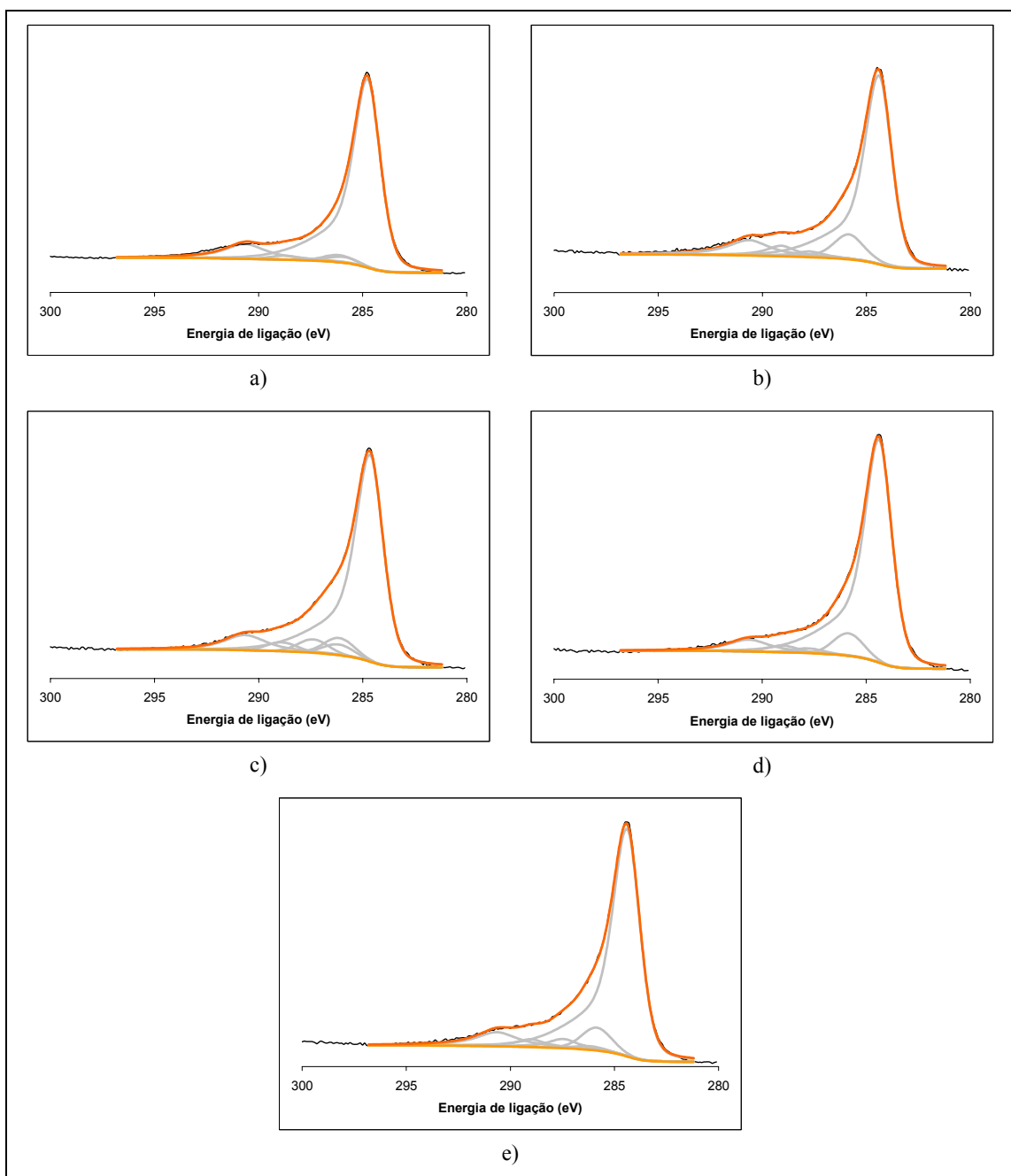


Figura II.5 Desconvolução do pico C_{1s} : a) BPL, b) ASC, c) ASC pó, d) ASC-Teda, e) ASC-Teda pó.

Tabela II.8 Valores da fracção de área obtidos para cada grupo na desconvolução dos picos de C_{1s} dos diferentes carvões.

Energia de ligação (eV)	% área				
	BPL	ASC	ASC pó	ASC-Teda	ASC-Teda pó
284.6 ^a	84.51	75.13	79.58	84.98	80.00
286.1 ^b	1.84	8.39	4.43	5.97	5.99
286.4 ^c	2.34	0.66	2.76	0.00	0.90
287.6 ^d	0.38	2.39	3.44	1.23	3.29
288.6 ^e	1.30	4.40	2.31	1.74	2.75
290.4 ^f	9.63	9.03	7.48	6.08	7.07

^a carbono aromático e alifático; ^b grupos hidroxilos; ^c carbono em equilíbrio ceto-enol; ^d grupos carbonilos;

^e grupos carboxílicos; ^f pico satélite

II.5.3 Cobre 2p_{3/2}

A zona do espectro correspondente ao cobre 2p_{3/2} foi analisada considerando a possível presença de Cu₂O, CuO e/ou Cu(OH)₂ com energias de ligação de 932.5±0.1 eV, 933.7±0.1 eV e 934.75±0.1 eV respectivamente (Watts, 1990; NIST, 2003). Verificou-se que todo o cobre se encontra no estado de oxidação (2+) quer sob a forma de CuO quer sob a forma de Cu(OH)₂.

Na Figura II.6 são apresentados os espectros do cobre 2p_{3/2} de cada carvão e os respectivos picos obtidos por desconvolução. Na Tabela II.9 são apresentados os valores da fracção de área correspondentes a cada composto.

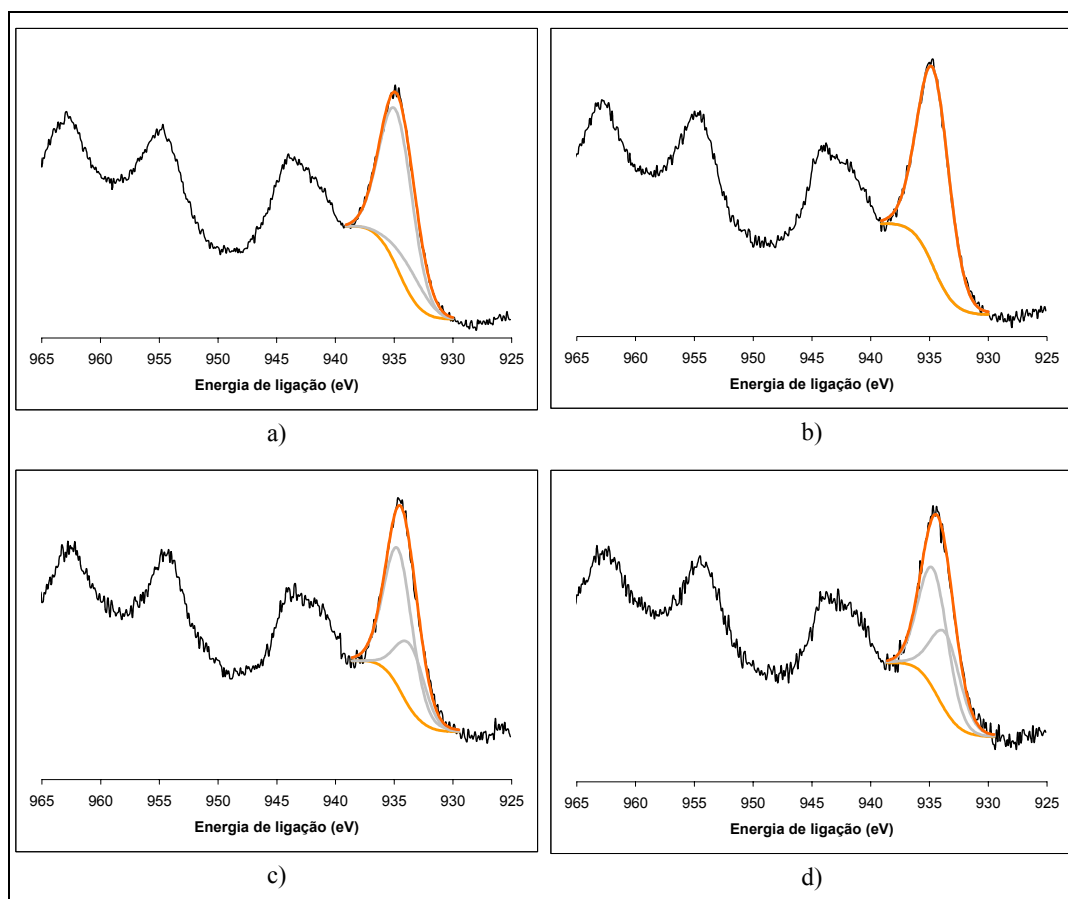


Figura II.6 Desconvolução do pico $\text{Cu}_{2p\ 3/2}$: a) ASC, b) ASC pó, c) ASC-Teda, d) ASC-Teda pó.

Tabela II.9 Valores da fracção de área obtidos para cada composto na desconvolução dos picos de $\text{Cu}_{2p\ 3/2}$ dos diferentes carvões.

Energia de ligação (eV)	% área			
	ASC	ASC pó	ASC-Teda	ASC-Teda pó
933.7 ^a	14.35	0.00	29.93	40.56
934.75 ^b	85.65	100.00	70.07	59.44

^a CuO ; ^b $\text{Cu}(\text{OH})_2$

II.5.4 Crómio $2p_{3/2}$

O pico correspondente ao crómio $2p_{3/2}$ foi analisado considerando a possível presença de Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e CrO_3 com energias de ligação de 576.6 ± 0.1 eV, 577.2 ± 0.1 eV e 579.2 ± 0.1 eV respectivamente (Watts, 1990; NIST, 2003). Verificou-se que as três espécies se encontravam presentes.

Na Figura II.7 são apresentados os espectros do crómio $2p_{3/2}$ de cada carvão e os respectivos picos obtidos por desconvolução. Na Tabela II.10 mostram-se os valores da fracção de área correspondentes a cada composto.

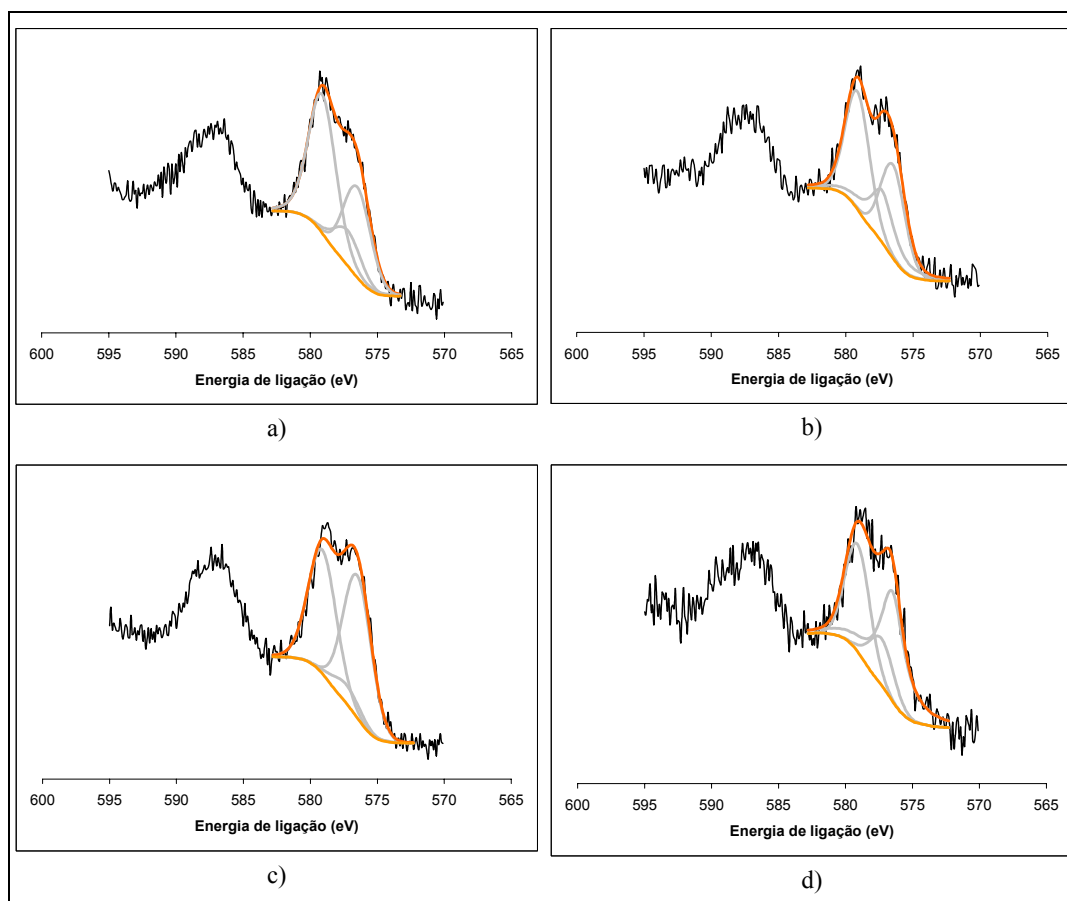


Figura II.7 Desconvolução do pico $Cr_{2p\ 3/2}$: a) ASC, b) ASC pó, c) ASC-Teda, d) ASC-Teda pó.

Tabela II.10 Valores da fracção de área obtidos para cada composto na desconvolução dos picos de $Cr_{2p\ 3/2}$ dos diferentes carvões.

Energia de ligação (eV)	% área			
	ASC	ASC pó	ASC-Teda	ASC-Teda pó
576.6 ^a	36.70	32.33	48.91	51.27
577.2 ^b	1.43	25.85	6.36	14.76
579.2 ^c	61.87	41.82	44.73	33.97

^a Cr_2O_3 ; ^b $Cr(OH)_3$; ^c CrO_3

Com base nos resultados apresentados na Tabela anterior os valores das razões entre a percentagem de crómio presente sob a forma de Cr(VI) e a presente sob a forma de Cr(III),

podem ser calculados para cada uma das amostras. Estes valores são um dado importante, visto que é a presença associada de Cu(II) com Cr(VI) que é eficiente na destruição dos compostos tóxicos por reacção química, tais como o CNCl (Ehrburger *et al.*, 1991). Os valores obtidos foram de 1.62, 0.72, 0.81 e 0.51 respectivamente, verificando-se que estes são superiores para as amostras em grânulo comparativamente às amostras em pó, o que contraria os resultados obtidos por Rossin (1989). Em estudos efectuados anteriormente (Hammarstrom e Sacco Jr., 1986; Ross *et al.*, 1989; Rossin, 1989; Biesinger *et al.*, 1997) foram determinados valores para esta razão que variam entre 4.04 e 0.7.

II.6 Microscopia electrónica de varrimento e microanálise por raios X

Na técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM) a superfície da amostra é atingida por um feixe de electrões gerando um conjunto de sinais (electrões secundários, electrões retrodifundidos e raios X) que podem ser medidos por detectores apropriados.

Os electrões secundários são electrões ejectados dos átomos da amostra pelas colisões não elásticas com os electrões do feixe incidente e a sua intensidade é governada pela topografia da superfície da amostra. Uma imagem de electrões secundários permite, desta forma, obter informações relativas à morfologia das partículas, mais clara em depressões, mais escura em saliências.

Quando um electrão do feixe incidente colide com o núcleo de um átomo da amostra é reflectido, dando origem a electrões retrodifundidos. A intensidade destes electrões está relacionada com a densidade da superfície, ou seja, elementos com maior massa atómica resultam numa imagem mais clara e os com menor numa mais escura.

Por outro lado, com a emissão de electrões secundários, os átomos ficam instáveis resultando na transição de electrões de orbitais de maior para menor energia e respectiva emissão de raios X. Um espectrómetro de microanálise por raios X (EDS) pode então ser usado para obter a composição elementar da superfície da amostra (Baiker, 1985; Seal Laboratories, 2003).

As imagens de SEM foram obtidas com um microscópio *JEOL JMS-6301F*, usando uma tensão de aceleração de 15 keV. Um espectrómetro *Noran-Voyager* foi usado nas análises de EDS. Foram efectuadas análises aos grânulos dos três tipos de carvão e ao interior das

partículas dos carvões impregnados. Para tal, alguns grânulos de carvão impregnado foram colocados numa resina que depois de solidificada foi polida, expondo assim o interior das partículas.

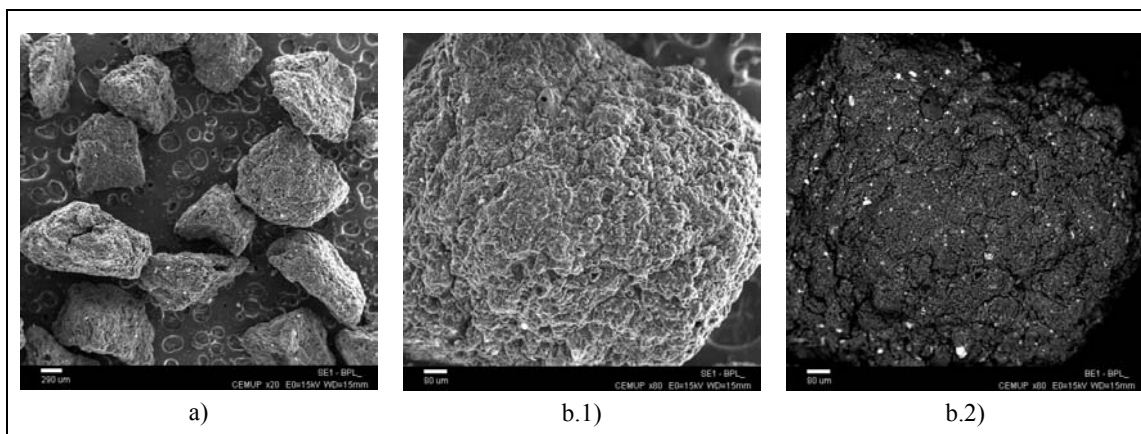


Figura II.8 Imagens de grânulos de BPL. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Pormenor de uma partícula – 1) imagem de electrões secundários; 2) imagem de electrões retrodifundidos.

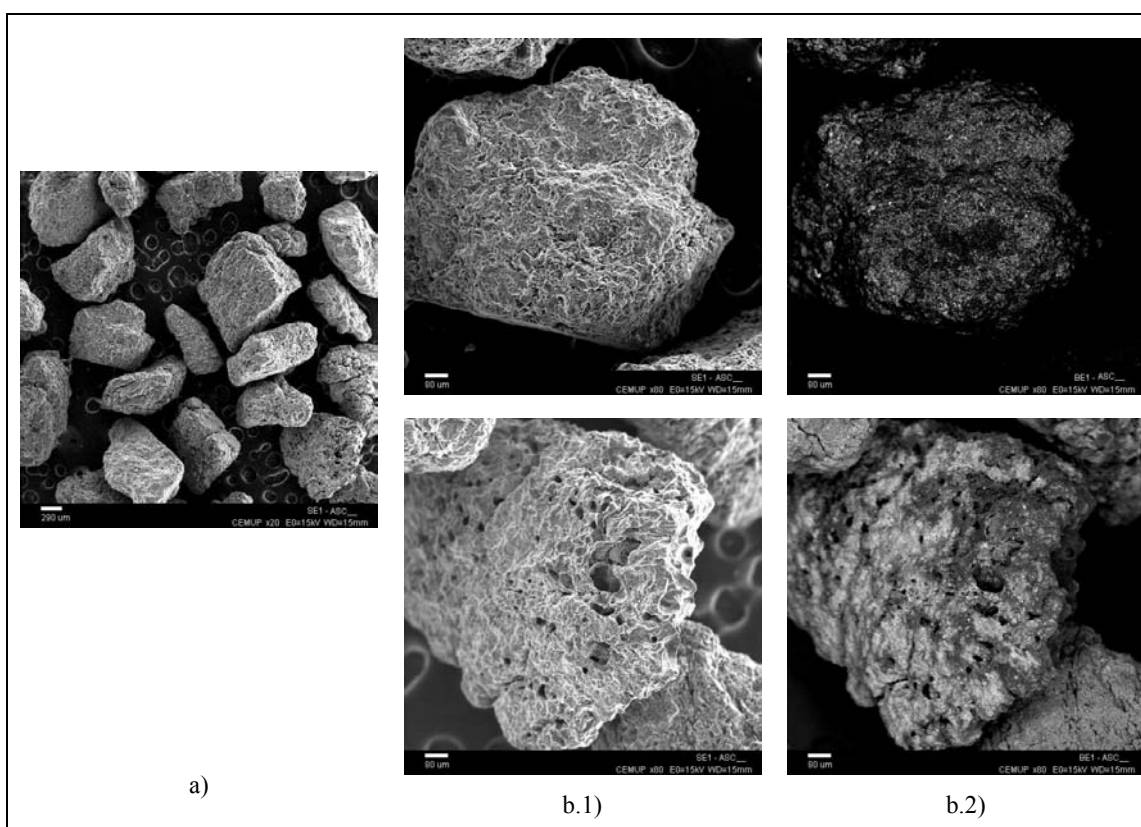


Figura II.9 Imagens de grânulos de ASC. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Partículas em pormenor – 1) imagens de electrões secundários; 2) imagens de electrões retrodifundidos.

As imagens obtidas para os carvões BPL, ASC e ASC-Teda em grânulos estão apresentadas nas Figura II.8, Figura II.9 e Figura II.10 respectivamente.

A análise de EDS às partículas de BPL revelou que estas são compostas essencialmente por carbono, com a presença de algum oxigénio e de vestígios de alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio e ferro.

Pela análise de EDS às partículas de ASC verificou-se que estas são compostas maioritariamente por carbono. Foi também detectada a presença de oxigénio, de cobre e crómio na razão de 3.43 (% at.) e de vestígios de alumínio, silício, enxofre e cálcio.

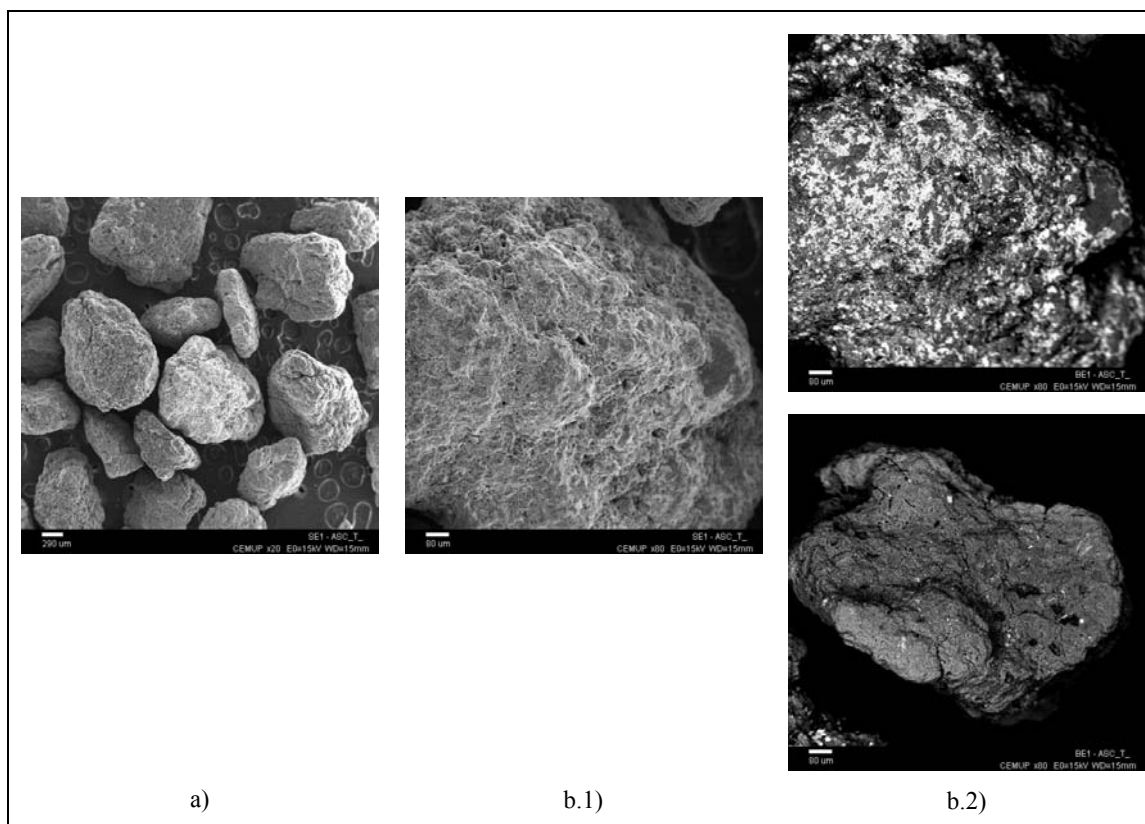


Figura II.10 Imagens de grânulos de ASC-Teda. a) Aspecto geral – imagem de electrões secundários; b) Partículas em pormenor – 1) imagem de electrões secundários; 2) imagens de electrões retrodifundidos.

A análise de EDS às partículas de ASC-Teda revelou a presença dos mesmos elementos existentes nas partículas de ASC. Os valores das razões entre as percentagens atómicas de cobre e crómio obtidos na análise das partículas apresentadas na Figura II.10 b2) são aproximadamente iguais, 2.13 e 2.26 respectivamente para a partícula superior e inferior. No

entanto a quantidade absoluta de metais é bastante superior na primeira (% at. de Cu de 6.4% e 0.95 % respectivamente) tal como seria de esperar comparando a diferença de cor entre as duas imagens. Conclui-se, assim, que existe bastante heterogeneidade entre as partículas.

Nas Figura II.11 e Figura II.12 estão apresentadas as imagens obtidas em partículas de ASC e ASC-Teda respectivamente após terem sido preparadas em polímero e polidas.

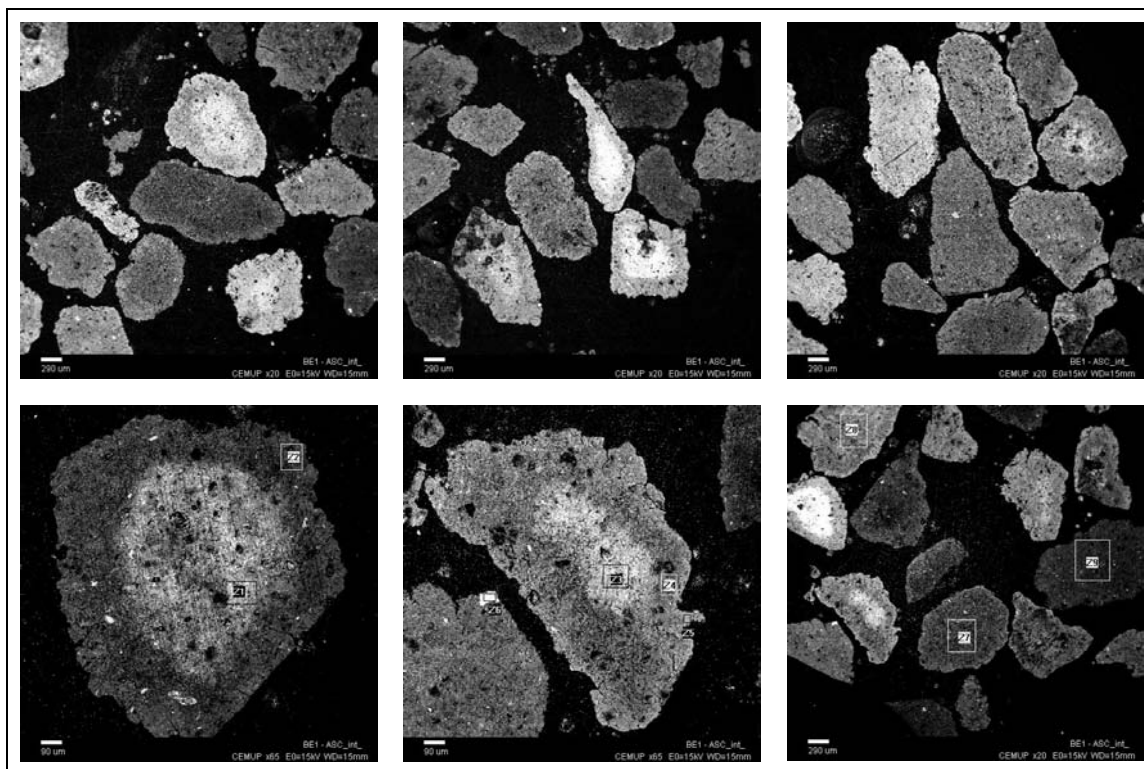


Figura II.11 Imagens de electrões retrodifundidos de partículas de ASC depois de preparadas em polímero e polidas.

Na Tabela II.11 são apresentados os valores da percentagem atómica de cobre e da razão entre a percentagem atómica de cobre e a percentagem atómica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuada às partículas de ASC nas zonas marcadas de Z1 a Z9 na Figura II.11.

Tabela II.11 Valores da percentagem atômica de cobre e da razão entre a percentagem atômica de cobre e a percentagem atômica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuadas a partículas de ASC depois de preparadas em polímero e polidas.

Z	Cu (% at.)	Cu/Cr (% at.)	Z	Cu (% at.)	Cu/Cr (% at.)
1	2.32	2.23	6	0.22	3.67
2	1.01	2.20	7	0.55	2.29
3	1.71	2.31	8	0.87	2.12
4	0.83	2.37	9	0.48	2.67
5	1.39	2.48			

Verifica-se que existe uma grande heterogeneidade entre partículas. Existem partículas com diferentes conteúdos de metais, diferentes tons – desde mais claras a mais escuras – Z7 a Z9. Encontram-se até partículas nas quais o centro é mais rico em metais – Z1 vs. Z2 e Z3 vs. Z4 vs. Z5. No entanto a razão Cu/Cr mantém-se aproximadamente igual em todas as zonas embora nesta última partícula (Z3 a Z5) vá aumentando ligeiramente à medida que nos aproximamos da superfície.

A única excepção é a Z6 que tem um aspecto diferente de tudo o encontrado nas outras partículas. Após a sua análise verificou-se tratar-se de C com uma grande quantidade de Al e Si na proporção 1:1, o que indica que possivelmente será uma impureza composta por um alumino-silicato.

Em todas as análises foram detectados em geral os mesmos elementos que nos grânulos.

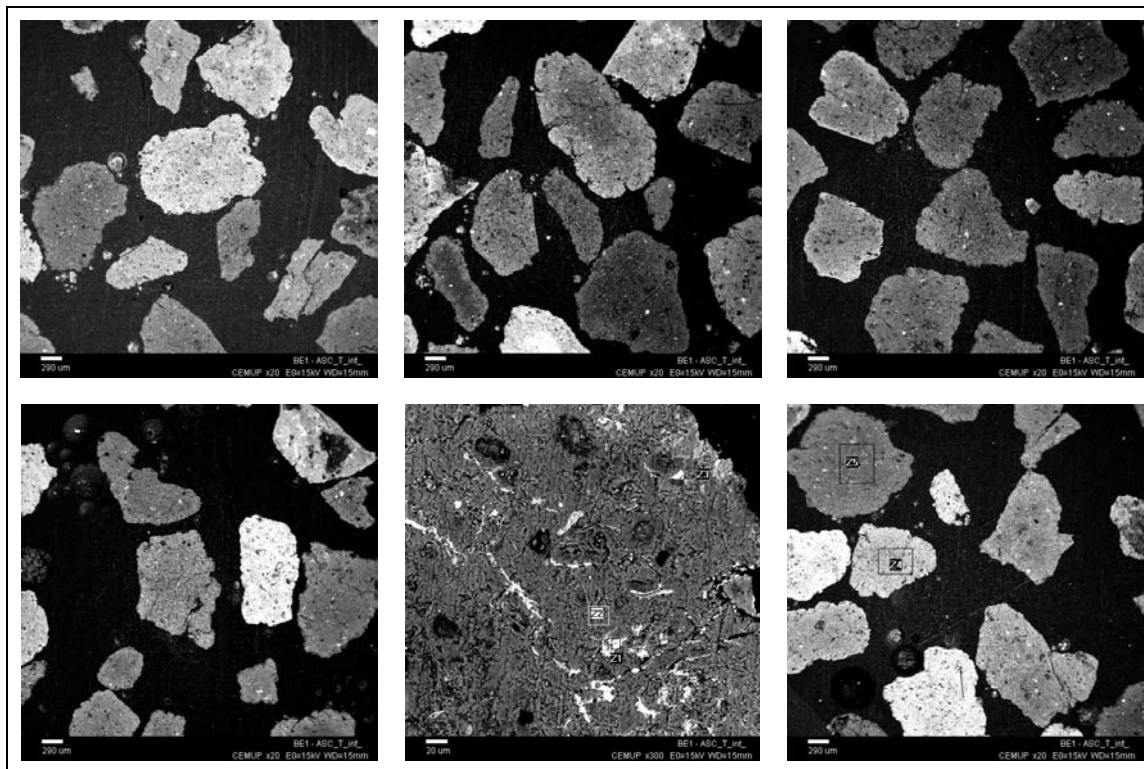


Figura II.12 Imagens de electrões retrodifundidos de partículas de ASC-Teda depois de preparadas em polímero e polidas.

Na Tabela II.12 são apresentados os valores da percentagem atómica de cobre e da razão entre a percentagem atómica de cobre e a percentagem atómica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuada às partículas de ASC-Teda nas zonas marcadas de Z1 a Z5 na Figura II.12.

Tabela II.12 Valores da percentagem atómica de cobre e da razão entre a percentagem atómica de cobre e a percentagem atómica de crómio obtidos nas análises de EDS efectuada a partículas de ASC-TEDA depois de preparadas em polímero e polidas.

Z	Cu (% at.)	Cu/Cr (% at.)	Z	Cu (% at.)	Cu/Cr (% at.)
1	4.24	0.93	4	0.88	2.32
2	1.35	2.29	5	0.24	1.85
3	1.82	1.68			

Existe de novo uma grande heterogeneidade entre partículas. No entanto, cada partícula é mais homogénea do que as partículas de ASC, não se encontrando partículas com o centro mais rico em metais, provavelmente devido à presença do Teda durante a impregnação.

Verifica-se que Z1 é uma zona mais rica em metais e na qual a razão Cu/Cr é bastante mais baixa. Os restantes elementos encontrados nos grânulos foram também detectados. Em nenhuma análise foi detectada prata aparentemente porque a quantidade existente se encontra abaixo do valor limite de detecção.

II.7 Dessorção a temperatura programada

O aquecimento dos carvões activados provoca a decomposição dos diferentes grupos oxigenados de superfície, libertando dióxido de carbono e monóxido de carbono a distintas temperaturas. No caso dos carvões impregnados, para além da decomposição dos referidos grupos, ocorrem também reacções de redução dos compostos de metais impregnados. Os compostos libertados durante o aquecimento podem ser analisados recorrendo à técnica de dessorção a temperatura programada (TPD), que consiste no aquecimento controlado da amostra sob vácuo.

As análises de TPD foram efectuadas numa instalação experimental com um micro reactor tubular em forma de U colocado dentro de um forno eléctrico. Foi utilizado hélio como gás de arrasto a um caudal de 69 $\mu\text{g/s}$ e um aquecimento linear a 5 $^{\circ}\text{C/min}$ desde a temperatura ambiente até 1130 $^{\circ}\text{C}$. As quantidades de CO_2 e CO formadas durante os ensaios foram monitorizadas recorrendo a um espectrómetro de massa quadrupolo *SPECTRAMASS Dataquaq* e estão apresentadas graficamente na Figura II.13.

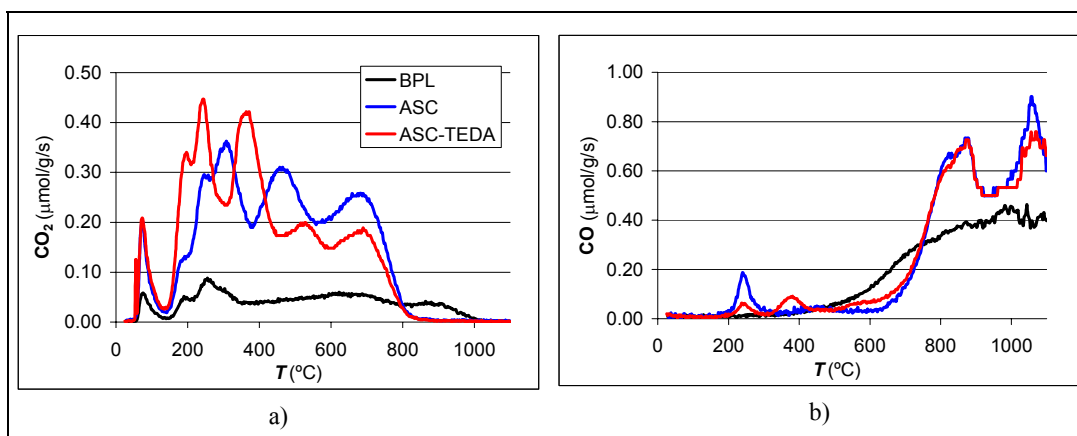


Figura II.13 Resultados obtidos por TPD. Gráfico comparativo da quantidade de: a) CO_2 e b) CO libertados.

Verifica-se que no caso dos carvões impregnados estas quantidades são significativamente superiores, tal como seria de esperar devido à redução dos metais impregnados. Comparando

estes resultados com os obtidos por termogravimetria, conclui-se que na perda de massa atribuída à presença dos óxidos/hidróxidos de metais observada entre as temperaturas de 125 e 610 °C é libertado essencialmente CO₂, enquanto que a perda de massa observada a temperaturas superiores a 850 °C resulta na libertação de CO.

A massa perdida por libertação de CO₂ e CO pode ser calculada por integração dos picos. Os valores obtidos foram de 8.9, 17.2 e 17.1 % respectivamente para o BPL, ASC e ASC-Teda. Estes valores são semelhantes aos obtidos para a quantidade de matéria volátil determinada por termogravimetria.

Pereira *et al.* (2003) sugerem que a desconvolução dos picos de CO₂ e CO obtidos por TPD em carvões activados seja efectuada tendo em consideração quatro picos para o CO₂, um para os ácidos carboxílicos fortes a temperaturas entre 237 e 297 °C, um para os ácidos carboxílicos fracos a temperaturas entre 377 e 447 °C, um para os anidridos a temperaturas entre 527 e 627 °C e outro para as lactonas a temperaturas entre 627 e 727 °C; e três para o CO, um para os anidridos que deverá ter a mesma posição, largura a meia altura e área que o obtido na análise do CO₂, um para os fenóis a temperaturas entre 667 e 717 °C e um para os carbonilos/quinonas a temperaturas entre 817 e 877 °C.

Observando as curvas de libertação de CO₂ (Figura II.13 a)) verifica-se a presença de um pico com máximo por volta dos 75 °C que não tem correspondência a nenhum dos picos indicados por Pereira *et al.* (2003). Este pico aparece devido a um problema experimental de controlo de temperatura no início da experiência. O forno começa por aquecer mais rapidamente do que o desejado, abrandando de seguida o ritmo de aquecimento de forma a compensar. Assim sendo, a temperatura real não corresponde à indicada no gráfico nesta zona (calculada a partir do tempo e da suposta velocidade de aquecimento). Este pico não foi considerado nas análises apresentadas de seguida.

No caso do BPL, o CO₂ e o CO libertados têm origem exclusivamente nos grupos oxigenados de superfície, pelo que a desconvolução dos picos pode ser efectuada e analisada de acordo com o acima descrito. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura II.14 e na Tabela II.13.

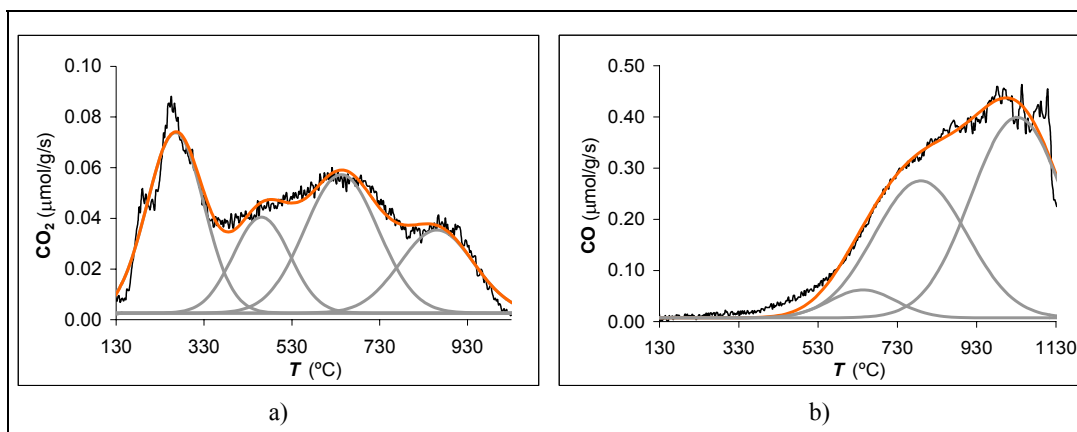


Figura II.14 Desconvolução das curvas de a) CO_2 e b) CO obtidos por TPD para o BPL.

Tabela II.13 Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO_2 e CO na análise de TPD ao BPL.

CO_2		CO	
T_M (°C)	Área ($\mu\text{mol/g}$)	T_M (°C)	Área ($\mu\text{mol/g}$)
265	138.0	643	138.0
461	80.4	789	944.4
643	138.0	1032	1381.2
860	82.8		

Verifica-se que, excepto para o pico correspondente aos ácidos carboxílicos fortes, os valores obtidos para as temperaturas máximas se encontram acima das gamas propostas por Pereira *et al.* (2003).

No caso dos carvões impregnados a análise dos picos de TPD é, no entanto, mais complexa, uma vez que as gamas de temperaturas a que ocorrem as reacções de redução dos metais impregnados coincidem com gamas de temperatura de decomposição de grupos oxigenados. Diversos estudos encontrados na literatura sugerem diferentes gamas de temperatura para as quais ocorrem as referidas reduções. Ehrburger *et al* (1986) realizaram ensaios de calorimetria diferencial de varrimento a carvões activados impregnados com óxido de cobre (II) e concluíram que a redução do metal se dá em duas etapas. A primeira, redução do Cu (II) a Cu (I), a temperaturas entre 240 e 320 °C, e a segunda, redução do Cu (I) a Cu (0), a temperaturas entre 400 e 520 °C. Pela análise da decomposição do carvão ASC por termogravimetria Bac *et al.* (1987) sugeriram que a temperaturas entre 105 e 217 °C ocorre a redução do Cr (VI) a Cr

(III) e entre 325 e 405 °C o Cu (II) se reduz a Cu (I). Suzin *et al.* (1998) efectuaram estudos de calorimetria diferencial de varrimento a diferentes carvões activados, entre os quais o carvão ASC. Na análise a este carvão os autores verificaram a existência de dois picos exotérmicos a temperaturas de 210 a 270 °C e de 270 a 350 °C, os quais justificaram pela redução do Cr (VI) a Cr (III) e do Cu (II) a Cu (I) respectivamente.

Os resultados obtidos na desconvolução dos picos de CO₂ e CO estão apresentados na Figura II.15 e na Tabela II.14 para o ASC e na Figura II.16 e na Tabela II.15 para o ASC-Teda.

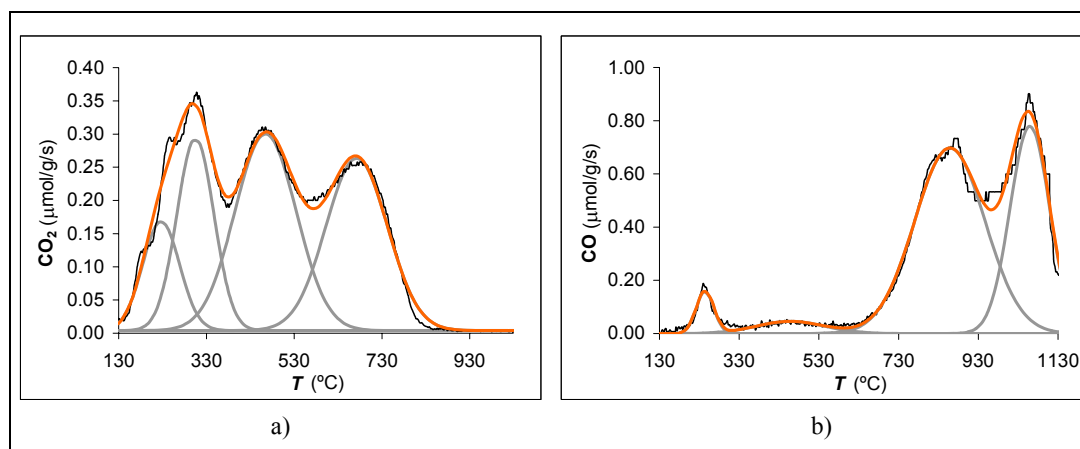


Figura II.15 Desconvolução das curvas de a) CO₂ e b) CO obtidos por TPD para o ASC.

Tabela II.14 Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO₂ e CO na análise de TPD ao ASC.

CO ₂		CO	
T_M (°C)	Área (μmol/g)	T_M (°C)	Área (μmol/g)
227	207.6	244	104.4
305	366.0	459	116.4
465	621.6	859	1854.0
672	544.8	1059	1161.6

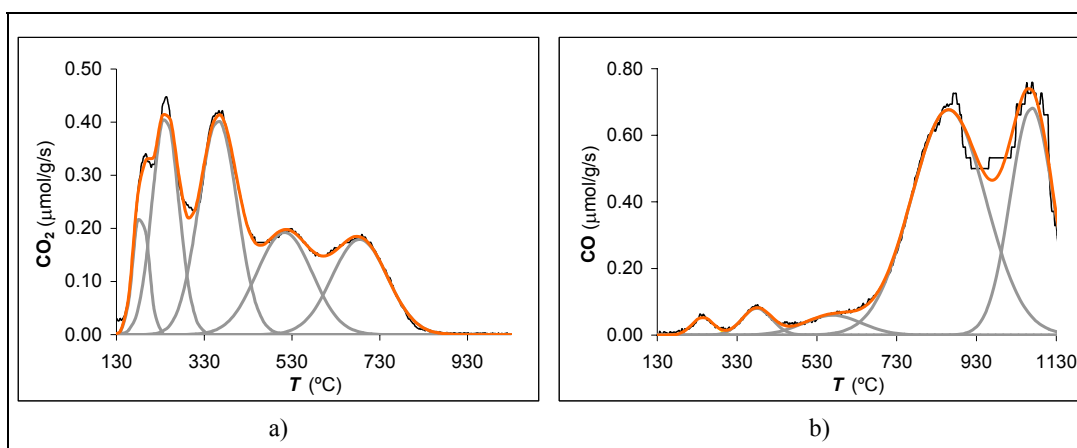


Figura II.16 Desconvolução das curvas de a) CO_2 e b) CO obtidos por TPD para o ASC-Teda.

Tabela II.15 Valores das áreas dos picos e temperaturas correspondentes aos respectivos máximos obtidos na desconvolução das curvas de CO_2 e CO na análise de TPD ao ASC-Teda.

CO_2		CO	
T_M (°C)	Área ($\mu\text{mol/g}$)	T_M (°C)	Área ($\mu\text{mol/g}$)
185	122.4	244	43.2
242	376.8	380	90.0
361	534.0	569	129.6
513	364.8	870	1898.4
684	340.8	1068	1104.0

Verifica-se que existe uma diferença significativa na posição dos picos obtidos para os dois carvões impregnados. No entanto, os picos obtidos às temperaturas mais baixas e presumivelmente atribuídos à redução dos metais, encontram-se dentro das gamas de temperaturas sugeridas nas referências acima mencionadas. Por outro lado, a redução dos metais não origina somente a formação de CO_2 e CO mas também a formação de novos grupos oxigenados de superfície (Molina-Sabio *et al.*, 1994), o que justifica a maior quantidade de CO_2 e CO libertados, relativamente ao carvão base, a temperaturas diferentes daquelas a que ocorrem as reacções de redução. Observa-se ainda que em ambos os carvões impregnados na gama de temperaturas correspondente à decomposição de lactonas, não se verifica libertação de CO_2 .

II.8 Conclusões

A caracterização, quer a nível físico quer químico, dos carvões activados usados nas experiências de teste dos filtros, BPL, ASC e ASC-Teda, foi efectuada recorrendo a diversas técnicas.

Os ensaios de porosimetria de mercúrio permitiram verificar que, na gama em análise, todos os carvões apresentam uma distribuição de tamanho de poros bimodal e que os dois tipos de impregnação provocam uma diminuição semelhante no valor do volume de poros. A impregnação a ASC-Teda origina uma diminuição semelhante à impregnação a ASC na zona dos mesoporos mas na zona dos macroporos verifica-se uma impregnação preferencial nos poros de maior dimensão.

O volume de microporos e o seu tamanho médio foram calculados pela análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K. Verificou-se que as impregnações originam uma diminuição semelhante no valor destes parâmetros e tornam a distribuição de tamanho de microporos mais uniforme.

A técnica de termogravimetria permitiu calcular as fracções de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas nos carvões, verificando-se que os carvões impregnados contêm uma menor percentagem de humidade e maior percentagem de matéria volátil e de cinzas. Pela comparação das curvas obtidas foi possível concluir que a maior perda de massa dos carvões impregnados ocorre essencialmente em duas gamas de temperatura, a primeira entre 125 °C e 610 °C e a segunda com início a 850 °C. Observou-se ainda que a decomposição do Teda se dá entre 125 e 295 °C.

As principais conclusões retiradas das análises de espectroscopia de fotoelectrões de raios X foram que o teor de cobre e crómio é menor nas amostras reduzidas a pó do que à superfície do grânulo dos carvões impregnados, que os teores de oxigénio e de azoto nas amostras impregnadas são superiores aos do BPL, que o cobre se encontra totalmente no estado de oxidação (2+) quer sob a forma de CuO quer sob a forma de Cu(OH)₂ e que três espécies de crómio se encontram presentes, Cr₂O₃, Cr(OH)₃ e CrO₃, sendo que as razões Cr (VI)/Cr (III) obtidas se encontram entre 1.62 e 0.51.

Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento permitiram verificar a existência de uma grande heterogeneidade entre partículas embora mais evidente nas partículas de ASC.

Microanálises por raios X revelaram a presença de zonas mais ricas em metais que outras, mas nas quais a razão Cu/Cr era aproximadamente igual. Os valores desta razão são em geral superiores no carvão ASC do que no ASC-Teda, sendo o seu valor médio de 2.48 e 1.82 respectivamente.

Pelas análises de dessorção a temperatura programada concluiu-se que na perda de massa atribuída, nos ensaios de termogravimetria, à presença dos óxidos/hidróxidos de metais observada entre as temperaturas de 125 e 610 °C é libertado essencialmente CO₂, enquanto que a perda de massa observada a temperaturas superiores a 850 °C resulta na libertação de CO. Os valores calculados para a massa total perdida devido à libertação destes dois compostos foram de 8.9, 17.2 e 17.1 % respectivamente para o BPL, ASC e ASC-Teda. A desconvolução das respectivas curvas permitiu verificar que existe uma diferença significativa na posição dos picos obtidos para os dois carvões impregnados. Observou-se ainda que em ambos os carvões impregnados na gama de temperaturas correspondente à decomposição de lactonas, não se verificou libertação de CO₂.

Nomenclatura

d	diâmetro do poro	μm
E_b	energia de ligação	eV
E_K	energia cinética	eV
h	constante de Planck	eV s
L_{01}	largura média dos microporos mais pequenos	nm
m	massa	g
m_0	massa inicial	g
P	pressão	Pa
$S_{micro\ 01}$	área de microporos mais pequenos	$\text{m}^2\ \text{g}^{-1}$
t	tempo	s
T	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_M	temperatura máxima	$^{\circ}\text{C}$
V_p	volume de poros	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
V_{p1}	volume de poros calculado pelas densidades absolutas	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
V_{p2}	volume de poros calculado pelos dados de porosimetria de mercúrio e adsorção de N_2	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
W	volume de microporos (método t)	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
W_{01}	volume de microporos mais pequenos (método DR)	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
W_{02}	volume de microporos maiores (método DR)	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$
W_T	volume de microporos total (método DR)	$\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$

Letras Gregas

β	coeficiente de afinidade da equação de Stoeckli	- - -
γ	tensão superficial do mercúrio	dyne cm^{-1}
θ	ângulo de contacto entre o mercúrio e a parede do poro	o
ν	frequência da radiação	s^{-1}
ρ_{ap}	densidade absoluta (massa específica) aparente da partícula	g cm^{-3}
ρ_s	densidade absoluta (massa específica) real da partícula	g cm^{-3}
φ	função de trabalho do espectrómetro	eV

Lista de Siglas

DR	Dubinin-Radushkevich
EDS	microanálise por raios X
SEM	microscopia electrónica de varrimento
Teda	trietilenodiamina
TPD	dessorção a temperatura programada
XPS	espectroscopia de fotoelectrões de raios X

Referências

- Bac, N., Hammarstram, J. L. e Sacco, A. J., "Thermal decomposition studies on copper-chromium-silver impregnated activated charcoal", *Carbon*, **25** (4): 545-549 (1987).
- Baiker, A., "Experimental methods for the characterization of catalysts. III. Electron microscopy, electronprobe microanalysis, auger electron spectroscopy, photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy", *International Chemical Engineering*, **25** (1): 38-46 (1985).
- Baker, F., Miller, C., Repik, A. e Tolles, D., "Activated carbon, decoloration of pharmaceutical products", em *Encyclopedia of Bioprocess Technology - Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation*, **Volumes 1- 5**. Editado por: Flickinger, M. C. e Drew, S. W., John Wiley & Sons (1999).
- Beaudoin, J. J. e Marchand, J., "Pore Structure - Mercury-intrusion porosimetry", em *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*: 584-600. Editado por: Ramachandran, V. S. e Beaudoin, J. J., William Andrew Publishing/Noyes, www.knovel.com (2001).
- Biesinger, M. C., McIntyre, N. S., Bello, I. e Liang, S., "Studies of reactions on metal-impregnated charcoal: characterization and the thermal desorption of water", *Carbon*, **35** (4): 475-485 (1997).
- Bradley, R. H., "Surface studies of Cu/Cr/Ag impregnated microporous carbons", *Applied Surface Science*, **90** (3): 271-276 (1995).
- Buczek, B., Zietek, S. e Swiatkowski, A., "Radial heterogeneity of impregnated active carbon particles", *Langmuir*, **13** (5): 1342-1344 (1997).
- Coulier, L. e Niemantsverdriet, J. W., "Surface chemical characterization", em *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, **Vol. 2**. Editado por: Moore, J. H. e Spencer, N. D., Institute of Physics, www.knovel.com (2001).
- Ehrburger, P., Henlin, J. M. e Lahaye, J., "Aging of cupric oxide supported on activated carbon", *Journal of Catalysis*, **100** (1): 429-436 (1986).
- Ehrburger, P., Lahaye, J., Dziedzic, P. e Fangeat, R., "Effect of aging on the behavior of copper-chromium compounds supported on activated carbon", *Carbon*, **29** (3): 297-303 (1991).
- Hall, C. R. e Holmes, R. J., "The adsorption properties of chemically modified activated carbons", em *Gas Separation Technology*, **8**: 231-237. Editado por: Vansant, E. F. e Dewolfs, R., Elsevier, Amsterdam (1990).
- Hammarstrom, J. L. e Sacco Jr., A., "Investigation of hydrogen reactivity and its use as a surface probe on high surface area copper-chromium-silver impregnated charcoal", *Journal of Catalysis*, **100** (2): 293-304 (1986).

Hammarstrom, J. L. e Sacco Jr, A., "Investigation of deactivation mechanisms of ASC whetlerite charcoal", *Journal of Catalysis*, **112** (1): 267-281 (1988).

Molina-Sabio, M., Pérez, V. e Rodríguez-Reinoso, F., "Impregnation of activated carbon with chromium and copper salts: effects of porosity and metal content", *Carbon*, **32** (7): 1259-1265 (1994).

NIST, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database": <http://srdata.nist.gov/xps/>, consultada em Janeiro de 2003.

Ottaway, M., "Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes", *Fuel*, **61** (8): 713-716 (1982).

Pereira, M. F. R., "Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno", Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (1998).

Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Órfão, J. J. M. e Figueiredo, J. L. "Analysis of TPD spectra of activated carbons." *Proceedings of the 4th International Carbon Conference*, Oviedo, Spain (2003).

Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. e McEnaney, B., "A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons", *The Journal of Physical Chemistry*, **91** (3): 515-516 (1987).

Ross, M. M., Colton, R. J. e Deitz, V. R., "The study of whetlerite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy", *Carbon*, **27** (3): 492-494 (1989).

Rossin, J. A., "XPS surface studies of activated carbons", *Carbon*, **27** (4): 611-613 (1989).

Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Sing, K., "Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications", Academic Press, San Diego (1999).

Seal Laboratories: <http://www.seallabs.com/sem.html>, consultada em Janeiro de 2003.

Suzin, Y., Buettner, L. C. e LeDuc, C. A., "Behavior of impregnated activated carbons heated to the point of oxidation", *Carbon*, **36** (11): 1557-66 (1998).

Watts, J. F., "An introduction to surface analysis by electron spectroscopy", Oxford University Press, Oxford (1990).

III. Filtros de máscaras de protecção individual: modelização

III.1 Introdução

Quando se usam máscaras de protecção individual, o composto tóxico (adsorbato) diluído em ar (gás de arrasto), entra no filtro onde é removido pelo carvão (adsorvente) proporcionando ao seu utilizador a respiração de ar limpo ou não perigoso. No entanto, esta capacidade de remoção é limitada, pelo que o conhecimento do momento a que uma determinada concentração, pré-definida por restrições de toxicidade, atinge o fundo do leito, é de extrema importância. Esse momento é denominado por tempo de quebra e limita o período durante o qual o filtro é eficiente na sua função protectora.

A previsão do funcionamento dos filtros pode ser efectuada recorrendo a equações que descrevem matematicamente o seu comportamento dinâmico permitindo determinar os respectivos tempos e curvas de quebra.

A primeira equação preditiva do comportamento dinâmico dos filtros foi desenvolvida por Bohart e Adams em 1920 (Balieu, 1990). No seu trabalho, Bohart e Adams (1920) derivaram uma equação baseada num modelo do tipo “cinética química”, isto é, em que se assume que a cinética de adsorção é o passo controlante (passos de difusão, quer no filme quer na partícula

instantâneos), para o caso de isotérmica irreversível e acumulação na fase fluida desprezável. A equação obtida pode ser expressa por (Rodrigues, 1974):

$$\frac{C}{C_E} = \frac{\exp(k_1 C_E t)}{\exp(k_1 C_E t) + \exp\left(\frac{k_1 W_e \rho_b z}{u_0}\right) - 1} \quad (\text{III.1})$$

em que, C é a concentração de soluto na posição axial z , C_E a concentração de soluto à entrada do leito, k_1 a constante cinética de adsorção, t o tempo, W_e a capacidade do adsorvente, ρ_b a densidade absoluta do leito e u_0 a velocidade superficial.

Desde então vários autores desenvolveram modelos de previsão do tempo de quebra (t_b) dos filtros (Balieu, 1990), tendo surgido nomeadamente as equações de Danby (Danby *et al.*, 1946), de Klotz (Klotz, 1946), de Wheeler-Jonas (Jonas e Rehrmann, 1972; 1973) e de Yoon-Nelson (Yoon e Nelson, 1984a; 1984b) que se explicitam de seguida:

$$t_b = \frac{W_e \rho_b L}{u_0 C_E} - \frac{1}{k_D C_E} \ln\left(\frac{C_E - C_b}{C_b}\right) \quad (\text{III.2})$$

$$t_b = \frac{W_e A}{Q C_E} \left[L \rho_b - \frac{1}{a} Re^{0.41} Sc^{0.67} \ln\left(\frac{C_E}{C_b}\right) \right] \quad (\text{III.3})$$

$$t_b = \frac{W_e W}{Q C_E} - \frac{W_e \rho_b}{k_{WJ} C_E} \ln\left(\frac{C_E - C_b}{C_b}\right) \quad (\text{III.4})$$

$$t_b = \frac{W_e W}{Q C_E} - \frac{W_e W}{k_{YN} C_E Q} \ln\left(\frac{C_E - C_b}{C_b}\right) \quad (\text{III.5})$$

Nestas equações L e A representam o comprimento e a área da secção recta do filtro, C_b é a concentração de quebra, Q o caudal volumétrico, a e W a área superficial e a massa do adsorvente. Re e Sc são respectivamente os números de Reynolds e de Schmidt.

As equações de Danby, Wheeler-Jonas e Yoon-Nelson são equivalentes e podem ser obtidas partindo da equação de Bohart e Adams assumindo que $\exp\left(\frac{k_1 W_e \rho_b z}{u_0}\right) \gg 1$, alterando

somente a definição das respectivas constantes cinéticas de adsorção, consequência dos pressupostos que cada autor efectuou na sua derivação.

A equação conhecida como de Klotz é uma equação empírica baseada no trabalho de Mecklenburg. Este autor derivou uma equação assumindo que até ao tempo de quebra a quantidade de tóxico acumulado na fase fluida é desprezável, ou seja, toda a quantidade alimentada foi adsorvida pelo carvão, definindo uma nova variável que denominou de comprimento crítico do leito (Balieu, 1990). Klotz (1946) reapresentou a equação de Mecklenburg usando a correlação de Gamson, Thodos e Hougen para o cálculo do comprimento crítico do leito.

De todas estas equações, a mais frequentemente usada na correlação de dados experimentais de tempos de quebra de filtros de protecção individual é a equação de Wheeler-Jonas (Sansone e Jonas, 1981; Busmundrud, 1993; Wood e Stampfer, 1993; Lodewyckx e Vansant, 2000a; 2000b; Nir *et al.*, 2001; Lodewyckx e Verhoeven, 2003; Wood e Lodewyckx, 2003).

As equações referidas até ao momento consideram que na remoção dos compostos tóxicos está somente envolvido o fenómeno de adsorção física. No entanto, é conhecido que para o caso de determinados compostos a remoção se dá por adsorção física seguida de reacção química tal como referido no Capítulo anterior.

Os primeiros modelos que consideram sistemas com adsorção e reacção simultâneas foram derivados no âmbito do estudo de reactores cromatográficos (Magee, 1963; Gore, 1967; Chu e Tsang, 1971). Posteriormente, Schweich *et al.* (1980) analisaram o comportamento deste tipo de sistemas através de um modelo de equilíbrio que considera isotérmica de adsorção linear e reacção reversível equilibrada instantaneamente. Loureiro *et al.* (1983; 1990), usando também um modelo de equilíbrio, estudaram o caso de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir para reacções irreversíveis de várias ordens.

Friday (1988) desenvolveu o primeiro modelo com adsorção e reacção simultâneas para aplicação aos filtros de protecção, e mais propriamente ao sistema de remoção de CNCl por carvão activado ASC. Este autor considerou operação isotérmica, escoamento pistão, resistências externa (filme) e interna (LDF) e adsorção do tipo Langmuir seguida de reacção irreversível entre o CNCl adsorvido e os metais impregnados, de primeira ordem relativamente a cada composto.

Um estudo semelhante foi efectuado por Graceffo *et al.* (1989) mas em que, contrariamente ao modelo de Friday, estes autores consideraram que os metais funcionam como catalisador que se vai desactivando. A velocidade de reacção é expressa em função da concentração do CNCl na fase fluida e é usada uma equação do tipo Freundlich para representar o equilíbrio de adsorção.

Chatterjee e Tien (1989; 1990) propuseram um modelo no qual assumem que a reacção entre o CNCl e os metais é instantânea e só após os metais estarem totalmente esgotados é que o tóxico é adsorvido. Durante a remoção do tóxico a partícula é vista como sendo constituída por duas zonas. Na primeira o metal já foi completamente consumido e ocorre adsorção física, na segunda o adsorbato ainda não chegou estando a reagir na fronteira. A posição radial desta fronteira vai diminuindo ao longo do tempo (modelo de núcleo não reagido).

O modelo de Friday foi posteriormente modificado por Soares *et al.* (1995) de forma a incluir a dispersão axial. Os autores concluíram que a dispersão axial influencia significativamente o valor do tempo de quebra, não devendo ser desprezada. Este efeito é importante, não só pela espessura reduzida do filtro, mas também pelo facto da concentração limite ser muito baixa, sendo necessário avaliar com rigor o valor deste parâmetro.

Neste trabalho, vários modelos de complexidade crescente que simulam o comportamento dinâmico dos filtros de protecção individual foram desenvolvidos considerando dois tipos de geometrias. A influência dos diferentes parâmetros dos modelos bem como o efeito da respiração no tempo de quebra foram estudados. Os modelos mais complexos foram posteriormente validados com resultados retirados da literatura para o sistema CNCl/carvão activado ASC.

III.2 Geometria dos filtros

Dois tipos de geometrias foram considerados no desenvolvimento dos modelos matemáticos de simulação dos leitos fixos de carvão activado impregnado de acordo com a Figura III.1: - uma de escoamento axial (G2); - e uma de escoamento radial (G1), para fora (G1.1) ou para dentro (G1.2).

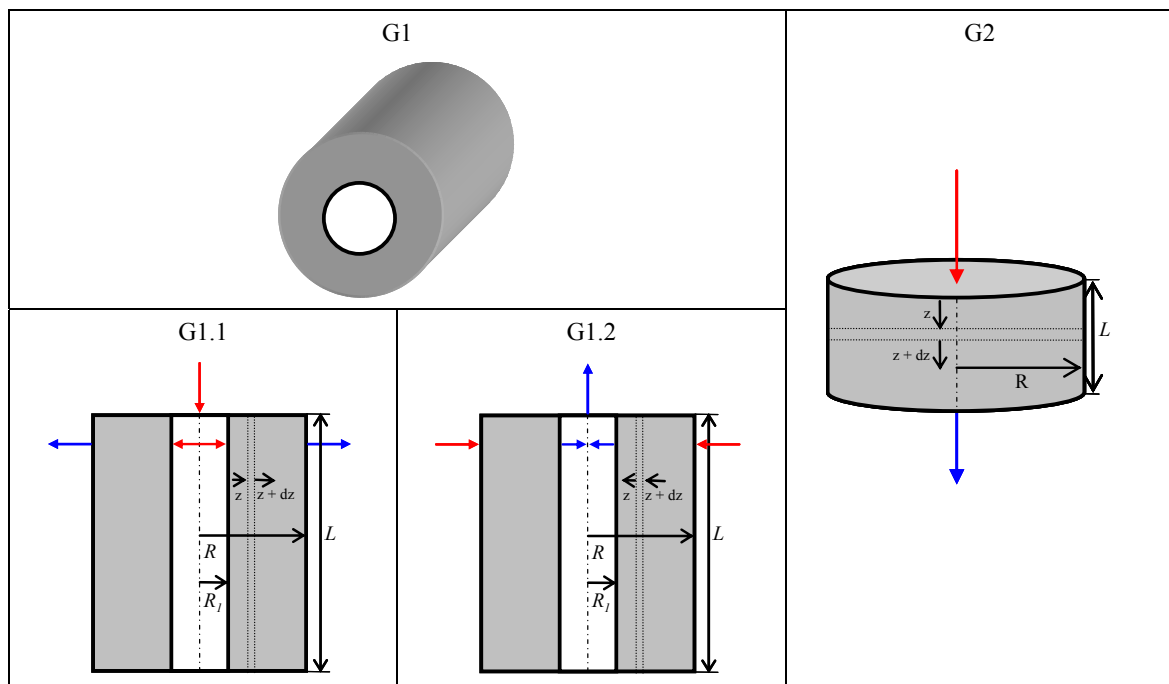


Figura III.1 Esquema das geometrias de filtros consideradas nas simulações.

Os filtros vulgarmente usados são de geometria tipo G2. Este estudo pretende averiguar se com a mesma quantidade de adsorvente o tempo de vida útil dos filtros é dependente da geometria considerada.

Por outro lado, os filtros usados em protecção colectiva são normalmente do tipo G1.1 (Rossin *et al.*, 1991) pelo que os modelos desenvolvidos poderão ser usados na previsão do comportamento deste tipo de filtros.

III.3 Modelo ideal

O primeiro modelo desenvolvido, designado por modelo ideal, tem por base os seguintes pressupostos:

- escoamento pistão;
- resistências à transferência de massa desprezáveis;
- equilíbrio de adsorção descrito por uma equação do tipo Langmuir;
- reacção irreversível entre o tóxico adsorvido e os metais impregnados, de primeira ordem relativamente a cada composto;
- operação isotérmica.

Um balanço material ao elemento de volume de comprimento dz (Figura III.1) é dado pela seguinte equação:

$$\text{Entra} = \text{Sai} + \text{Consome por reacção} + \text{Acumula no sólido} + \text{Acumula no fluido} \quad (\text{III.6})$$

em que a acumulação na fase sólida corresponde à adsorção.

Considerando o composto tóxico (soluto) tem-se:

$$(A\phi)_{\text{entrada}} = (A\phi)_{\text{saída}} + \rho_b \mathcal{R} dV + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} dV + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} dV \quad (\text{III.7})$$

em que ε representa a porosidade do leito e ϕ é o fluxo molar, $\mathcal{R}$ a velocidade de reacção e q a concentração de soluto na fase adsorvida dados respectivamente por:

$$\phi = u_0 C \quad (\text{III.8})$$

$$\mathcal{R} = k q M \quad (\text{III.9})$$

$$q = \frac{K_L q_{\text{sat}} C}{1 + K_L C} \quad (\text{III.10})$$

onde k é a constante cinética da reacção, M a concentração de metal no sólido, K_L a constante de adsorção da isotérmica de Langmuir e q_{sat} a concentração de saturação do soluto na fase adsorvida.

As expressões que representam a área perpendicular ao escoamento (A) e o elemento de volume (dV), bem como a posição de entrada e saída, são dependentes da geometria escolhida segundo a Tabela III.1.

Tabela III.1 Expressões de A e dV correspondentes a cada geometria.

	A_{entrada}	$A_{\text{saída}}$	dV
G1.1	$2\pi z L$	$2\pi(z + dz)L$	$2\pi z L dz$
G1.2	$2\pi(z + dz)L$	$2\pi z L$	$2\pi z L dz$
G2	πR^2	πR^2	$\pi R^2 dz$

Visto que a concentração de tóxico é normalmente muito baixa pode-se considerar que o caudal molar total é constante o que, atendendo a que a temperatura e pressão se mantêm, equivale a considerar Au_0 constante ao longo dos leitos. No caso das geometrias G1 isto corresponde a:

$$R_1 u_0(R_1) = z u_0(z) \Rightarrow u_0(z) = \frac{R_1 u_0(R_1)}{z} \quad (\text{III.11})$$

Resultam assim as seguintes equações de balanço material e respectivas condições inicial e fronteira para cada geometria:

– **G1.1**

$$\frac{R_1 u_0(R_1)}{z} \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_b k q M + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$t = 0 \quad C = q = 0 \quad (\text{III.13})$$

$$z = R_1 \quad C = C_E \quad (\text{III.14})$$

– **G1.2**

$$\frac{R_1 u_0(R_1)}{z} \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_b k q M - \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.15})$$

$$t = 0 \quad C = q = 0 \quad (\text{III.16})$$

$$z = R \quad C = C_E \quad (\text{III.17})$$

– **G2**

$$u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_b k q M + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.18})$$

$$t = 0 \quad C = q = 0 \quad (\text{III.19})$$

$$z = 0 \quad C = C_E \quad (\text{III.20})$$

No balanço material ao metal impregnado, as parcelas de entrada, saída e adsorção na equação (III.6) são nulas isto é, o sistema é fechado para o metal, que apenas reage, pelo que, independentemente da geometria considerada, se obtém:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\alpha k q M \quad (\text{III.21})$$

em que α é o coeficiente estequiométrico do metal impregnado na reacção. A condição inicial a que está sujeita esta equação é:

$$t = 0 \quad M = M_I \quad (\text{III.22})$$

Introduzindo as variáveis adimensionais definidas por:

$$x = \frac{z - R_1}{R - R_1} \quad (\text{G1}); \quad x = \frac{z}{L} \quad (\text{G2}) \quad (\text{III.23})$$

$$f = \frac{C}{C_E} \quad (\text{III.24})$$

$$y = \frac{q}{q_E} \quad (\text{III.25})$$

$$m = \frac{M}{M_I} \quad (\text{III.26})$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{III.27})$$

em que q_E é a concentração de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração à entrada do leito e τ o tempo de passagem dado por:

$$\tau = \frac{\varepsilon(R^2 - R_1^2)}{2R_1 u_0 (R_1)} \quad (\text{G1}); \quad \tau = \frac{\varepsilon L}{u_0} \quad (\text{G2}) \quad (\text{III.28})$$

e eliminando a variável q dos balanços materiais usando a relação dada pela isotérmica de adsorção (III.10), as equações (III.12) a (III.22) correspondem respectivamente às equações (III.29) a (III.39).

– **G1.1**

$$\frac{1}{2} \frac{1+x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} + \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.29})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.30})$$

$$x = 0 \quad f = 1 \quad (\text{III.31})$$

– **G1.2**

$$\frac{1}{2} \frac{1+x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} - \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.32})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.33})$$

$$x = 1 \quad f = 1 \quad (\text{III.34})$$

– **G2**

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} + \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.35})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.36})$$

$$x = 0 \quad f = 1 \quad (\text{III.37})$$

– **Metal**

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} = - \frac{Da \chi K f m}{1+(K-1)f} \quad (\text{III.38})$$

$$\theta = 0 \quad m = 1 \quad (\text{III.39})$$

Os parâmetros adimensionais do modelo são o número de Damköhler, Da (III.40); o factor de capacidade do leito, ξ , (III.41); a constante de adsorção modificada, K , (III.42); a razão estequiométrica inicial de reagentes, χ , (III.43) e no caso da geometria G1 a razão entre R_l e R , x_l , (III.44).

$$Da = k\tau M_I \quad (\text{III.40})$$

$$\xi = \frac{\rho_b q_E}{\varepsilon C_E} \quad (\text{III.41})$$

$$K = 1 + K_L C_E \quad (\text{III.42})$$

$$\chi = \frac{\alpha q_E}{M_I} \quad (\text{III.43})$$

$$x_1 = \frac{R_1}{R} \quad (\text{III.44})$$

III.4 Modelo dispersão

O modelo dispersão acrescenta ao modelo ideal o efeito da dispersão axial, passando o valor do fluxo molar a ser dado por:

$$\phi = u_0 C - \varepsilon D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{G1.1 e G2}); \quad \phi = u_0 C + \varepsilon D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{G1.2}) \quad (\text{III.45})$$

em que D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial. Este coeficiente é dependente do valor da velocidade do fluido pelo que, para a geometria G1, varia ao longo do leito. Desprezando, como primeira aproximação, esta variação, os balanços materiais ao soluto e respectivas condições inicial e fronteira obtidos após adimensionalização para cada geometria são dados pelas equações (III.46) a (III.57).

– G1.1

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \left(\frac{1}{Pe} - \frac{1}{2} \frac{1+x_1}{1-x_1} \right) \frac{1-x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.46})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.47})$$

$$x = 0 \quad f - \frac{2x_1}{1+x_1} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.48})$$

$$x=1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.49})$$

– **G1.2**

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \left(\frac{1}{Pe} + \frac{1}{2} \frac{1+x_1}{1-x_1} \right) \frac{1-x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} - \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.50})$$

$$\theta=0 \quad f=0 \quad (\text{III.51})$$

$$x=0 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.52})$$

$$x=1 \quad f + \frac{2}{1+x_1} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.53})$$

– **G2**

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\xi Da K f m}{1+(K-1)f} - \left(1 + \frac{\xi K}{[1+(K-1)f]^2} \right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.54})$$

$$\theta=0 \quad f=0 \quad (\text{III.55})$$

$$x=0 \quad f - \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.56})$$

$$x=1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.57})$$

Este modelo tem um novo parâmetro adimensional o número de Peclet, Pe (III.58),

$$Pe = \frac{L_{leito}^2}{D_{ax} \tau} \quad (\text{III.58})$$

em que L_{leito} é dado por $(R-R_I)$ para G1 e L para G2.

Para a dispersão axial contribuem, fundamentalmente, a difusão molecular e a difusão turbulenta, sendo este parâmetro calculado através de correlações empíricas função dos

números de Reynolds e de Schmidt. Neste trabalho, o valor da dispersão axial foi estimado pela seguinte equação, frequentemente usada para leitos com enchimento (Yang, 1997).

$$\frac{L_{leito}}{2 R_p Pe} = \frac{0.3}{Re Sc} + \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re Sc}} \quad (III.59)$$

Considerando agora a variação da dispersão axial ao longo do leito um novo termo dado por

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (III.60)$$

deve ser acrescentado às equações de balanço material relativas à geometria G1. O valor deste termo, bem como o valor do número de Peclet, devem ser calculados localmente (ver Apêndice A).

O balanço material ao metal e respectiva condição inicial mantêm-se e são dados pelas equações (III.38) e (III.39).

III.5 Modelo resistências

O modelo resistências considera a existência de resistências, externa e interna, à transferência de massa, sendo o sistema descrito por um balanço material à fase fluida e outro à fase sólida.

O balanço material ao tóxico na fase fluida é dado pela seguinte equação:

$$\text{Entra} = \text{Sai} + \text{Acumula} + \text{Transfere para a fase sólida} \quad (III.61)$$

A resistência externa à transferência de massa foi representada por um modelo de filme, pelo que o termo de transferência para a fase sólida é:

$$(1 - \varepsilon) a_p k_V (C - C^*) \quad (III.62)$$

em que a_p é a área específica da partícula, k_V o coeficiente de transferência de massa no filme e C^* a concentração de soluto na fase fluida na interface fluido/sólido.

O coeficiente de transferência de massa no filme foi estimado pela equação (III.63) proposta por Sherwood para leitos com enchimento (King, 1980). Este coeficiente é função da velocidade do fluido, variando ao longo do leito nos balanços materiais da geometria G1.

$$\frac{k_v}{u_0} \left(\frac{\mu_{ar}}{\rho_{ar} D_m} \right)^{\frac{2}{3}} = 1.17 \left(\frac{2R_p u_0 \rho_{ar}}{\mu_{ar}} \right)^{-0.415} \quad (\text{III.63})$$

A difusividade molecular (D_m) foi estimada pela equação de Fuller (Reid *et al.*, 1977) e a viscosidade (μ_{ar}) e densidade (ρ_{ar}) do fluido foram aproximadas pelos respectivos valores para o ar.

Os balanços materiais (III.61) e respectivas condições inicial e fronteira após adimensionalização resultam, assim, nas seguintes equações para cada geometria:

– **G1.1**

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{1}{Pe} - \frac{1}{2} \frac{1+x_1}{1-x_1} \right) \frac{1-x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \theta} - \\ - Nf_{R_1} \left(\frac{x_1}{(1-x_1)x+x_1} \right)^{0.585} (f - f^*) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.64})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.65})$$

$$x = 0 \quad f - \frac{2x_1}{1+x_1} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.66})$$

$$x = 1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.67})$$

– **G1.2**

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{1}{Pe} + \frac{1}{2} \frac{1+x_1}{1-x_1} \right) \frac{1-x_1}{(1-x_1)x+x_1} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \theta} - \\ - Nf_{R_1} \left(\frac{x_1}{(1-x_1)x+x_1} \right)^{0.585} (f - f^*) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.68})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.69})$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.70})$$

$$x = 1 \quad f + \frac{2}{1+x_1} \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.71})$$

- G2

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \theta} - Nf(f - f^*) = 0 \quad (\text{III.72})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{III.73})$$

$$x = 0 \quad f - \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{III.74})$$

$$x = 1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.75})$$

Este modelo tem um novo parâmetro adimensional designado por número de unidades de transferência de massa por difusão no filme, Nf :

$$Nf = \frac{(1 - \varepsilon) a_p \tau k_v}{\varepsilon} \quad (\text{III.76})$$

sendo Nf_{R_1} o valor do parâmetro em R_1 .

Os balanços materiais à fase sólida são independentes da geometria considerada. A resistência interna foi representada pelo modelo da força directriz linear (LDF) pelo que o balanço ao tóxico é dado por:

$$\text{Transfere para a fase sólida} = \text{Acumula} + \text{Consome por reacção} \quad (\text{III.77})$$

em que resulta:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_p a_p \left(q^* - \bar{q} \right) - k \bar{q} M \quad (\text{III.78})$$

com a condição inicial:

$$t = 0 \quad \bar{q} = 0 \quad (\text{III.79})$$

A concentração média de soluto adsorvido é representada por $\bar{q}$ e a em equilíbrio com c^* por q^* .

O coeficiente de transferência de massa intraparticular (k_p) foi estimado usando a equação de Glueckauf (Glueckauf, 1955):

$$k_p a_p = \frac{15 De}{R_p^2} \quad (\text{III.80})$$

em que De é a difusividade efectiva calculada por:

$$De = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_p} \quad (\text{III.81})$$

onde ε_p e τ_p são respectivamente a porosidade e a tortuosidade da partícula.

Introduzindo as variáveis adimensionais, o balanço material (III.78) e a condição inicial (III.79) são dados respectivamente por:

– **Fase sólida (soluto)**

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \theta} = Nd \left(y^* - \bar{y} \right) - Da \bar{y} m \quad (\text{III.82})$$

$$\theta = 0 \quad \bar{y} = 0 \quad (\text{III.83})$$

em que Nd é o número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF:

$$Nd = k_p a_p \tau \quad (\text{III.84})$$

Os valores de f^* e y^* são calculados pela igualização dos termos de transferência para a fase sólida dos dois balanços (à fase fluida e sólida) isto é, impondo que não há acumulação no filme, em conjunto com a equação da isotérmica de adsorção.

No balanço ao metal, equação (III.21), a concentração de tóxico adsorvida (q) não está, neste modelo, em equilíbrio com a concentração na fase fluida, pelo que não pode ser substituída pela equação da isotérmica. Desta forma, o balanço ao metal, após adimensionalização, passa a ser dado pela equação (III.85), mantendo-se a condição inicial (III.39).

– **Fase sólida (Metal)**

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} = -Da \chi K \bar{y} m \quad (\text{III.85})$$

III.6 Modelo resistências modificado

Na equação (III.80) De é a difusividade efectiva nos poros. No entanto, atendendo a que o modelo LDF considera a partícula como um todo, avaliando a evolução da sua concentração adsorvida média, De deverá ser substituída, nessa equação, por uma difusividade efectiva homogénea (D_{he}) obtida a partir da seguinte equação:

$$De \frac{\partial C_p}{\partial r} = \rho_{ap} D_{he} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{III.86})$$

em que ρ_{ap} é a densidade absoluta aparente da partícula e r representa a posição radial na partícula (Figura III.2).

O valor de D_{he} é, desta forma, calculado localmente a partir da equação (III.87), na qual já foi considerada a equação de equilíbrio de adsorção, isto é, a equação de Langmuir, para a concentração média na partícula.

$$D_{he} = \frac{De}{\rho_{ap} q_{sat} K_L \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_{sat}} \right)^2} \quad (\text{III.87})$$

Neste novo modelo, denominado de modelo resistências modificado, o cálculo do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF passa a ser efectuado a partir do coeficiente de transferência de massa intraparticular obtido com a difusividade efectiva homogénea.

III.7 Modelo heterogéneo

O modelo heterogéneo tem por base os mesmos pressupostos que o modelo resistências; no entanto, a resistência interna não é aproximada pelo modelo de LDF, passando a ser considerada através de um balanço material à partícula, ou seja, por um modelo de poros. Desta forma, as equações de balanço material à fase fluida do modelo resistências mantêm-se válidas neste modelo e os balanços à fase sólida, comuns a todas as geometrias, são dados pelas equações deduzidas de seguida.

Foi considerado que a partícula de carvão activado tinha forma esférica de acordo com a Figura III.2.

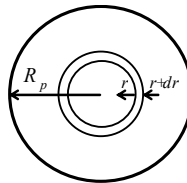


Figura III.2 Representação da partícula de carvão activado.

O balanço material ao soluto no elemento de volume de comprimento dr é dado pela equação (III.6), na qual, as parcelas de entrada e saída correspondem respectivamente às posições $(r+dr)$ e r , o termo de acumulação representa a acumulação nos poros, a velocidade de reacção e o equilíbrio de adsorção são dados respectivamente pelas equações (III.9) e (III.10) e o fluxo molar é dado por:

$$\phi = De \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (III.88)$$

em que C_p é a concentração de soluto nos poros. Obtém-se, desta forma, a seguinte equação e respectivas condições inicial e fronteira.

– **Fase sólida (soluto)**

$$De \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} De \frac{\partial C_p}{\partial r} - \rho_{ap} k q M - \rho_{ap} \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.89})$$

$$t = 0 \quad C_p = q = 0 \quad (\text{III.90})$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (\text{III.91})$$

$$r = R_p \quad De \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_v (C - C_p) \quad (\text{III.92})$$

Introduzindo as seguintes variáveis adimensionais:

$$f_p = \frac{C_p}{C_E} \quad (\text{III.93})$$

$$v = \frac{r}{R_p} \quad (\text{III.94})$$

em conjunto com as previamente definidas, resultam as seguintes equações:

– **Fase sólida (soluto)**

$$Nd_p \frac{\partial^2 f_p}{\partial v^2} + \frac{2}{v} Nd_p \frac{\partial f_p}{\partial v} - \frac{\xi_p Da K f_p m}{1 + (K-1)f_p} - \left(1 + \frac{\xi_p K}{(1 + (K-1)f_p)^2} \right) \frac{\partial f_p}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{III.95})$$

$$\theta = 0 \quad f_p = y = 0 \quad (\text{III.96})$$

$$v = 0 \quad \frac{\partial f_p}{\partial v} = 0 \quad (\text{III.97})$$

$$v = 1 \quad \frac{\partial f_p}{\partial v} = Bi_m (f - f_p) \quad (\text{III.98})$$

em que os novos parâmetros adimensionais, número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular, Nd_p , factor de capacidade da partícula, ξ_p , e número de Biot mássico, Bi_m , são definidos respectivamente por:

$$Nd_p = \frac{De \tau}{\varepsilon_p R_p^2} \quad (\text{III.99})$$

$$\xi_p = \frac{\rho_{ap} q_E}{\varepsilon_p C_E} \quad (\text{III.100})$$

$$Bi_m = \frac{k_v R_p}{De} \quad (\text{III.101})$$

De acordo com o referido anteriormente, o valor do coeficiente de transferência de massa no filme varia ao longo do leito para a geometria G1, variando consequentemente, também, o valor do número de Biot mássico, que deverá ser calculado localmente em função da posição da partícula.

Neste modelo é admitido que a concentração de soluto adsorvido está em equilíbrio com a concentração de soluto nos poros, pelo que, o balanço material ao metal passa a ser dado pela seguinte equação:

– **Fase sólida (Metal)**

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} = - \frac{Da \chi K f_p m}{1 + (K - 1) f_p} \quad (\text{III.102})$$

A concentração adimensional de soluto na interface fluido/sólido, f^* , que surge nas equações (III.64), (III.68) e (III.72) de balanço material à fase fluida é, neste modelo, dada pela concentração adimensional de soluto nos poros a $v = 1$.

III.8 Resultados de simulação

Os sistemas de equações às derivadas parciais, para cada geometria e para cada modelo, foram resolvidos numericamente através de programas implementados em *Fortran*, usando o pacote *PDECOL* (Madsen e Sincovec, 1979). Este pacote usa a colocação ortogonal em elementos finitos para a discretização da variável espacial. As simulações foram efectuadas

usando 30 subintervalos na discretização espacial ao longo de x e um valor de 10^{-10} para a tolerância.

Os valores base dos parâmetros usados nas simulações, nomeadamente as características do leito, as condições de operação e os parâmetros de equilíbrio de adsorção e de cinética de reacção estão apresentados na Tabela III.2. Os dados referentes ao adsorvente bem como os relativos ao equilíbrio e à cinética foram retirados da literatura (Friday, 1988; Soares *et al.*, 1995) para o sistema CNCl/carvão activado ASC. Foi assumida uma concentração de quebra e consequente tempo de quebra correspondente a 0.2% da concentração de entrada, o que equivale a uma concentração de $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$. Os valores dos parâmetros adimensionais dos diferentes modelos, calculados a partir dos dados acima referidos, encontram-se na Tabela III.3.

Tabela III.2 Valores dos parâmetros usados nas simulações.

Características do leito	
$L \text{ (m)}$	$2.66 \times 10^{-2} \text{ (G1)}; 2.0 \times 10^{-2} \text{ (G2)}$
$R \text{ (m)}$	4.0×10^{-2}
$R_I \text{ (m)}$	$2.0 \times 10^{-2} \text{ (G1)}$
ε	0.4
$\rho_{ap} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	1000
$M_I \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	0.38
ε_p	0.63
τ_p	2.0
$R_p \text{ (m)}$	0.5×10^{-3}
Condições de operação	
$C_E \text{ (mol m}^{-3}\text{)}$	0.065
$Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	5.33×10^{-4}
$T \text{ (K)}$	298
$P \text{ (atm)}$	1.0
Parâmetros de equilíbrio e cinéticos	
$K_L \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	1.8
$q_{sat} \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	3.4
α	0.2
$k \text{ (kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	4.33×10^{-2}

Tabela III.3 Valores dos parâmetros adimensionais usados nas simulações.

Parâmetros adimensionais dos modelos	
Da	1.23×10^{-3}
ξ	8218
K	1.117
χ	0.1874
x_I	0.5
Pe^*	52.6
Nf^*	32.97
$Nd^\dagger$	17.96
$Nd^{\ddagger}$	2.93×10^{-3}
Nd_p	1.90
ξ_p	8696
Bi_m^*	6.12

* Valor para G1 calculado à velocidade média;

† Valor para o modelo resistências

‡ Valor para o modelo resistências modificado a $\bar{q} = 0$

III.8.1 Modelo ideal

Os resultados obtidos por simulação permitiram verificar que as curvas de quebra obtidas com o modelo ideal são independentes da geometria considerada. Na Figura III.3 está apresentada a curva obtida usando os parâmetros da Tabela III.2 (linha azul), a curva obtida para leitos com 3 cm (linha vermelha) e a curva obtida quando se considera somente adsorção física (linha preta). Esta Figura permite confirmar o ganho no tempo útil do filtro pelo facto de os dois fenómenos (adsorção e reacção) ocorrerem simultaneamente. Note-se ainda que o tempo de passagem dos filtros de 3 cm ($\tau = 0.1131$ s) é superior ao dos de 2 cm ($\tau = 0.0754$ s) pelo que o θ_b superior obtido se repercute num tempo útil efectivo ainda maior.

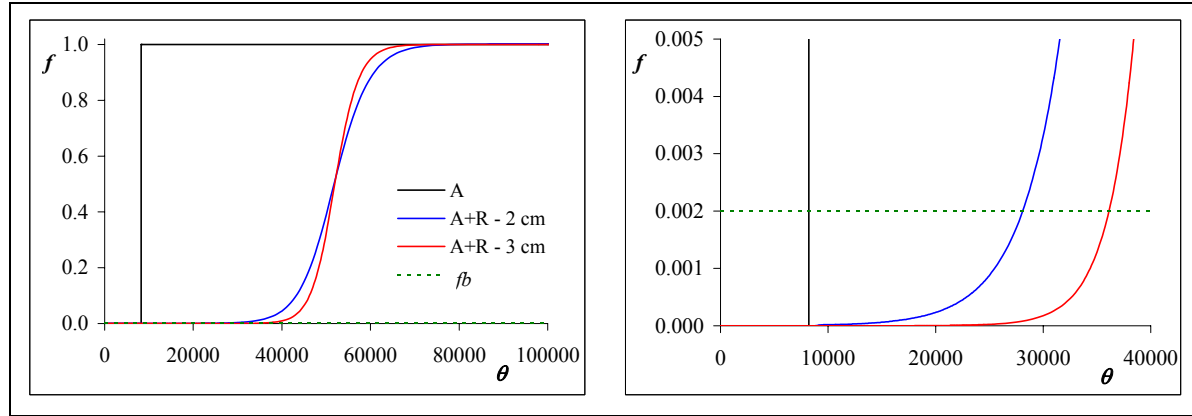


Figura III.3 Curvas de quebra obtidas por simulação usando o modelo ideal.

Foram também efectuadas simulações assumindo uma reacção equivalente (Req), ou seja, considerando que não há acumulação de soluto na fase sólida, mas que a velocidade de reacção é a mesma. Na Figura III.4 são comparadas diversas curvas de quebra obtidas considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores da constante cinética de reacção.

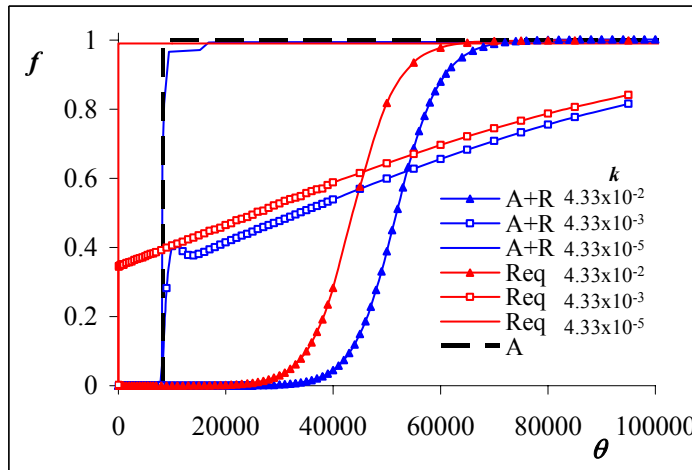


Figura III.4 Curvas de quebra obtidas considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores da constante cinética de reacção.

Efectuando um balanço global ao filtro obtém-se a equação (III.103) para o valor do tempo estequiométrico adimensional, em que as parcelas do lado direito da equação correspondem respectivamente aos tempos relativos à reacção, à acumulação na fase sólida e à acumulação na fase fluida.

$$\theta_{st} = \frac{\xi}{\chi} + \xi + 1 \quad (\text{III.103})$$

Nos casos limites em que há só adsorção ou só reacção, o tempo estequiométrico é dado pelas respectivas parcelas, duas últimas ou primeira e última respectivamente. Os valores calculados correspondentes aos casos apresentados na Figura III.4 são de 52 063, 43 845 e 8 219 respectivamente para adsorção e reacção, reacção equivalente e adsorção.

A influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra adimensional do filtro foi estudada e está apresentada na Figura III.5, onde o ponto com o símbolo a cheio representa o caso base. Visto que a reacção considerada ocorre na fase sólida, de forma a avaliar a eficiência do filtro relativamente à conversão na fase fluida, o número de unidades de reacção deve ser representado por ξDa , uma vez que ξ relaciona a concentração na fase sólida com a da fase fluida (Loureiro e Rodrigues, 1991).

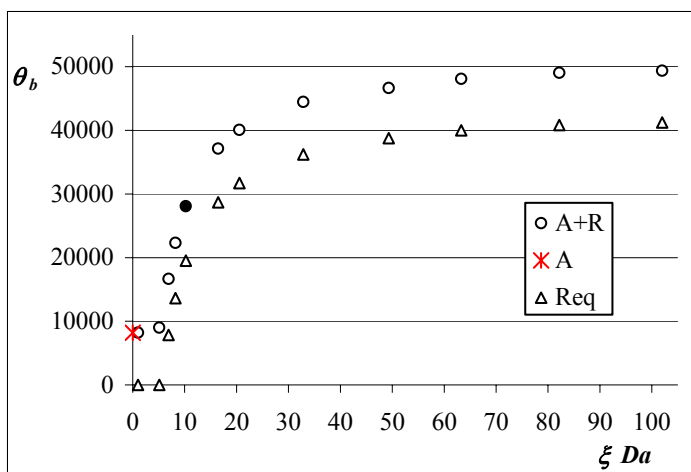


Figura III.5 Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo ideal (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

Verifica-se que para o número de unidades de reacção correspondente aos valores dos parâmetros base existem limitações reaccionais e que à medida que este aumenta, aumenta também o tempo de quebra atingindo-se um valor limite correspondente ao tempo estequiométrico, ou seja, as respectivas curvas de quebra vão-se aproximando de um choque ao tempo estequiométrico.

III.8.2 Modelo dispersão

As curvas de quebra obtidas para as diferentes geometrias usando o modelo dispersão para o caso base são comparadas na Figura III.6. As simulações da geometria G1 foram efectuadas considerando a variação do número de Peclet ao longo do leito.

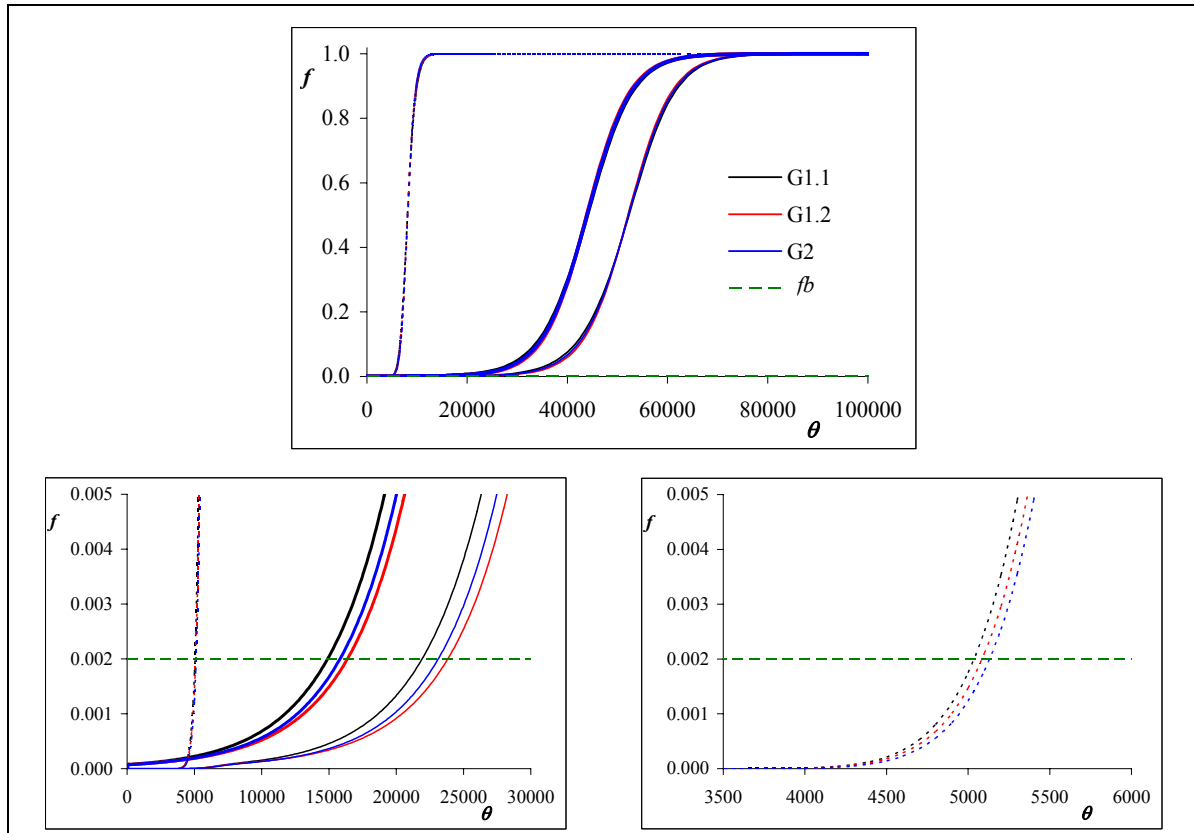


Figura III.6 Curvas de quebra obtidas com o modelo dispersão: comparação entre geometrias (— $A+R$; -- $-A$; — Req).

Verifica-se que as curvas são muito semelhantes. No entanto, ampliando a zona inicial, correspondente à concentração de quebra, nota-se que existem diferenças no tempo de quebra, mais significativas quando ocorrem adsorção e reacção simultâneas. Quer nesta situação, quer quando ocorre somente reacção, a geometria G1.2 é a que corresponde ao maior tempo de quebra e a G1.1 ao menor. Quando só há adsorção a pior geometria continua a ser a G1.1, mas a que apresenta melhor resultado é a G2.

A influência do valor do número de Peclet nas curvas de quebra obtidas foi estudada e o resultado obtido para a geometria G2 encontra-se apresentado na Figura III.7.

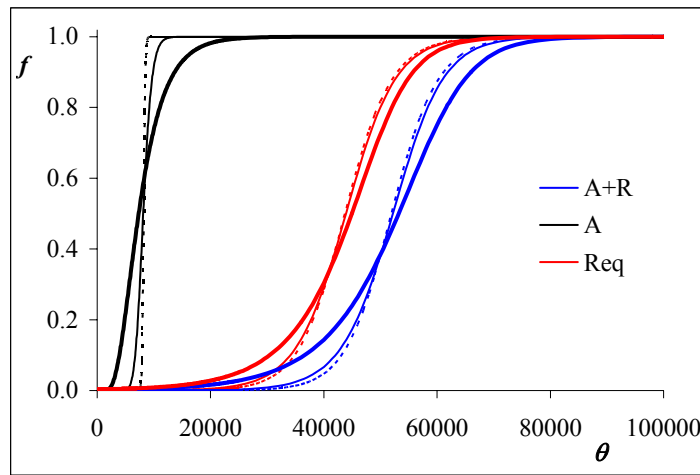


Figura III.7 Curvas de quebra obtidas com a geometria G2 considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores do número de Peclet (— 52.6; --- 526; — 5.26).

Verifica-se que para o valor base do parâmetro existem limitações difusionais, ou seja, aumentando o seu valor, as curvas obtidas são menos dispersivas.

Na Figura III.8 estão apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da variação do valor do número de Peclet ao longo da geometria G1. Simulações considerando a variação deste parâmetro foram comparadas com simulações a Peclet constante para os valores mínimo (49.0) e máximo (55.6) que ocorrem no leito e para o correspondente à velocidade média (52.6).

As curvas de quebra globais são praticamente coincidentes, no entanto, ampliando a zona correspondente à concentração de quebra, observa-se que os tempos de quebra são ligeiramente diferentes. Quando se considera somente adsorção, o mesmo tempo de quebra é obtido para as simulações com o número de Peclet a variar e com o correspondente à velocidade média, contrariamente ao que se verifica quando ocorre adsorção e reacção. Neste caso, os tempos de quebra referidos são diferentes e a sua posição relativa depende da geometria considerada. Enquanto que, para a geometria G1.1, o valor do tempo de quebra da simulação com Pe a variar se encontra entre os valores dos tempos de quebra das simulações com Pe igual a 52.6 e 55.6, para a geometria G1.2, este valor encontra-se entre os das simulações com Pe igual a 49.0 e 52.6. Note-se que, quando o número de Peclet varia ao longo do leito, os valores deste parâmetro são respectivamente 55.6 e 49.0 em R e R_l , correspondentes à saída do leito das geometrias G1.1 e G1.2 respectivamente. Pode-se então

concluir que, comparativamente aos valores obtidos com os números de Peclet extremos, os tempos de quebra obtidos quando se considera a variação deste parâmetro se encontram mais próximos dos valores obtidos nas simulações com Pe igual ao valor da saída do respectivo leito.

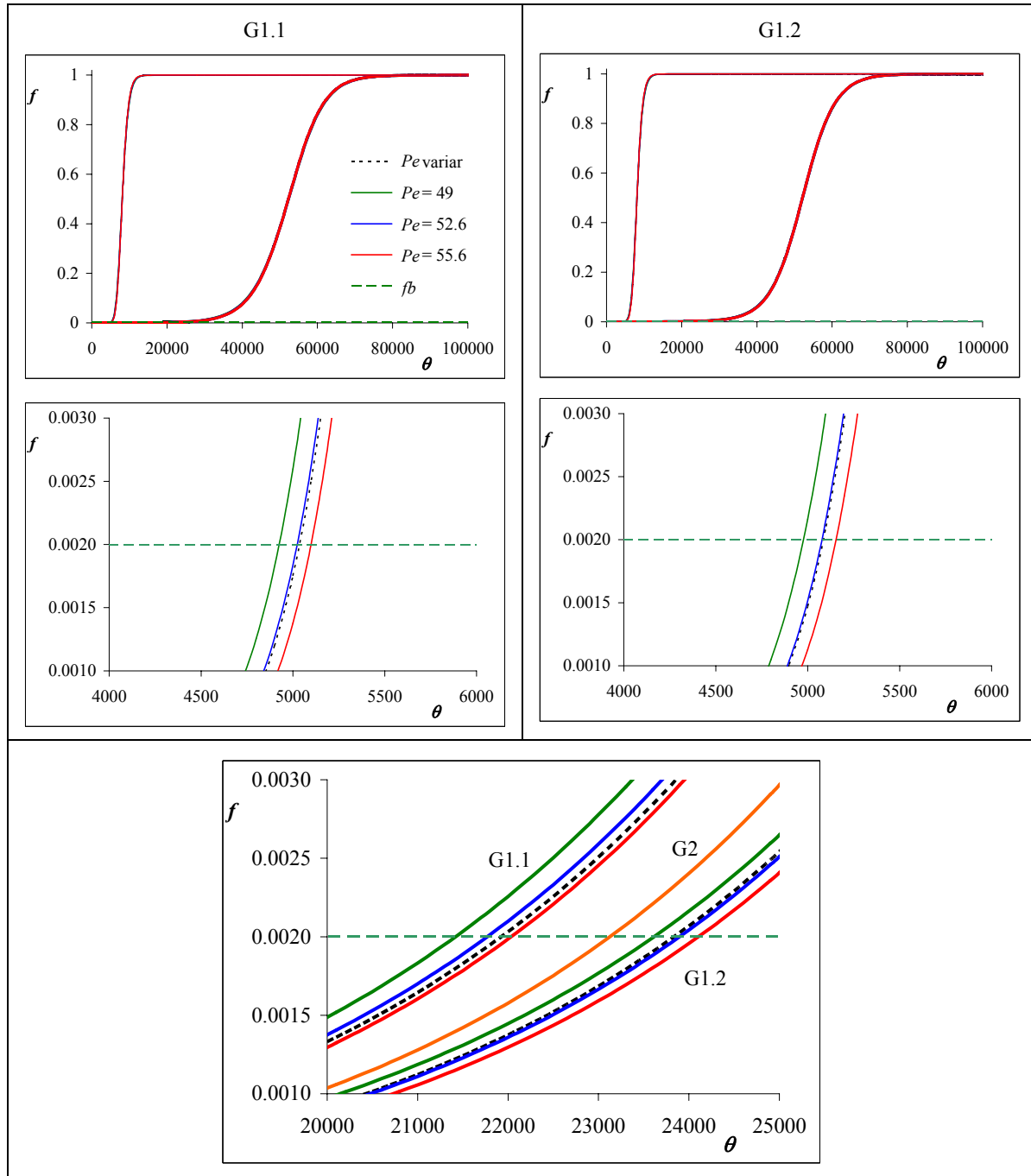


Figura III.8 Influência da variação do valor do número de Peclet ao longo do leito na geometria G1 (— $A+R$; — A).

Na Figura III.9 está representada a influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra adimensional do filtro para as diferentes geometrias, considerando simulações com o valor do número de Peclet a variar ao longo do leito das geometrias G1.

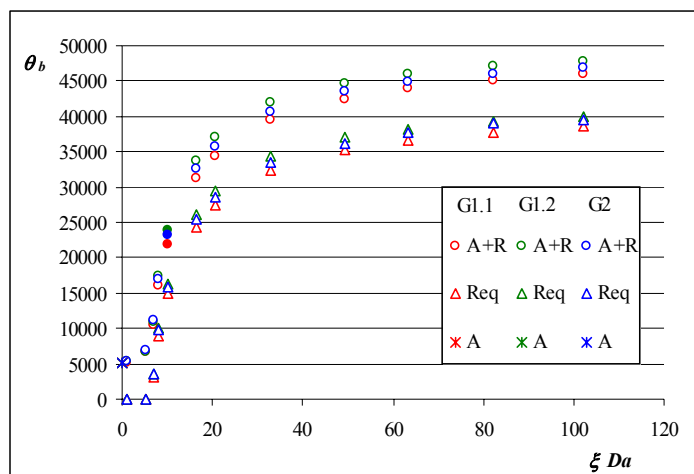


Figura III.9 Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo dispersão (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

Verifica-se que as diferenças nos tempos de quebra entre geometrias são mais significativas a valores de ξDa intermédios e que quando estas ocorrem a geometria G1.1 é a pior e a G1.2 a melhor. Para valores muito baixos deste parâmetro, os tempos de quebra das três geometrias são praticamente iguais quer ocorra somente reacção quer adsorção e reacção, enquanto que para valores mais elevados do parâmetro, quando há somente reacção, G1.2 e G2 são praticamente iguais, mas quando ocorrem os dois mecanismos de remoção existem diferenças entre todas as geometrias.

A Figura III.8 permite verificar que independentemente de ser considerada ou não a variação do valor do número de Peclet ao longo de G1, a conclusão qualitativa do desempenho de cada um dos leitos se mantém, ou seja G1.2 é sempre melhor que G2, que por sua vez é melhor que G1.1. Desta forma optou-se por efectuar o estudo da influência do valor deste parâmetro no tempo de quebra adimensional usando os programas de simulação a Pe constante. Os resultados obtidos encontram-se na Figura III.10.

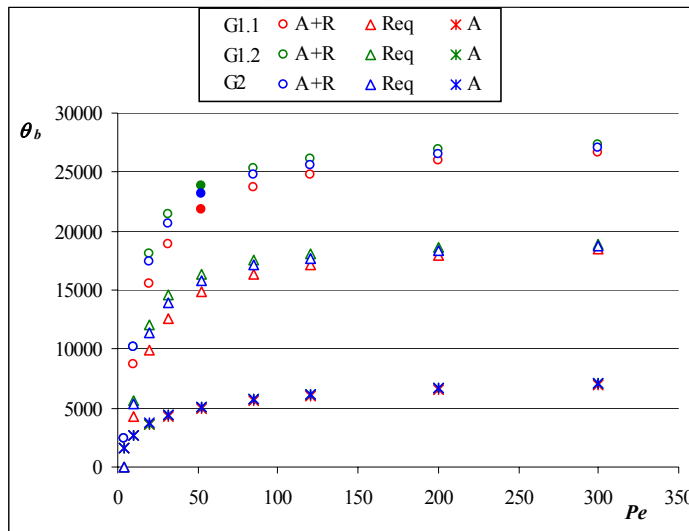


Figura III.10 Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo dispersão (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

Quando ocorre somente adsorção, as diferenças nos tempos de quebra entre geometrias são pouco relevantes em toda a gama de Pe . Nos restantes casos, verifica-se, novamente, que as diferenças são mais importantes na zona intermédia de valores do parâmetro, e superiores quando ocorre reacção e adsorção. As diferenças entre G2 e G1.1 são mais significativas do que as entre G2 e G1.2.

Comparando a Figura III.9 com a Figura III.10 verifica-se que o número de unidades de reacção tem maior influência no tempo de quebra, ou seja, os valores do tempo de quebra adimensional que podem ser obtidos aumentando este parâmetro são superiores aos que se conseguem aumentando o valor do número de Peclet.

III.8.3 Modelo resistências

Na Figura III.11 estão apresentadas as curvas de quebra obtidas com os valores base dos parâmetros para as diferentes geometrias usando o modelo resistências e considerando a variação do número de Peclet e do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme ao longo das geometrias G1.

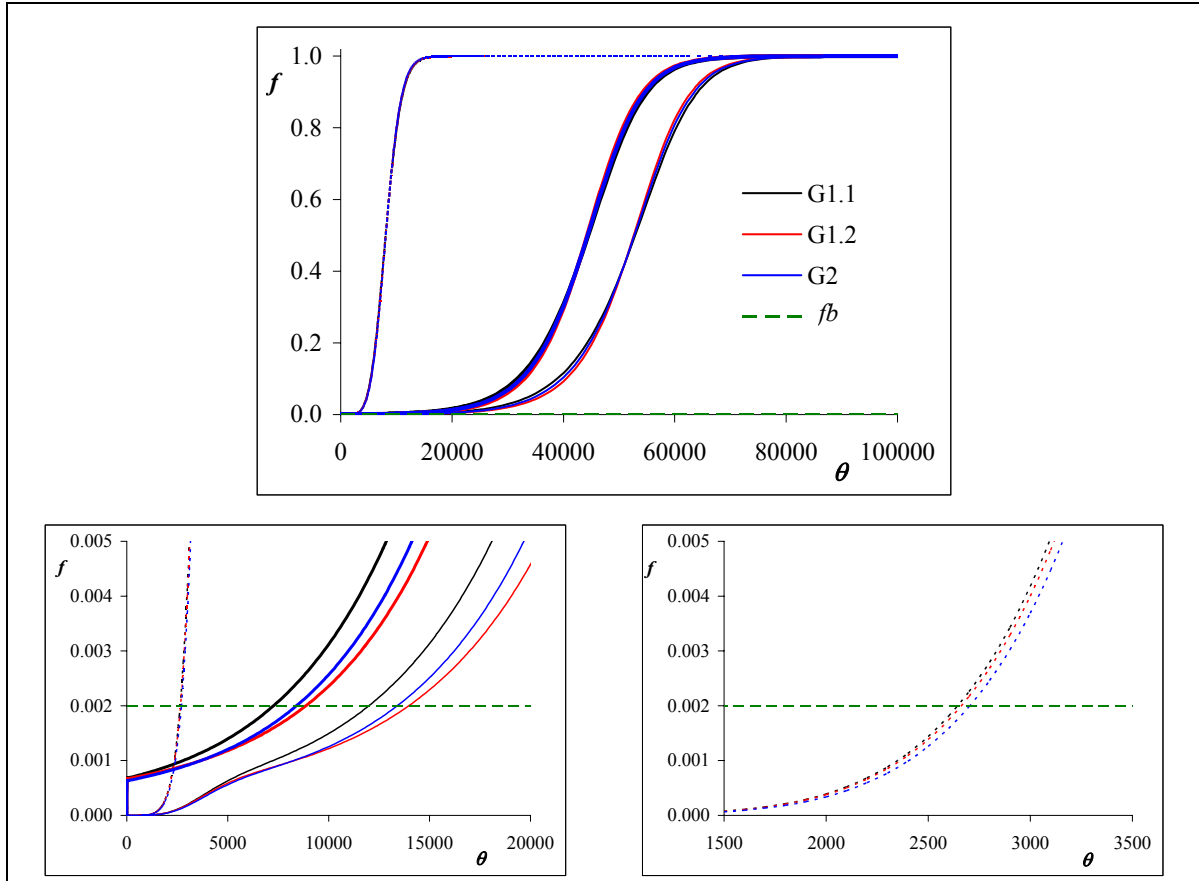


Figura III.11 Curvas de quebra obtidas com o modelo resistências: comparação entre geometrias (— $A+R$; - - A ; — Req).

As curvas globais obtidas são novamente muito semelhantes embora as diferenças entre elas sejam mais notórias do que as verificadas com o modelo dispersão. Quando ocorre somente adsorção a melhor geometria é a G2 e os tempos de quebra obtidos para as duas geometrias G1 são quase coincidentes. Nos casos em que há só reacção ou reacção e adsorção, as geometrias que apresentam pior e melhor resultados continuam a ser respectivamente a G1.1 e a G1.2. Verifica-se ainda que existem maiores diferenças entre a G1.1 e a G2 do que entre a G1.2 e a G2.

A influência do valor dos parâmetros Nf e Nd nas curvas de quebra foi estudada e os resultados obtidos para a geometria G2 encontram-se na Figura III.12.

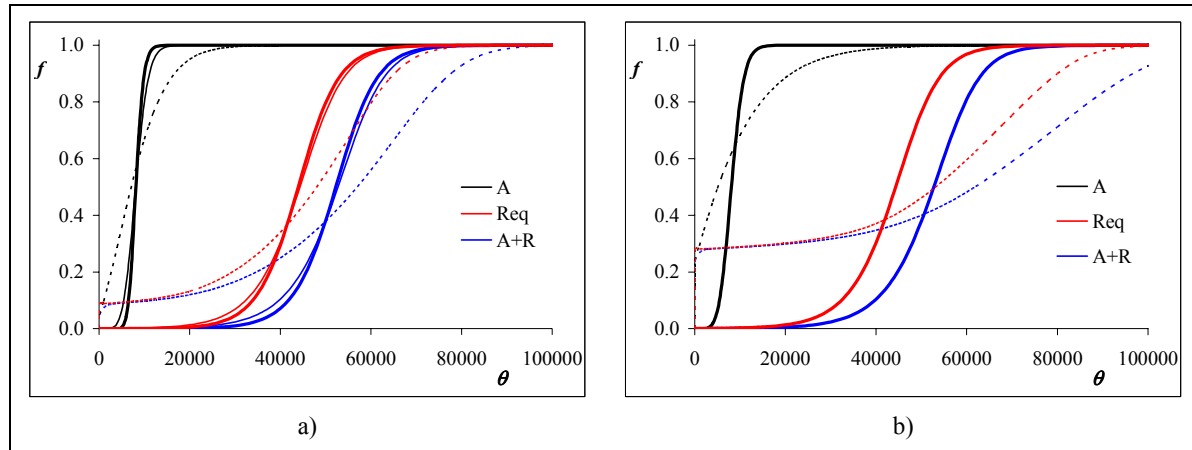


Figura III.12 Curvas de quebra obtidas com a geometria G2 considerando adsorção e reacção, só adsorção ou só reacção equivalente para diferentes valores de: a) Nf (— 32.97; — 329.7; --- 3.297); b) Nd (— 17.96; — 1.796; --- 17.96×10^{-5}).

Observa-se que para o valor base do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme existem limitações difusionais, ou seja, aumentando o valor deste parâmetro obtêm-se curvas de quebra menos dispersivas. No entanto, as curvas de quebra obtidas com o valor base do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular por aproximação LDF são iguais às obtidas com o valor do parâmetro dez vezes menor. Ou seja, para estes valores do parâmetro a resistência interna é desprezável. Tal observação é justificada pelo facto da equivalência entre as transferências de massa no filme e intraparticular, estabelecida igualando os respectivos termos de transferência para o sólido, ser dada por Nf e ξNd . Desta forma, a influência do valor do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular deve ser avaliada em função de ξNd , pelo que o seu valor base, ou mesmo um valor dez vezes menor, são muito elevados. Por este motivo, são apresentadas na Figura III.12 simulações com $Nd=17.96 \times 10^{-5}$ o que equivale a um valor de ξNd dentro da gama de influência do parâmetro.

O estudo da influência da variação do valor de Pe ao longo da geometria G1 permitiu concluir que, tal como no modelo dispersão, considerando somente adsorção, os valores dos tempos de quebra obtidos nas simulações com Pe a variar e com Pe constante correspondente à velocidade média são iguais. Quando ocorrem adsorção e reacção simultâneas (Figura III.13), o mesmo se passa a verificar para a geometria G1.2. No entanto, para G1.1 o valor do tempo de quebra obtido com Pe a variar encontra-se novamente entre os valores obtidos com Pe constante e igual a 52.6 e 55.6, embora a diferença para o valor da simulação correspondente

à velocidade média seja menor do que a verificada com o modelo dispersão. A posição relativa do valor do tempo de quebra das diferentes simulações para cada uma das geometrias G1 continua a ser a mesma comparativamente ao valor obtido para G2.

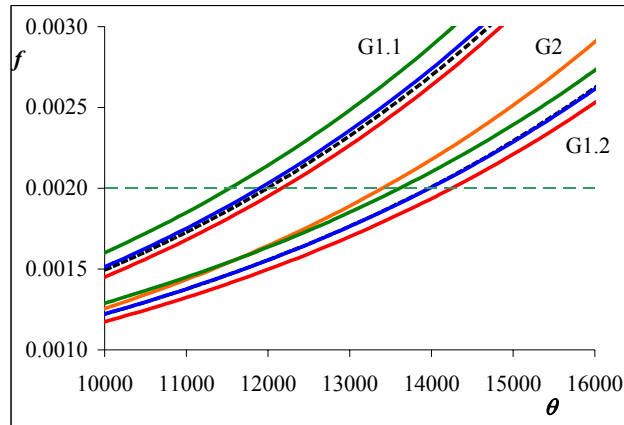


Figura III.13 Influência da variação do número de Peclet ao longo do leito de G1 usando o modelo resistências para o caso A + R (Pe constante e igual a — 49.0; — 52.6; — 55.6; Pe a variar ---).

A influência da variação de Nf ao longo do leito da geometria G1 foi também estudada e os resultados obtidos estão apresentados na Figura III.14. Todas estas simulações foram efectuadas com variação local do valor do número de Peclet.

A variação do valor de Nf ao longo de G1 tem uma maior influência no tempo de quebra obtido do que a variação do valor de Pe . Tal como nesse estudo, quando se considera somente adsorção os mesmos tempos de quebra são obtidos nas simulações com Nf a variar e com Nf correspondente à velocidade média (32.97). Da mesma forma, também os valores do tempo de quebra obtidos nas simulações em que a variação do parâmetro é considerada se encontram mais próximos dos valores correspondentes às respectivas saídas comparativamente ao outro extremo. No entanto, neste caso, a posição relativa dos valores dos tempos de quebra obtidos nas diferentes simulações para cada geometria G1, em comparação com o obtido com a geometria G2, já não é a mesma.

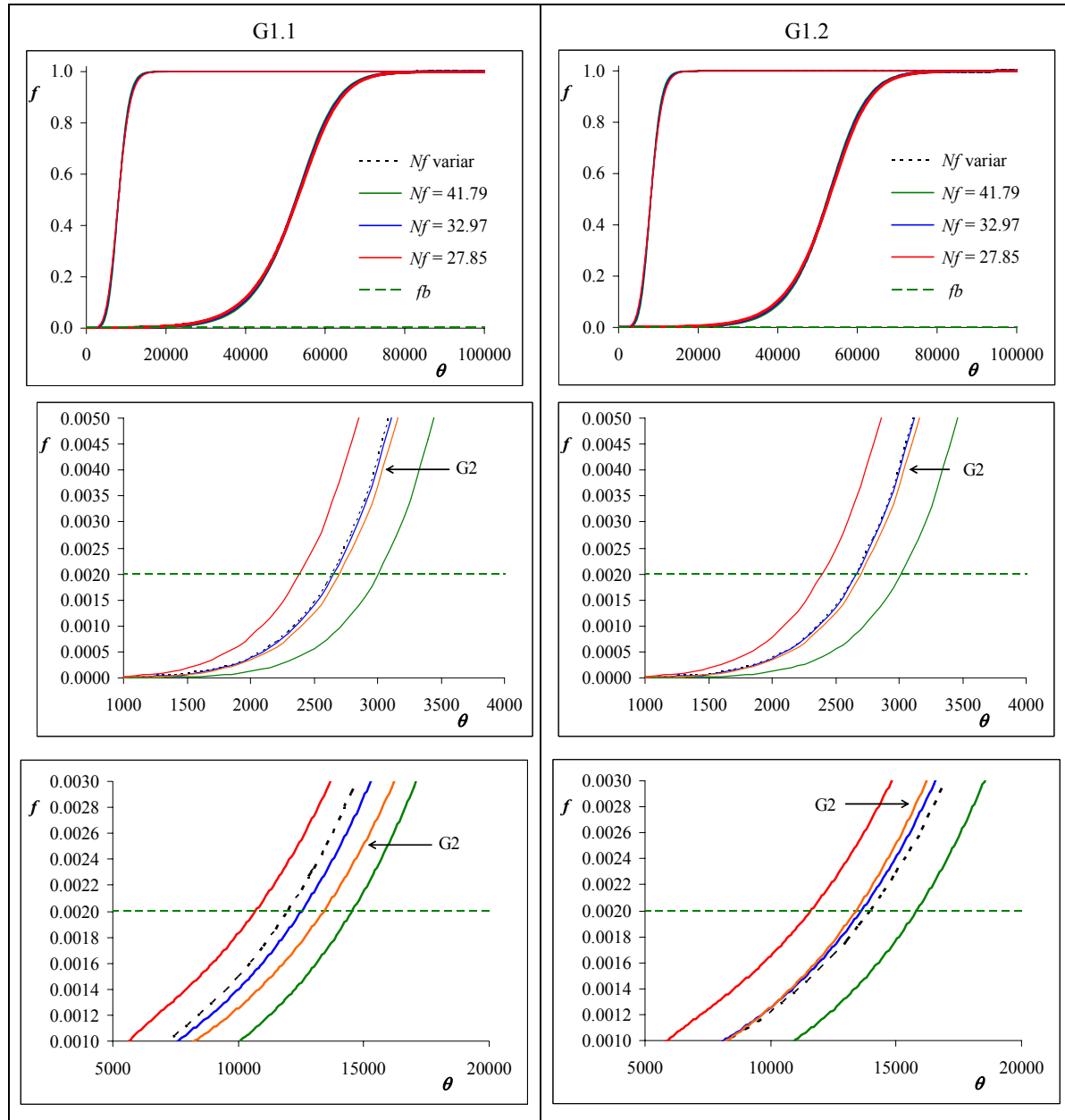


Figura III.14 Influência da variação do valor de Nf ao longo do leito na geometria G1 (— $A+R$; — A).

Os resultados do estudo da influência dos valores dos diferentes parâmetros do modelo resistências no tempo de quebra adimensional estão apresentados na Figura III.15 (ξDa), na Figura III.16 (Pe), na Figura III.17 (Nf) e na Figura III.18 (ξNd). Tal como observado anteriormente na Figura III.12, com os valores base dos parâmetros a resistência interna é desprezável, sendo que a variação do valor de ξNd tem pouca influência no valor do tempo de quebra obtido. Efectuou-se então um estudo em que se considerou o caso oposto, ou seja,

resistência externa desprezável. Desta forma, os resultados apresentados na Figura III.18 foram obtidos usando um valor elevado de N_f (4000).

Verifica-se que, independentemente do parâmetro em estudo, quando ocorre somente adsorção, não existem diferenças significativas entre os tempos de quebra obtidos para as diferentes geometrias. Observa-se ainda que, quando ocorre adsorção e reacção ou somente reacção, sempre que existem diferenças entre geometrias, a geometria G1.2 é melhor que G2, que por sua vez é melhor que G1.1. As diferenças mais significativas ocorrem nas simulações com valores elevados de ξDa . Nesses casos, foram obtidas diferenças equivalentes entre os tempos de quebra obtidos para a geometria G2 e cada uma das geometrias G1, contrariamente aos restantes casos em que os tempos de quebra obtidos para a geometria G2 estão mais próximos dos da geometria G1.2 do que dos da geometria G1.1.

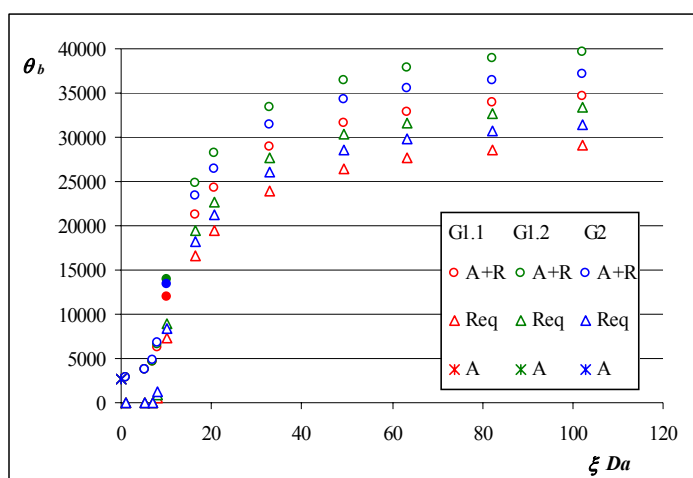


Figura III.15 Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

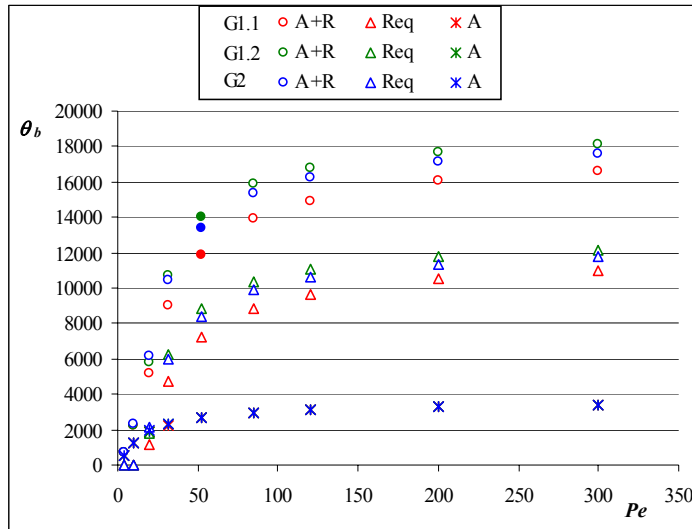


Figura III.16 Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

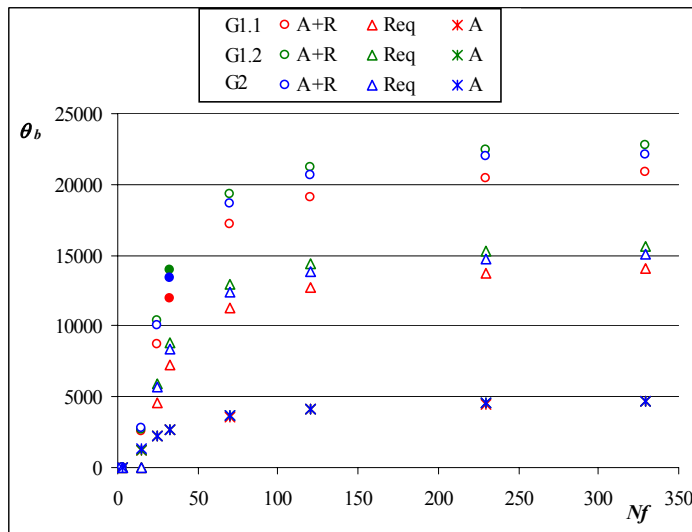


Figura III.17 Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

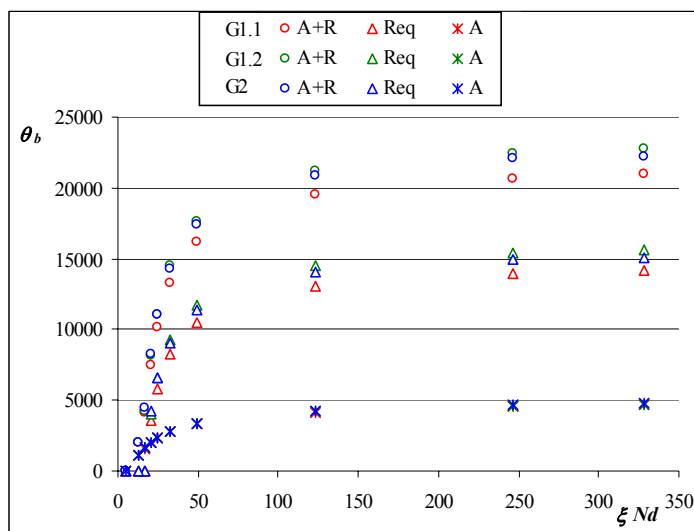


Figura III.18 Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências com o valor de Nf igual a 4000.

III.8.4 Modelo resistências modificado

As curvas de quebra obtidas com o modelo resistências modificado, considerando a variação de Pe e Nf ao longo de G1, para as diferentes geometrias com os valores dos parâmetros base são comparadas na Figura III.19.

Verifica-se que, com este modelo, a geometria G2 passa também a ser a que apresenta maior tempo de quebra quando se considera adsorção e reacção simultâneas, sendo que as diferenças nos tempos de quebra entre geometrias são muito menores. Observa-se ainda que, no caso em que há somente reacção, a concentração de quebra atinge o fundo do leito quase instantaneamente. Note-se que, quando ocorre adsorção e reacção ou só reacção, as curvas de quebra das geometrias G2 e G1.2 se cruzam, ou seja, caso a concentração de quebra requerida fosse menos exigente, a geometria G1.2 continuaria a ser a melhor.

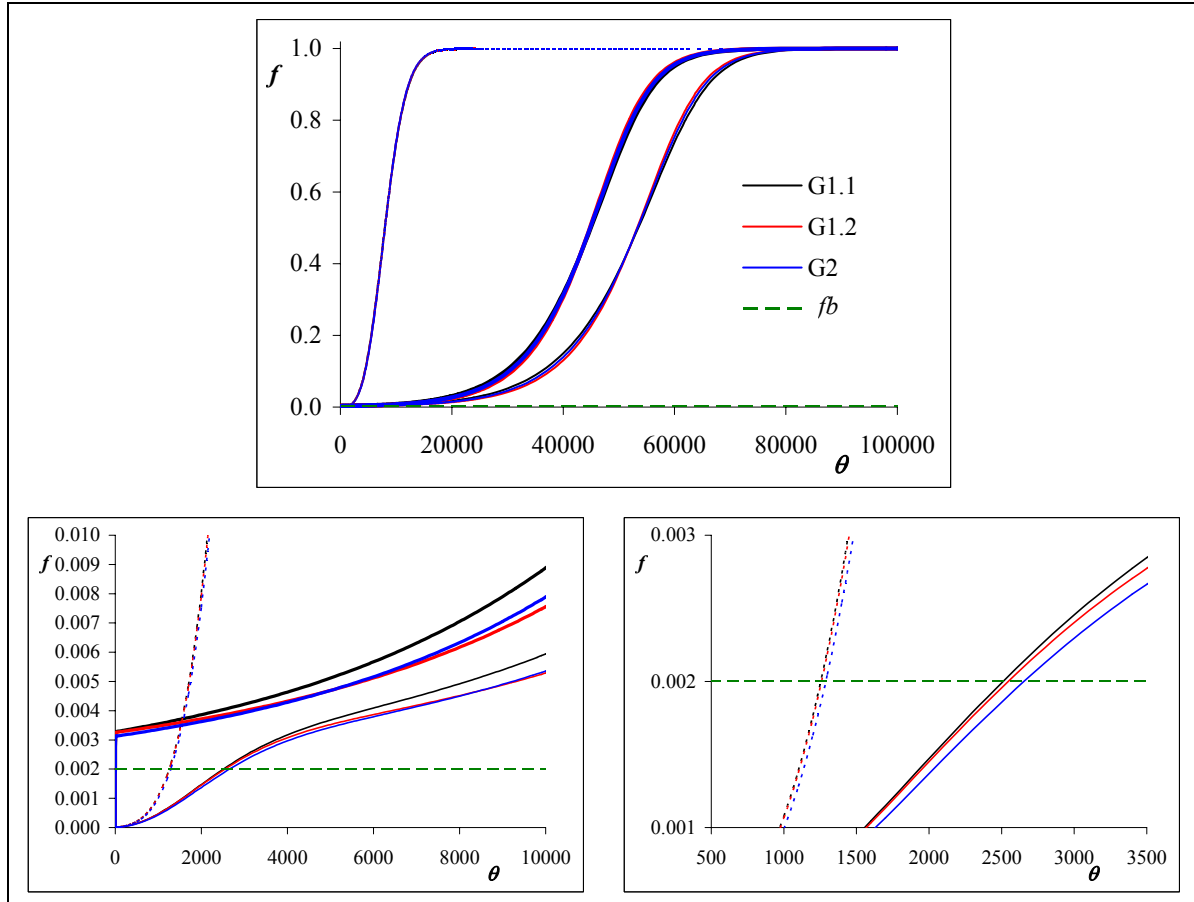


Figura III.19 Curvas de quebra obtidas com o modelo resistências modificado: comparação entre geometrias (— $A+R$; --- A ; — Req).

Os resultados obtidos no estudo da influência da variação do número de Peclet ao longo de G1 quando ocorre adsorção e reacção simultâneas estão apresentados na Figura III.20.

Observa-se que os tempos de quebra obtidos nas simulações das geometrias G1 são todos menores do que o obtido para a geometria G2. No entanto, comparando as duas geometrias G1, a posição relativa entre os diferentes tempos de quebra obtidos para cada geometria não se mantém. Verifica-se também que os tempos de quebra obtidos nas simulações com Pe a variar são muito próximos dos obtidos com Pe constante e correspondente à velocidade média.

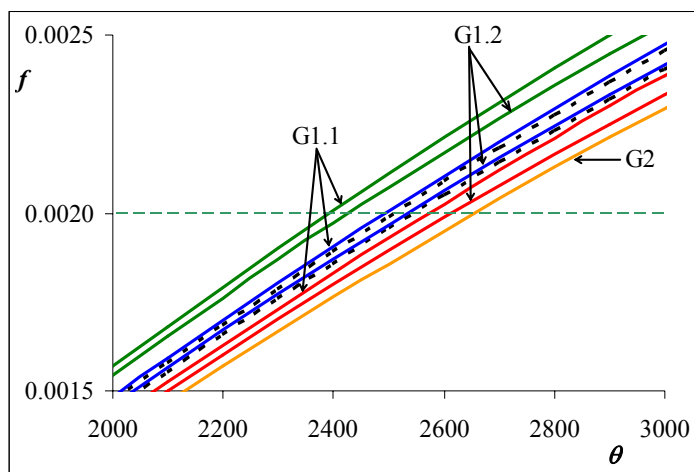


Figura III.20 Influência da variação do número de Peclet ao longo de G1 para o modelo resistências modificado considerando adsorção e reacção simultâneas (Pe : --- variar; — 52.6; — 55.6; — 49.0).

Os resultados do estudo da influência dos valores dos diferentes parâmetros deste modelo no tempo de quebra estão apresentados na Figura III.21 (ξDa), na Figura III.22 (Pe), na Figura III.23 (Nf) e na Figura III.24 (ξNd). Tal como verificado no modelo resistências, quando ocorre somente adsorção, as diferenças entre geometrias nos tempos de quebra obtidos são pouco significativas.

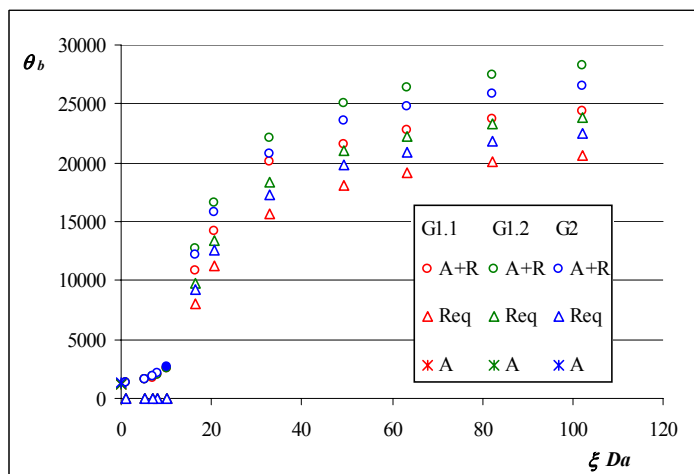


Figura III.21 Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

A Figura III.21 permite verificar que para valores muito baixos de ξDa , as diferenças entre os tempos de quebra obtidos para as diferentes geometrias são pouco significativas. No entanto,

à medida que o valor deste parâmetro aumenta, essas diferenças vão também aumentando, sendo que a geometria G1.2 é melhor que a G2, que por sua vez é melhor que G1.1.

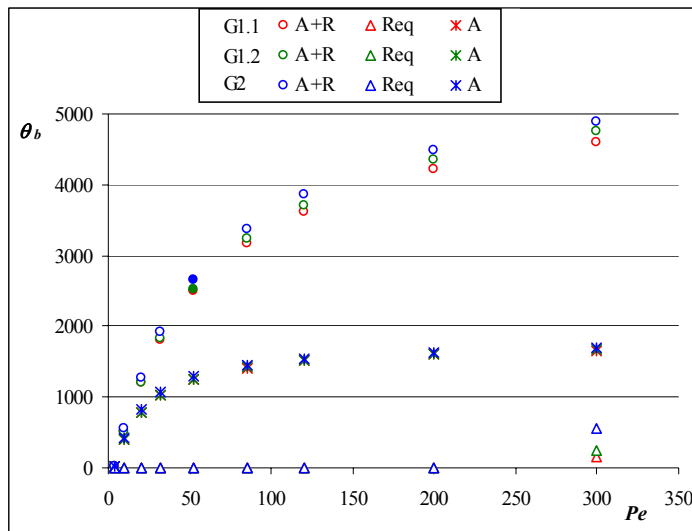


Figura III.22 Influência do número de Peclet no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

Na Figura III.22 observa-se que independentemente do valor do número de Peclet a geometria G2 é sempre a melhor e que com o aumento do valor deste parâmetro há uma maior diferenciação entre os resultados das três geometrias. Verifica-se ainda que quando ocorre somente reacção o tempo de quebra obtido é quase nulo até valores muito elevados de Pe .

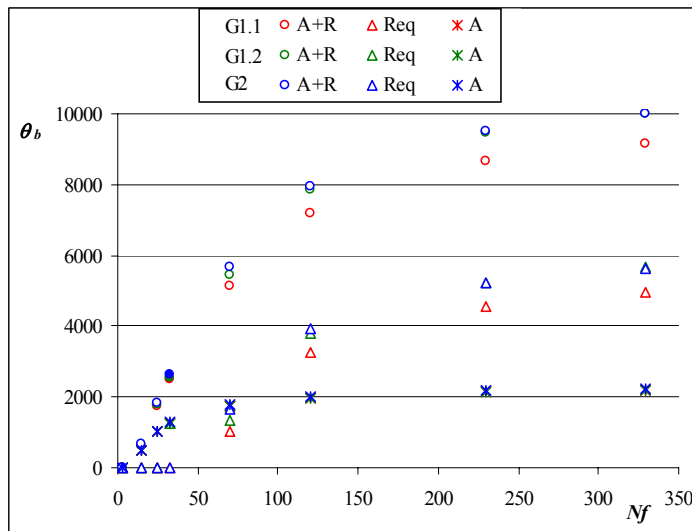


Figura III.23 Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

No estudo da influência do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme verifica-se que, quando ocorre somente reacção e reacção e adsorção simultâneas e para valores baixos do parâmetro, os resultados das três geometrias são praticamente coincidentes. Observa-se ainda que, para valores intermédios do parâmetro, existem diferenças entre as três geometrias, sendo G2 a melhor e G1.1 a pior, e que para valores mais elevados, os resultados obtidos para G2 e G1.2 vão-se aproximando acabando por se igualarem sendo sempre melhores que os obtidos para G1.1.

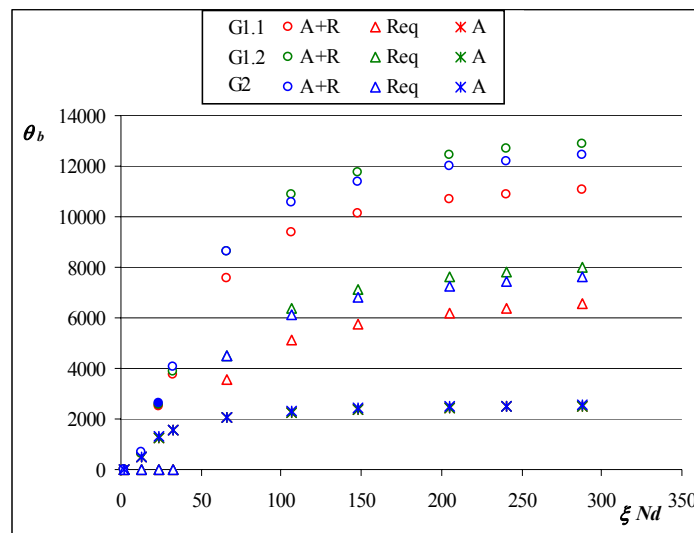


Figura III.24 Influência do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular no tempo de quebra do filtro usando o modelo resistências modificado (símbolo a cheio corresponde ao caso base).

A Figura III.24 permite verificar que, para valores baixos de ξNd , as diferenças nos tempos de quebra obtidos entre geometrias são também pouco significativas. No entanto, com o aumento do valor do parâmetro, as diferenças entre geometrias começam também por aumentar, continuando a geometria G2 a apresentar o melhor resultado, passando depois a obter-se o mesmo tempo de quebra para as geometrias G2 e G1.2. Para os valores mais elevados do parâmetro a melhor geometria passa a ser a G1.2.

III.8.5 Modelo heterogéneo

O modelo heterogéneo é representado por um sistema de equações às derivadas parciais no tempo e em duas direcções espaciais, a do leito e a da partícula. O pacote usado nas simulações relativas aos restantes modelos (*PDECOL*) permite resolver sistemas de equações às derivadas parciais no tempo e numa direcção espacial usando um método de colocação

ortogonal em elementos finitos nessa direcção, tal como referido anteriormente. Este método consiste na divisão do intervalo de integração espacial em ne subintervalos e representação da solução, em cada subintervalo, por uma expansão em série finita de polinómios de grau n , eliminando das equações a integrar a dependência na variável espacial. Obtém-se, desta forma, um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo que o pacote *GEARIB*, incluído na *PDECOL*, resolve (Finlayson, 1980; Loureiro, 1986).

Desta forma, antes que este sistema de equações que representa o modelo heterogéneo possa ser resolvido na *PDECOL*, torna-se necessário eliminar uma das variáveis espaciais. Por este motivo foi efectuada a discretização manual da direcção espacial na partícula por colocação ortogonal em elementos finitos usando polinómios de Hermite. Estes polinómios garantem a continuidade da função e da sua primeira derivada entre subintervalos (Loureiro, 1986). As simulações foram efectuadas usando 22 subintervalos de colocação na partícula.

Os resultados obtidos para cada uma das geometrias considerando só adsorção e adsorção e reacção simultâneas estão apresentados na Figura III.25.

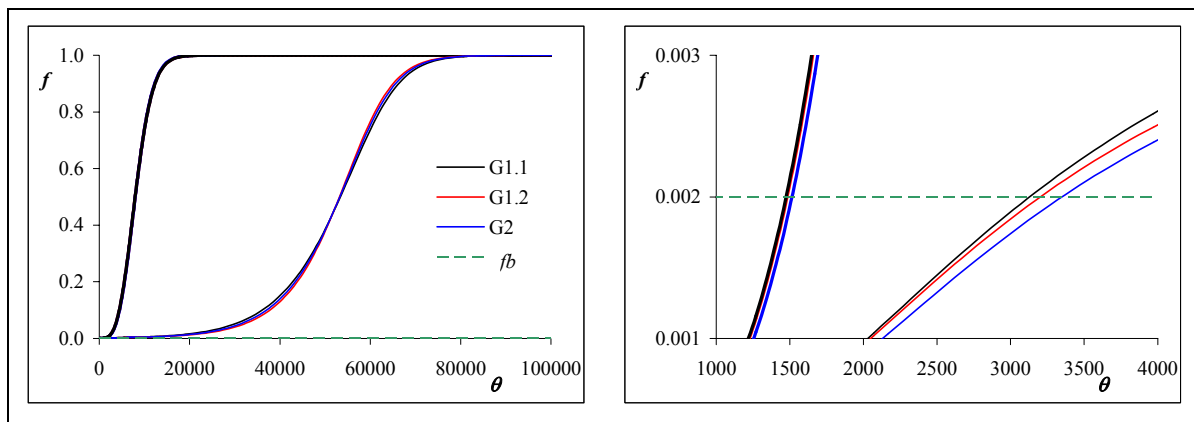


Figura III.25 Curvas de quebra obtidas usando o modelo heterogéneo (— A ; — $A+R$).

Tal como seria de esperar, os resultados obtidos são concordantes com os apresentados anteriormente para o modelo resistências modificado.

Os perfis de concentração de soluto na fase fluida ao longo do leito para diferentes tempos, usando os dados da simulação da geometria G2 com adsorção e reacção, são comparados na Figura III.26, na qual a linha preta representa o tempo de quebra e a vermelha o tempo estequiométrico. São também comparados os perfis de concentração de soluto nos poros e de metal ao longo da partícula em diferentes posições do leito aos mesmos tempos.

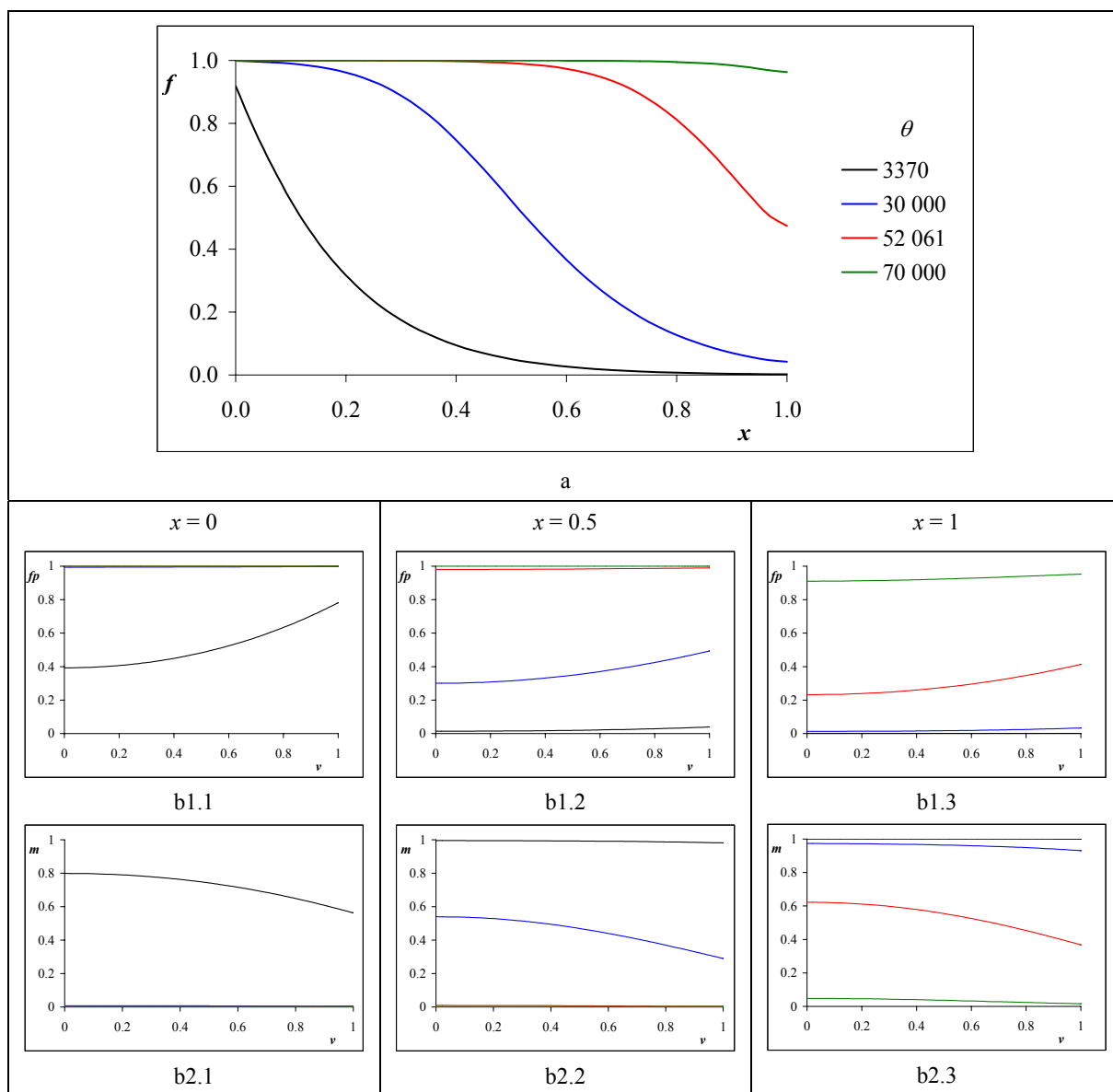


Figura III.26 Resultados de simulação obtidos usando o modelo heterogéneo com adsorção e reacção simultâneas para a geometria G2: Comparação entre (a) perfis de concentração de soluto na fase fluida ao longo do leito; b1) perfis de concentração de soluto nos poros ao longo da partícula e b2) perfis de concentração de metal ao longo da partícula) a diferentes tempos.

Na posição correspondente à entrada ($x = 0$) verifica-se que, ao tempo de quebra ($\theta = 3370$), a partícula ainda não se encontra saturada e que somente uma parte do metal foi consumida. A todos os restantes tempos apresentadas as partículas desta posição já estão saturadas e o metal já foi praticamente todo consumido.

Na zona intermédia do leito ($x = 0.5$), ao tempo correspondente ao tempo de quebra a concentração de soluto no interior das partículas ainda é muito baixa e consequentemente muito pouco metal, e somente na zona da periferia da partícula, foi consumido. Ao tempo estequiométrico ($\theta = 52\,061$) as partículas já se encontram praticamente saturadas e o metal foi quase totalmente consumido.

As partículas na zona de saída do leito ($x = 1$), ao tempo apresentado superior ao estequiométrico ($\theta = 70\,000$), já se encontram quase saturadas contendo apenas uma fracção reduzida de metal, enquanto que aos tempos inferiores o soluto ainda não penetrou significativamente nas partículas.

III.8.6 Comparação entre modelos

A comparação entre modelos foi efectuada usando resultados da geometria G2. As curvas de quebra obtidas com os diferentes modelos considerando só adsorção e adsorção e reacção simultâneas para os valores dos parâmetros base estão apresentadas na Figura III.27.

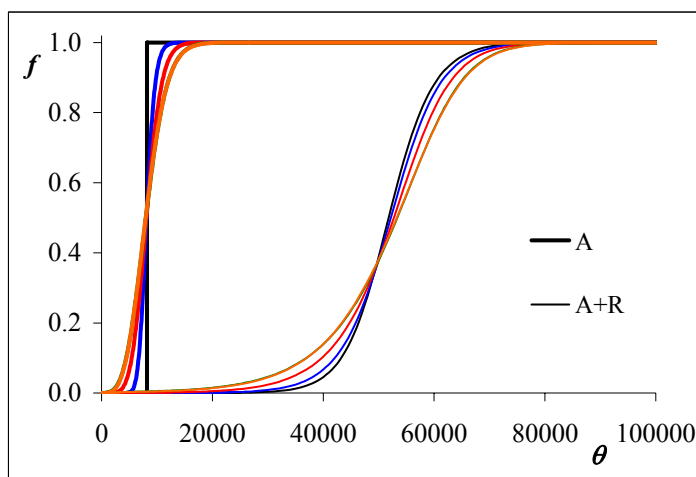


Figura III.27 Comparação das curvas de quebra obtidas pelos diferentes modelos para a geometria G2 (— modelo ideal; — modelo dispersão; — modelo resistências; — modelo resistências modificado e — modelo heterogéneo).

Esta Figura permite verificar que à medida que a complexidade do modelo vai aumentando as curvas tornam-se mais dispersivas, tal como seria de esperar, pela sucessiva inclusão da dispersão axial e diversas resistências. Pode-se também concluir que as curvas de quebra obtidas com o modelo heterogéneo são bem representadas pelas curvas de quebra obtidas pelo modelo resistências modificado. Observa-se ainda que o ponto de intercepção entre as curvas

dos diferentes modelos é diferente quando se considera somente adsorção ou adsorção e reacção.

Na Figura III.28 são comparados os perfis de concentração de soluto (a) e de metal (b) ao longo do leito para os diferentes modelos aos respectivos tempos de quebra (modelo ideal - 28 085; modelo dispersão - 23 125; modelo resistências - 13 400; modelo resistências modificado - 2 655 e modelo heterogéneo - 3 370).

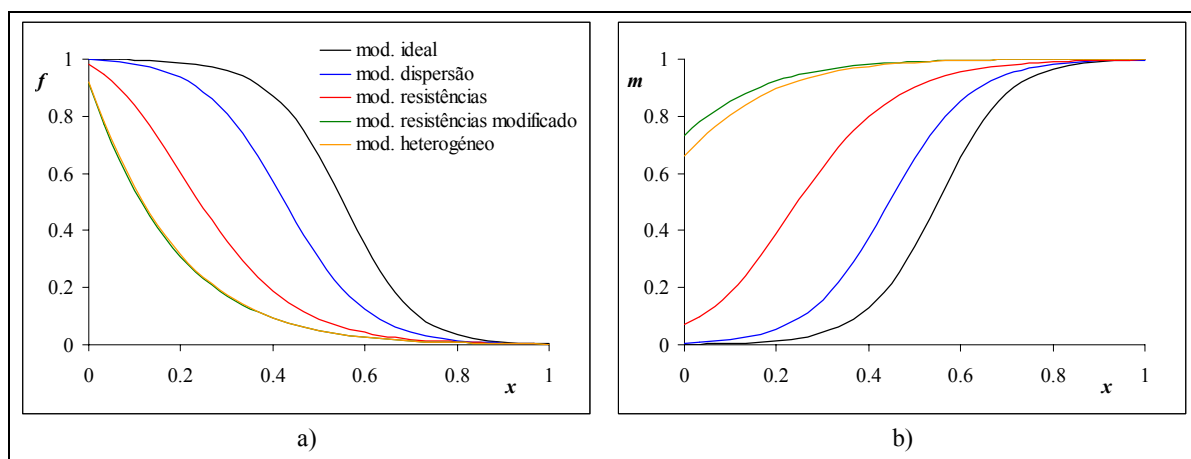


Figura III.28 Perfis de concentração ao longo do leito de geometria G2 para cada modelo ao respectivo tempo de quebra para simulações com adsorção e reacção simultâneas: a) concentração de soluto na fase fluida, b) concentração de metal.

Observa-se que, embora os perfis de concentração de soluto ao longo do leito do modelo resistências modificado e do modelo heterogéneo sejam coincidentes, existe uma ligeira diferença entre os perfis de concentração do metal, justificada pela diferença entre os tempos de quebra previstos pelos dois modelos. Como o tempo previsto pelo modelo heterogéneo é superior, maior quantidade de metal já foi gasta a reagir com o soluto.

Tal facto também se verifica com os restantes modelos, ou seja, à medida que a complexidade dos modelos aumenta, diminui o valor do tempo de quebra, diminuindo também a quantidade de metal que é aproveitada na degradação do soluto durante o tempo de vida útil do filtro.

A influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro para os diferentes modelos é comparada na Figura III.29.

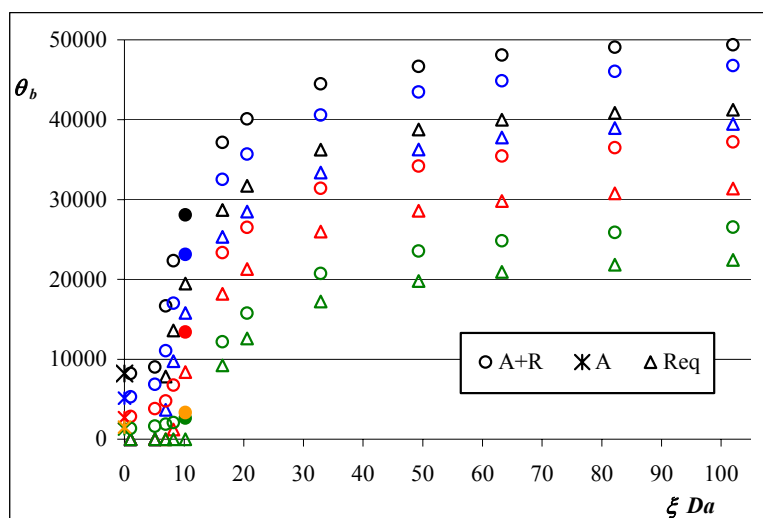


Figura III.29 Influência do número de unidades de reacção no tempo de quebra do filtro de geometria G2: comparação entre modelos - os símbolos a cheio correspondem ao caso base (● modelo ideal; ● modelo dispersão; ● modelo resistências; ● modelo resistências modificado e ● modelo heterogéneo).

Verifica-se que os tempos de quebra obtidos são muito dependentes do modelo usado. Atendendo a que os modelos são utilizados na previsão do tempo útil de filtros de protecção individual e que uma previsão incorrecta desse tempo poderá colocar o seu utilizador em perigo, por contacto com ar tóxico, essa previsão deverá ser efectuada com os modelos mais complexos.

III.9 Efeito da respiração

Nos modelos acima apresentados, foi considerado que o caudal através do leito era constante. No entanto, durante a utilização das máscaras de protecção, o ar inspirado passa através do leito de adsorvente enquanto que o ar expirado sai directamente por umas válvulas laterais. O estudo da influência da respiração no comportamento dos filtros pode ser efectuada através de simulações que considerem a variação periódica do caudal ao longo do leito. Na Figura III.30 estão apresentadas duas possíveis funções para a representação desta variação, uma rectangular e uma sinusoidal, ambas de período p .

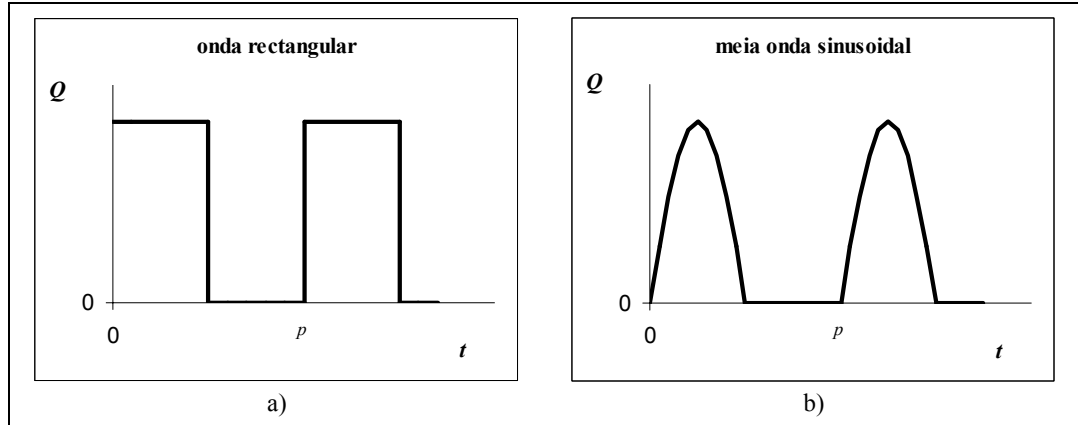


Figura III.30 Representação gráfica de possíveis funções periódicas de simulação da respiração (a) – onda rectangular; (b) – meia onda sinusoidal.

Estas funções periódicas são dadas respectivamente pelas equações (III.104) e (III.105) para a onda rectangular e meia onda sinusoidal, tendo sido definidas de forma a que o caudal volumétrico médio ($\bar{Q}$) fosse igual ao usado nas simulações a caudal constante.

$$Q = \begin{cases} 2\bar{Q} & np \leq t < (2n+1)\frac{p}{2} \\ 0 & (2n+1)\frac{p}{2} \leq t < (n+1)p \end{cases} \quad \text{com } n = \text{int}\left(\frac{t}{p}\right) \quad (\text{III.104})$$

$$Q = \begin{cases} \pi\bar{Q} \sin\left(\frac{2\pi}{p}t\right) & np \leq t < (2n+1)\frac{p}{2} \\ 0 & (2n+1)\frac{p}{2} \leq t < (n+1)p \end{cases} \quad \text{com } n = \text{int}\left(\frac{t}{p}\right) \quad (\text{III.105})$$

Como primeira aproximação foram somente realizadas simulações que consideram a variação do caudal representada pela onda rectangular, usando os modelos dispersão e resistências modificado para a geometria G2. Para tal, no período relativo à inspiração foram usados no cálculo do Pe e do Nf os valores do coeficiente de dispersão axial e do coeficiente de transferência de massa no filme correspondentes à respectiva velocidade superficial. No período referente à expiração, isto é, quando a velocidade através do filtro é nula, o k_v foi calculado considerando o valor limite de 2 para o número de Sherwood, e o escoamento foi considerado apenas dispersivo, calculando-se o valor de um pseudo número de Peclet usando o valor da difusividade molecular.

As simulações foram efectuadas utilizando o mesmo pacote numérico. No entanto, algumas restrições na forma como as equações das condições fronteira são dadas na *PDECOL* não permitem que a integração seja efectuada de forma contínua, tendo que ser interrompida aos tempos correspondentes às trocas do valor da velocidade, isto é, a cada meio ciclo, sendo que cada integração é efectuada tendo como condição inicial, em cada ponto de colocação ao longo do leito, o estado final da integração anterior. Por outro lado, este pacote impõe também que, ao tempo inicial de integração o valor da condição inicial seja concordante com o valor dado pela condição fronteira. Este último factor introduz um erro numérico, que nas simulações anteriores é desprezável, visto ocorrer apenas uma vez no início da simulação e por um período curto, mas que nestas simulações se revelou importante. As curvas de quebra de simulações a caudal constante mas obtidas interrompendo a integração a cada $p/2$ são ligeiramente diferentes das obtidas anteriormente. Desta forma os resultados apresentados de seguida foram todos obtidos pelo processo de interrupção da integração, para que a comparação, e respectiva avaliação qualitativa do desempenho do filtro, seja efectuada entre curvas que possuem erros com a mesma origem.

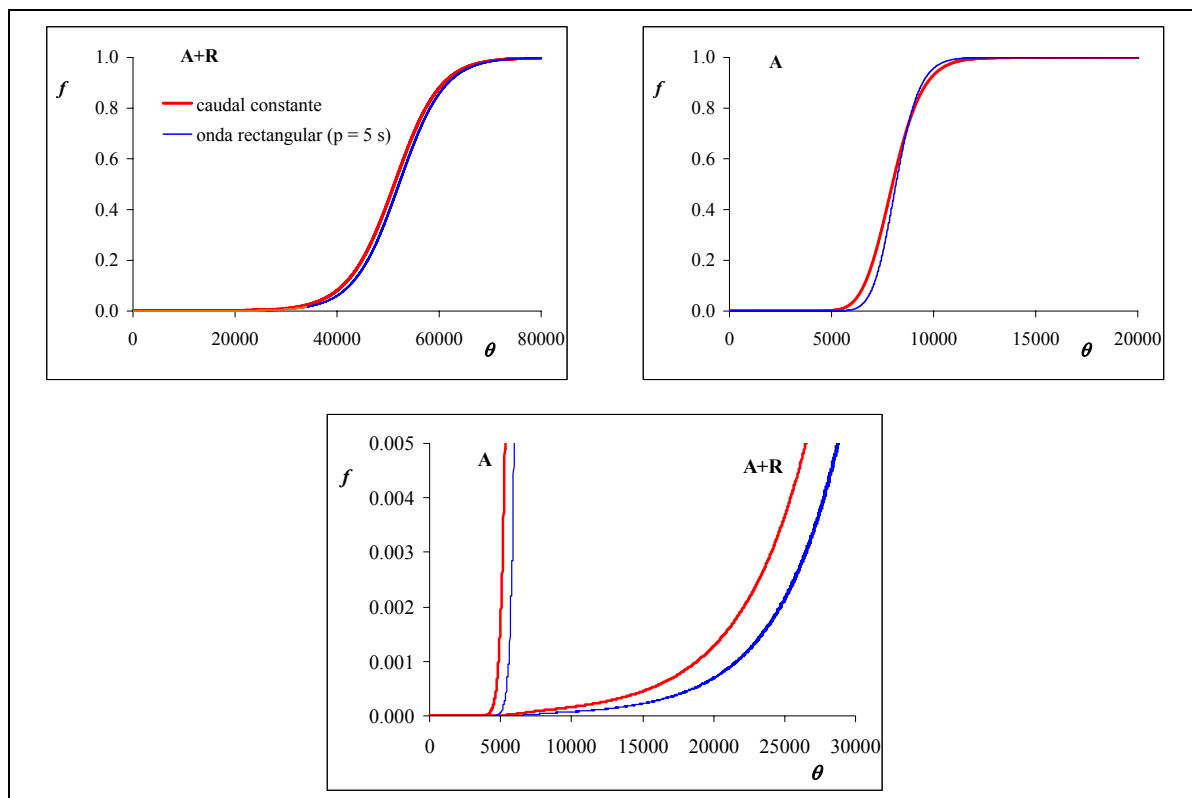


Figura III.31 Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo dispersão.

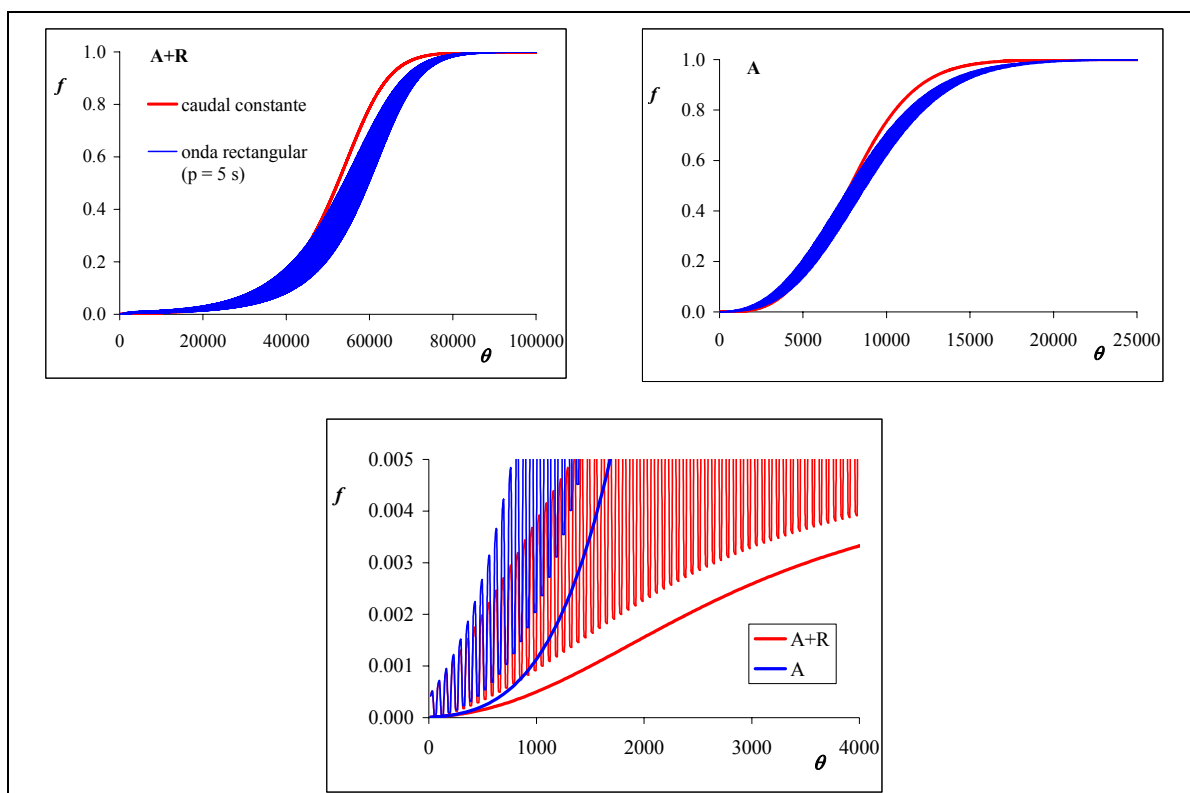


Figura III.32 Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo resistências modificado.

As curvas de quebra obtidas com o modelo dispersão e com o modelo resistências modificado, considerando quer adsorção e reacção quer somente adsorção, estão apresentadas respectivamente na Figura III.31 e na Figura III.32.

Verifica-se que quando as resistências à transferência de massa são consideradas desprezáveis, o facto de o caudal não ser constante é favorável, isto é, são obtidos maiores tempos de quebra. Por outro lado, a diminuição da concentração no período de paragem, e respectiva oscilação na curva de quebra é quase imperceptível.

Tal já não se verifica no caso do modelo resistências modificado. Os tempos de quebra obtidos quando se considera a respiração são significativamente inferiores aos obtidos a caudal constante, sendo que neste caso o ganho no tempo de vida útil do filtro pelo facto de ocorrerem os dois fenómenos é muito pequeno. A diminuição da concentração no período de paragem é, com este modelo, considerável dando origem à formação de uma banda na curva de quebra, mais acentuada quando ocorrem adsorção e reacção.

Na Figura III.33 mostra-se a zona inicial das curvas de quebra obtidas com o modelo resistências modificado, o que permite observar melhor as diferenças entre as simulações, provocadas pelo maior consumo de soluto quando ocorre também reacção

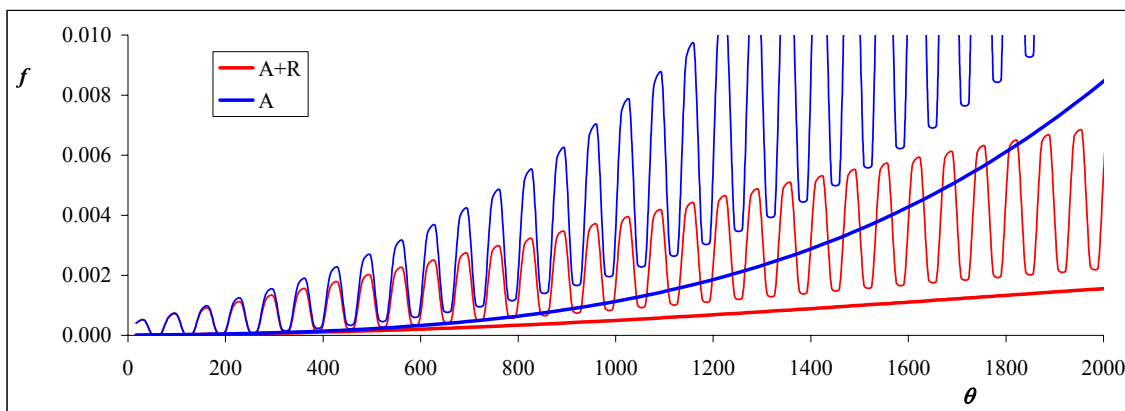


Figura III.33 Influência da variação do caudal ao longo do leito usando o modelo resistências modificado: ampliação da zona inicial das curvas de quebra.

Foram ainda efectuadas simulações considerando um valor de 3 s para o período, sendo que as curvas obtidas são praticamente coincidentes, *mutatis mutandis*, com as correspondentes a $p = 5$ s.

III.10 Comparação com resultados da literatura

Nos artigos publicados por Friday (1988) e Graceffo *et al.* (1989) são apresentados resultados experimentais relativos ao sistema carvão activado ASC/CNCl. Os tempos de quebra de leitos de diferentes comprimentos foram obtidos em função da velocidade superficial. A concentração de quebra admitida foi de 0.2% e 0.5% da concentração de entrada para os resultados apresentados respectivamente por Friday (1988) e Graceffo *et al.* (1989).

Usando os modelos heterogéneo e resistências modificado foram efectuadas simulações nas condições de cada experiência. Os tempos de quebra obtidos por simulação são comparados com os valores experimentais na Figura III.34.

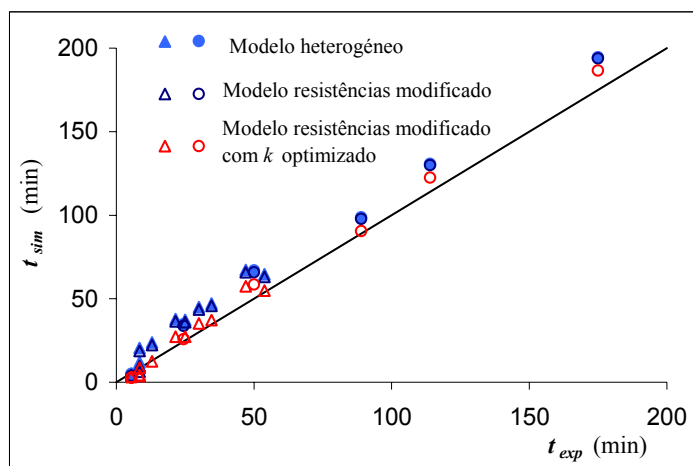


Figura III.34 Tempos de quebra obtidos por simulação em função dos tempos experimentais publicados por: ▲ Friday (1988) e ● Graceffo et al. (1989).

Os tempos de quebra obtidos por simulação com os dois modelos são praticamente concordantes para todas as experiências. Verifica-se que estes tempos são em geral superiores aos tempos experimentais. De forma a tentar corrigir este facto foi efectuada uma optimização utilizando o modelo resistências modificado tendo como único parâmetro de optimização a constante cinética da reacção (k) e minimizando a seguinte função objectivo:

$$f_{obj} = \sum_i \left(\frac{(t_{exp})_i - (t_{sim})_i}{(t_{exp})_i} \right)^2 \quad (III.106)$$

Partindo do valor base de $4.33 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obteve-se um valor optimizado de $3.42 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sendo que o valor da função objectivo baixou de 3.866 para 1.387. Os tempos de quebra obtidos nas simulações com a nova constante cinética da reacção estão também apresentados na Figura III.34. Verifica-se uma melhoria na previsão dos tempos de quebra experimentais, previsão essa globalmente razoável.

III.11 Conclusões

O comportamento dinâmico de filtros de protecção individual de carvão activado impregnado foi previsto recorrendo a diferentes modelos de complexidade crescente, nomeadamente o modelo ideal, o modelo dispersão, o modelo resistências, o modelo resistências modificado e o modelo heterogéneo. Estes modelos foram desenvolvidos considerando que o soluto era removido por adsorção física (Langmuir) seguida de reacção irreversível com os metais

impregnados, de primeira ordem relativamente a cada reagente. Foram também efectuadas simulações que consideraram somente adsorção física ou somente reacção equivalente. Cada um dos modelos foi derivado para três geometrias de filtros.

As diversas simulações permitiram confirmar o ganho no tempo de vida útil do filtro pelo facto dos dois fenómenos, adsorção e reacção, ocorrerem simultaneamente.

Verificou-se que, usando os valores base dos vários parâmetros, os resultados obtidos com o modelo ideal são independentes da geometria considerada. Para os restantes modelos observaram-se diferenças entre os tempos de quebra obtidos com as diversas geometrias, mais significativas quando ocorre adsorção e reacção ou somente reacção. Nesses modelos, quando se considera só adsorção, os valores dos tempos de quebra da geometria G2 foram sempre superiores aos das restantes. No entanto, quando há adsorção e reacção ou somente reacção a melhor geometria é a G1.2, excepto nos modelos resistências modificado e heterogéneo em que a geometria G2 apresenta também o melhor desempenho.

O estudo da influência da variação do valor do número de Peclet ao longo das geometrias G1 permitiu concluir que quando ocorre somente adsorção o mesmo tempo de quebra é obtido para as simulações com o número de Peclet a variar e com o número de Peclet correspondente à velocidade média para todos os modelos. No entanto, quando ocorrem simultaneamente adsorção e reacção tal só se verifica com o modelo resistências modificado e com o modelo resistências para a geometria G1.2. Nos restantes casos, estes dois tempos são diferentes, sendo que os tempos de quebra obtidos considerando a variação do parâmetro se encontram mais próximos dos valores obtidos nas simulações com o número de Peclet igual ao valor da saída do respectivo leito quando comparados com os tempos obtidos com os números de Peclet do outro extremo. Contudo, para todos os modelos, a conclusão qualitativa do desempenho de cada uma destas geometrias relativamente à geometria G2 mantém-se independentemente da simulação considerada.

Na análise do efeito da variação do valor do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme ao longo dos leitos das geometrias G1 verificou-se que esta variação tem um maior efeito nos tempos de quebra obtidos do que a variação do valor do número de Peclet. Conclui-se ainda que, tal como nesse estudo, quando se considera somente adsorção os mesmos tempos de quebra são obtidos nas simulações com N_f a variar e com N_f correspondente à velocidade média. Da mesma forma, também os valores do tempo de quebra

obtidos nas simulações em que a variação do parâmetro é considerada se encontram mais próximos dos valores correspondentes às respectivas saídas comparativamente ao outro extremo. No entanto, neste caso, a posição relativa dos valores dos tempos de quebra obtidos nas diferentes simulações para cada geometria G1, em comparação com o obtido com a geometria G2, já não é a mesma.

A influência do valor dos diversos parâmetros de cada modelo nas curvas e tempos de quebra foi estudada. Verificou-se que para o número de unidades de reacção correspondente aos valores base dos parâmetros existem limitações reaccionais. Concluiu-se também que, para os valores do número de Peclet e número de unidades de transferência de massa por difusão no filme estimados pelas correlações apresentadas, existem limitações difusionais. No caso do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF verificou-se que, quando este parâmetro é estimado com base na difusividade efectiva, a resistência interna é desprezável, o que não acontece quando é usada a difusividade efectiva homogénea. Os desempenhos relativos entre geometrias mantêm-se iguais aos observados com os parâmetros base, em todas as gamas dos valores dos diferentes parâmetros estudadas, excepto para o número de unidades de reacção e para o número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF usando o modelo resistências modificado. Nestes casos, para os valores mais elevados dos parâmetros a geometria G2 deixa-se ser a melhor, obtendo-se valores de tempos de quebra superiores com a geometria G1.2.

Pela comparação entre modelos observou-se que à medida que a sua complexidade vai aumentando as respectivas curvas de quebra tornam-se mais dispersivas, verificando-se também que o modelo heterogéneo é bem aproximado pelo modelo resistências modificado.

O estudo da influência da respiração no comportamento dos filtros foi efectuado pela realização de simulações, usando o modelo dispersão e o modelo resistências modificado, nas quais o caudal através do leito foi representado por uma função periódica rectangular. Observou-se que no caso do modelo resistências modificado as curvas de quebra apresentam uma oscilação acentuada, provocada pela significativa diminuição da concentração de soluto no período correspondente à expiração. Verificou-se também que os tempos de quebra obtidos considerando o efeito da respiração são, comparativamente aos determinados a caudal constante, superiores usando o modelo dispersão e inferiores quando se utiliza o modelo resistências modificado. Neste último caso, notou-se ainda que a diferença entre os tempos de

quebra obtidos quando ocorrem os dois fenómenos e quando há apenas adsorção é pouco significativa.

O modelo heterogéneo e o modelo resistências modificado foram validados com resultados retirados da literatura para o sistema CNCl/carvão activado ASC. Concluiu-se que os tempos de quebra obtidos por simulação com os dois modelos são concordantes e em geral superiores aos experimentais. Por este motivo, foi efectuada uma optimização utilizando o modelo resistências modificado, tendo como único parâmetro de optimização a constante cinética da reacção. Usando a constante cinética da reacção optimizada verificou-se uma melhoria na previsão dos tempos de quebra experimentais, previsão essa globalmente razoável.

Os resultados gerais indicam que o tempo útil dos filtros de carvão activado é significativamente dependente do modelo considerado e do valor dos diferentes parâmetros. Atendendo a que estes filtros são usados na protecção de vidas humanas é essencial prever com precisão o seu comportamento, sendo para isso necessário usar os modelos mais complexos e conhecer o valor dos diferentes parâmetros, o mais rigorosamente possível.

Pode-se finalmente concluir que a melhor geometria é a G2, visto que nas simulações com os modelos que melhor representam a realidade, isto é, o modelo heterogéneo ou o modelo resistências modificado, é com esta geometria que se obtêm os maiores tempos de quebra, quer quando se considera somente adsorção quer quando se considera adsorção e reacção simultâneas.

Nomenclatura

a	área superficial do adsorvente	$\text{m}^2 \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
a_p	área específica da partícula	m^{-1}
A	área perpendicular ao escoamento	m^2
Bi_m	número de Biot mássico	- - -
C	concentração de soluto na fase gasosa	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
C_b	concentração de quebra do soluto na fase gasosa	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
C_E	concentração de soluto na fase gasosa à entrada do leito	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
C_p	concentração de soluto nos poros	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
C^*	concentração de soluto na fase gasosa na interface gás/sólido	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{he}	difusividade efectiva homogénea	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_m	difusividade molecular	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Da	número de Damköhler	- - -
De	difusividade efectiva	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	concentração adimensional de soluto na fase gasosa	- - -
f_b	concentração de quebra adimensional de soluto na fase gasosa	- - -
f_{obj}	função objectivo	- - -
f_p	concentração adimensional de soluto nos poros	- - -
f^*	concentração adimensional de soluto na fase gasosa na interface gás/sólido	- - -
k	constante cinética da reacção	$\text{kg}_{\text{sólido}} \text{mol}_{\text{metal}}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_I	constante cinética de adsorção do modelo de Bohart e Adams	$\text{m}^3 \text{mol}_{\text{sólido}}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_D	constante cinética de adsorção do modelo de Danby	$\text{m}^3 \text{mol}_{\text{sólido}}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_p	coeficiente de transferência de massa intraparticular	m s^{-1}
k_V	coeficiente de transferência de massa no filme	m s^{-1}
k_{WJ}	constante cinética de adsorção do modelo de Wheeler-Jonas	s
k_{YN}	constante cinética de adsorção do modelo de Yoon-Nelson	- - -
K	constante de adsorção modificada	- - -

K_L	constante de adsorção da isotérmica de Langmuir	$\text{m}^3 \text{mol}_{\text{sólido}}^{-1}$
L	comprimento do leito	m
L_{leito}	espessura do leito na direcção de escoamento dado por $R-R_I$ para G1 e L para G2	m
m	concentração adimensional de metal no sólido	---
M	concentração de metal no sólido	$\text{mol}_{\text{metal}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
M_I	concentração inicial de metal no sólido	$\text{mol}_{\text{metal}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
Nd	número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação por LDF	---
Nd_p	número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular	---
Nf	número de unidades de transferência de massa por difusão no filme	---
Nf_{R_I}	número de unidades de transferência de massa por difusão no filme a R_I para a geometria G1	---
p	período das funções de representação da respiração	s
P	pressão	atm
Pe	número de Peclet	---
q	concentração de soluto na fase adsorvida	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
q_E	concentração de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração à entrada do leito	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
q_{sat}	concentração de saturação do soluto na fase adsorvida	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
q^*	concentração de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com c^*	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
$\bar{q}$	concentração média de soluto na partícula na fase adsorvida	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
Q	caudal volumétrico	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\bar{Q}$	caudal volumétrico médio nas funções periódicas que representam a respiração	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
r	posição radial na partícula	m
$\Re$	velocidade da reacção	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1} \text{s}^{-1}$
R	raio do filtro	m
R_I	raio interno do filtro para a geometria G1	m
R_p	raio da partícula	m
Re	número de Reynolds	---
Sc	número de Schmidt	---
t	tempo	s

t_b	tempo de quebra	s
t_{exp}	tempos de quebra experimentais	s
t_{sim}	tempos de quebra obtidos por simulação	s
T	temperatura	K
u_0	velocidade superficial	m s^{-1}
v	coordenada radial adimensional na partícula	- - -
V	volume de leito	m^3
W	massa de adsorvente	$\text{kg}_{\text{sólido}}$
W_e	capacidade do adsorvente	$\text{mol}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
x	coordenada adimensional do leito na direcção do escoamento	- - -
x_I	razão entre R_I e R	- - -
y	concentração adimensional de soluto na fase adsorvida	- - -
y^*	concentração adimensional de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com f^*	- - -
$\bar{y}$	concentração adimensional média de soluto na partícula na fase adsorvida	- - -
z	coordenada do leito na direcção do escoamento	m

Letras Gregas

α	coeficiente estequiométrico do metal impregnado	$\text{mol}_{\text{metal}} \text{mol}_{\text{sólido}}^{-1}$
ε	porosidade do leito	- - -
ε_p	porosidade da partícula	- - -
θ	tempo adimensional	- - -
θ_b	tempo de quebra adimensional	- - -
θ_{st}	tempo estequiométrico adimensional	- - -
μ	viscosidade do ar	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ξ	factor de capacidade do leito	- - -
ξ_p	factor de capacidade da partícula	- - -
ρ_{ap}	densidade absoluta (massa específica) aparente da partícula	$\text{kg}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
ρ_{ar}	densidade absoluta do ar	kg m^{-3}
ρ_b	densidade absoluta (massa específica) do leito $[\rho_{ap}(1-\varepsilon)]$	$\text{kg}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
τ	tempo de passagem	s

τ_p	tortuosidade da partícula	- - -
ϕ	fluxo molar de soluto	$\text{mol}_{\text{soluto}} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
χ	razão estequiométrica inicial de reagentes	- - -

Lista de Siglas

LDF	modelo da força directriz linear (linear driving force)
G1	geometria do filtro com escoamento radial
G1.1	geometria do filtro com escoamento radial para fora
G1.2	geometria do filtro com escoamento radial para dentro
G2	geometria do filtro com escoamento axial

Referências

- Balieu, E., "Fundamental aspects in air filtration and purification by means of activated carbon filters", *Gas Separation Technology*: 90-136 (1990).
- Bohart, G. S. e Adams, E. Q., "Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine", *Journal of American Chemical Society*, **42** (3): 523-544 (1920).
- Busmundrud, O., "Vapour breakthrough in activated carbon beds", *Carbon*, **31** (2): 279-286 (1993).
- Chatterjee, S. G. e Tien, C., "Adsorption with chemical reaction in a single modified-carbon pellet", *Chemical Engineering Science*, **44** (10): 2283-2294 (1989).
- Chatterjee, S. G. e Tien, C., "Retention of toxic gases by modified carbon fixed beds", *Carbon*, **28** (6): 839-848 (1990).
- Chu, C. e Tsang, L. C., "Behavior of a chromatographic reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **10** (1): 47-53 (1971).
- Danby, C. J., Davoud, J. G., Everett, D. H., Hinshelwood, C. N. e Lodge, R. M., "The kinetics of absorption of gases from an air stream by granular reagents", *Journal of Chemical Society*, **115**: 918-934 (1946).
- Finlayson, R. A., "Nonlinear analysis in chemical engineering", McGraw Hill, New York (1980).
- Friday, D. K., "The breakthrough behavior of a light gas in a fixed-bed adsorptive reactor", *AIChE Journal Symp. Ser.*, **84**: 89-93 (1988).
- Glueckauf, E., "Theory of chromatography, Part 10 - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography", *Transactions of the Faraday Society* **51**: 1540-1551 (1955).
- Gore, F. E., "Performance of chromatographic reactors in cyclic operation", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **6** (1): 10-16 (1967).
- Graceffo, L. A., Chatterjee, S. G., Moon, H. e Tien, C., "A model for the retention of toxic gases by impregnated carbon", *Carbon*, **27** (3): 441-456 (1989).
- Jonas, L. A. e Rehrmann, J. A., "The kinetics of adsorption of organo-phosphorus vapors from air mixtures by activated carbons", *Carbon*, **10** (6): 657-663 (1972).
- Jonas, L. A. e Rehrmann, J. A., "Predictive equations in gas adsorption kinetics", *Carbon*, **11** (1): 59-64 (1973).
- King, C. J., "Separation Processes" 2ª Ed., McGraw-Hill, New York (1980).
- Klotz, I. M., "The adsorption wave", *Chemical Reviews*, **39**: 241-268 (1946).

- Lodewyckx, P. e Vansant, E. F., "The influence of humidity on the overall mass transfer coefficient of the Wheeler-Jonas equation", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **61** (4): 461-468 (2000a).
- Lodewyckx, P. e Vansant, E. F., "Estimating the overall mass transfer coefficient k_v of the Wheeler-Jonas equation: a new and simple model", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **61** (4): 501-505 (2000b).
- Lodewyckx, P. e Verhoeven, L., "Using the modified Wheeler-Jones equation to describe the adsorption of inorganic molecules: chlorine", *Carbon*, **41** (6): 1212-1219 (2003).
- Loureiro, J. M., Costa, C. A. e Rodrigues, A. E., "Propagation of Concentration Waves in Fixed-bed Adsorptive Reactors", *The Chemical Engineering Journal*, **27**: 135-148 (1983).
- Loureiro, J. M., "Adsorção e reacção química simultâneas em partículas porosas", Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto (1986).
- Loureiro, J. M., Costa, C. e Rodrigues, A., "Dynamics of adsorptive reactors. I - Instantaneous nonlinear adsorption and finite zero order irreversible reaction", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **68**: 127-138 (1990).
- Loureiro, J. M. e Rodrigues, A. E., "Adsorptive reactors", em *Fundamentals of Adsorption 3*: 507-516. Editado por: Mersmann, A. B. e Scholl, S. E., Engineering Foundation, New York (1991).
- Madsen, N., K. e Sincovec, R. F., "PDECOL: General collocation software for partial differential equations", *ACM Transactions on Mathematical Software*, **5**: 326-351 (1979).
- Magee, E. M., "The course of a reaction in a chromatographic column", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **2** (1): 31-36 (1963).
- Nir, I., Kaplan, D. e Suzin, Y., "Extension of the Wheeler-Jonas model (WJM) for dynamic adsorption to pulsating flow", em *Fundamentals of adsorption 7*: 833-840. Editado por: Kaneko, K., Kanoh, H. e Hanzawa, Y., IK International, Chiba (2001).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids" 3ª Ed., McGraw-Hill, New York (1977).
- Rodrigues, A. E., "Elementos sobre a teoria da percolação", Departamento de Engenharia Química, Universidade de Luanda, Luanda (1974).
- Rossin, J. A., Petersen, E. e Tevault, D., "Effects of environmental weathering on the properties of ASC whetlerite", *Carbon*, **29** (2): 197-205 (1991).
- Sansone, E. B. e Jonas, L. A., "Prediction of activated carbon performance for carcinogenic vapors", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **42** (9): 688-691 (1981).
- Schweich, D., Villiermaux, J. e Sardin, M., "An introduction to the nonlinear theory of adsorptive reactors", *AIChE Journal*, **26** (3): 477-486 (1980).

Soares, R. C., Loureiro, J. M., Sereno, C. e Rodrigues, A. E., "Modeling and simulation of carbon mask adsorptive reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34** (8): 2762-2768 (1995).

Wood, G. O. e Stampfer, J. F., "Adsorption rate coefficients for gases and vapors on activated carbons", *Carbon*, **31** (1): 195-200 (1993).

Wood, G. O. e Lodewyckx, P., "An extended equation for the rate coefficients for the adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in air-purifying respirator canisters", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **64** (5): 646-650 (2003).

Yang, R. T., "Gas separation by adsorption processes", Imperial College Press, London (1997).

Yoon, Y. H. e Nelson, J. H., "Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45** (8): 509-516 (1984a).

Yoon, Y. H. e Nelson, J. H., "Application of gas adsorption kinetics. II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45** (8): 517-524 (1984b).

IV. Equilíbrio de adsorção

Um dos objectivos deste trabalho é validar com dados experimentais os modelos desenvolvidos no Capítulo anterior. A pesquisa efectuada revelou que todos os compostos removidos pelos carvões activados impregnados por adsorção e reacção simultâneas eram demasiado perigosos para serem manuseados nas instalações disponíveis. Por este motivo, parte deste objectivo foi concretizado pela comparação com resultados retirados da literatura para um sistema deste tipo. Pretende-se agora validar os modelos com um sistema onde se dá somente adsorção.

Para tal foi escolhido como adsorbato um composto orgânico volátil – o metil terc-butil éter (MTBE). Este composto é usado como aditivo oxigenado na gasolina, sendo que, para além de ajudar a cumprir o índice de octanas desejável desta, como contém oxigénio, favorece também a sua combustão com consequente diminuição das emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. No entanto, este composto tem diversos efeitos adversos na saúde de quem com ele contacta, o que levou à realização de vários estudos de quantificação à sua exposição em ambientes a isso propícios (Vainiotalo *et al.*, 1999; Vainiotalo e Ruonakangas, 1999; Davenport *et al.*, 2000).

O uso dos modelos que simulam o comportamento dinâmico dos filtros implica o conhecimento tão rigoroso quanto possível das isotérmicas de adsorção envolvidas no sistema em estudo, pelo que as isotérmicas de adsorção mono componente do MTBE nos três carvões

activados caracterizados no Capítulo II, o BPL, o ASC e o ASC-Teda, foram determinadas à temperatura ambiente por um método gravimétrico. Atendendo a que na utilização de filtros de protecção individual é frequente a presença de vapor de água, quer pré-adsorvido quer como humidade na corrente de entrada, as isotérmicas de adsorção deste foram também obtidas.

IV.1 Teoria

A quantidade de adsorbato que pode ser retida em equilíbrio pelo adsorvente é função da pressão parcial ou concentração e é usualmente determinada para cada sistema adsorvente/adsorbato a temperatura constante. Os resultados são expressos em curvas denominadas por isotérmicas de adsorção que são habitualmente agrupadas em seis tipos segundo a classificação da IUPAC, de acordo com a Figura IV.1 (Rouquerol *et al.*, 1999).

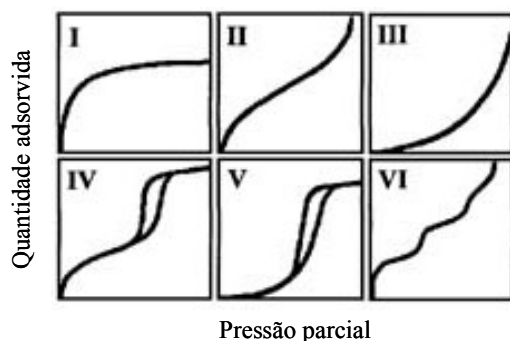


Figura IV.1 Tipos de isotérmicas segundo a classificação da IUPAC (Rouquerol *et al.*, 1999).

Na purificação de ar dois tipos de isotérmicas têm normalmente interesse prático. As isotérmicas do Tipo I que representam bem a adsorção de compostos orgânicos em carvões activados e as do Tipo V que reproduzem a adsorção do vapor de água (Balieu, 1990).

Várias teorias e modelos foram desenvolvidos para interpretar e descrever as isotérmicas de adsorção dando origem a diferentes equações.

IV.1.1 Isotérmicas do Tipo I

O primeiro modelo coerente de representação de isotérmicas do Tipo I foi apresentado por Langmuir em 1918 e baseia-se num mecanismo dinâmico de equilíbrio adsorção/dessorção tendo por base os seguintes pressupostos (Ruthven, 1984):

- as moléculas adsorvem num número fixo de sítios activos,
- cada sítio adsorve somente uma molécula,
- todos os sítios são energeticamente equivalentes,
- não há interacção entre as moléculas adsorvidas.

A equação obtida é dada por:

$$q = q_{sat} \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (\text{IV.1})$$

onde q é a concentração de adsorbato no sólido, P a pressão do adsorbato no fluido, q_{sat} a capacidade máxima do adsorvente e K_L a constante de adsorção.

Diversas equações empíricas têm também sido aplicadas na modelização deste tipo de isotérmicas. A primeira a surgir foi a equação conhecida como de Freundlich (IV.2), na qual P_0 representa a pressão de saturação do adsorbato.

$$q = K_F \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{IV.2})$$

Esta equação possui dois parâmetros, K_F e n_F , em que este último tem habitualmente um valor superior à unidade, e é geralmente válida numa gama estreita de pressões, visto não apresentar limites correctos em ambos os extremos de pressões, isto é, a pressões baixas não obedece à lei de Henry e não tem um limite finito para pressões elevadas (Do, 1998; Rouquerol *et al.*, 1999).

Combinando as equações de Langmuir e de Freundlich, Sips propôs uma nova equação (IV.3) com três parâmetros, q_{sat} , K_S e n_S (com $n_S \geq 1$), que tal como a equação de Freundlich não satisfaz a lei de Henry, mas que apresenta um limite finito a pressões elevadas.

$$q = q_{sat} \frac{(K_S P)^{\frac{1}{n_S}}}{1 + (K_S P)^{\frac{1}{n_S}}} \quad (\text{IV.3})$$

Quando o parâmetro n_S é igual a um, esta equação reduz-se à equação de Langmuir aplicável para superfícies ideais, pelo que este parâmetro é visto como um avaliador da heterogeneidade da superfície (Do, 1998).

Uma equação também frequentemente usada, e que cumpre os limites em ambos os extremos de pressão, é a equação de Toth (IV.4).

$$q = q_{sat} \frac{K_T P}{\left[1 + (K_T P)^{n_T}\right]^{\frac{1}{n_T}}} \quad (\text{IV.4})$$

Os parâmetros desta equação são q_{sat} , K_T e n_T , sendo que n_T varia entre 0 e 1. Para $n_T = 1$ obtém-se novamente a equação de Langmuir, tendo este parâmetro a mesma interpretação que n_S na equação de Sips (Do, 1998).

Um outro conjunto de equações, igualmente usado na descrição de isotérmicas do Tipo I, tem por base a teoria de enchimento de microporos e o conceito de potencial de adsorção de Polanyi.

O potencial de adsorção de Polanyi (A) é definido por

$$A = R_g T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{IV.5})$$

em que R_g é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura, e é termodinamicamente igual ao simétrico da variação da energia de Gibbs da adsorção, ou seja, ao trabalho necessário para remover a molécula do local onde está adsorvida até à fase fluida, considerada ideal. A teoria do potencial postula que a quantidade adsorvida em equilíbrio com um dado adsorvente é função do potencial de adsorção, e a escolha da forma desta função define a equação da isotérmica de adsorção. Para um determinado sistema adsorbato/adsorvente a relação $q = f(A)$ é específica, pelo que os dados de adsorção podem ser representados sob a forma de uma só curva denominada de curva característica, independente da temperatura (Yang, 1997; Wood, 2001).

Em 1947, Dubinin e Radushkevich propuseram uma expressão gaussiana para a forma da curva característica dando origem à equação (IV.6) conhecida como de

Dubinin-Radushkevich (DR) com dois parâmetros, q_{sat} e E , em que E representa a energia característica do sistema (Ruthven, 1984; Rouquerol *et al.*, 1999).

$$q = q_{sat} \exp \left[- \left(\frac{R_g T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)}{E} \right)^2 \right] \quad (IV.6)$$

Esta equação é frequentemente usada na correlação de dados de equilíbrio de adsorção em carvões activados, no entanto não descreve convenientemente as isotérmicas de carvões com um elevado nível de queima (“*burn-off*”), isto é, que apresentam uma distribuição de tamanho de poros mais alargada. Por este motivo, Dubinin e Astakhov (DA) propuseram uma nova equação de forma a considerar a heterogeneidade da superfície dada por:

$$q = q_{sat} \exp \left[- \left(\frac{R_g T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)}{E} \right)^{n_{DA}} \right] \quad (IV.7)$$

adicionando à equação de DR um terceiro parâmetro, n_{DA} . Nem esta equação nem a de DR cumprem a lei de Henry (Do, 1998).

IV.1.2 Isotérmicas do Tipo V

A adsorção do vapor de água em carvões activados é um exemplo de sistemas nos quais as moléculas de adsorbato têm maior afinidade entre si do que com a superfície do adsorvente. Por este motivo, a isotérmica de adsorção deste sistema é do Tipo V (Talu e Meunier, 1996).

Dubinin e Serpinski (1981) sugeriram um modelo cinético para a adsorção do vapor de água em carvões activados. Este modelo assume que a fase inicial de adsorção é dependente do número de sítios polares presentes na superfície dos carvões. Estes sítios são vistos como centros primários de adsorção, nos quais a água adsorve na razão 1:1. As moléculas de água assim adsorvidas actuam como centros secundários para adsorção de novas moléculas (por pontes de hidrogénio). A equação resultante (IV.8) tem três parâmetros; q_0 , K_{Ser1} e K_{Ser2} . O parâmetro q_0 representa a quantidade de sítios primários, K_{Ser1} é a razão entre as constantes de

velocidade de adsorção e dessorção e K_{Ser2} é uma constante relacionada com a quantidade adsorvida a $P/P_0 = 1$ (Do, 1998).

$$\frac{P}{P_0} = \frac{q}{K_{ser1}(q_0 + q)(1 - K_{ser2}q)} \quad (IV.8)$$

Embora a adsorção do vapor de água nos carvões activados não se dê por um mecanismo de enchimento de microporos, Stoeckli *et al.* (1994) mostraram que, para valores do parâmetro E menores que 2 kJ/mol, a equação de DA (IV.7), mencionada acima para o ajuste de isotérmicas do Tipo I, consegue também descrever as isotérmicas de adsorção do Tipo V, sendo por isso igualmente usada.

IV.2 Instalação experimental

As isotérmicas de adsorção foram obtidas pelo método gravimétrico, em fluxo de ar e a 28 °C, usando a instalação representada esquematicamente na Figura IV.2. Nesta instalação destacam-se quatro zonas: a de geração da corrente de alimentação à balança (A); a da balança (B); a de análise da fase fluida (C); e a de comando e aquisição de dados (D).

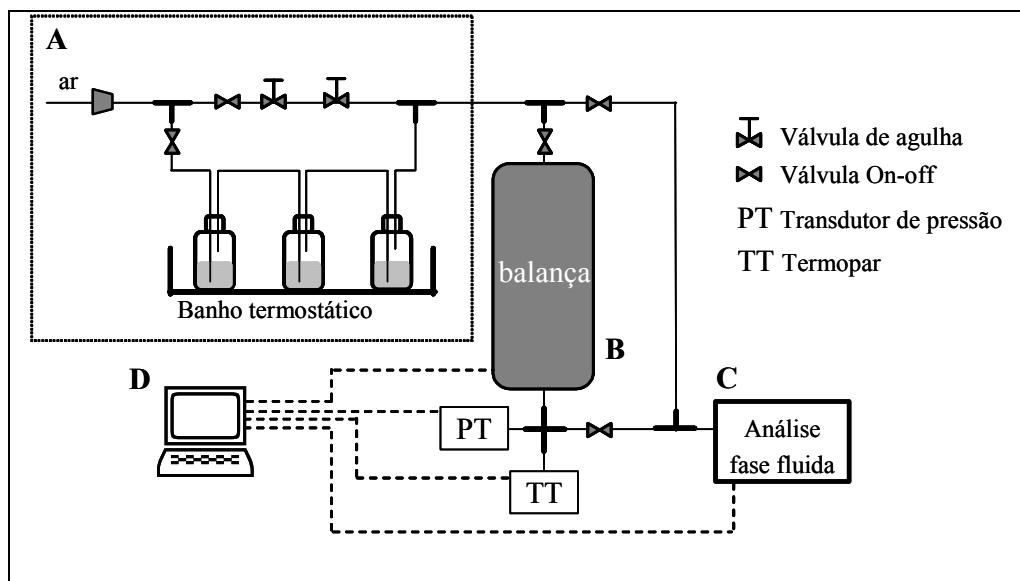


Figura IV.2 Representação esquemática da instalação gravimétrica de determinação das isotérmicas de adsorção.

A determinação das isotérmicas de adsorção é normalmente efectuada com gases puros ou em ambientes inertes (geralmente hélio). Adams *et al.* (1988) e Malik *et al.* (1996) sugeriram que

estas medições deveriam ser executadas em condições semelhantes às encontradas no uso efectivo do sistema. No caso dos filtros de protecção individual, os vapores são adsorvidos na presença de ar, motivo pelo qual as isotérmicas de adsorção foram, neste estudo, determinadas em fluxo de ar.

O equipamento principal da instalação é uma balança de suspensão magnética da *Rubotherm* cuja fotografia e respectiva representação esquemática (Rubotherm, 2006) se apresentam na Figura IV.3. A balança, cujo modelo é em aço e com 0.01 mg de precisão, foi adquirida para a montagem desta instalação.

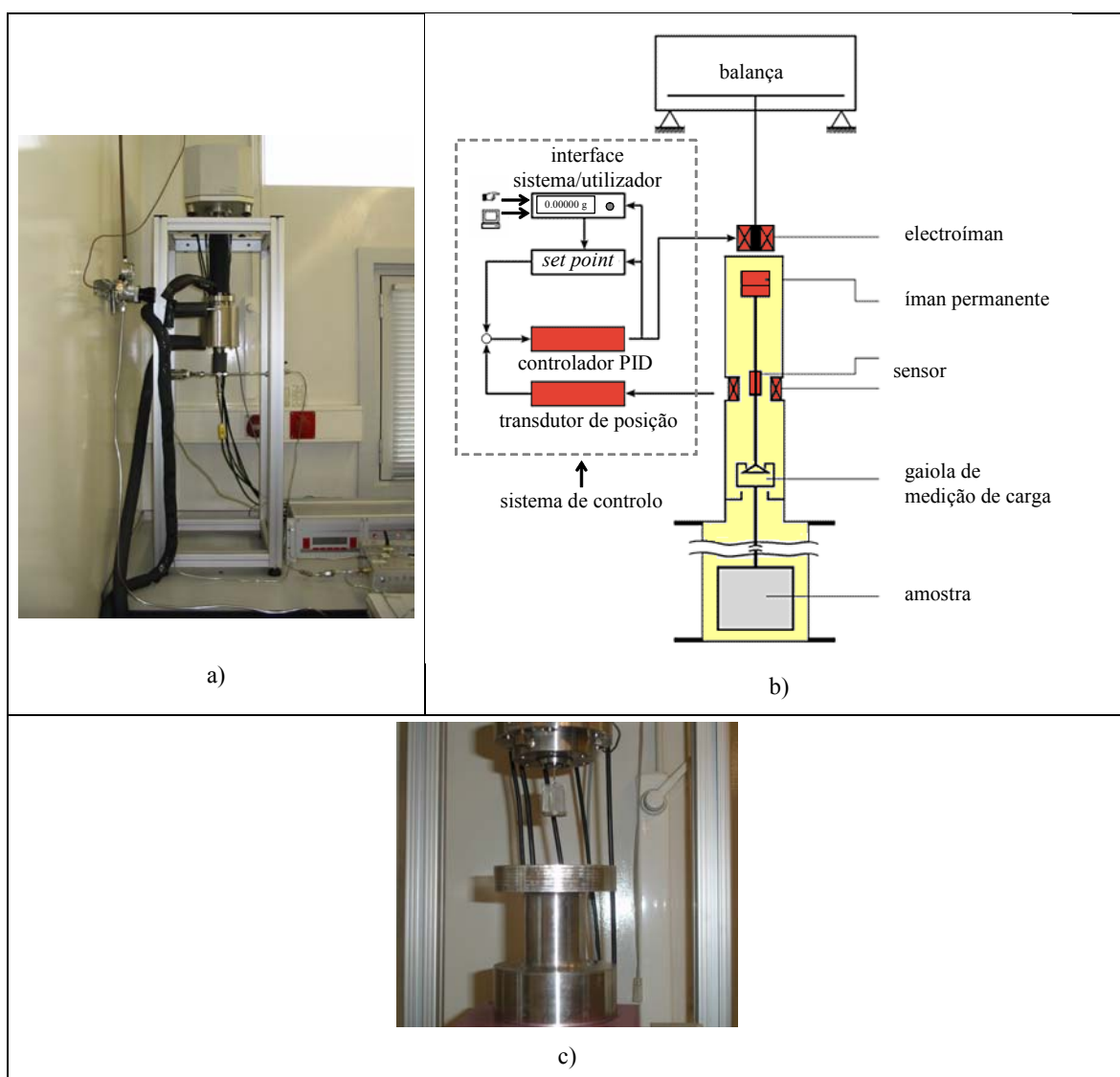


Figura IV.3 Balança de suspensão magnética da Rubotherm: a) visão global, b) representação esquemática (Rubotherm, 2006) e c) cesto para a amostra.

Para a realização de cada experiência, um cesto perfurado, contendo aproximadamente dois gramas de carvão activado, era pendurado no gancho da balança, que era posteriormente fechada com uma célula (Figura IV.3 c)). Antes de usados nas experiências os carvões activados foram secos numa estufa a 120 °C durante a noite e depois mantidos num exsicador até serem utilizados. Previamente às medições do primeiro ponto de equilíbrio de adsorção, a humidade residual, adsorvida na amostra durante a montagem da instalação, era removida passando uma corrente de ar seco pela balança durante toda a noite.

A temperatura dentro da célula da balança era mantida constante pela circulação de água termostaticada através de uma camisa colocada em volta desta. Para tal, foi usado um banho termostático de circulação, modelo *Ecoline RE104* da *Lauda*. A temperatura e pressão dentro da célula eram monitorizadas recorrendo a um termopar tipo K e a um transdutor de pressão modelo *PTE 2030 G1A* da *Sensortecnics*, que estavam ligados na saída da balança.

A corrente de alimentação à balança era gerada fazendo passar ar seco por três borbulhadores de vidro contendo MTBE líquido ou água destilada dependendo da experiência a efectuar (Figura IV.4). A corrente obtida era diluída com uma segunda corrente de ar seco antes de entrar na balança. A composição da corrente resultante era alterada regulando os caudais das duas correntes de ar seco através do ajuste da posição de duas válvulas de agulha. Os referidos borbulhadores estavam colocados dentro da tina de um banho termostático, modelo *Tempette TE-8D* da *Techne*, por forma a manter constante a composição da corrente de saída.

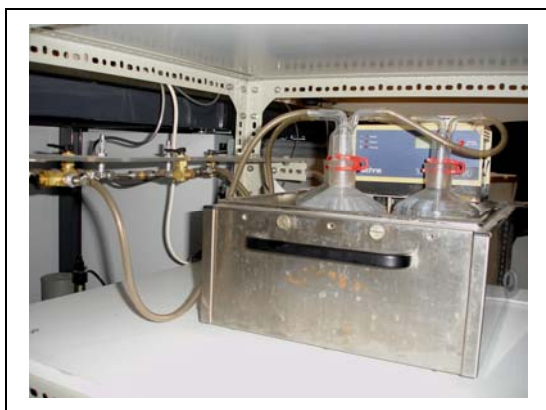


Figura IV.4 Zona de geração da corrente de alimentação à balança.

O comando da instalação e aquisição de dados foram efectuados por um computador, equipado com uma placa de aquisição *PCI-6025E* da *National Instruments* ligada a duas

placas terminadoras *CB-50LPI/O*, através de programas desenvolvidos em *Labview*. Um dos programas comunica com a balança pela porta série do computador, enviando sinais de comando da suspensão magnética e adquirindo periodicamente o valor da massa da amostra. Os sinais provenientes do termopar e do transdutor de pressão são também simultaneamente adquiridos por este programa através de duas entradas analógicas das placas terminadoras sendo os respectivos valores de temperatura e pressão calculados e gravados num ficheiro conjuntamente com o valor da massa da amostra.

Quando atingido o equilíbrio, a composição da corrente gasosa de saída da balança era determinada, para as experiências com o MTBE, recorrendo a um cromatógrafo gasoso *GC-14A* da *Shimadzu* (Figura IV.5 a)), equipado com dois detectores em série, um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID). A separação dos compostos foi efectuada usando uma coluna de enchimento *Porapak Q* com diâmetro de 1/8 in e 1.5 m de comprimento. As análises foram realizadas nas seguintes condições: forno a 180°C, injector a 200°C, detectores a 220°C e TCD com uma corrente de 100 mA. Foi usado hélio N50 como gás de arrasto a um caudal de 9.76 cm³ PTN/min. O MTBE foi detectado pelo FID e o ar pelo TCD.

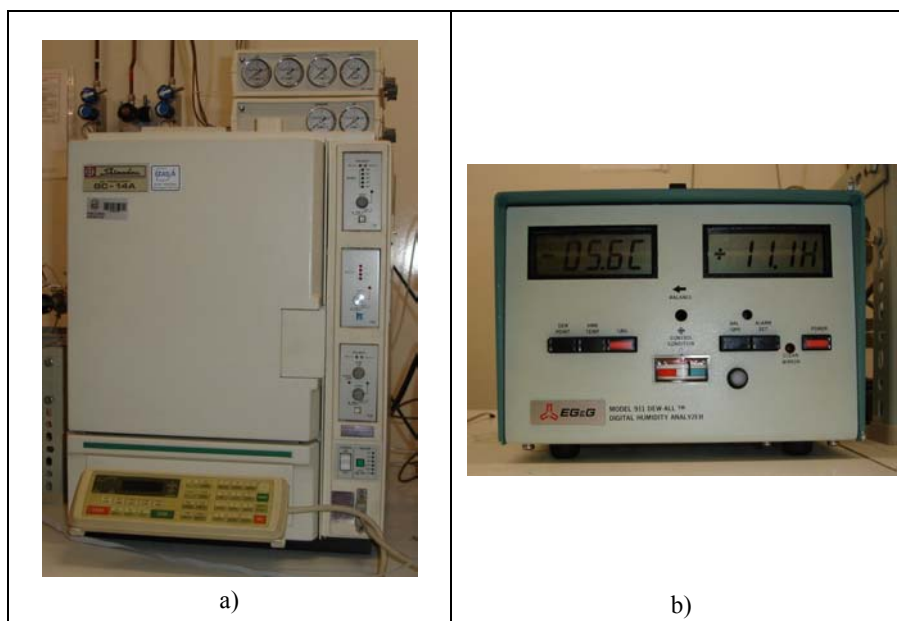


Figura IV.5 Aparelhos usados nas análises da composição da corrente gasosa: a) cromatógrafo, b) medidor de ponto de orvalho.

As injeções no cromatógrafo eram executadas através de uma válvula de seis vias à qual estão ligados um *loop*, a entrada e saída da corrente a analisar, o hélio e a entrada para a coluna do cromatógrafo (Figura IV.6). Para efectuar uma análise a válvula, inicialmente na posição de enchimento do *loop*, na qual a corrente a analisar está a passar pelo *loop* e o hélio está a entrar directamente no cromatógrafo, roda para a posição de injeção e o hélio arrasta para a coluna o gás que se encontra dentro do *loop*. No final da análise a válvula volta à posição inicial. Um actuador eléctrico de duas posições da *Valco Instruments*, comandado através de um outro programa em *Labview*, é utilizado para alterar a posição da válvula.

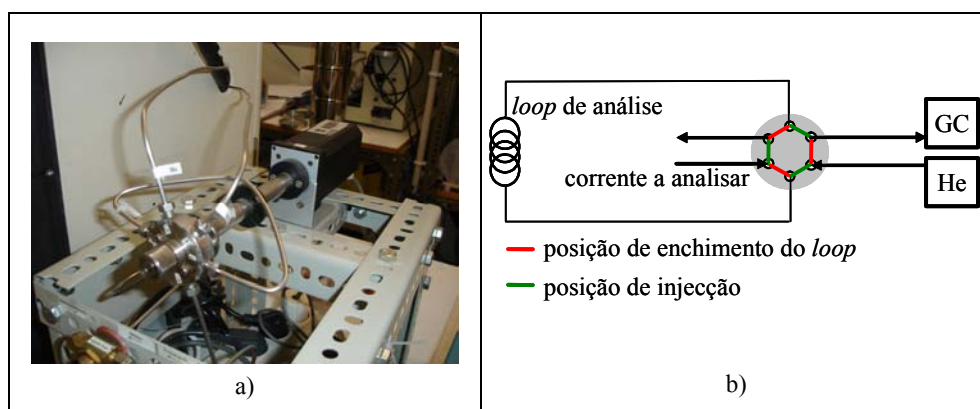


Figura IV.6 Válvula de seis vias usada para as injeções no cromatógrafo (a) e sua representação esquemática (b).

Este programa, após a injeção da amostra, faz também a aquisição dos sinais do FID e do TCD gravando-os num ficheiro. Após a aquisição dos cromatogramas, as áreas referentes a cada pico são calculadas e a composição da corrente é determinada recorrendo às curvas de calibração. A forma como a calibração foi efectuada e as respectivas curvas obtidas estão apresentadas no Apêndice B.

Nas experiências de adsorção de água, a composição da corrente gasosa de saída da balança em equilíbrio com o carvão activado também ia ser determinada através do TCD. No entanto, ao tentar obter a respectiva curva de calibração, verificou-se que o limite de detecção do TCD era superior ao valor das quantidades que seria necessário analisar. Optou-se então por utilizar um medidor de ponto de orvalho modelo *911 Dew-all* da *EG&G* (Figura IV.5 b)). Este detector indica o valor da temperatura, do ponto de orvalho e da humidade relativa da corrente que está a passar pelo sensor.

Após a determinação do primeiro ponto de equilíbrio, a composição da corrente de entrada da balança era alterada e novo ponto de equilíbrio determinado, e assim sucessivamente até se obter a isotérmica completa.

IV.3 Resultados experimentais

IV.3.1 MTBE

As isotérmicas de adsorção do MTBE em cada um dos carvões activados foram determinadas realizando no mínimo duas experiências. Na Tabela IV.1 estão apresentados os valores das massas de carvão activado seco usados em cada uma das experiências e na Figura IV.7 os respectivos pontos de equilíbrio obtidos, representados como a quantidade adsorvida (q) em função da pressão relativa (P/P_0). O valor da pressão de saturação do MTBE, calculado usando a equação de Antoine com as constantes sugeridas por Venimadhavan *et al.* (1994), é de 0.3785 bar à temperatura de realização das experiências (28 °C).

Tabela IV.1 Massa de carvão usado em cada experiência.

	massa (g)		
	experiência 1	experiência 2	experiência 3
BPL	1.59099	2.04790	1.88027
ASC	2.25046	1.95163	---
ASC-Teda	2.00195	2.35813	---

A determinação dos pontos de equilíbrio às pressões relativas mais baixas demorava cerca de oito horas enquanto que nos pontos obtidos às pressões relativas mais elevadas o equilíbrio era atingido aproximadamente uma hora após a alteração da composição da corrente da alimentação à balança.

Em cada experiência, após a aquisição dos pontos de adsorção à pressão parcial mais elevada, o valor desta foi sendo reduzido, tendo-se obtido alguns pontos de equilíbrio de dessorção, representados pelos símbolos abertos na Figura IV.7.

Tal como esperado e de acordo com o verificado no Capítulo II, observa-se que a quantidade adsorvida pelo carvão activado base, BPL, é significativamente superior à adsorvida pelos carvões activados impregnados, ASC e ASC-Teda, em toda a gama de pressões relativas.

Note-se ainda que os pontos de equilíbrio obtidos por dessorção se sobrepõem à isotérmica de adsorção, ou seja, não ocorre histerese.

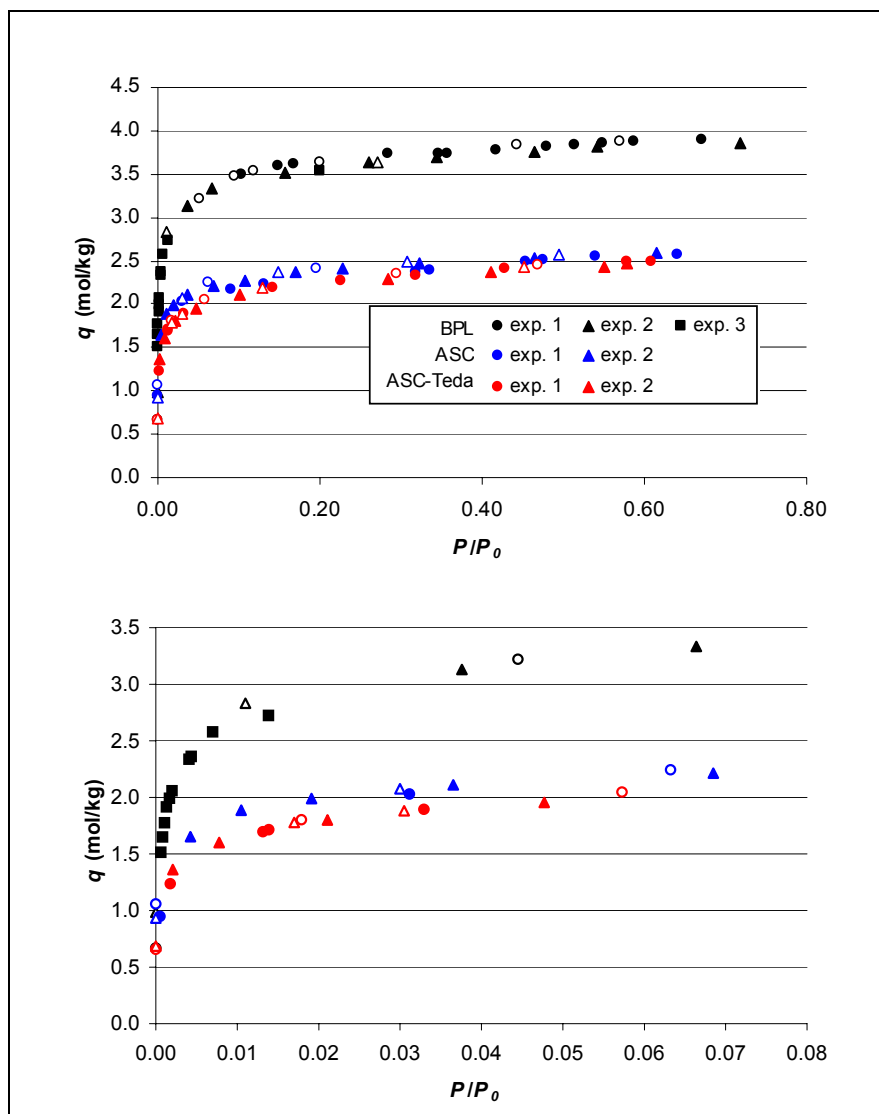


Figura IV.7 Resultados experimentais de adsorção de MTBE: comparação entre carvões (símbolos fechados – adsorção; símbolos abertos – dessorção).

Estes dados experimentais foram seguidamente ajustados às equações previamente apresentadas para descrever as isotérmicas de adsorção do Tipo I. Os parâmetros referentes a cada equação foram obtidos minimizando a função objectivo (FO) descrita pela equação (IV.9) que entra em consideração quer com o erro relativo quer com o absoluto, pesados pelo parâmetro w .

$$FO = w \sum_i (q_{exp_i} - q_{cal_i})^2 + (1-w) \sum_i \frac{(q_{exp_i} - q_{cal_i})^2}{q_{cal_i}^2} \quad (IV.9)$$

Quando w é igual a 0 a FO considera apenas o erro relativo, dando maior relevância aos pontos iniciais (concentrações adsorvidas menores). Pelo contrário, para $w = 1$ somente o erro absoluto é considerado, passando os pontos com valores de q superiores a ter mais importância no ajuste.

Os ajustes efectuados revelaram que, independentemente do valor usado para o parâmetro w da FO, os valores obtidos para os parâmetros das equações das isotérmicas não apresentavam diferenças significativas, optando-se por usar um valor de $w = 0.5$. Os resultados apresentados de seguida foram divididos de acordo com o número de parâmetros que as equações possuem, visto que, em princípio, quanto maior o número de parâmetros de ajuste, melhor este será.

IV.3.1.1 Equações de isotérmicas com dois parâmetros

As equações com dois parâmetros usadas para ajustar os dados experimentais foram a equação de Langmuir (IV.1), a equação de Freundlich (IV.2) e a equação de DR (IV.6). Os valores dos respectivos parâmetros, obtidos por minimização da FO, bem como os valores da própria função objectivo, são dados na Tabela IV.2 para as isotérmicas dos três carvões activados. As correspondentes representações gráficas estão apresentadas na Figura IV.8.

Tabela IV.2 Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas de dois parâmetros obtidos no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE.

	Dubinin-Radushkevich			Freundlich			Langmuir		
	q_{sat} (mol/kg)	E (kJ/mol)	FO	K_F (mol/kg)	n_F	FO	q_{sat} (mol/kg)	K_L (bar ⁻¹)	FO
BPL	3.812	19.82	4.79x10 ⁻²	4.209	8.873	3.46x10 ⁻¹	3.648	1977.9	1.08
ASC	2.507	20.11	5.46x10 ⁻²	2.750	10.221	1.61x10 ⁻¹	2.359	2646.4	3.96x10 ⁻¹
ASC-Teda	2.397	19.14	1.33x10 ⁻²	2.649	9.402	1.19x10 ⁻²	2.265	1417.8	1.60x10 ⁻¹

Verifica-se que entre estas equações a que, em geral, melhor reproduz os resultados experimentais é a equação de DR, embora no caso do ASC-Teda tenha sido obtido um valor da FO ligeiramente inferior no ajuste com a equação de Freundlich.

No entanto, nota-se que para as pressões relativas mais elevadas a quantidade adsorvida vai aumentando ligeiramente, tendência esta que a isotérmica de DR não consegue descrever, principalmente na adsorção nos carvões ASC e ASC-Teda.

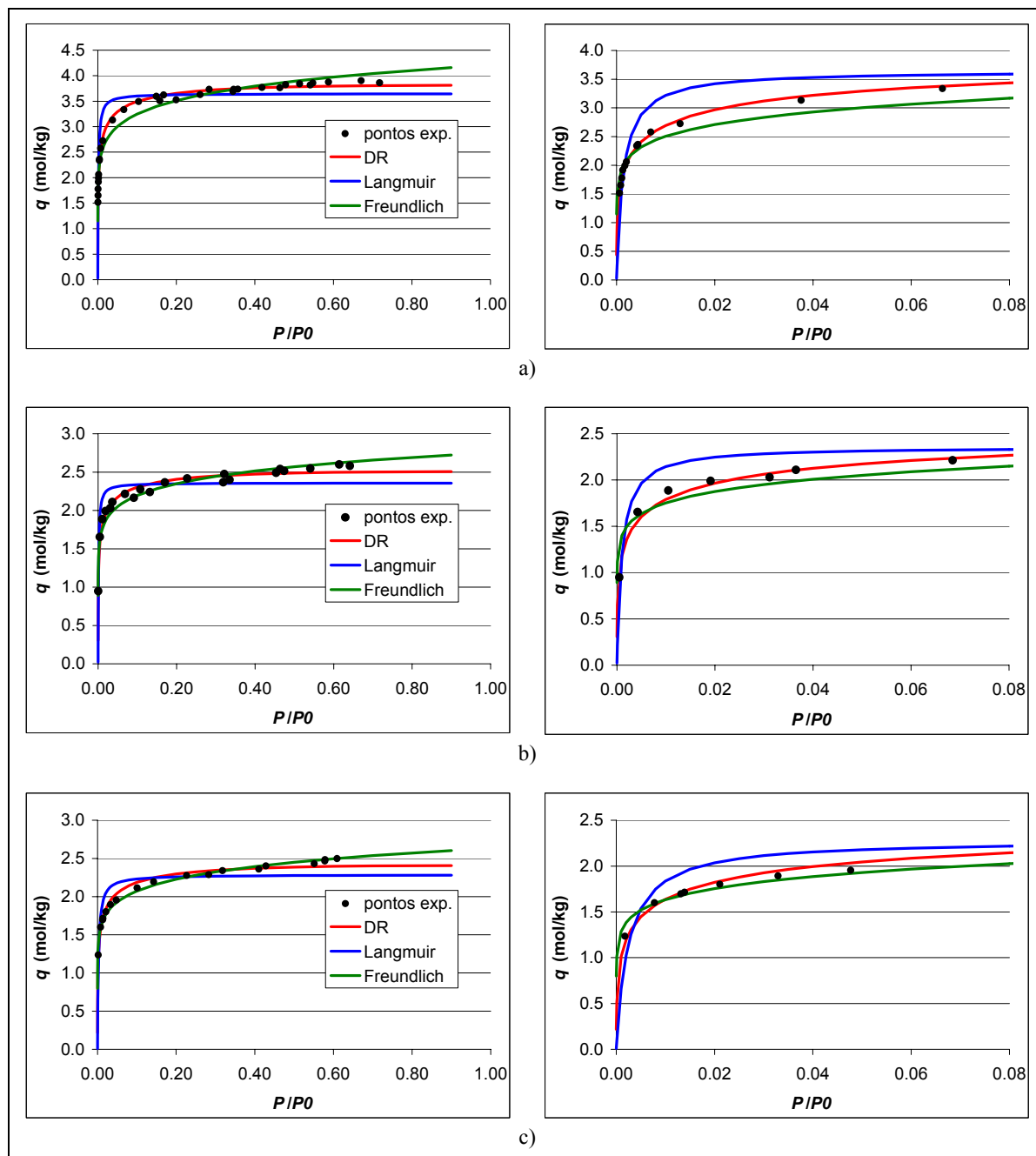


Figura IV.8 Representação gráfica das equações das isotérmicas de dois parâmetros obtidas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.

IV.3.1.2 Equações de isotérmicas com três parâmetros

As isotérmicas de Sips (IV.3), Toth (IV.4) e DA (IV.7) foram as equações de três parâmetros utilizadas para representar o equilíbrio de adsorção do MTBE nos três carvões, sendo que os respectivos parâmetros, igualmente obtidos por minimização da FO, se encontram na Tabela IV.3, e os gráficos correspondentes na Figura IV.9.

Tabela IV.3 Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas de três parâmetros obtidos no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE.

		BPL	ASC	ASC-Teda
Dubinin-Astakhov	q_{sat} (mol/kg)	3.850	2.519	2.503
	E (kJ/mol)	19.91	20.09	21.02
	n_{DA}	1.80	1.91	1.40
	FO	3.70×10^{-2}	5.37×10^{-2}	6.64×10^{-3}
Sips	q_{sat} (mol/kg)	4.374	2.799	3.235
	K_S (bar ⁻¹)	910.2	1181.6	280.2
	n_S	2.70	2.54	3.62
	FO	2.46×10^{-2}	3.38×10^{-2}	4.42×10^{-3}
Toth	q_{sat} (mol/kg)	4.614	2.919	3.838
	K_T (bar ⁻¹)	178322	115286	16912186
	n_T	0.28	0.30	0.17
	FO	2.16×10^{-2}	3.29×10^{-2}	3.64×10^{-3}

Observa-se que qualquer destas equações reproduz bem os resultados experimentais, em toda a gama de pressões relativas, não existindo diferenças significativas entre os valores das diferentes FO obtidos, embora os valores correspondentes à isotérmica de Toth sejam menores para todos os carvões.

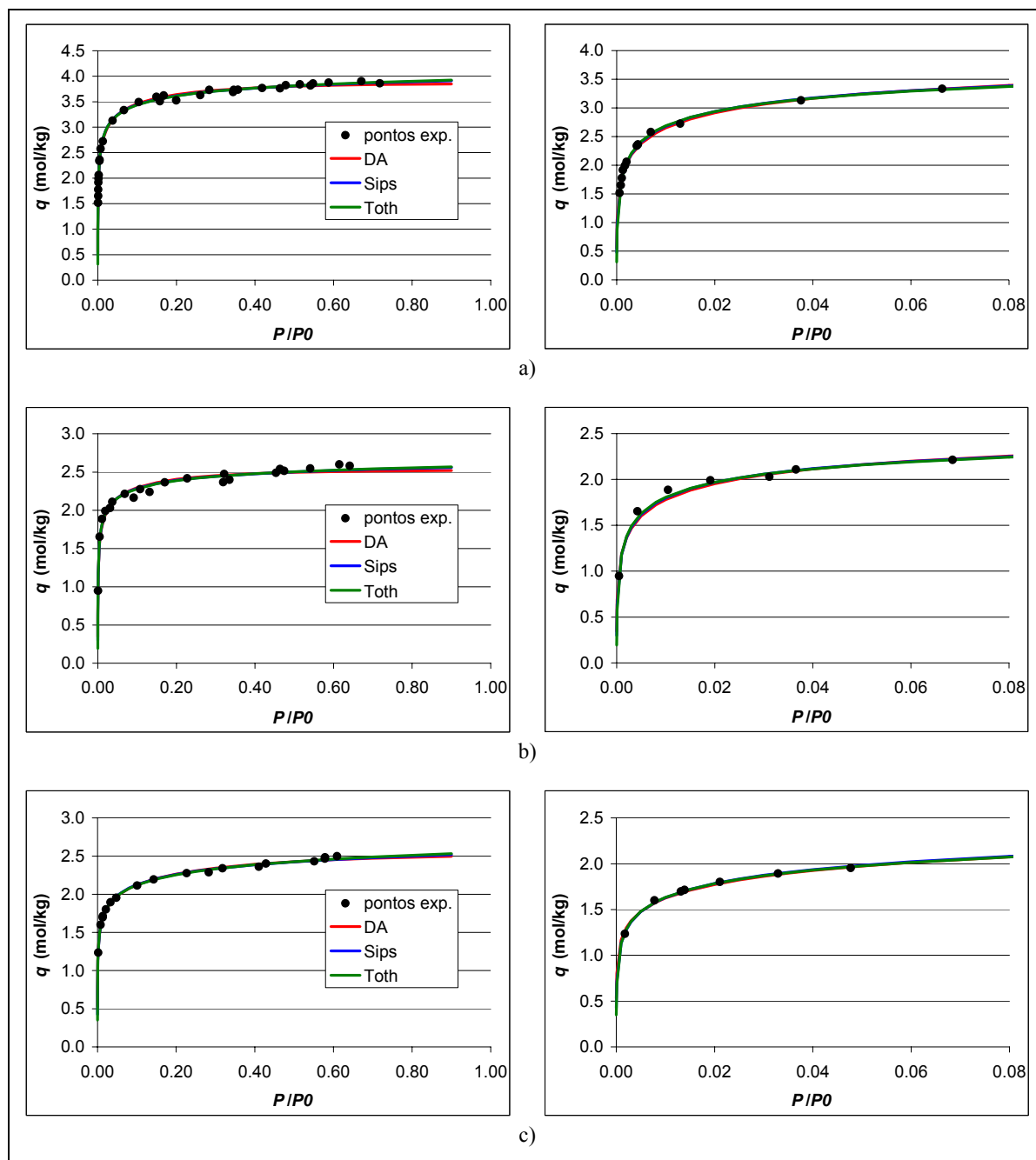


Figura IV.9 Representação gráfica das equações das isotérmicas de três parâmetros obtidas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de MTBE: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.

IV.3.2 Água

Nas experiências realizadas com o vapor de água foram somente determinados pontos de equilíbrio de adsorção, sendo que cada ponto demorava entre 12 e 48 horas a ser obtido. Na Tabela IV.4 estão indicados os valores da massa seca de cada carvão activado usados nas diversas experiências. Durante a realização de várias destas experiências surgiram alguns problemas, nomeadamente a avaria do medidor de humidade e falha de corrente eléctrica, o que levou a que essas experiências tivessem que ser interrompidas.

Tabela IV.4 Massa de carvão usado em cada experiência.

	massa (g)				
	experiência 1	experiência 2	experiência 3	experiência 4	experiência 5
BPL	1.9160*	2.0216†	1.9157*	1.9737	
ASC	1.5310*	1.7980*	1.6722*	1.5561*	1.6103
ASC-Teda	1.9956	1.8591*	2.1077		

* - falhou a corrente eléctrica; † - medidor de humidade avariou

O valor da pressão de saturação da água a 28°C foi também calculado usando a equação de Antoine com os parâmetros propostos por Reid *et al.* (1977) tendo sido obtido um valor de 0.037 bar.

As isotérmicas obtidas são comparadas na Figura IV.10. Observa-se que as isotérmicas dos dois carvões impregnados são muito semelhantes para toda a gama de pressões relativas. Nota-se ainda que a isotérmica do BPL é também análoga até um valor de humidade relativa de cerca de 60%, ponto a partir do qual este carvão adsorve maior quantidade de água.

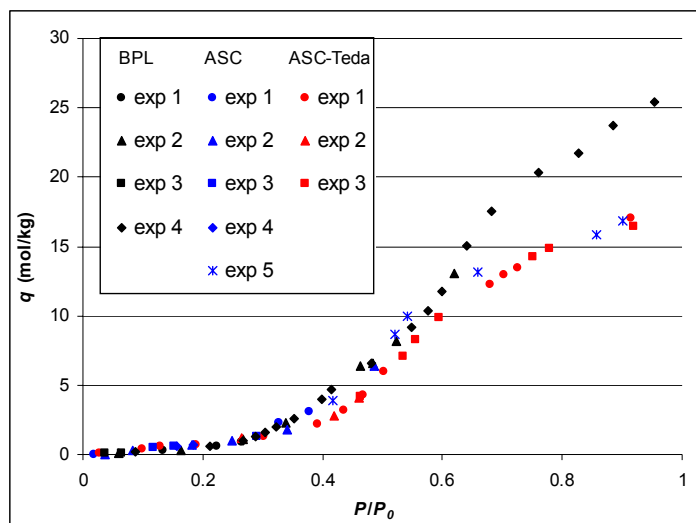


Figura IV.10 Resultados experimentais de adsorção de vapor de água: comparação entre carvões.

As equações de DA (IV.7) e de DS (IV.8) foram usadas no ajuste destas isotérmicas. Os parâmetros referentes a cada equação foram obtidos minimizando a mesma função objectivo (IV.9). No entanto, nestes ajustes a escolha do valor do parâmetro w da FO revelou-se importante. No caso da equação de DA, somente com um valor de $w = 1$ a curva resultante do ajuste conseguia descrever a forma da isotérmica, sendo um valor de 0.99 suficiente para tal já não acontecer. No que diz respeito à equação de DS, a selecção do valor de w permite melhorar o ajuste nas composições mais baixas ou nas mais elevadas de acordo com o explicado anteriormente, tendo-se optado por uma solução de compromisso, ou seja, $w = 0.5$.

Os valores dos parâmetros obtidos, utilizando na FO os valores adequados de w para cada equação, estão apresentados na Tabela IV.5 e as curvas correspondentes representadas na Figura IV.11.

Tabela IV.5 Valores dos parâmetros das equações das isotérmicas usadas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de vapor de água.

	Dubinin-Astakhov			Dubinin-Serpinski		
	q_{sat} (mol/kg)	E (kJ/mol)	n_{DA}	q_0 (mol/kg)	K_{ser1}	K_{ser2} (kg/mol)
BPL	25.884	1.535	1.603	1.132	2.022	0.020
ASC	16.789	1.933	2.197	0.826	2.386	0.033
ASC-Teda	16.973	1.671	2.029	0.871	2.095	0.029

A observação dos gráficos permite verificar que a humidades relativas superiores a cerca de 30% ambas as equações conseguem representar bem os pontos experimentais; no entanto, na

zona de composição mais baixa (menores P/P_0) o ajuste dado pela equação de DS é consideravelmente melhor.

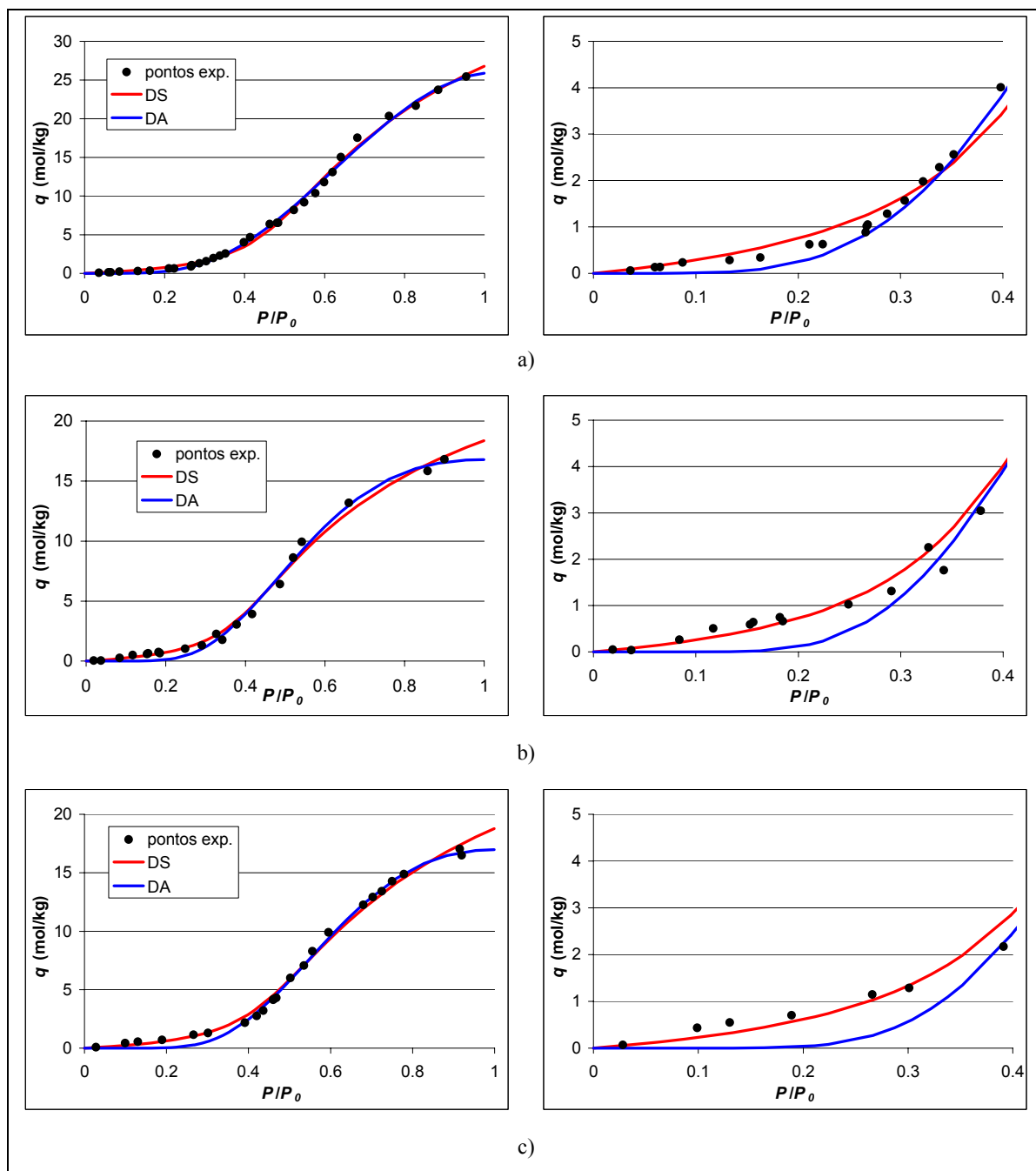


Figura IV.11 Representação gráfica das equações das isotérmicas usadas no ajuste aos resultados experimentais de adsorção de vapor de água: a) BPL, b) ASC, c) ASC-Teda.

IV.4 Conclusões

As isotérmicas de adsorção, a 28 °C, do MTBE e do vapor de água no carvão activado base, BPL, e nos carvões activados impregnados, ASC e ASC-Teda, foram obtidas por um método gravimétrico em fluxo de ar.

Os resultados experimentais de adsorção de MTBE permitiram verificar que a quantidade adsorvida pelo BPL é significativamente superior à adsorvida pelos carvões activados impregnados em toda a gama de pressões relativas. Pela determinação de alguns pontos de equilíbrio de dessorção conclui-se que não ocorre histerese.

Estes dados foram seguidamente ajustados a equações habitualmente utilizadas na modelização de isotérmicas do Tipo I e os respectivos parâmetros obtidos. De entre as equações usadas que possuem dois parâmetros, a de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich, a que mostrou descrever, em geral, melhor os resultados experimentais foi a equação de DR. No entanto, notou-se que para as pressões relativas mais elevadas a quantidade adsorvida vai aumentando ligeiramente, tendência esta que a isotérmica de DR não consegue seguir. Todas as equações de três parâmetros testadas, de Sips, de Toth e de Dubinin-Astakhov, conseguem reproduzir totalmente as isotérmicas experimentais, embora com a isotérmica de Toth, valores ligeiramente inferiores tenham sido obtidos para a função objectivo em todos os carvões.

Relativamente aos resultados experimentais de adsorção do vapor de água observou-se que as isotérmicas dos dois carvões impregnados são muito semelhantes em toda a gama de pressões relativas. Notou-se ainda que a isotérmica do BPL é também idêntica até um valor de humidade relativa de cerca de 60%, ponto a partir do qual a quantidade adsorvida por este carvão é superior à dos carvões impregnados.

Os parâmetros das equações de Dubinin-Astakhov e de Dubinin-Serpinski, frequentemente usadas na descrição de isotérmicas de Tipo V, foram posteriormente determinados pelo ajuste aos dados relativos a cada carvão. Conclui-se que para pressões relativas acima de cerca de 0.3 as duas equações conseguem representar bem os pontos experimentais; no entanto, na zona de composição mais baixa o ajuste dado pela equação de DS é bastante superior.

Nomenclatura

A	potencial de adsorção	J mol^{-1}
E	energia característica do sistema nas isotérmicas de DR e DA	J mol^{-1}
K_F	constante de adsorção da isotérmica de Freundlich	mol kg^{-1}
K_L	constante de adsorção da isotérmica de Langmuir	bar^{-1}
K_S	constante de adsorção da isotérmica de Sips	bar^{-1}
K_{ser1}	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	- - -
K_{ser2}	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	kg mol^{-1}
K_T	constante de adsorção da isotérmica de Toth	bar^{-1}
n_{DA}	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Astakhov	- - -
n_F	parâmetro da isotérmica de Freundlich	- - -
n_S	parâmetro da isotérmica de Sips	- - -
n_T	parâmetro da isotérmica de Toth	- - -
P	pressão parcial do soluto	bar
P_0	pressão de saturação do soluto	bar
q	concentração de soluto na fase adsorvida	mol kg^{-1}
q_0	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	mol kg^{-1}
q_{sat}	concentração de saturação do soluto na fase adsorvida	mol kg^{-1}
q_{cal}	concentração de soluto na fase adsorvida calculada	mol kg^{-1}
q_{exp}	concentração de soluto na fase adsorvida determinada experimentalmente	mol kg^{-1}
R_g	constante universal dos gases perfeitos	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	temperatura	K
w	parâmetro de peso entre o erro relativo e o absoluto na equação da função objectivo	- - -

Lista de Siglas

DA	Dubinin-Astakhov
DR	Dubinin-Radushkevich
DS	Dubinin-Serpinski

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

FID	detector de ionização de chama
FO	função objectivo
MTBE	metil terc butil éter
TCD	detector de condutividade térmica

Referências

- Adams, L. B., Hall, C. R., Holmes, R. J. e Newton, R. A., "An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons", *Carbon*, **26** (4): 451-459 (1988).
- Balieu, E., "Fundamental aspects in air filtration and purification by means of activated carbon filters", *Gas Separation Technology*: 90-136 (1990).
- Davenport, A. C., Glynn, T. J. e Rhambarose, H., "Coast guard exposure to gasoline, MTBE, and Benzene vapors during inspection of tank barges", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **61** (6): 865-872 (2000).
- Do, D. D., "Adsorption analysis: equilibria and kinetics", Imperial College Press, London (1998).
- Dubinin, M. M. e Serpinski, V. V., "Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents", *Carbon*, **19** (5): 402-403 (1981).
- Malik, A. A., Meddings, P. R., Patel, A. e Thomas, K. M., "Competitive effects in the adsorption of CH₃I on KI-impregnated activated carbons in the presence of CO₂", *Carbon*, **34** (4): 439-447 (1996).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids" 3^a Ed., McGraw-Hill, New York (1977).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Sing, K., "Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications", Academic Press, San Diego (1999).
- Rubotherm: <http://www.rubotherm.de/ENGL/MAINFR021.HTM>, consultada em Janeiro de 2006.
- Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons, New York (1984).
- Stoeckli, F., Jakubov, T. e Lavanchy, A., "Water adsorption in active carbons described by the Dubinin-Astakhov equation", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, **90**: 783-786 (1994).
- Talu, O. e Meunier, F., "Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon", *AIChE Journal*, **42** (3): 809-819 (1996).
- Vainiotalo, S. e Ruonakangas, A., "Tank truck driver exposure to vapors from oxygenate or reformulated gasolines during loading and unloading", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **60** (4): 518-525 (1999).
- Vainiotalo, S., Peltonen, Y., Ruonakangas, A. e Pfäffli, P., "Customer exposure to MTBE, TAME, C6 alkyl methyl ethers, and benzene during gasoline refueling." *Environmental Health Perspectives*, **107** (2): 133-140 (1999).

Venimadhavan, G., Buzad, G., Doherty, M. F. e Malone, M. F., "Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation", *AIChE Journal*, **40**: 1814-1824 (1994).

Wood, G. O., "Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations. A review with compilations and correlations." *Carbon*, **39** (3): 343-356 (2001).

Yang, R. T., "Gas separation by adsorption processes", Imperial College Press, London (1997).

V. Instalação de leito fixo: estudo experimental e modelização

V.1 Introdução

No âmbito do tema da protecção individual, quer para fins militares quer em higiene e segurança no trabalho, encontram-se na literatura diversos estudos de determinação de equilíbrio de adsorção em carvões activados. Tal é verdade, nomeadamente no que diz respeito à determinação de isotérmicas de diferentes compostos orgânicos voláteis (Eiden e Schlunder, 1990; Cho, 1994; Biron e Evans, 1998; He *et al.*, 2004), de compostos inorgânicos (Chiou e Reucroft, 1977; Reucroft e Chiou, 1977) e mesmo de vapor de água (Mahle e Friday, 1989; Lodewyckx *et al.*, 2001; Qi e LeVan, 2005). Investigações relativas ao equilíbrio de adsorção multicomponente nas quais um dos compostos é o vapor de água são também frequentes (Freeman e Reucroft, 1979; Rudisill *et al.*, 1992; Russell e LeVan, 1997; Taqvi *et al.*, 1999; Linders *et al.*, 2001).

No entanto, trabalhos de estudo de adsorção dinâmica em leitos de carvão activado são bem mais escassos e seguem habitualmente duas vertentes. Uma em que são obtidas as curvas de quebra completas e outra na qual são apenas determinados tempos de quebra correspondentes a uma concentração pré definida para várias condições de operação sendo, neste último caso, a análise dos dados efectuada recorrendo usualmente à equação de Wheeler-Jonas (Ackley, 1987; Wood, 2002; Lodewyckx e Verhoeven, 2003; El-Sayed *et al.*, 2006). Relativamente ao

primeiro tipo de estudos referido, existem alguns trabalhos nos quais não é realizada qualquer análise quantitativa (Adams *et al.*, 1988; Cho, 1994), outros em que as curvas são ajustadas por equações simplificadas como as de Bohart-Adams (Karpowick *et al.*, 1995; Piscitelle *et al.*, 1998) e de Yoon-Nelson (Yoon *et al.*, 1996; Tsai *et al.*, 2000; Olivier *et al.*, 2005) e ainda mais raramente, estudos em que a análise é efectuada por modelos baseados em balanços materiais dinâmicos (Murillo *et al.*, 2004). No que diz respeito à obtenção de curvas de quebra de vapor de água em leitos de carvões activados, os trabalhos de Appel (1998), de Qi (2003) e de Lee *et al.* (2005) são os únicos de que se tem conhecimento. Park e Knaebal (1992) realizaram alguns estudos de dinâmica de adsorção de vapor de água mas em leitos de sílica gel.

Após a determinação das isotérmicas de adsorção dos sistemas em estudo e por forma a concretizar o objectivo proposto, pretende-se agora obter curvas de quebra experimentais que permitam validar os modelos desenvolvidos neste trabalho.

V.2 Instalação experimental

As curvas de quebra experimentais foram determinadas na instalação, montada para o efeito, cuja fotografia e representação esquemática se apresentam respectivamente na Figura V.1 e na Figura V.2. Nesta instalação salientam-se quatro zonas: a de geração da corrente de alimentação ao leito, a da coluna de adsorção (filtro), a de análise da composição da corrente à saída do leito e a de aquisição de dados.

Os filtros usados nas máscaras de protecção individual são de espessura reduzida, 2 a 4 cm, e possuem um diâmetro entre 8 e 10 cm. Pretendia-se obter resultados num leito com configuração semelhante à dos filtros, pelo que uma coluna em aço inox, constituída por três partes, foi especialmente concebida para a instalação (Figura V.3). O adsorvente era colocado na zona intermédia da coluna formando um leito com 4 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento. As zonas superior e inferior ao leito são de forma cónica, estando preenchidas com esferas de vidro, por forma a permitir o aumento (na entrada) ou a redução (na saída) gradual da área de escoamento desde a área das tubagens de ligação (de $\frac{1}{4}$ in de diâmetro) até à área do leito.

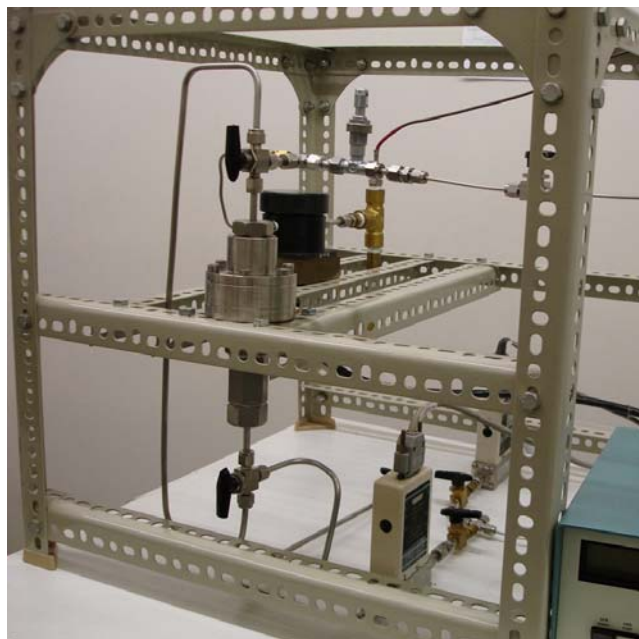


Figura V.1 Instalação usada na determinação das curvas de quebra.

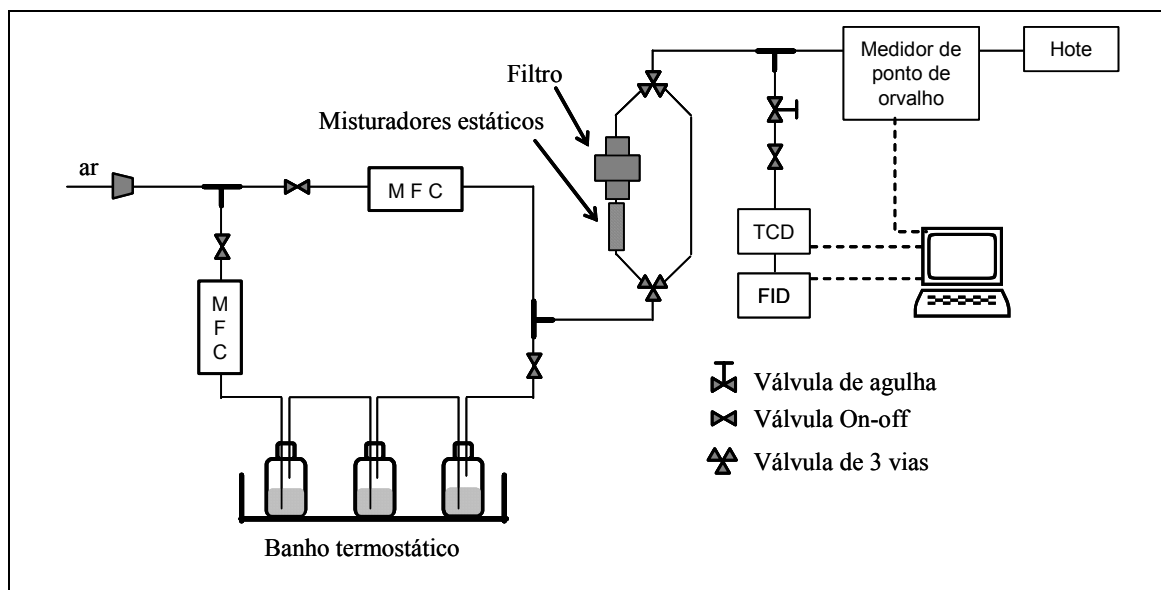


Figura V.2 Representação esquemática da instalação usada na determinação das curvas de quebra.

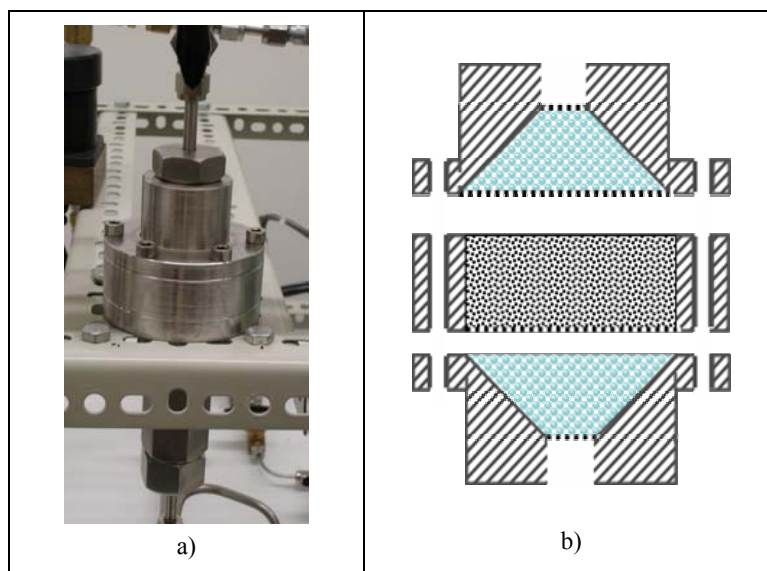


Figura V.3 Coluna usada na instalação de determinação das curvas de quebra (a) e respectiva representação esquemática (b).

Tal como nas experiências de determinação do equilíbrio de adsorção, a corrente de alimentação à coluna foi gerada pela mistura de duas correntes, uma de ar seco e outra proveniente dos borbulhadores que continham MTBE ou água destilada e que estavam colocados na tina do mesmo banho termostático. No entanto, o caudal de cada uma destas correntes foi, nestas experiências, fixado recorrendo a controladores de caudal mássico (MFC) da *Hastings* calibrados para o ar. Foram usados controladores com gamas de 0 a 100 cm³/min (0°C e 760 mmHg), 0 a 500 cm³/min e 0 a 3 L/min dependendo da experiência a efectuar. A homogeneização da corrente de entrada foi garantida pela passagem desta por misturadores estáticos da *Sulzer* contidos num tubo ligado imediatamente antes da entrada da coluna.

Duas válvulas de três vias ligadas à entrada e saída da coluna permitem efectuar um *by-pass* a esta sempre que necessário.

Os equipamentos de análise são comuns à instalação descrita no Capítulo anterior, estando a corrente de saída da coluna ligada ao sensor do medidor de ponto de orvalho. Para a realização das experiências com MTBE existe ainda a possibilidade de efectuar uma derivação desta corrente com ligação ao cromatógrafo, a caudal reduzido controlado por uma válvula de agulha.

Durante a realização das experiências de adsorção do vapor de água, o valor do ponto de orvalho da corrente de saída foi determinado em contínuo pelo respectivo medidor e adquirido periodicamente através de um programa em *Labview*, utilizando igualmente o mesmo sistema de aquisição de dados. No Apêndice C são apresentados alguns comentários relativos ao medidor de ponto de orvalho.

No caso das experiências de adsorção de MTBE a corrente de entrada no cromatógrafo foi ligada directamente ao TCD, isto é, sem coluna, que por sua vez ligava ao FID e a voltagem indicada pelos dois medidores adquirida periodicamente. A relação entre a voltagem lida no FID e a concentração de MTBE foi estabelecida através de uma regressão linear entre o valor obtido quando estava a passar ar seco, isto é, concentração nula, e a voltagem correspondente à concentração de alimentação, ou seja, com a coluna saturada. Para tal, os valores das concentrações de alimentação correspondentes a cada uma das condições das diferentes experiências foram previamente determinados.

As experiências foram realizadas numa sala com temperatura controlada, tendo-se verificado, pela aquisição do sinal de um termopar em contacto com o ar ambiente, oscilações inferiores a ± 0.5 °C, excepto em duas experiências que serão mencionadas na secção de apresentação dos resultados. Deve-se, no entanto, salientar que as variações na temperatura indicada pelo medidor de ponto de orvalho, ligado à saída da coluna, eram ainda menores que as obtidas com o termopar.

V.3 Modelos

A análise das curvas de quebra obtidas na instalação acima descrita foi efectuada utilizando um modelo equivalente ao modelo resistências modificado apresentado no Capítulo III para a geometria G2, no qual se considera somente adsorção. Os balanços materiais para as fases fluida e sólida que representam o modelo e respectivas condições inicial e fronteira após adimensionalização são dados pelas equações (V.1) a (V.6), mantendo-se o significado de cada variável.

– Fase fluida

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \theta} - Nf(f - f^*) = 0 \quad (V.1)$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (V.2)$$

$$x = 0 \quad f - \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (V.3)$$

$$x = 1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (V.4)$$

– **Fase sólida**

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \theta} = Nd \left(y^* - \bar{y} \right) \quad (V.5)$$

$$\theta = 0 \quad \bar{y} = 0 \quad (V.6)$$

Nas simulações foi considerado que o equilíbrio de adsorção é representado pelas equações de Toth e de Dubinin-Serpinski (DS) respectivamente para o MTBE e para a água. Visto que o cálculo do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF é efectuado pela difusividade efectiva homogénea (III.87), que tem em consideração o valor local da derivada da isotérmica, torna-se necessário obter as derivadas de cada uma das equações das isotérmicas. As expressões de cada uma destas derivadas são apresentadas no Apêndice D.

$$D_{he} = \frac{De}{\rho_{ap}} \frac{1}{\frac{dq}{dC_p}} \quad (V.7)$$

Tal como referido no Capítulo III, a determinação dos valores de f^* e y^* é efectuada pela igualização dos termos de transferência para a fase sólida dos dois balanços materiais em conjunto com a equação da isotérmica de adsorção, ou seja, calculando o valor de f^* que satisfaz a equação (V.8), na qual y^* foi substituído pela respectiva equação da isotérmica.

$$\left(f - f^* \right) - \frac{Nd \xi}{Nf} \left(y^* - y \right) = 0 \quad (V.8)$$

Quando o equilíbrio de adsorção é descrito pela isotérmica de Langmuir a equação resultante é uma equação quadrática em f^* sendo possível calcular o seu valor algebricamente. Com as

isotérmicas de Toth e DS tal não é possível, pelo que este cálculo foi efectuado numericamente pelo método das bissecções sucessivas.

Algumas simulações de adsorção de vapor de água em leitos de carvão activado BPL usando um modelo simplificado (modelo dispersão) foram também efectuadas. Os resultados obtidos estão apresentados no Apêndice E.

V.4 Resultados

V.4.1 MTBE

Foram realizadas seis experiências de adsorção de MTBE, duas com cada carvão às pressões relativas de 0.007 e 0.0013 respectivamente. Na Tabela V.1 estão apresentados dados relativos a cada experiência bem como os valores dos parâmetros adimensionais dos modelos calculados usando as correlações referidas no Capítulo III. Da informação apresentada nesta Tabela deve-se salientar o facto do valor de ξNd depender significativamente do valor de f . Note-se que nas simulações base do Capítulo III, nas quais se considera isotérmica de Langmuir, este parâmetro varia entre 25 ($f=0$) e 51 ($f=1$).

Tabela V.1 Dados e parâmetros das experiências relativas à adsorção de MTBE em leito fixo.

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6
carvão	BPL	ASC	ASC-Teda	BPL	ASC	ASC-Teda
P/P_0	0.007	0.007	0.007	0.0013	0.0013	0.0013
massa carvão (g)	11.5337	14.5338	14.7484	11.2939	14.6902	14.7476
ε	0.453	0.449	0.441	0.464	0.443	0.441
Q_t (cm³/min)	2682	2682	2682	2653	2653	2653
τ (s)	0.2547	0.2523	0.2480	0.2640	0.2517	0.2508
ξ	24579	20490	19955	92587	82232	82385
Pe	59.6	59.6	59.6	59.7	59.7	59.7
Nf	35.6	35.9	36.4	35.0	36.4	36.5
ξNd ($f=0$)	0.052	0.075	0.0004	0.202	0.300	0.0015
ξNd ($f=1$)	291	261	284	196	177	225
$t_{st\ exp}$ (min)	106	87	85	415	351	----
$t_{st\ isot}$ (min)	104	86	82	407	345	344

As curvas de quebra obtidas são comparadas na Figura V.4. No caso da experiência 6 verificou-se que quando esta foi terminada a coluna ainda não se encontrava totalmente saturada. Este facto foi corrigido considerando a voltagem correspondente à concentração de entrada igual à indicada pelo FID nas outras duas experiências à mesma concentração.

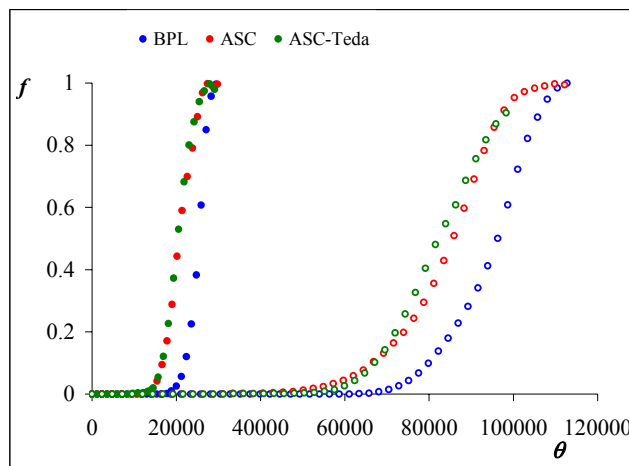


Figura V.4 Comparação entre as curvas de quebra obtidas nas diferentes experiências: símbolos a cheio $P/P_0 = 0.007$; símbolos abertos $P/P_0 = 0.0013$.

Comparando os valores dos tempos estequiométricos obtidos experimentalmente ($t_{st\ exp}$) com os teóricos ($t_{st\ isot}$), isto é, de acordo com a isotérmica de adsorção determinada anteriormente, que estão apresentados na Tabela V.1, verifica-se que os primeiros são sempre superiores mas com erros inferiores a 4%.

Algumas curvas obtidas por simulação foram comparadas com os pontos experimentais e os resultados obtidos estão apresentados na Figura V.5 e na Figura V.6 para as experiências a $P/P_0 = 0.007$ e $P/P_0 = 0.0013$ respectivamente. A análise das curvas obtidas com os parâmetros da Tabela V.1 (linha vermelha) para cada experiência permitiu notar que a dispersão no leito era superior à prevista, pelo que foram efectuadas simulações com um número de Peclet de 10 (linha azul). Verificou-se que estas simulações representam razoavelmente as experiências realizadas com o carvão activado BPL. Por outro lado, observa-se ainda que, em todas as experiências realizadas com os carvões activados impregnados, as frentes de concentração são mais largas do que as obtidas nas respectivas experiências com o BPL (ou seja, à mesma concentração). Olivier *et al.* (2005) determinaram curvas de quebra de benzeno e Adams *et al.* (1988) de metanol em leitos de carvão BPL e ASC, também fornecidos pela Chemviron Carbon. Comparando as duas curvas obtidas nesses

trabalhos verifica-se, em ambos, que as referentes ao carvão impregnado são também mais dispersivas, sendo esses resultados concordantes com os determinados neste trabalho. Para tentar justificar este comportamento, simulações nas quais foi admitida uma maior resistência interna foram também realizadas, isto é, foi considerado um valor menor de ξNd (linha verde, na qual $\xi Nd (f = 1) = 37$). Verificou-se que as experiências com os carvões activados impregnados passam a ser melhor representadas por estas simulações.

Atendendo a que no âmbito do tema em estudo neste trabalho, um dos objectivos da aplicação dos modelos é conseguir prever o tempo de vida útil dos filtros, dada uma determinada concentração de quebra habitualmente baixa, foram também representados, nestas Figuras, gráficos com a zona inicial da curva de quebra ampliada. No que diz respeito ao carvão BPL, observa-se que a curva de simulação que melhor representa a curva de quebra na sua totalidade segue, mesmo nesta gama de concentrações, razoavelmente os pontos experimentais. No caso dos carvões impregnados essa representação não é tão próxima. No entanto, os tempos previstos pela simulação são inferiores aos experimentais (ou seja a previsão é conservativa), o que em termos de segurança do utilizador é preferível.

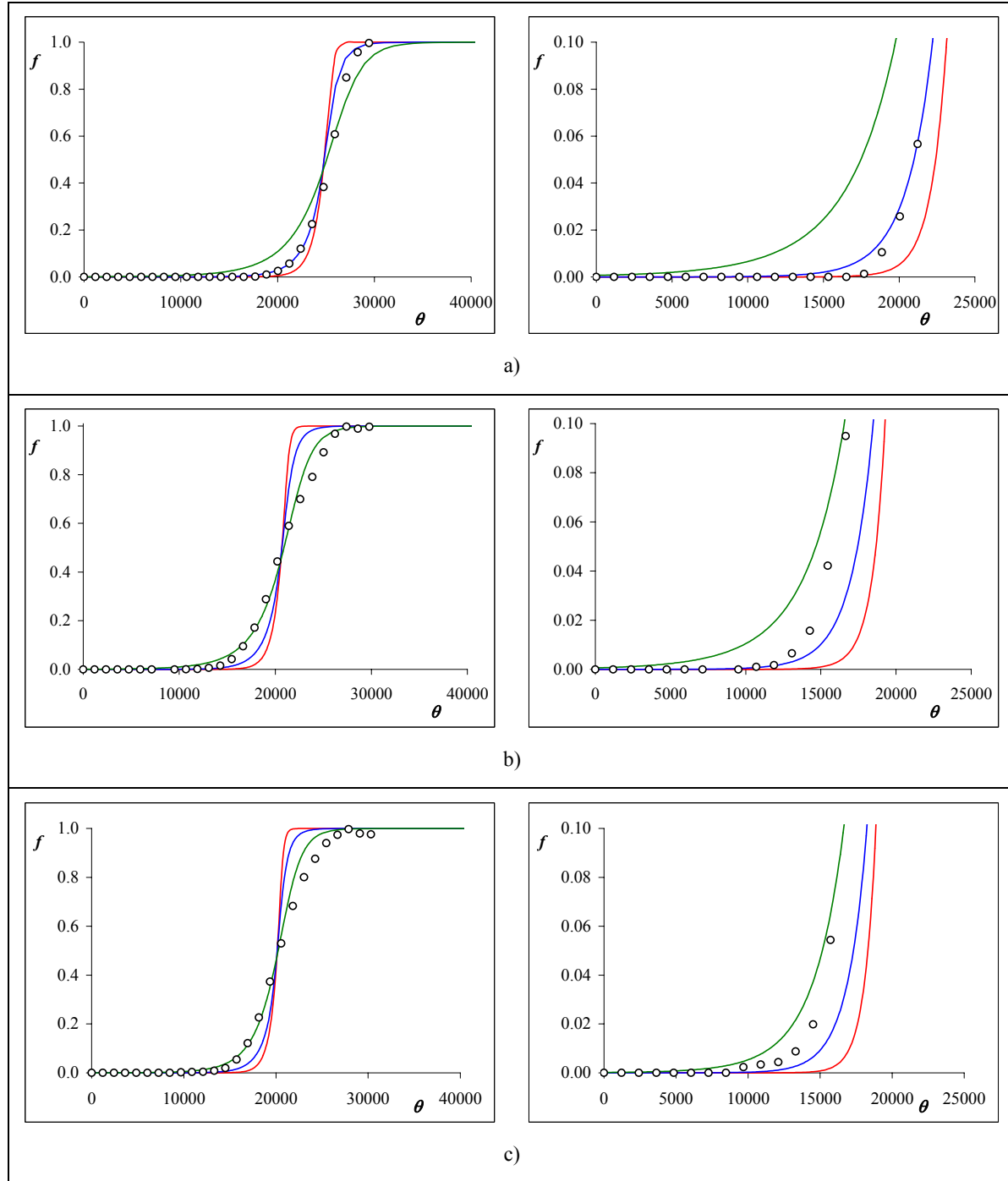


Figura V.5 Experiências de adsorção de MTBE em leito fixo com alimentação a $P/P_0 = 0.007$: a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda (o – pontos experimentais; — simulações (linha vermelha – parâmetros da Tabela V.1; linha azul – $Pe=10$; linha verde – $Pe=10$ e $\xi Nd (f=1)=37$)).

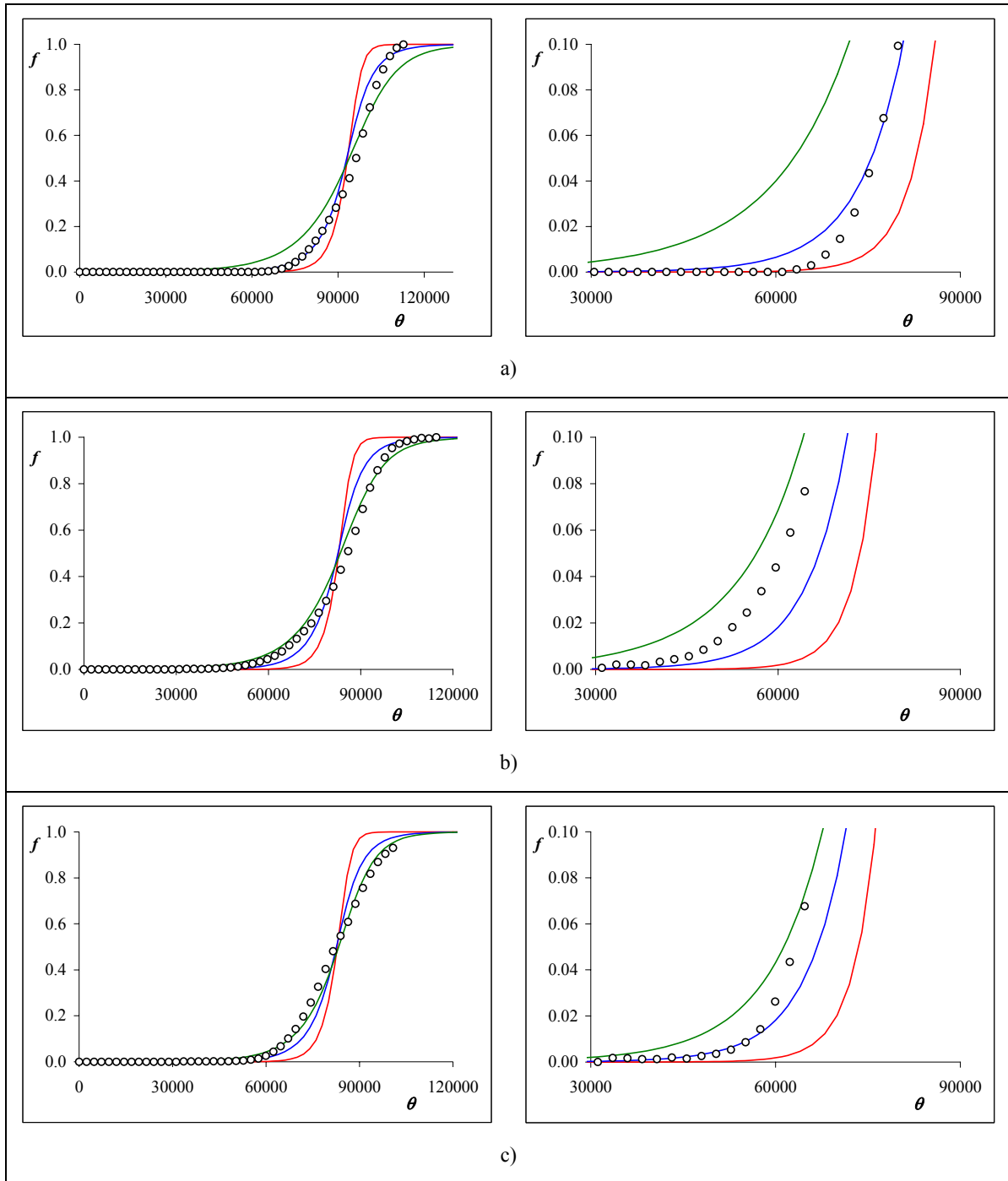


Figura V.6 Experiências de adsorção de MTBE em leito fixo com alimentação a $P/P_0 = 0.0013$: : a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda (o – pontos experimentais; — simulações (linha vermelha – parâmetros da Tabela V.1; linha azul – $Pe=10$; linha verde – $Pe=10$ e $\xi Nd (f=1)=37$)).

V.4.2 Água

No estudo de adsorção dinâmica de vapor de água foram efectuados dois tipos de experiências. O primeiro tipo consistiu na determinação de quatro curvas de quebra por saturação sequencial do leito, isto é, partindo de um leito seco foi alimentada uma corrente com cerca de 20% de humidade relativa até que a concentração da corrente à saída do leito fosse próxima da de entrada, sendo este o estado inicial da determinação seguinte realizada pela alimentação de uma corrente com aproximadamente 40% de humidade relativa, e assim sucessivamente com alimentações de cerca de 60% e 80% de humidade relativa. Foi realizada uma experiência deste tipo com cada um dos carvões activados, estando os respectivos dados e parâmetros apresentados na Tabela V.2, na Tabela V.3 e na Tabela V.4.

Tabela V.2 Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão BPL.

	Experiência 1			
carvão	BPL			
massa carvão (g)	11.5543			
ε	0.452			
Tipo de teste	0 – 20%	20 – 40%	40 – 60%	60 – 80%
P/P_0 inicial	0.001	0.178	0.352	0.547
P/P_0 final	0.197	0.370	0.560	0.780
Q_t (cm³/min)	2749	2738	2748	2730
τ (s)	0.248	0.249	0.248	0.250
ξ	2550	5090	12737	17937
Pe	57.6	57.6	57.6	57.5
Nf	75.3	75.4	75.3	75.5
ξNd ($f=f_{inicial}$)	217.4	187.2	135.0	67.4
ξNd ($f=1$)	83.3	46.9	47.4	96.8
$t_{st\ isot}$ (min)	10.5	16.3	40.6	39.1

Tabela V.3 Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão ASC.

	Experiência 2			
carvão	ASC			
massa carvão (g)	13.6462			
ε	0.482			
Tipo de teste	0 – 20%	20 – 40%	40 – 60%	60 – 80 %
P/P_0 inicial	0.007	0.204	0.397	0.578
P/P_0 final	0.210	0.400	0.582	0.810
Q_t (cm³/min)	2753	2739	2730	2732
τ (s)	0.264	0.265	0.266	0.266
ξ	2851	7634	13372	14645
Pe	57.6	57.6	57.5	57.5
Nf	71.0	71.2	71.3	71.3
ξNd ($f = f_{inicial}$)	208.4	171.8	65.6	71.2
ξNd ($f = 1$)	61.0	36.6	65.7	123.9
$t_{st\ isot}$ (min)	12.3	27.5	36.6	22.9

Tabela V.4 Dados e parâmetros da experiência de saturação sequencial de vapor de água em leito fixo de carvão ASC-Teda.

	Experiência 3			
carvão	ASC-Teda			
massa carvão (g)	14.7543			
ε	0.441			
Tipo de teste	0 – 20%	20 – 40%	40 – 60%	60 – 80 %
P/P_0 inicial	0.008	0.201	0.395	0.578
P/P_0 final	0.205	0.412	0.580	0.800
Q_t (cm³/min)	2753	2739	2730	2732
τ (s)	0.241	0.243	0.243	0.243
ξ	2789	6908	13494	16926
Pe	57.6	57.6	57.5	57.5
Nf	76.7	76.9	77.0	77.0
ξNd ($f = f_{inicial}$)	197.3	179.8	84.7	64.7
ξNd ($f = 1$)	71.7	38.2	51.8	100.1
$t_{st\ isot}$ (min)	10.96	22.5	37.3	29.3

Note-se que o valor da concentração inicial de cada teste, dado por P/P_0 nas Tabelas, é sempre ligeiramente inferior ao valor da concentração final do teste imediatamente anterior. Tal acontece porque, quando terminada a determinação de cada curva de quebra, a zona da coluna era fechada pelas válvulas de três vias, sendo a próxima curva obtida somente no dia seguinte. Desta forma, embora a concentração na fase fluida à saída fosse semelhante à da entrada ($f > 0.96$), o carvão ainda não se encontrava totalmente saturado, pelo que no período em que a coluna estava fechada a adsorção prosseguia. Relembre-se que os pontos de equilíbrio de adsorção determinados na balança demoravam entre 12 a 48 horas, tempos estes muito superiores aos tempos de duração destas experiências. Também por este motivo, os tempos estequiométricos experimentais não foram calculados.

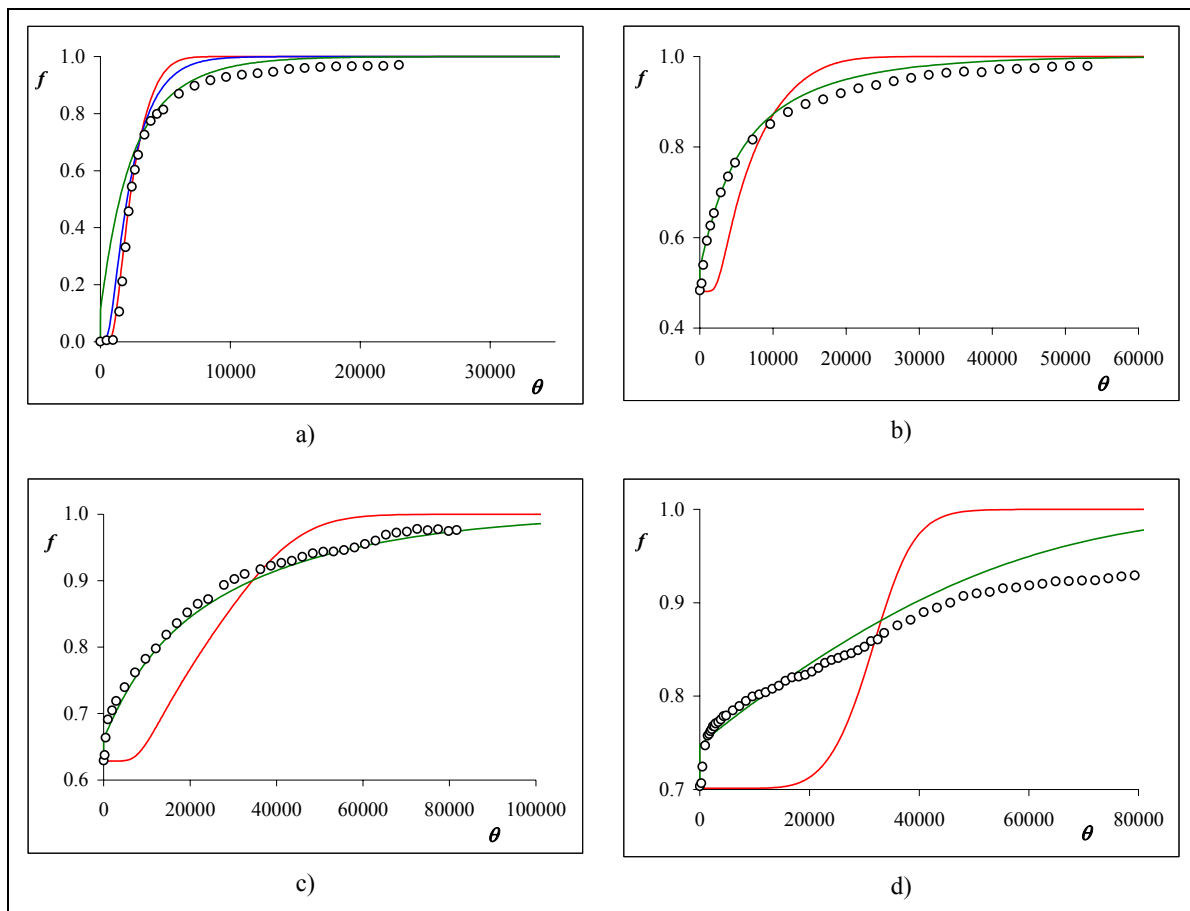


Figura V.7 Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em BPL: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; — simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.2; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).

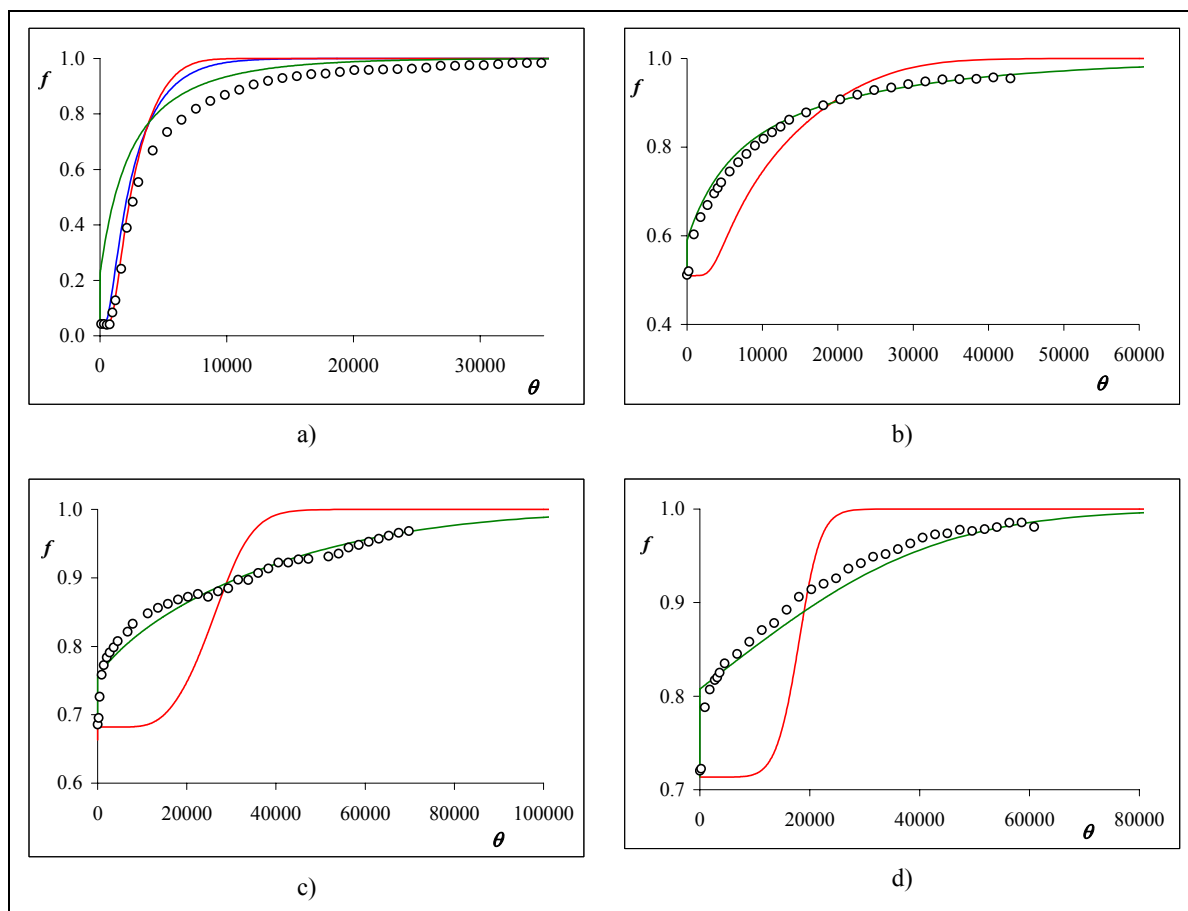


Figura V.8 Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em ASC: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; — simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.3; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).

As curvas de quebra obtidas experimentalmente encontram-se representadas graficamente (pontos) na Figura V.7, na Figura V.8 e na Figura V.9 respectivamente para o BPL, o ASC e o ASC-Teda. Observando estas Figuras, verifica-se que as curvas de quebra obtidas às concentrações mais elevadas apresentam pequenas oscilações, o que demonstra que mesmo pequenas variações de temperatura são, a estas concentrações, claramente importantes. Este aspecto será detalhado na apreciação dos resultados do segundo tipo de experiências. Saliente-se que no teste 60 – 80 % da experiência com o BPL, a temperatura da sala baixou significativamente, até cerca de 27 °C, motivo pelo qual o declive da curva de quebra diminui, não tendo, por isso, os pontos acima de cerca de 50 000 tempos de passagem significado na análise aqui efectuada.

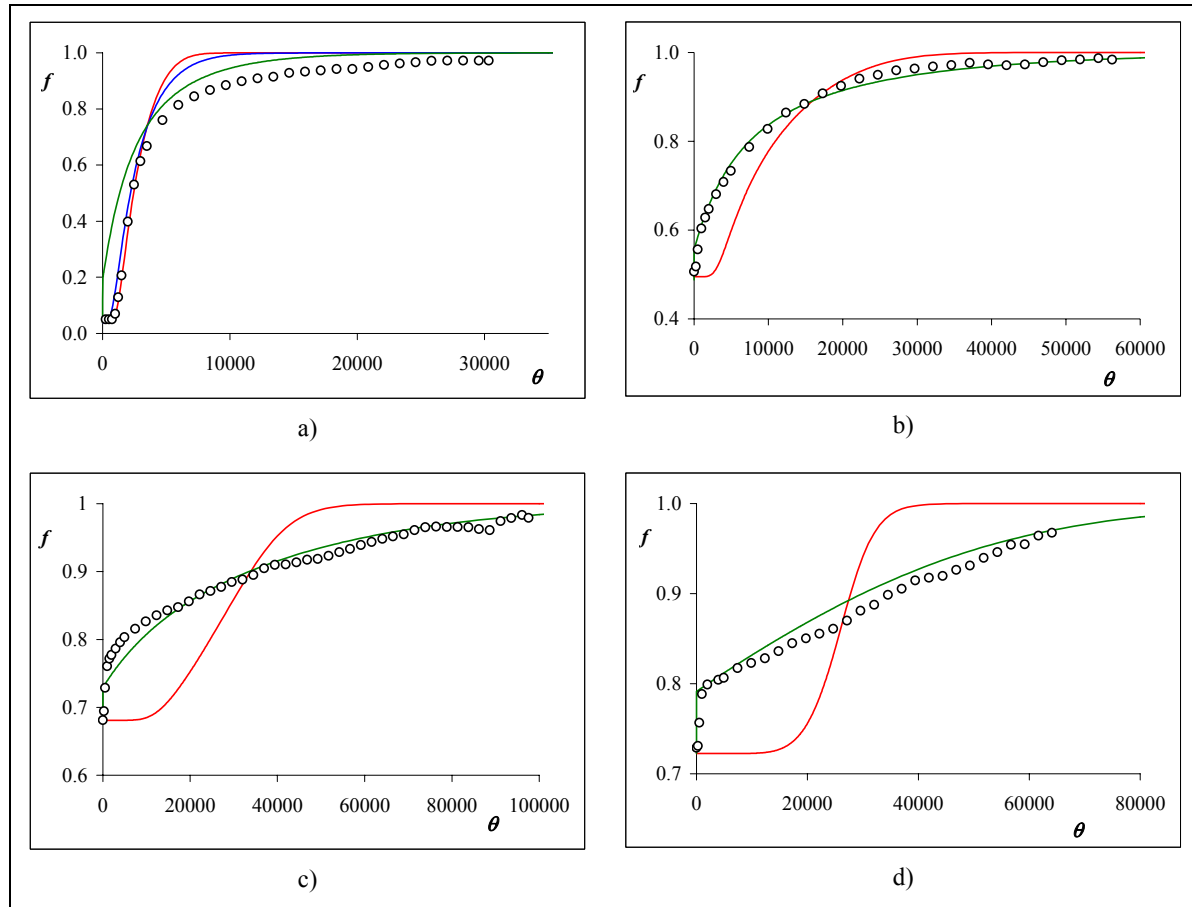


Figura V.9 Curvas de quebra obtidas nas experiências sequenciais de adsorção de vapor de água em ASC-Teda: a) 0 – 20%; b) 20 – 40%; c) 40 – 60%; d) 60 – 80% (o – pontos experimentais; — simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.4; linha azul – $Pe=10$; linha verde – resistência interna superior).

Appel (1998) e Qi (2003) determinaram curvas de quebra de vapor de água em carvão activado BPL, mas com partículas de 40x50 US mesh, ou seja com diâmetro médio de 0.22 mm. Ambos os autores concluíram que a resistência interna varia com o valor da concentração adsorvida de vapor de água, começando esta por aumentar voltando novamente a diminuir. Por forma a contabilizarem este efeito, estes autores estimaram a variação do valor do coeficiente de transferência de massa intraparticular através de equações exponenciais função da quantidade adsorvida. Appel (1998) usou aproximações lineares sucessivas em logaritmo ($\ln(k_p)$) em função de q , enquanto que Qi (2003) utilizou uma só expressão com quatro parâmetros otimizados. O modelo apresentado neste trabalho toma em consideração este efeito incluindo a derivada da isotérmica no cálculo da difusividade efectiva homogénea (ver gráfico apresentado no Apêndice D).

Algumas curvas de simulação estão também apresentadas nas Figuras, sendo que as linhas vermelhas foram obtidas com os parâmetros base de cada experiência, fornecidos nas respectivas Tabelas. Verifica-se que estas simulações não representam os resultados experimentais, excepto nos testes de 0 – 20 % em que a curva segue, embora apenas parcialmente, os pontos experimentais. Note-se que nesses testes as diferenças entre a curva de simulação e os pontos experimentais surgem para valores de f de aproximadamente 0.8, ou seja, de cerca de 16% de humidade relativa, valor correspondente à transição entre o ponto de congelação e o ponto de orvalho (ver Apêndice D), podendo estas diferenças estar, pelo menos em parte, relacionadas com os problemas do medidor.

Os restantes testes parecem mostrar que os valores das resistências internas, a concentrações mais elevadas, deveriam ser superiores aos dados pelos parâmetros base. Por este motivo foram realizadas simulações, representadas pelas linhas verdes, considerando um valor inferior para a difusividade efectiva, 65 vezes menor para o BPL e 85 para os carvões impregnados. Verifica-se que os resultados experimentais destes testes, para todos os carvões, passam a ser razoavelmente representados por estas simulações. As causas deste aparente aumento do valor da resistência interna, ainda maior do que o previsto pela derivada da isotérmica de adsorção, não são ainda conhecidas com rigor. A hipótese de, a concentrações superiores, as moléculas de água não se deslocarem isoladamente mas sim em grupo, tendo o respectivo valor de difusividade molecular de ser calculado considerando estas “pseudo moléculas” de maiores dimensões é uma das possíveis justificações. Por outro lado, assumindo que a adsorção ocorre nos sítios polares à superfície do carvão por formação de aglomerados (*clusters*), as moléculas já adsorvidas poderão também dificultar a passagem das moléculas na fase fluida, quer por colisão destas com os *clusters* adsorvidos, deixando a difusividade de ser apenas molecular, quer por atracção por forças electrostáticas que retardam a sua progressão.

Foram também efectuadas simulações considerando um valor de 10 para o número de Peclet, por equivalência aos resultados obtidos com o MTBE. Conclui-se que os efeitos dispersivos originados pelo equilíbrio de adsorção e pela resistência interna são dominantes, não tendo a dispersão axial influência significativa. Nas Figuras são apenas apresentadas as simulações obtidas com os restantes parâmetros base (equivalente à linha vermelha – resistência interna mais baixa) e para os testes de 0 – 20 % (linha azul).

Tabela V.5 Dados e parâmetros das experiências de adsorção 0 – 80 % de vapor de água em leito fixo.

	Experiência 4	Experiência 5	Experiência 6	Experiência 7
carvão	BPL	ASC	ASC-Teda	BPL
massa carvão (g)	11.1342	14.2711	14.7789	11.6280
ε	0.472	0.459	0.440	0.448
P/P_0 inicial	0.007	0.006	0.014	0.009
P/P_0 final	0.800	0.800	0.800	0.840
Q_t (cm³/min)	2734	2734	2734	277
τ (s)	0.260	0.253	0.243	2.442
ξ	16706	16121	16990	18594
Pe	57.5	57.6	57.5	9.48
Nf	72.7	74.5	77.1	196.3
ξNd ($f=f_{inicial}$)	1453.1	1167.9	1178.2	15098
ξNd ($f=1$)	98.0	126.7	100.2	1114.4
$t_{st\ isot}$ (min)	72.4	67.9	68.6	756.1

O outro tipo de experiências realizadas consistiu na alimentação de uma corrente com aproximadamente 80% de humidade relativa estando a coluna inicialmente limpa. Foi efectuada uma experiência com cada um dos carvões com um caudal semelhante ao usado nas experiências anteriores e uma outra com o carvão BPL a um caudal cerca de dez vezes menor. Os dados e parâmetros relativos a cada uma destas experiências encontram-se na Tabela V.5 e as respectivas curvas de quebra obtidas experimentalmente (pontos) estão apresentadas na Figura V.10. Nos gráficos desta Figura estão também representadas as curvas obtidas por simulação com os parâmetros base (linha vermelha) e as considerando os valores da difusividade efectiva indicada na análise dos resultados do primeiro tipo de experiências (linha verde).

No caso das experiências realizadas ao caudal mais elevado, verifica-se que as simulações que consideram o valor mais elevado para a resistência interna representam, também, satisfatoriamente estes resultados experimentais.

A experiência efectuada ao menor caudal demorou mais de 46 horas, tendo-se verificado que durante a sua realização ocorreram oscilações superiores do valor da temperatura ambiente, representada também no respectivo gráfico (linha azul). Tal como referido anteriormente, as oscilações no valor da temperatura, mesmo que pequenas (inferiores a ± 1 °C), demonstraram influenciar significativamente a forma da curva de quebra obtida. Alterações no valor da

temperatura afectam os valores de diversos parâmetros do sistema por variação do equilíbrio de adsorção, do valor da difusividade e mesmo do valor da velocidade de escoamento. Por outro lado, para se obter o valor da humidade relativa pretendida à entrada do leito, é necessário que uma fracção elevada do caudal total passe pelos borbulhadores. Esta corrente contém uma humidade muito próxima da saturação, valor que depende significativamente da temperatura, pelo que o valor da concentração à entrada do leito sofre também, provavelmente, alterações importantes. A observação da Figura V.10 d), permite verificar que as variações não esperadas na forma da curva de quebra são coincidentes com as alterações do valor da temperatura.

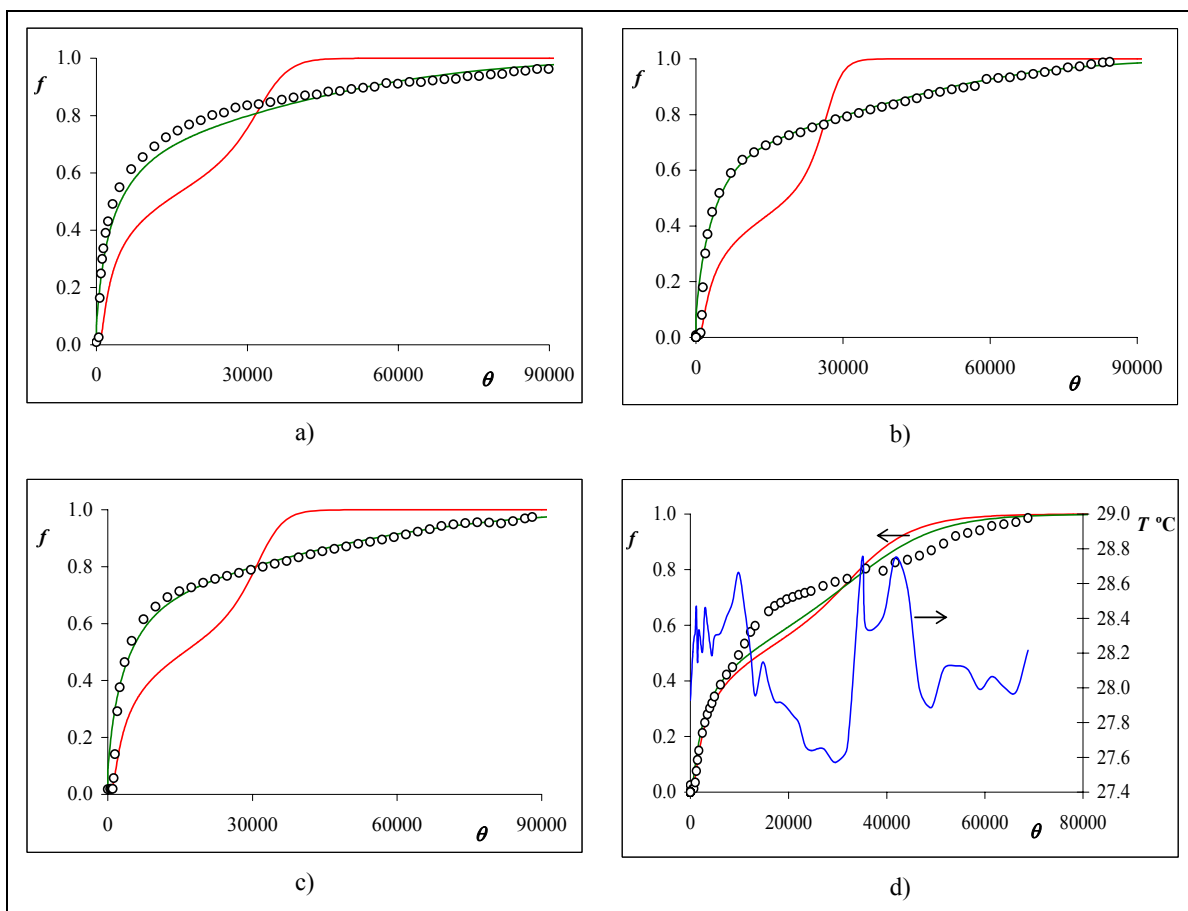


Figura V.10 Curvas de quebra obtidas nas experiências de adsorção de vapor de água 0 – 80%: a) BPL; b) ASC; c) ASC-Teda; d) BPL – caudal dez vezes menor. (o – pontos experimentais; — simulações: linha vermelha – parâmetros da Tabela V.5; linha verde – resistência interna superior).

A realização desta experiência tinha como objectivo obter resultados experimentais para condições que originassem um valor maior de Nd , e desta forma conseguir determinar uma

curva com um aspecto semelhante ao previsto pelo equilíbrio de adsorção, isto é, composta por duas zonas (ver Apêndice E). No entanto as variações no valor da temperatura revelaram-se demasiado importantes, não tendo sido possível concretizar totalmente este objectivo. Note-se que na zona inicial da curva, em que a temperatura ainda se encontrava na gama de variação verificada nas restantes experiências, a simulação coincide com os pontos experimentais.

Foram ainda efectuadas simulações usando a equação proposta por Qi (2003) para a avaliação do coeficiente de transferência de massa intraparticular que não foram capazes de reproduzir os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Note-se que a correlação apresentada por este autor foi obtida por ajuste a resultados experimentais usando partículas muito mais pequenas, e que aparentemente não é extensível à análise de resultados com partículas com outros tamanhos, nomeadamente as testadas neste trabalho que correspondem às habitualmente usadas nos filtros de protecção individual.

V.5 Conclusões

Diversas curvas de quebra de MTBE e de vapor de água foram determinadas experimentalmente num leito com configuração semelhante aos filtros habitualmente usados nas máscaras de protecção individual. Estes resultados foram posteriormente analisados usando um modelo equivalente ao modelo resistências modificado.

Os resultados experimentais obtidos para o MTBE permitiram verificar que a dispersão no leito é superior à prevista pelos parâmetros base, tendo-se realizado simulações usando um valor de 10 para o número de Peclet que conseguiram representar razoavelmente as curvas determinadas no carvão BPL. No entanto, as frentes de concentração obtidas nos carvões impregnados mostraram ser mais dispersivas do que as das respectivas experiências com o BPL, pelo que se considerou existir uma resistência interna superior neste tipo de carvões. Observou-se que estas simulações reproduziam melhor os resultados experimentais para os carvões ASC e ASC-Teda.

No que diz respeito ao estudo de adsorção dinâmica do vapor de água foram realizados dois tipos de experiências, um de saturação sequencial do leito e outro de alimentação de uma corrente com 80% de humidade a um leito seco. Verificou-se que as curvas de simulação obtidas com os parâmetros base representam somente, e apenas parcialmente, os pontos das

experiências do tipo 0 – 20 %. Os restantes testes sugerem a presença de uma resistência interna superior a concentrações mais elevadas, ainda maior do que a considerada pela inclusão da derivada da isotérmica de adsorção no cálculo da difusividade efectiva homogénea. Foram então realizadas simulações considerando um valor inferior para a difusividade efectiva, 65 vezes menor para o BPL e 85 para os carvões impregnados. Verificou-se que utilizando sempre o mesmo valor para a difusividade efectiva nas simulações, estas conseguem reproduzir satisfatoriamente todos os resultados experimentais de saturação sequencial a concentrações mais elevadas bem como as de saturação do tipo 0 – 80 %.

Um outro aspecto que se revelou importante foram as variações na temperatura ambiente, mesmo que pequenas (inferiores a ± 0.5 °C), tendo-se observado oscilações nas curvas de quebra obtidas, principalmente às concentrações mais elevadas. Este aspecto foi particularmente relevante na experiência do tipo 0 – 80% realizada ao caudal mais baixo, na qual as oscilações térmicas foram ligeiramente superiores (± 1 °C), e que tinha como objectivo determinar uma curva com um aspecto semelhante ao previsto pelo equilíbrio de adsorção.

Simulações efectuadas com um valor menor de Pe permitiram ainda concluir que, nestas experiências, os efeitos dispersivos originados pelo equilíbrio de adsorção e pela resistência interna são dominantes, não tendo a dispersão axial influência significativa.

Nomenclatura

C_p	concentração de soluto nos poros	$\text{mol}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$
D_{he}	difusividade efectiva homogénea	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
De	difusividade efectiva	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	concentração adimensional de soluto na fase gasosa	---
f^*	concentração adimensional de soluto na fase gasosa na interface gás/sólido	---
k_p	coeficiente de transferência de massa intraparticular	m s^{-1}
Nd	número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação por LDF	---
Nf	número de unidades de transferência de massa por difusão no filme	---
P	pressão parcial do soluto	bar
P_0	pressão de saturação do soluto	bar
Pe	número de Peclet	---
q	concentração de soluto na fase adsorvida	$\text{mol}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$
$t_{st \text{ exp}}$	tempo estequiométrico obtido experimentalmente	min
$t_{st \text{ iso}}$	tempo estequiométrico dado pelo equilíbrio de adsorção	min
T	temperatura	°C
x	coordenada adimensional do leito na direcção do escoamento	---
y^*	concentração adimensional de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com f^*	---
$\bar{y}$	concentração adimensional média de soluto na partícula na fase adsorvida	---

Letras Gregas

ε	porosidade do leito	---
θ	tempo adimensional	---
ξ	factor de capacidade do leito	---
ρ_{ap}	densidade absoluta (massa específica) aparente da partícula	$\text{kg}_{\text{sólido}} \text{m}^{-3}$
τ	tempo de passagem	s

Lista de Siglas

DS	Dubinin-Serpinski
FID	detector de ionização de chama
LDF	modelo da força directriz linear (linear driving force)
MFC	controlador de caudal mássico
MTBE	metil terc-butil éter
TCD	detector de condutividade térmica

Referências

- Ackley, M. W., "Chemical Cartridge respirator performance: 1,3-Butadiene", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **48** (5): 447-453 (1987).
- Adams, L. B., Hall, C. R., Holmes, R. J. e Newton, R. A., "An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons", *Carbon*, **26** (4): 451-459 (1988).
- Appel, W. S., "Adsorption equilibrium and fixed bed dynamics for organic compounds and water vapour on activated carbon", PhD Thesis, Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia (1998).
- Biron, E. e Evans, M. J. B., "Dynamic adsorption of water-soluble and insoluble vapours on activated carbon", *Carbon*, **36** (7-8): 1191-1197 (1998).
- Chiou, C. T. e Reucroft, P. J., "Adsorption of phosgene and chloroform by activated and impregnated carbons", *Carbon*, **15** (2): 49-53 (1977).
- Cho, S. Y., "A study on adsorption of trichloromonofluoroethane by an activated carbon pellet", *Carbon*, **33** (8): 1184-1186 (1994).
- Eiden, U. e Schlunder, E. U., "Adsorption equilibria of pure vapors and their binary mixtures on activated carbon. Part I. Single-component equilibria", *Chemical Engineering and Processing*, **28** (1): 1-11 (1990).
- El-Sayed, Y., Bandosz, T. J., Wullens, H. e Lodewyckx, P., "Adsorption of Ethylmethanamine vapor by activated carbon filters", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45** (4): 1441-1445 (2006).
- Freeman, G. B. e Reucroft, P. J., "Adsorption of HCN and H₂O vapor mixtures by activated and impregnated carbons", *Carbon*, **17** (4): 313-316 (1979).
- He, Y., Yun, J.-H. e Seaton, N. A., "Adsorption Equilibrium of binary Methane/Ethane Mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption", *Langmuir*, **20** (16): 6668-6678 (2004).
- Karpowick, F., Hearn, J. e Wilkinson, M. C., "The quantitative use of the Bohart-Adams equation to describe effluent vapour profiles from filter beds", *Carbon*, **33** (11): 1573-1583 (1995).
- Lee, J.-W., Choi, D.-Y., Kwak, D.-H., Jung, H.-J., Shim, W.-G. e Moon, H., "Adsorption dynamics of water vapor on activated carbon", *Adsorption*, **11** (sup 1): 437-441 (2005).
- Linders, M. J. G., van der Broeke, L. J. P., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. e van Bokhoven, J. J. G. M., "Binary adsorption equilibrium of organics and water on activated carbon", *AIChE Journal*, **47** (8): 1885-1892 (2001).

- Lodewyckx, P., Van Rompaey, D., Verhoeven, L. e Vansant, E. F., "Water adsorption of activated carbons with small amounts of surface oxygen groups: fitting the mesopore region", *Carbon*, **39** (2): 309-310 (2001).
- Lodewyckx, P. e Verhoeven, L., "Using the modified Wheeler-Jones equation to describe the adsorption of inorganic molecules: chlorine", *Carbon*, **41** (6): 1212-1219 (2003).
- Mahle, J. J. e Friday, D. K., "Water adsorption equilibria on microporous carbons correlated using a modification to the Sincarc isotherm", *Carbon*, **27** (6): 835-843 (1989).
- Murillo, R., García, T., Aylón, E., Callén, M. S., Navarro, M. V., López, J. M. e Mastral, A. M., "Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling", *Carbon*, **42** (10): 2009-2017 (2004).
- Olivier, T. M., Jugoslav, K., Aleksandar, P. e Nikola, D., "Synthetic activated carbon for the removal of hydrogen cyanide from air", *Chemical Engineering and Processing*, **44** (11): 1181-1187 (2005).
- Park, I. e Knaebel, K. S., "Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes", *AIChE Journal*, **38** (5): 660-670 (1992).
- Piscitelle, L. J., Roberts, N. e Segars, R., "Analysis and comparison of two mathematical models using effluent vapor breakthrough data from carbon filter beds", *Carbon*, **36** (1-2): 99-104 (1998).
- Qi, N., "Adsorption of organic compounds and water vapor on activated carbon: Equilibria and fixed-bed humidity steps", PhD Thesis, Faculty of the Graduate School, Vanderbilt University (2003).
- Qi, N. e LeVan, M. D., "Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons", *Carbon*, **43** (11): 2258-2263 (2005).
- Reucroft, P. J. e Chiou, C. T., "Adsorption of cyanogen chloride and hydrogen cyanide by activated and impregnated carbons", *Carbon*, **15** (5): 285-290 (1977).
- Rudisill, E. N., HacsKaylo, J. J. e LeVan, M. D., "Coadsorption of hydrocarbons and water on BPL activated carbon", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31** (4): 1122-1130 (1992).
- Russell, B. P. e LeVan, M. D., "Coadsorption of organic compounds and water vapor on BPL activated carbon. 3. Ethane, propane and mixing rules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36** (6): 2380-2389 (1997).
- Taqvi, S. M., Appel, W. S. e LeVan, M. D., "Coadsorption of organic compounds and water vapor on BPL activated carbon. 4. Methanol, ethanol, propanol, butanol and modeling", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38** (1): 240-250 (1999).
- Tsai, W.-T., Chang, C.-Y., Ho, C.-Y. e Chen, L.-Y., "Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on granular activated carbon and activated carbon fiber", *Separation Science and Technology*, **35** (10): 1635-1650 (2000).

Wood, G. O., "Quantification and application of skew of breakthrough curves for gases and vapors eluting from activated carbon beds", *Carbon*, **40** (11): 1883-1890 (2002).

Yoon, Y. H., Nelson, J. H. e Lara, J., "Respiratory cartridge service-life: exposure to mixtures", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **57** (9): 809-819 (1996).

VI. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

A caracterização, quer a nível físico quer químico, dos carvões activados usados nas experiências de teste dos filtros, BPL, ASC e ASC-Teda, permitiu verificar que a impregnação origina uma diminuição semelhante no valor do volume de poros e torna a distribuição de tamanho de microporos mais uniforme. Observou-se também que os carvões impregnados contêm uma maior percentagem de matéria volátil e de cinzas. Foi igualmente possível concluir que a maior perda de massa dos carvões impregnados ocorre essencialmente em duas gamas de temperatura, a primeira entre 125 °C e 610 °C, na qual é essencialmente libertado CO₂, e a segunda com início a 850 °C que resulta na libertação de CO, sendo que a decomposição do Teda se dá entre 125 e 295 °C. As análises efectuadas revelaram ainda que os teores de oxigénio e de azoto nas amostras impregnadas são superiores aos do BPL, que o cobre se encontra totalmente no estado de oxidação (2+) quer sob a forma de CuO quer sob a forma de Cu(OH)₂ e que três espécies de crómio se encontram presentes, Cr₂O₃, Cr(OH)₃ e CrO₃, sendo que as razões Cr (VI)/Cr (III) obtidas se encontram entre 1.62 e 0.51. No que diz respeito à distribuição dos metais impregnados foi também demonstrada a existência de uma grande heterogeneidade entre partículas embora mais evidente nas partículas de ASC.

O comportamento dinâmico dos filtros de protecção individual foi previsto usando diferentes modelos de complexidade crescente, que consideram que o soluto é removido por adsorção física (Langmuir) seguida de reacção irreversível com os metais impregnados, de primeira ordem relativamente a cada reagente, desenvolvidos para dois tipos de geometrias.

CONCLUSÕES

A realização de simulações que consideram somente adsorção física permitiu confirmar o ganho no tempo de vida útil do filtro pelo facto dos dois fenómenos, adsorção e reacção, ocorrerem simultaneamente.

Verificou-se que, usando os valores base dos vários parâmetros, os resultados obtidos com o modelo ideal são independentes da geometria considerada, enquanto que para os restantes modelos se observaram diferenças entre os tempos de quebra obtidos com as diversas geometrias, mais significativas quando ocorre adsorção e reacção ou somente reacção. No entanto, visto que nas simulações com os modelos que melhor representam a realidade, isto é, o modelo heterogéneo ou o modelo resistências modificado, os maiores tempos de quebra, quer quando se considera somente adsorção quer quando se considera adsorção e reacção simultâneas, são obtidos com a geometria G2, conclui-se que esta é a melhor.

O estudo da influência da variação do valor do número de Peclet e do valor do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme ao longo das geometrias G1 mostrou que quando ocorre somente adsorção o mesmo tempo de quebra é obtido para as simulações com o respectivo parâmetro a variar e com o correspondente à velocidade média para todos os modelos. Porém, quando ocorrem simultaneamente adsorção e reacção tal nem sempre se verifica, sendo que os valores do tempo de quebra obtidos nas simulações em que a variação do parâmetro é considerada se encontram mais próximos dos valores correspondentes às respectivas saídas comparativamente ao outro extremo. Contudo, no caso da variação do número de Peclet verificou-se que a conclusão qualitativa do desempenho de cada uma destas geometrias relativamente à geometria G2 se mantém independentemente da simulação considerada, enquanto que no caso do valor do número de unidades de transferência de massa por difusão no filme se observou que essa posição relativa já não é a mesma.

A apreciação da influência do valor dos diferentes parâmetros de cada modelo nas curvas e tempos de quebra permitiu verificar que para os valores correspondentes aos parâmetros base existem quer limitações reaccionais quer difusionais. Observou-se também que no caso do número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF a resistência interna é desprezável quando este parâmetro é estimado com base na difusividade efectiva, o que não acontece quando é usada a difusividade efectiva homogénea. Conclui-se ainda que os desempenhos relativos entre geometrias, quando comparados com os observados com os parâmetros base, somente se alteram para o número de unidades de

reacção e para o número de unidades de transferência de massa por difusão intraparticular com aproximação LDF usando o modelo resistências modificado. Nestes casos, para os valores mais elevados dos parâmetros a geometria G2 deixa se ser a melhor, obtendo-se valores de tempos de quebra superiores com a geometria G1.2.

Pela comparação entre modelos observou-se que à medida que a sua complexidade vai aumentando as respectivas curvas de quebra se tornam mais dispersivas, verificando-se também que o modelo heterogéneo é bem aproximado pelo modelo resistências modificado.

O estudo da influência da respiração no comportamento dos filtros foi efectuada realizando simulações com o caudal representado por uma função periódica rectangular, usando o modelo dispersão e o modelo resistências modificado. Observou-se que no caso do modelo resistências modificado as curvas de quebra apresentam uma oscilação acentuada, provocada pela significativa diminuição da concentração de soluto no período correspondente à expiração. Verificou-se também que os tempos de quebra obtidos considerando o efeito da respiração são, comparativamente aos determinados a caudal constante, superiores usando o modelo dispersão e inferiores quando se utiliza o modelo resistências modificado. Neste último caso, notou-se ainda que a diferença entre os tempos de quebra obtidos quando ocorrem os dois fenómenos e quando há apenas adsorção é pouco significativa.

O modelo heterogéneo e o modelo resistências modificado foram validados com resultados retirados da literatura para o sistema CNCl/carvão activado ASC. Concluiu-se que os tempos de quebra obtidos por simulação com os dois modelos são concordantes e em geral superiores aos experimentais. Foi efectuada uma optimização utilizando o modelo resistências modificado, com a constante cinética da reacção como único parâmetro. Verificou-se uma melhoria na previsão dos tempos de quebra experimentais usando a nova constante cinética da reacção, previsão essa globalmente razoável.

Os resultados gerais de simulação indicam que o tempo útil dos filtros de carvão activado é significativamente dependente do modelo considerado e do valor dos diferentes parâmetros. Atendendo a que estes filtros são usados na protecção de vidas humanas é essencial prever com precisão o seu comportamento, sendo para isso necessário usar os modelos mais complexos e conhecer o valor dos diferentes parâmetros, o mais rigorosamente possível.

CONCLUSÕES

A determinação das isotérmicas de adsorção do MTBE nos três carvões activados permitiu verificar que a quantidade adsorvida pelo BPL é significativamente superior à adsorvida pelos carvões impregnados em toda a gama de pressões relativas. Observou-se ainda que não ocorre histerese. Pelo ajuste dos dados experimentais a equações habitualmente utilizadas na modelização de isotérmicas do Tipo I concluiu-se que todas as equações de três parâmetros testadas, de Sips, de Toth e de Dubinin-Astakhov, conseguem reproduzir os resultados em toda a gama de pressões relativas, tendo-se optado pelo uso da isotérmica de Toth no estudo que se seguiu.

Relativamente aos resultados experimentais de adsorção do vapor de água observou-se que as isotérmicas dos dois carvões impregnados são muito semelhantes em toda a gama de pressões relativas. Notou-se ainda que a isotérmica do BPL é também idêntica até um valor de humidade relativa de cerca de 60%, ponto a partir do qual a quantidade adsorvida por este carvão é superior à dos carvões impregnados. As equações de Dubinin-Astakhov e de Dubinin-Serpinski foram usadas para descrever os resultados experimentais, tendo-se concluído que para pressões relativas acima de cerca de 0.3 as duas equações conseguem representar bem os pontos experimentais; no entanto, na zona de composição mais baixa o ajuste dado pela equação de Dubinin-Serpinski é bastante superior.

A análise dos resultados experimentais de determinação das curvas de quebra do MTBE, usando um modelo equivalente ao modelo resistências modificado, mostraram que a dispersão no leito é superior à prevista pelos parâmetros base, sendo que as curvas determinadas no carvão BPL foram razoavelmente representadas por simulações que consideram um valor de 10 para o número de Peclet. Conclui-se ainda que as frentes de concentração obtidas nos carvões impregnados são mais dispersivas do que as das respectivas experiências com o BPL, o que sugere a existência de uma resistência interna superior neste tipo de carvões. As simulações que traduzem este efeito reproduziram melhor os resultados experimentais para os carvões ASC e ASC-Teda.

No que diz respeito ao estudo de adsorção dinâmica do vapor de água verificou-se que as curvas de simulação obtidas com os parâmetros base representam somente, e apenas parcialmente, os pontos das experiências do tipo 0 – 20 %. Os restantes testes apontam para a presença de uma resistência interna superior a concentrações mais elevadas, ainda maior do que a considerada pela inclusão da derivada da isotérmica de adsorção no cálculo da

difusividade efectiva homogénea. Verificou-se que simulações que consideram um valor inferior para a difusividade efectiva conseguem reproduzir satisfatoriamente todos os resultados experimentais de saturação sequencial a concentrações mais elevadas, mesmo os de saturação do tipo 0 – 80 %. Por outro lado, simulações efectuadas com um valor menor de Pe permitiram ainda concluir que, nestas experiências, os efeitos dispersivos originados pelo equilíbrio de adsorção e pela resistência interna são dominantes, não tendo a dispersão axial influência significativa.

Um aspecto que se revelou importante, na adsorção dinâmica do vapor de água, foram as variações na temperatura ambiente, tendo-se observado oscilações nas curvas de quebra obtidas, principalmente às concentrações mais elevadas. Na experiência do tipo 0 – 80% efectuada ao caudal mais baixo, este aspecto foi de tal forma relevante que impediu a concretização total do objectivo que lhe era inerente, isto é, determinar uma curva com um aspecto semelhante ao previsto pelo equilíbrio de adsorção.

Visto que as causas do aparente aumento do valor da resistência interna na adsorção do vapor de água não estão completamente esclarecidas, seria útil, como trabalho futuro, realizar novas experiências de determinação de curvas de quebra, nomeadamente em condições que originassem um menor valor do número de unidades de transferência intraparticular, entre as quais com partículas de menor diâmetro. Para tal terão de ser efectuadas alterações na instalação experimental e/ou no ambiente à sua volta, por forma a conseguir um maior rigor no controlo da temperatura.

Outra sugestão de trabalho futuro está relacionada com os efeitos competitivos de adsorção pela presença de vários adsorbatos, nomeadamente entre o vapor de água e um composto orgânico volátil (como o MTBE) ou mesmo entre diferentes compostos orgânicos voláteis. Esta avaliação implicaria a determinação do equilíbrio de adsorção multicomponente e a obtenção das respectivas curvas de quebra.

Seria também interessante continuar o estudo de simulação do efeito da respiração, quer pela realização de novas simulações eliminando os problemas numéricos aqui descritos, quer pelo uso de outras funções de representação da respiração, nomeadamente a meia onda sinusoidal. A obtenção de resultados experimentais de adsorção em leito fixo em condições que simulam a respiração poderia ainda complementar este estudo.

CONCLUSÕES

A procura de compostos não perigosos que sejam removidos pelos carvões impregnados por adsorção e reacção simultâneas deve igualmente continuar para que seja possível realizar experiências também deste tipo e desta forma completar a validação dos modelos.

A. Cálculo de $\partial(1/Pe)/\partial x$

Atendendo a que o valor da dispersão axial varia com a velocidade do fluido, o valor do número de Peclet varia ao longo do leito para a geometria G1. Desta forma o seu valor bem como a derivada do seu inverso relativamente à coordenada axial adimensionalizada devem ser calculados localmente nas equações de balanço material da referida geometria.

A definição do número de Peclet para esta geometria é:

$$Pe = \frac{(R - R_1)^2}{D_{ax} \tau} \quad (A.1)$$

em que D_{ax} é calculado pela seguinte correlação empírica (Yang, 1997).

$$\frac{D_{ax} \tau}{2 R_p (R - R_1)} = \frac{0.3}{Re Sc} + \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re Sc}} \quad (A.2)$$

O valor do produto entre o número de Reynolds e de Schmidt é dado por:

$$Re Sc = \frac{2 R_p u_0 (R_1) R_1}{D_m z} \quad (A.3)$$

onde z é a posição axial do leito relacionada com a posição adimensionalizada pela equação

$$z = (R - R_1)x + R_1 \quad (A.4)$$

e D_m é a difusividade molecular estimada pela equação de Fuller (Reid *et al.*, 1977).

$$D_m = \frac{10^{-7} T^{1.75}}{PM_{AB}^{\frac{1}{2}} \left[\left(\sum \nu_i \right)_A^{\frac{1}{3}} + \left(\sum \nu_i \right)_B^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (A.5)$$

Os valores da massa molecular média (M_{AB}), dos volumes atômicos de difusão das espécies (ν_i) para o sistema em estudo, CNCl em ar, e da difusividade molecular calculada são dados na Tabela A.1.

APÊNDICE A

Tabela A.1 Valores da massa molecular média, dos volumes atômicos de difusão e da difusividade molecular.

$M_{AB} (\text{g mol}^{-1})$	$v_{ar} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$v_{CNCI} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$D_m (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
19.61	20.1	61.47	1.26×10^{-5}

Rearranjando a equação (A.2) em função de D_{ax} resulta:

$$D_{ax} = \frac{1.14 C_2^2 z^2 + 0.3 C_2 z + 0.5}{C_1 (1 + 3.8 C_2 z)} \quad (\text{A.6})$$

em que C_1 e C_2 são respectivamente:

$$C_1 = \frac{\tau}{2 R_p (R - R_1)} \quad (\text{A.7})$$

$$C_2 = \frac{D_m}{2 R_p u_0 (R_1) R_1} \quad (\text{A.8})$$

O valor do coeficiente de dispersão axial e consequentemente do respectivo número de Peclet, podem assim ser calculados localmente pelas equações (A.6) e (III.58).

A derivada do inverso do número de Peclet relativamente à coordenada axial adimensionalizada pode ser calculada através do produto:

$$\frac{\partial \frac{1}{Pe}}{\partial x} = \frac{\partial \frac{1}{Pe}}{\partial D_{ax}} \frac{\partial D_{ax}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} \quad (\text{A.9})$$

em que:

$$\frac{\partial \frac{1}{Pe}}{\partial D_{ax}} = \frac{\tau}{(R - R_1)^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = R - R_1 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial D_{ax}}{\partial z} = \frac{4.332 C_2^3 z^2 + 2.28 C_2^2 z - 1.6 C_2}{C_1 (1 + 3.8 C_2 z)^2} \quad (\text{A.12})$$

Nomenclatura

C_1	constante da expressão de cálculo da difusividade axial	$\text{m}^{-2} \text{s}$
C_2	constante da expressão de cálculo da difusividade axial	m^{-1}
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_m	difusividade molecular	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
M_{AB}	massa molecular média ($M_A M_B / (M_A + M_B)$)	g mol^{-1}
P	pressão	atm
Pe	número de Peclet	- - -
R	raio do filtro	m
R_I	raio interno do filtro para a geometria G1	m
R_p	raio da partícula	m
Re	número de Reynolds	- - -
Sc	número de Schmidt	- - -
T	temperatura	K
u_0	velocidade superficial	m s^{-1}
x	coordenada do leito na direcção do escoamento	- - -
z	coordenada do leito na direcção do escoamento	m

Letras Gregas

τ	tempo de passagem	s
v_i	volume atómico de difusão da espécie i	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

Lista de Siglas

G1	geometria do filtro com escoamento radial
----	---

Referências

Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids" 3ª Ed., McGraw-Hill, New York (1977).

Yang, R. T., "Gas separation by adsorption processes", Imperial College Press, London (1997).

B. Curvas de calibração do cromatógrafo

B.1 MTBE

O metil terc butil éter (MTBE) foi o composto escolhido para representar os sistemas em que existe apenas adsorção física. De forma a conseguir avaliar toda a gama de concentrações necessária para a determinação das isotérmicas foram efectuadas duas calibrações, uma com o sinal do detector tal qual (*range 1*) e outra com o sinal atenuado 10 vezes (*range 2*), que permitiram determinar respectivamente as concentrações mais baixas e mais elevadas.

Para a calibração em *range 2* foram injectados diferentes volumes de composto no estado líquido de modo a obter a relação entre o número de moles injectado (B.1) e a área de resposta do FID.

$$n = \frac{V_{liq} d}{Mr} \quad (B.1)$$

Na Figura B.1 são apresentados alguns exemplos de cromatogramas adquiridos (a) e a respectiva curva de calibração (b) obtida pelo ajuste linear aos pontos experimentais.

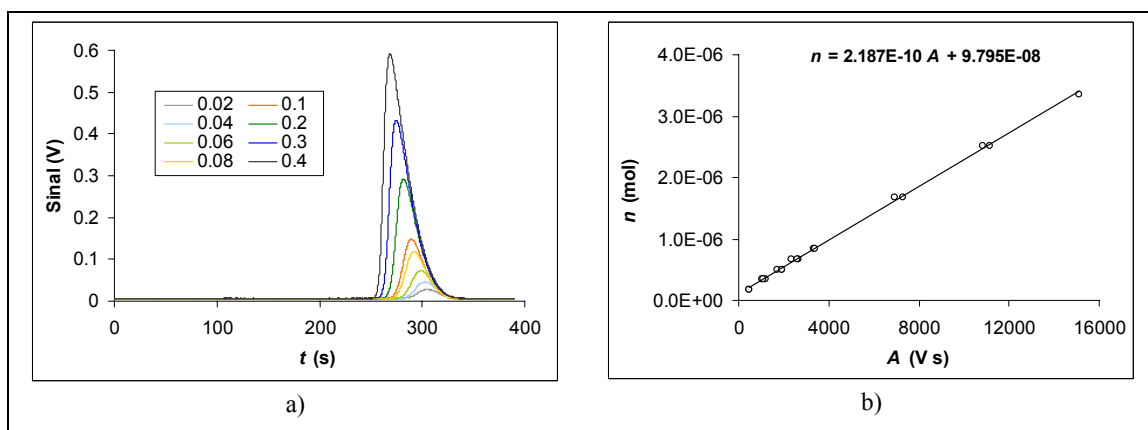


Figura B.1 Resultados obtidos na calibração do FID em range 2 para o MTBE: a) cromatogramas adquiridos para diferentes volumes injectados (em μl); b) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear.

Fisicamente a recta de calibração deveria passar pela origem, pelo que se efectuou um teste à hipótese de a ordenada na origem (b_0) ser nula. Como o número de pontos experimentais (N),

ou seja, o tamanho da amostra, é pequeno (menor que trinta) o teste de hipóteses a efectuar deve ser o teste de t com $(N-2)$ graus de liberdade. Esta hipótese deve ser rejeitada se, para um determinado nível de significância escolhido (α), o valor do $t_{critico}$ (a $\alpha/2$ pois o teste é bilateral) for inferior ao valor de t calculado a partir dos pontos experimentais (t_{exp}). O valor de t_{exp} é calculado pela equação B.2 onde s_{b0} é o desvio padrão da ordenada na origem dado pela equação B.3. Nesta equação A_m é a média aritmética das áreas e s_e é o erro padrão da estimativa (B.4) (Gordon e Gordon, 1994).

$$t_{exp} = \frac{b_0}{s_{b0}} \quad (B.2)$$

$$s_{b0} = s_e \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{A_m^2}{\sum_{i=1}^N A_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N A_i\right)^2}{N}}} \quad (B.3)$$

$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (n_i^{prev} - n_i)^2}{N-2}} \quad (B.4)$$

O valor de t_{exp} obtido foi de 8.85. Para um nível de significância de 0.01, o valor do $t_{critico}$ é 2.92, pelo que a hipótese deve ser rejeitada, ou seja, a recta não deve passar pela origem.

A calibração em *range* 1 foi efectuada recorrendo a um balão volumétrico contendo ar atmosférico e fechado com uma rolha de borracha. Alguns microlitros de MTBE líquido foram injectados no balão e de seguida diferentes volumes da mistura gasosa (de 0.1 a 0.5 ml) foram analisados no cromatógrafo. Acrescentaram-se mais alguns microlitros de MTBE à mistura e efectuaram-se novas análises. Este procedimento foi repetido até se obterem pontos à concentração máxima pretendida.

Os pontos obtidos bem como o respectivo ajuste linear estão apresentados na Figura B.2 a).

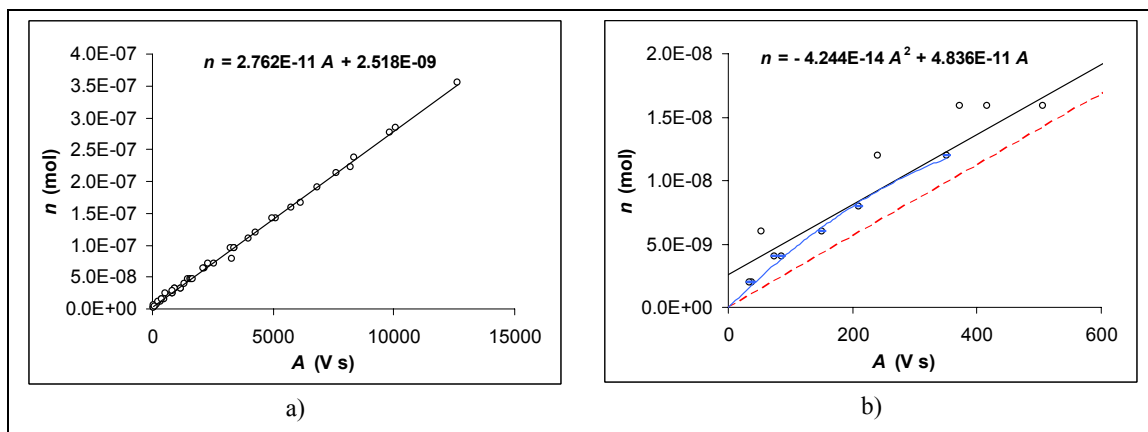


Figura B.2 Resultados obtidos na calibração do FID em range 1 para o MTBE: a) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear; b) curva de calibração para as concentrações mais baixas, — ajuste quadrático e - - - ajuste linear a todos os pontos impondo ordenada na origem nula.

O teste da hipótese da ordenada na origem ser nula foi também efectuado a este conjunto de pontos. No entanto, como o tamanho desta amostra é superior a trinta, o teste a efectuar deve ser o teste de z , em que o valor de $z_{crítico}$ é comparado com o valor de z_{exp} dado pela equação B.5. Os restantes parâmetros são calculados da mesma forma (Gordon e Gordon, 1994).

$$z_{exp} = \frac{b_0}{s_{b0}} \quad (B.5)$$

O valor de z_{exp} obtido foi de 3.42. Para o mesmo nível de significância, o valor do $z_{crítico}$ é 2.57, pelo que a hipótese deve ser rejeitada, ou seja, a recta não deve passar pela origem.

No entanto, ao efectuar as experiências de determinação das isotérmicas de adsorção, verificou-se que, usando a respectiva curva de calibração, as isotérmicas de adsorção apresentavam uma forma estranha a concentrações muito baixas.

De modo a tentar corrigir estes problemas foi efectuado um ajuste quadrático a passar pela origem utilizando apenas alguns dos pontos obtidos para as concentrações mais baixas. Assim a curva de calibração passou a ser uma combinação entre os dois ajustes. Para as concentrações mais baixas é usado o ajuste quadrático. A partir do ponto de tangência entre os dois ajustes passa a ser usado o ajuste linear. Na Figura B.2 b) são indicados os pontos usados para o ajuste quadrático e apresentados o respectivo ajuste, o ajuste linear obtido anteriormente e um ajuste linear de ordenada na origem nula obtido com todos pontos.

Com esta alteração os problemas descritos foram resolvidos.

B.2 Ar

A curva de calibração do ar foi obtida injectando diferentes volumes de ar atmosférico de modo a obter a relação entre o número de moles injectado, calculado a partir da equação dos gases ideais (B.6), e a área de resposta do TCD. A pressão atmosférica era de 1.013 bar e a temperatura ambiente 27.19 °C.

$$PV = n R_g T \quad (\text{B.6})$$

Na Figura B.3 são apresentados alguns dos cromatogramas obtidos (a) e a respectiva curva de calibração (b).

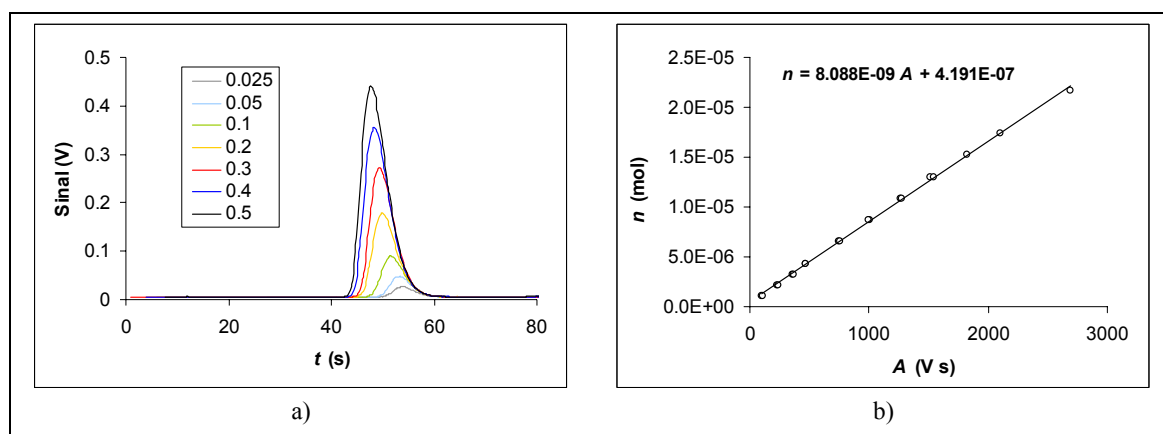


Figura B.3 Resultados obtidos na calibração do TCD para o ar: a) cromatogramas adquiridos para diferentes volumes injectados (em ml); b) curva de calibração – número de moles em função da área de resposta e respectivo ajuste linear.

Nomenclatura

A	área do pico cromatográfico	V s
A_m	média aritmética das áreas dos picos cromatográficos	V s
b_0	ordenada na origem das rectas de ajuste	mol
d	massa específica	g cm ⁻³
Mr	massa molecular	g mol ⁻¹
n	número de moles	mol
N	tamanho da amostra	- - -
n^{prev}	número de moles previsto pelo ajuste	mol
P	pressão	bar
R_g	constante universal dos gases perfeitos	cm ³ bar mol ⁻¹ K ⁻¹
s_{b0}	desvio padrão da ordenada na origem da recta de ajuste	mol
s_e	erro padrão da estimativa	mol
t	tempo	s
T	temperatura	K, °C
$t_{crítico}$	valor do teste t tabelado da distribuição t de <i>student</i>	- - -
t_{exp}	valor do teste t da distribuição t de <i>student</i> calculado a partir dos pontos experimentais	- - -
V	volume	cm ³
V_{liq}	volume de líquido	cm ³
$z_{crítico}$	valor tabelado do teste z da distribuição normal	- - -
z_{exp}	valor do teste z da distribuição normal calculado a partir dos pontos experimentais	- - -

Letras Gregas

α	nível de significância
----------	------------------------

Lista de Siglas

FID	detector de ionização de chama
MTBE	metil terc butil éter
TCD	detector de condutividade térmica

Referências

Gordon, S. P. e Gordon, F. S., "Contemporary statistics - a computer approach", McGraw-Hill, Singapore (1994).

C. Comentários relativos ao medidor de ponto de orvalho

Após a montagem da instalação de determinação das curvas de quebra, foram efectuados alguns testes preliminares à instalação com o leito preenchido com esferas de vidro, entre os quais variações em degrau da concentração de vapor de água à entrada do leito. Na Figura C.1 mostram-se exemplos da resposta do medidor de ponto de orvalho a um degrau entre aproximadamente 0.6% e 44% de humidade relativa (a) e a um degrau de cerca de 20 a 37% (b), representadas por $\hat{H}$ (resposta do medidor em variável desvio normalizada pela altura do degrau de entrada) em função do tempo.

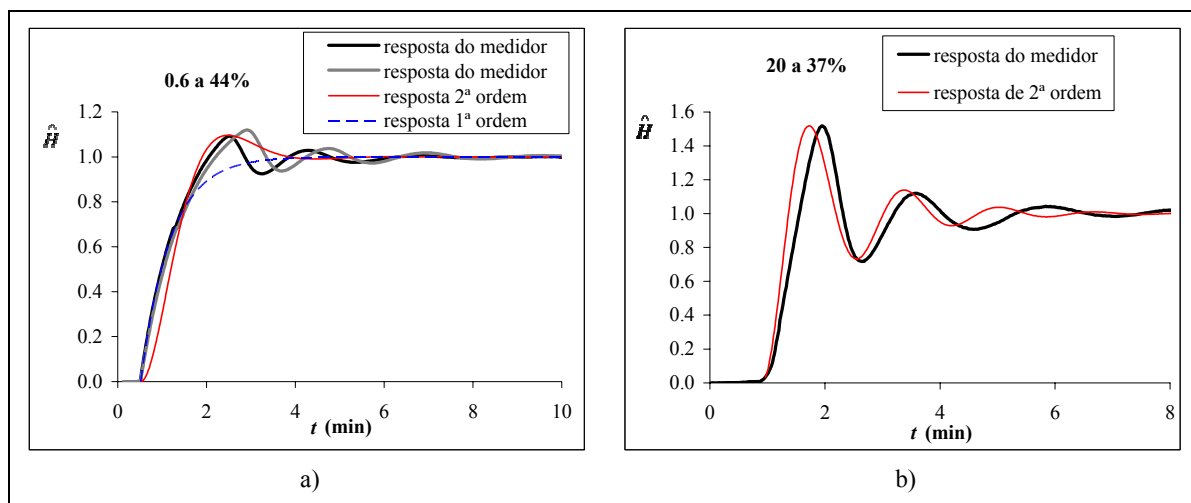


Figura C.1 Exemplos de resposta do medidor de ponto de orvalho a entradas em degrau com o leito preenchido com esferas de vidro.

Analisando os gráficos apresentados, verifica-se que o medidor tem uma resposta oscilatória semelhante a um sistema de segunda ordem subamortecido. Na Figura C.1 a) estão apresentadas duas respostas ao mesmo degrau. Verifica-se que estas não são coincidentes podendo-se concluir que o medidor não apresenta sempre respostas reprodutíveis. Nos gráficos estão também representadas as respostas de um sistema de segunda ordem com o mesmo *overshoot* e pseudo período (linhas vermelhas), observando-se que o medidor não se comporta exactamente como um sistema de segunda ordem. Uma das especificações do medidor é que o limite máximo de variação do valor do ponto de orvalho é de 2 °C/s, sendo

este, provavelmente, o principal motivo das respostas observadas às entradas em degrau. Nas experiências de determinação das curvas de quebra, a variação do valor do ponto de orvalho da corrente que passa no sensor do medidor será muito mais suave, pelo que se admitiu que esta limitação do medidor não iria influenciar significativamente os resultados experimentais.

Quando a temperatura do espelho do sensor é menor que 0 °C, a água à sua superfície não se encontra no estado líquido mas sim no sólido. Desta forma, nesta gama de temperaturas o que este tipo de medidores indica é a temperatura do ponto de congelação e não a do ponto de orvalho (este último menor), sendo necessário efectuar a respectiva correcção. No entanto, o medidor utilizado mostrou apresentar alguns problemas de medição na zona de transição entre o ponto de congelação e o ponto de orvalho de que os gráficos da Figura C.2 são exemplos (um valor de ponto de orvalho de 0 °C corresponde a um valor de 16.2% de humidade relativa).

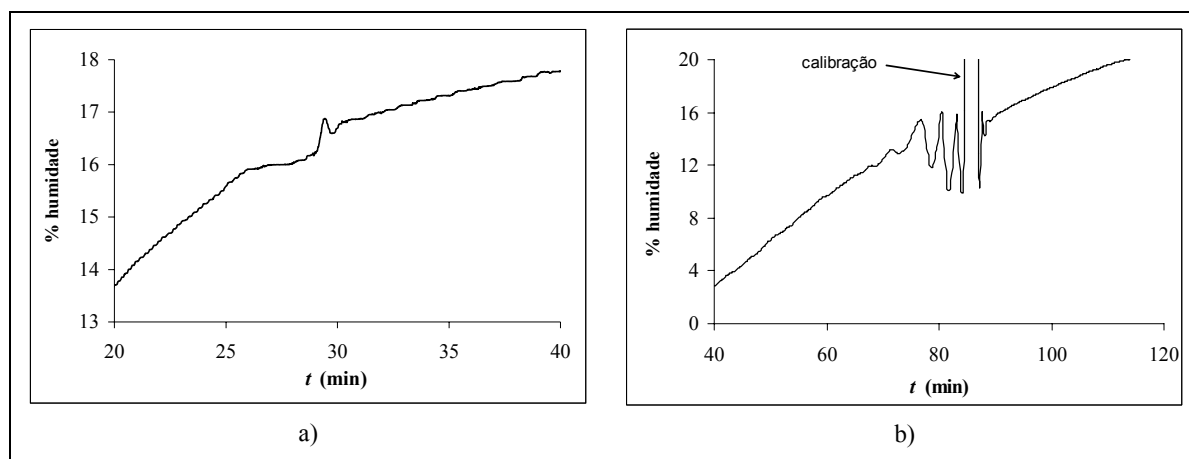


Figura C.2 Exemplos de resposta do medidor de ponto de orvalho na transição de medida de ponto de congelação a ponto de orvalho.

Na Figura C.2 a) está representada parte de uma curva de quebra obtida numa experiência do tipo 0 – 20 % apresentada no Capítulo V (ou seja a um caudal elevado). Verifica-se que existe um período durante o qual o medidor não responde correctamente, conseguindo após algumas oscilações, no entanto, retomar o comportamento esperado. A Figura C.2 b) mostra a zona de transição de medida de ponto de congelação a ponto de orvalho da curva de quebra obtida na experiência 0 – 80 % realizada ao caudal mais baixo. Observa-se que o medidor tem maior dificuldade em ultrapassar este ponto, apresentando uma resposta muito oscilatória. Optou-se então por efectuar uma calibração ao medidor, após a qual o medidor voltou a apresentar uma resposta de acordo com o previsto.

Nomenclatura

$\hat{H}$	resposta do medidor em variável desvio normalizada pela altura do degrau de entrada	- - -
t	tempo	min

D. Derivadas das equações das isotérmicas de Toth e de Dubinin-Serpinski

D.1 Equação de Toth

O equilíbrio de adsorção do MTBE foi representado pela equação de Toth (D.1).

$$q = q_{sat} \frac{K_T' P}{\left[1 + (K_T' P)^{n_T}\right]^{\frac{1}{n_T}}} \quad (D.1)$$

Fazendo a equivalência entre constantes tal que $K_T = K_T' R_g T$, por forma a passar de pressões a concentrações, a derivada desta isotérmica em ordem à concentração na fase fluida é dada por:

$$\frac{dq}{dC_p} = \frac{q_{sat} K_T}{\left[1 + (K_T C_p)^{n_T}\right]^{\frac{1}{n_T}} \left[1 + (K_T C_p)^{n_T}\right]} \quad (D.2)$$

D.2 Equação de Dubinin-Serpinski

A equação de Dubinin e Serpinski (D.3) foi usada no ajuste da isotérmica de adsorção da água.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{q}{K_{ser1}(q_0 + q)(1 - K_{ser2} q)} \quad (D.3)$$

Atendendo a que:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{C_p R_g T}{P_0} \quad (D.4)$$

e definindo a constante $const_1$ e as variáveis A_1 e A_2 como:

$$const_1 = \frac{P_0}{K_{ser1} R_g T} \quad (D.5)$$

$$A_1 = \frac{1}{K_{ser2}} \left(\frac{const_1}{C_p} + K_{ser2} q_0 - 1 \right) \quad (D.6)$$

$$A_2 = A_1^2 + \frac{4q_0}{K_{ser2}} \quad (D.7)$$

a equação da isotérmica pode ser reescrita em ordem a q segundo:

$$q = \frac{-A_1 + \sqrt{A_2}}{2} \quad (D.8)$$

sendo a sua derivada em ordem a C_p dada por:

$$\frac{dq}{dC_p} = \frac{const_1}{2K_{ser2}C_p^2} \left(1 - \frac{A_1}{\sqrt{A_2}} \right) \quad (D.9)$$

A resolução das equações dos modelos implica a avaliação da equação (D.9) a $C_p = 0$, o que origina uma indeterminação. Esta indeterminação foi levantada usando a regra de l'Hôpital, derivando duas vezes o numerador, $\left(\frac{A_1}{\sqrt{A_2}} - 1 \right)$, e o denominador, $\frac{const_1}{2K_{ser2}C_p^2}$, obtendo-se:

$$\lim_{C_p \rightarrow 0} \frac{dq}{dC_p} = \frac{q_0}{const_1} \quad (D.10)$$

A difusividade efectiva homogénea, e consequentemente também a resistência interna, dependem do valor local da derivada da isotérmica de adsorção. Por forma a avaliar esta dependência, na Figura D.1 está apresentada, como exemplo, a representação do inverso da derivada da isotérmica de Dubinin-Serpinski para o carvão BPL em função da pressão relativa.

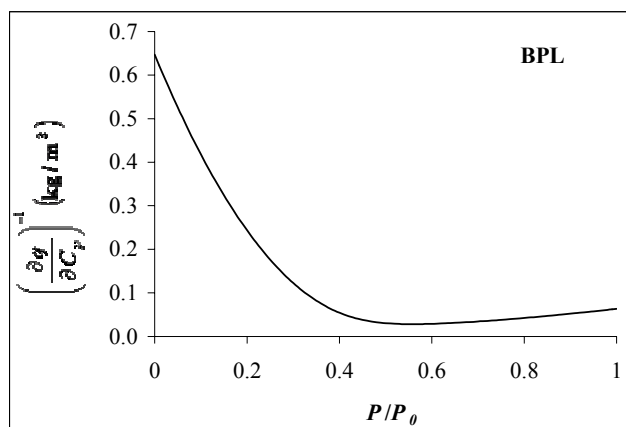


Figura D.1 Representação gráfica do inverso da derivada da isotérmica de Dubinin-Serpinski para o carvão BPL em função da pressão relativa.

Nomenclatura

A_1	constante definida pela equação (D.6)	mol kg^{-1}
A_2	constante definida pela equação (D.7)	$\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$
C_p	concentração de soluto nos poros	$\text{mol}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$
$const_1$	constante definida pela equação (D.5)	$\text{mol}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$
K_{ser1}	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	- - -
K_{ser2}	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	kg mol^{-1}
K_T	constante de adsorção da isotérmica de Toth	$\text{m}^3 \text{mol}_{\text{soluto}}^{-1}$
K_T'	constante de adsorção da isotérmica de Toth	bar^{-1}
P	pressão	bar
P_0	pressão de saturação do soluto	bar
q	concentração de soluto na fase adsorvida	mol kg^{-1}
q_0	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Serpinski	mol kg^{-1}
q_{sat}	concentração de saturação do soluto na fase adsorvida	mol kg^{-1}
R_g	constante universal dos gases perfeitos	$\text{m}^3 \text{bar mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	temperatura	K

E. Simulação da adsorção do vapor de água usando o modelo dispersão¹

E.1 Modelo

Algumas simulações de adsorção de vapor de água usando um modelo simplificado foram também efectuadas. O balanço material e respectivas condições inicial e fronteira que representam um modelo equivalente ao modelo dispersão apresentado no Capítulo III e no qual se considera somente adsorção são dados pelas equações (E.1) a (E.4).

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial x} - \left(1 + \xi \frac{dy}{df}\right) \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{E.1})$$

$$\theta = 0 \quad f = 0 \quad (\text{E.2})$$

$$x = 0 \quad 1 = f - \frac{1}{Pe} \frac{\partial f}{\partial x} \quad (\text{E.3})$$

$$x = 1 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{E.4})$$

As simulações foram efectuadas considerando a adsorção do vapor de água no carvão activado BPL, utilizando os respectivos parâmetros de adsorção na expressão da derivada da isotérmica obtida no Apêndice D.

E.2 Resultados

A influência do valor de Pe nas curvas de quebra foi estudada, considerando um leito com 2 cm de comprimento, 10 cm de diâmetro e com porosidade de 0.4. Foi ainda usado um valor de 500 cm³/s para o caudal, o que corresponde a um tempo de passagem de 0.1257 s. Os

¹ Trabalho apresentado no “*Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*” - NATO Advanced Research Workshop, Kiev, Ucrânia, 15 a 17 Setembro 2005.

resultados obtidos considerando diferentes valores de humidade relativa na alimentação ao leito e para números de Peclet de 3, 30 e 300 estão apresentados na Figura E.1.

As curvas de quebra correspondentes aos casos limite, isto é, $Pe = \infty$, foram também determinadas utilizando a teoria de equilíbrio para um soluto único (Rodrigues, 1981) e estão representadas na Figura E.1 (c).

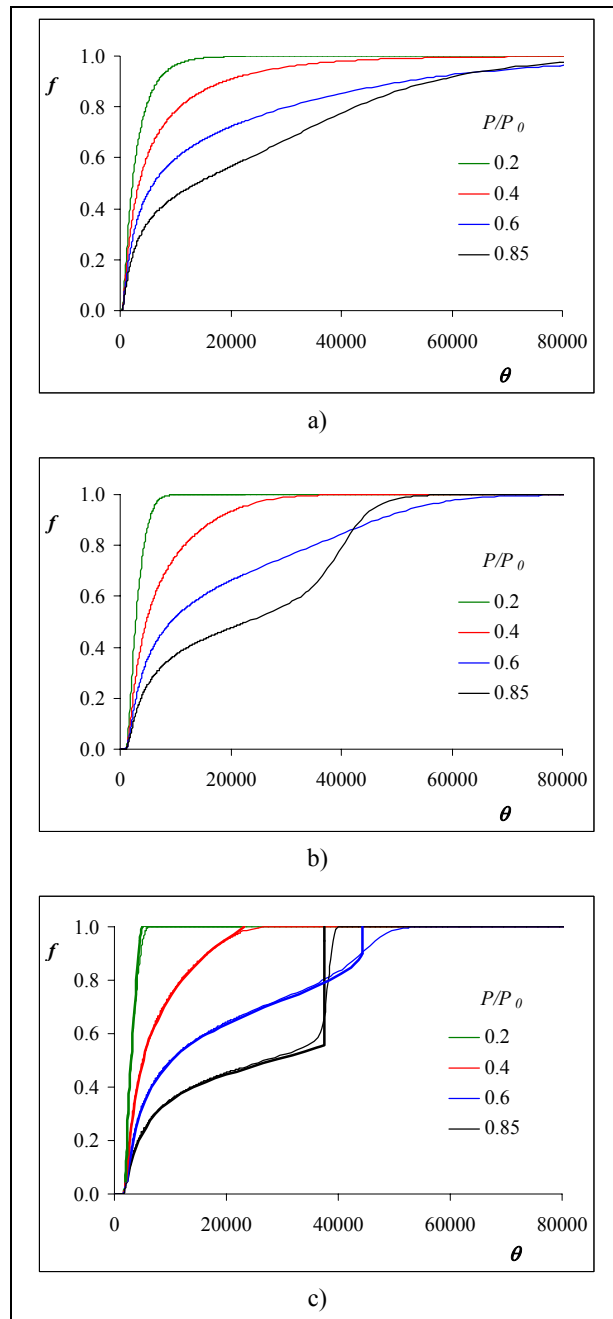


Figura E.1 Curvas de quebra de adsorção do vapor de água em BPL para diferentes valores de humidade relativa na alimentação ao leito: a) $Pe = 3$, b) $Pe = 30$, c) — $Pe = 300$; — $Pe = \infty$.

A forma das curvas de quebra obtidas resulta da forma da isotérmica de adsorção e é, neste caso, composta por duas partes de acordo com o esperado pela teoria de equilíbrio. A primeira corresponde a uma frente dispersiva e a segunda a uma frente compressiva ou choque.

Na presença de dispersão axial, surge um efeito competitivo entre a dispersão e o equilíbrio, sendo que, à medida que o valor do número de Peclet vai diminuindo, as curvas de quebra resultantes ficam mais largas, acabando eventualmente por o efeito do choque se tornar não visível.

Nomenclatura

f	concentração adimensional de soluto na fase gasosa	---
Pe	número de Peclet	---
x	coordenada adimensional do leito na direcção do escoamento	---
y	concentração adimensional de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com f	---

Letras Gregas

θ	tempo adimensional	---
ξ	factor de capacidade do leito	---

Referências

Rodrigues, A. E., "Modeling of percolation processes", em *Percolation Processes: Theory and Applications*: 31-81. Editado por: Rodrigues, A. E. e Tondeur, D., Sithoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn (1981).