



## XII-067 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANO-ESTRUTURAS DE CARBONO DESTINADAS À RETENÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

**Leonardo Hoinaski<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestrando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

**Henrique de Melo Lisboa**

Prof. Associado do ENS/UFSC; Eng. Civil pela UFSC; Especialização em Hidrologia pela Escola de Hidrologia e Recursos Hidráulicos - Madrid; Mestre em Meteorologia - USP; DEA em Química da Poluição Atmosférica e Física do Meio-ambiente pela Université Paris VII; Doutorado em Poluição Atmosférica pela Université de Pau/Ecole des Mines d'Alès.

**Waldir Nagel Schirmer**

Prof. Adjunto Eng. Ambiental da UNICENTRO; Engº Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Eng. Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutor em Engª Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

**Gilson Rodrigo de Miranda**

Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engª Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Pesquisador do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENS/UFSC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Campus Universitário-Trindade, Florianópolis, SC. Universidade Federal de Santa Catarina- Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental, CEP.: 88040-970 Brasil. Fone (48) 3721-7739 Fax: (048) 3234-6459 - e-mail: leohoinaski@hotmail.com

### RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas quanto por fontes móveis, principalmente como resultado da queima de combustíveis fósseis. O tratamento de gases desta natureza torna-se imprescindível, por afetar não apenas a saúde humana, mas todo o ecossistema de forma geral, direta ou indiretamente. A adsorção tem sido largamente empregada no tratamento (ou simplesmente concentração) de COV há vários anos. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, pela boa afinidade que apresentam com compostos orgânicos, além de baixo custo e disponibilidade. O presente trabalho aborda a síntese (pelo método da deposição química de vapor), caracterização, e verificação da eficiência de adsorventes nanoestruturados na retenção de compostos orgânicos voláteis (COV). O catalisador foi sintetizado a partir de dois precursores orgânicos (ciclohexano e hexeno) suportados sobre alumina ( $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); o adsorvente tomado como parâmetro de eficiência foi o Tenax TA, um adsorvente analítico convencional. Todos os adsorventes sintetizados a partir dos dois precursores mostraram áreas superficiais superiores a  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (com pequena vantagem para o hexeno). Entretanto, a capacidade de adsorção do adsorvente referência (Tenax) sempre foi superior aos nanotubos, apesar de sua menor área superficial, demonstrando que, nesse caso, a capacidade de adsorção está muito mais relacionada a fenômenos químicos de superfície do que propriamente químicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compostos orgânicos voláteis; COV; Nanotecnologia; Nanotubos de carbono.

### INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas (com destaque para as indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como resultado da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Além dos aspectos ligados à toxicidade, muitos COV estão relacionados à questão odorante uma vez que, deste grupo, fazem parte compostos químicos com baixo limite de percepção odorante, como mercaptanas, aldeídos, acrilatos e ácidos carboxílicos.

De modo semelhante ao que se observa em âmbito internacional, a expectativa é de que, também no Brasil, ocorra um aumento no controle de fontes emissoras de COV, como a adoção de padrões de emissão mais



rígidos (específicos para fontes de diferentes naturezas) e a inclusão de um programa de medição e controle/abatimento de COV também adequado à natureza dos gases e à fonte emissora.

Existem várias tecnologias empregadas já há bastante tempo no tratamento de compostos orgânicos emitidos, principalmente, a partir de fontes pontuais. Pela natureza diversificada de seus efluentes gasosos (presentes em elevada concentração), fábricas de papel e refinarias de petróleo (por exemplo) empregam, comumente, a incineração no tratamento de suas emissões. A partir do momento em que essas correntes tornam-se mais diluídas, outras técnicas de tratamento passam a ser mais convenientes, principalmente sob o ponto de vista econômico, tanto de implantação quanto de operação; exemplo disso é o biotratamento e a adsorção. A grande maioria dos processos industriais opera com concentrações de COV em baixas concentrações (na grande maioria das vezes abaixo dos 200 ppmv). Para estes casos, a tecnologia de adsorção se mostra bastante eficaz, já estabelecida e largamente utilizada nos mais diversos processos industriais, tanto na separação quanto na purificação de gases (LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004).

Os processos de separação por adsorção vêm ganhando cada vez mais espaço no tratamento de efluentes industriais devido ao avanço de estudos experimentais em escala laboratorial. Estes experimentos contribuem na predição do funcionamento de equipamentos em grande escala (de aplicação industrial), bem como no desenvolvimento de adsorventes cada vez mais customizados aos mais diferentes processos. Para cada caso de separação e/ou purificação de um determinado gás, existe um processo mais adequado, o qual visa um melhor rendimento do gás desejado aliado a um menor custo operacional (SILVEIRA, 2001).

A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com peso molecular na faixa de 45 a 130 g.mol<sup>-1</sup> (faixa que inclui a maior parte dos compostos odorantes) (BANKHEDDA et al, 2000; LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO; 2005; POPESCU et al, 2003).

Nos últimos anos, conseguiu-se desenvolver adsorventes cada vez mais específicos e eficazes na remoção de poluentes do ar (sejam eles orgânicos ou mesmo inorgânicos). Dentre os novos adsorventes, destacam-se as fibras de carbono ativado (FCA) e os nanotubos de carbono (ou simplesmente NTC), com área superficial específica e estrutura de poros (externa e interna) cada vez maiores e/ou aptas a reterem uma quantidade cada vez maior de adsorbato por massa de adsorvente.

Desde que foram descobertos em 1991, pesquisadores vêm sintetizando nanotubos de carbono cada vez mais eficientes (para os mais diversos propósitos) a um custo cada vez menor. Algumas destas aplicações concentram-se na área da catálise, onde já foi verificado inclusive, por parte destes materiais, excelente potencial de retenção de gases de diferentes naturezas (AGNIHOTRI, ROOD e ROSTAM-ABADI, 2005; LEE et al, 2005; LI, YUAN e LIN, 2004; ZHAO et al, 2002). Ainda assim, mesmo a nível mundial, são raríssimas as pesquisas envolvendo a aplicação de NTC na remoção de compostos orgânicos presentes em correntes gasosas (INAGAKI, KANEKO e NISHIZAWA, 2004; KIM et al, 2002; MORAES et al, 2006).

O presente trabalho é continuação das pesquisas iniciadas no Laboratório de Engenharia e Ambiente Industrial da Escola de Minas de Alès, na França, na área da Nanotecnologia, e tem como objetivo elaborar adsorventes nano-estruturados para utilização em amostragem e tratamento de COV. O trabalho baseia-se na síntese de novos adsorventes, a partir de gases precursores orgânicos líquidos de baixo custo e fácil manipulação, em meio laboratorial e industrial, comparativamente aos adsorventes convencionais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração de novos materiais adsorventes à base de carbono nano-estruturado foram realizadas as seguintes etapas:

- Produção dos suportes catalíticos;
- Síntese das nano-estruturas sobre os suportes catalíticos;
- Avaliação e caracterização dos materiais.



## PRODUÇÃO DOS SUPORTES CATALÍTICOS

A superfície do suporte catalítico é o lugar onde moléculas de carbono são depositadas de maneira a formar os nanotubos de carbono. Este material é produzido pela fixação de um catalisador metálico sobre um suporte mineral. Os suportes são os materiais que doam o lugar para a síntese de nano-estruturas e, geralmente, são materiais como: as zeolitas, os óxidos de silício ou alumina. Já os catalisadores são as substâncias metálicas que viabilizam a formação das nanofibras, como os óxidos de ferro, cobalto, níquel ou uma mistura destes (EVSTRATOV, 2004).

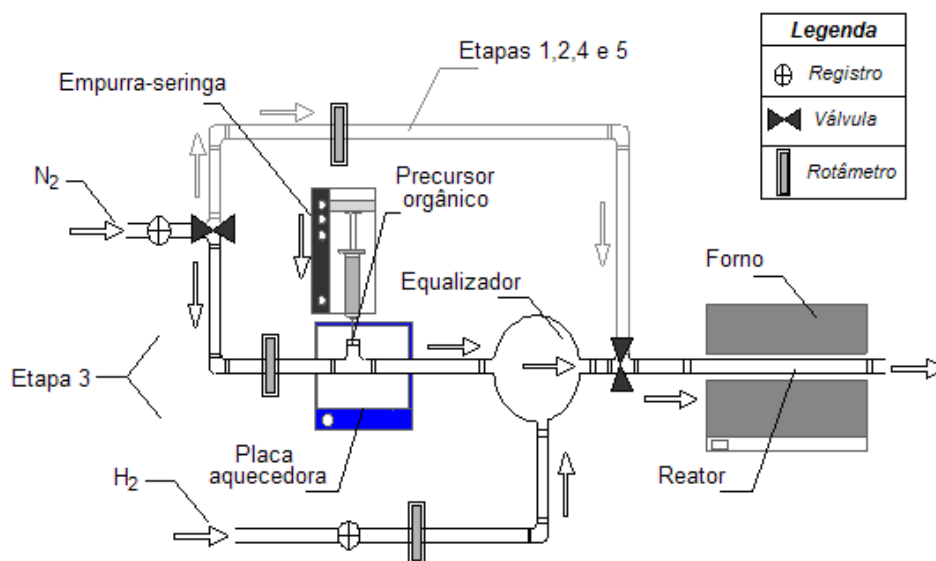
O suporte utilizado, neste caso, foi a alumina ( $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) produzida pela AXENS IFP Group Technologies; como catalisador foi utilizado o  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  encontrado no composto  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  fabricado por AnalytiCals-Carlo Erba, com massa molecular de 404,2. O nome  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  foi dado pela impossibilidade de saber a real formulação deste óxido sobre o suporte. O método utilizado para a adição do catalisador metálico ao suporte mineral foi a impregnação. Esta técnica consiste em inserir o suporte de alumina em uma solução aquosa contendo a quantidade a escolher de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Inicialmente, inseriu-se o suporte em uma solução aquosa contendo as porcentagens de ferro de 0,1; 0,3 e 0,5% em relação à massa do suporte. Em seguida, o suporte, já modificado e contendo a substância catalisadora, foi submetido à filtração, secagem em estufa e calcinação, nessa ordem. Por último, foi verificada a real quantidade de ferro no suporte pelo método de ICP (Inductible Couple Plasma).

## SÍNTESE DE NANO-ESTRUTURAS DE CARBONO

O método da deposição química de vapor (ou, em inglês, chemical vapour deposition – CVD) vem sendo bastante utilizado por pesquisadores quando se fala em obtenção de nanotubos de carbono, graças às altas performances apresentadas pelos produtos por ele derivados. Além disso, a técnica permite a produção de elevada quantidade de nanoestruturas, possibilitando sua utilização em escala industrial. Neste trabalho foram utilizados precursores orgânicos no estado líquido e sob atmosfera de nitrogênio para sintetizar as nanoestruturas de carbono através do método CVD (EVSTRATOV & CHIS, 2007).

Entre os precursores líquidos utilizou-se o ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , de estrutura molecular saturada) fornecido pela Reidel de Haen e o hexeno (também  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , porém insaturado) fornecido pela FLUKA, os dois com massa molecular de 84,16 g.mol<sup>-1</sup>. O primeiro possui temperatura de evaporação de 82,8 °C, já o segundo de 69 °C.

A síntese das nanoestruturas foi efetuada com o auxílio de uma instalação que insere fluxos de nitrogênio, hidrogênio e precursor orgânico, como representado na Figura 1 abaixo. Devido à natureza líquida destes precursores (ciclohexano e hexeno), foi necessária uma instalação apropriada para vaporizá-los e conduzi-los até o reator. O sistema consiste, primeiramente, em evaporar os precursores líquidos por meio de uma placa aquecedora com temperatura regulada em função do ponto de evaporação do líquido para que, finalmente, este vapor seja arrastado por um fluxo de nitrogênio (Figura 1). A síntese dos nanotubos foi realizada sob pressão atmosférica.



**Figura 1: Instalação para síntese de nano-estruturas de carbono.**

As etapas de síntese foram as seguintes:

**Etapa preparatória:** A limpeza dos materiais e a inserção do suporte catalítico no reator compõem a fase preparatória da síntese. A inserção de 1cm<sup>3</sup> de suporte foi realizada de maneira que ele não fosse expulso ou se espalhasse no interior do reator e ainda recebesse homogeneamente o precursor orgânico por todo seu conteúdo. Para isso, o suporte foi inserido entre camadas de limalha de ferro e lã de vidro.

**Etapa 1:** Inserção do reator e pré-aquecimento do forno até a temperatura regulada entre 600 e 750 °C sob atmosfera de nitrogênio com vazão entre 30 a 35 mL.mim<sup>-1</sup>.

**Etapa 2 (Condicionamento):** Nesta etapa ocorreu a preparação do suporte dentro do reator para a síntese de nanoestruturas a temperaturas entre 600 e 750 °C sob um fluxo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso com vazão entre 30 e 35 mL. mim<sup>-1</sup> a fim de secar o suporte catalítico e prepará-lo para a síntese.

**Etapa 3 - (Síntese):** Esta fase foi iniciada pela mudança da direção do fluxo de nitrogênio com vazão entre 30 e 35 mL. mim<sup>-1</sup>. Em seguida, iniciou-se a inserção do precursor orgânico e do gás hidrogênio com vazão entre 6 e 15 mL. mim<sup>-1</sup>. Estes três gases percorreram a tubulação até encontrar o balão equalizador, que homogeneizou a concentração dos mesmos antes da chegada ao reator. A duração desta fase foi de 40 e 60 mim e a temperatura do forno foi mantida como na fase de condicionamento.

**Etapa 4 - (Limpeza):** Acabada a etapa de síntese, as vazões de precursor orgânico e hidrogênio foram cessadas. A temperatura foi mantida constante, como na fase de síntese, para que o fluxo do gás inerte (durante 40 minutos) retirasse da superfície do suporte os ácidos e compostos intermediários resultantes da decomposição do precursor.

**Etapa 5 - (Resfriamento):** Após a limpeza do suporte e reator, desligou-se o forno e manteve-se a vazão de nitrogênio para o resfriamento homogêneo do reator e do forno durante uma hora. Depois disso, a inserção de nitrogênio foi cessada até que o forno atingisse temperaturas inferiores a 300 °C (para não danificar a estrutura do adsorbato e ainda pela maior facilidade de manusear o reator).

## CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES NANO-ESTRUTURADOS

Para a caracterização dos novos materiais foram utilizados os seguintes equipamentos e métodos:

- **Espectrometria ICP:** O método de espectrometria ICP foi utilizado para determinar a quantidade de ferro fixada sobre o suporte mineral durante a produção do suporte catalítico. Esta técnica foi dividida em duas



partes: a primeira consistiu em inserir o suporte já calcinado em uma solução de ácido nítrico ou sulfúrico (30 mL) e água (20 mL) para que os compostos fixados no suporte fossem diluídos nessa solução. A segunda utilizou aparelho ICP (Inductively Coupled Plasma) modelo JY 2000, que transforma a solução em íons posteriormente identificados por um equipamento de espectrometria de emissão atômica e quantificados a partir de uma curva padrão já existente deste mesmo íon (GÂRBAN, 2006).

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** Permite obter imagens tridimensionais de ordem nanométrica de qualquer tipo de amostra (avaliação morfológica externa). A MEV é acoplada a um dispositivo de análise de raios X que possibilita obter informações, quantitativa e descritiva, dos elementos presentes na partícula sem destruir a amostra.

O princípio de funcionamento da MEV consiste em analisar a resposta emitida pela refração de um feixe de elétrons sobre a partícula por diferentes detectores que reconstituem a imagem da superfície da amostra analisada (GÂRBAN, 2006). Neste trabalho, foi utilizado o aparelho JEOL JSM 6500 F.

- **Porcentagem de carbono depositado:** O princípio da medida da porcentagem de carbono depositado no suporte foi baseado na oxidação do carbono, em elevada temperatura e em presença de oxigênio, o que o transforma em gás carbônico. O método consiste em medir a diferença entre a massa inicial do suporte (mi) já carbonizado, pelo método CVD, e a massa do produto depois de inserido em forno (mf), com temperatura superior a 900 °C (EVSTRATOV, 2004).

- **Hidrofobicidade:** Certos adsorventes, quando imersos em atmosfera úmida, tem seus potenciais de adsorção comprometidos. O fato pode ser explicado pela afinidade da superfície de alguns adsorventes com a molécula de água. Assim, ocorre uma competição desta última com os COV dentro dos poros do adsorvente de modo a impedir a adsorção desses compostos. Nesse caso, a hidrofobização dos suportes minerais pode ser feita através da carbonização do material suporte pelo método de CVD.

A medida da hidrofobicidade de um adsorvente permite quantificar sua afinidade com a molécula de água. O método empregado para este caso foi baseado na diferença de massa seca e úmida do adsorvente quando submetidos a uma atmosfera úmida e secados em estufa posteriormente.

- **Superfície específica:** A determinação da superfície específica de um sólido é de suma importância em todas as suas aplicações. Esta característica pode explicar o alto potencial de adsorção de um material, pois quanto mais acentuada é esta característica, maior área de contato entre os poluentes e o adsorvente para a adsorção.

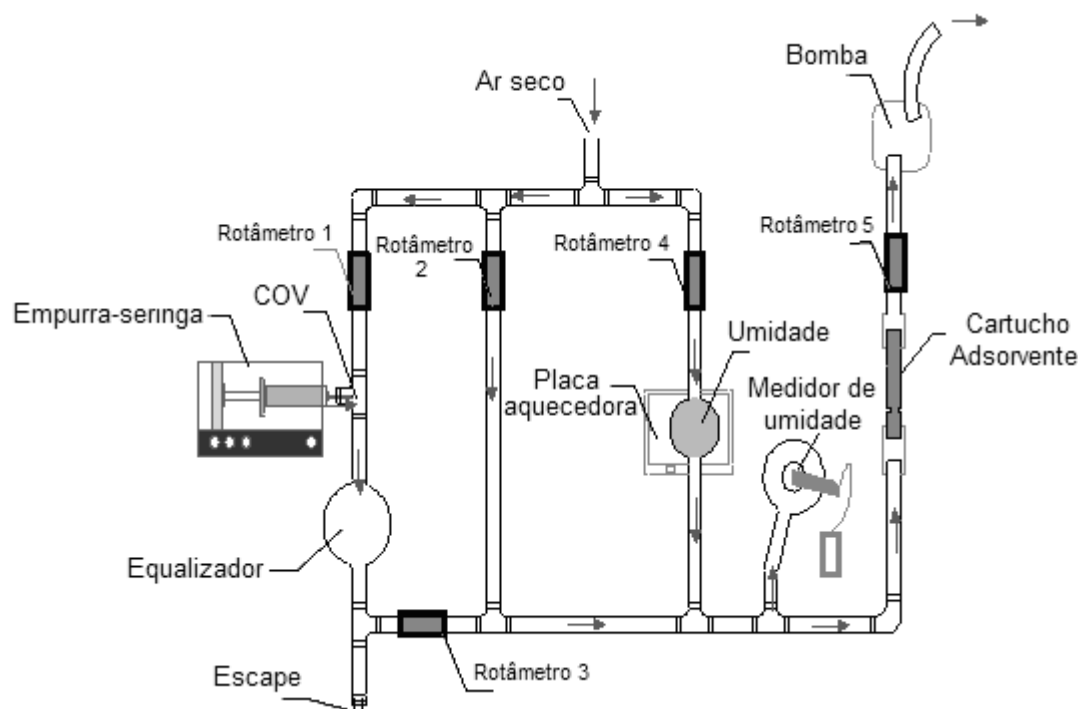
O equipamento utilizado para medir a superfície específica dos materiais foi o ASAP 2400, controlado por um programa computacional. O método B.E.T consiste em injetar um volume de nitrogênio em um recipiente onde encontra-se a amostra a uma pressão controlada e temperatura de -196 °C (condição de saturação do nitrogênio). Consequentemente, o nitrogênio vai ser adsorvido sob forma líquida na superfície da amostra, o que resulta em uma redução da pressão inicial. Outros volumes de nitrogênio são inseridos até que a pressão no recipiente se mantenha constante para então medir-se a quantidade adsorvida pela amostra.

## AValiação DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A avaliação da capacidade de adsorção de cada adsorvente foi efetuada pelo sistema experimental esquematizado na Figura 2. O funcionamento desta instalação consistiu na inserção de 11 diferentes COV através de um dispositivo empurra-seringa que, posteriormente, foram diluídos em dois diferentes fluxos de ar seco. Os gases componentes da mistura (a 5% de umidade) foram o acetato de butila, acetona, dicloro-etileno, etanol, etilbenzeno, hexano, metanol, metil-isobutil-cetona (MiBK), n-propanol, tolueno e tricloro-etileno (TCE), em concentração de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  e escolhidos por se tratarem de importantes poluentes atmosféricos.

A presença de rotâmetros mássicos (controladores e medidores de vazão) e de uma bomba com vazão controlada pelo rotâmetro 5 (Figura 2), possibilitaram regular a vazão da mistura gasosa em  $100 \text{ mL.mim}^{-1}$  através dos cartuchos (tubos) contendo os adsorventes sintetizados com os precursores ciclohexano e hexeno (em todos 300 mg), de modo a controlar o volume amostrado. O tempo de amostragem adotado foi de 40 minutos em cada tubo, logo cada cartucho continha uma massa de analito proporcional a 4 L de ar.

Para que se obtivessem bons resultados, a instalação permaneceu 3 horas em fase de estabilização e avaliação por testes de adsorção em um cartucho adsorvente contendo Tenax TA para a verificação da estabilidade da mesma. O cartucho com Tenax (de área superficial de  $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) foi utilizado como parâmetro de eficiência no teste de todos os adsorventes sintetizados, já que apresenta bastante afinidade com adsorbatos orgânicos.



**Figura 2: Instalação para teste de adsorção.**

Para a transferência e análise da amostra adsorvida pelos tubos foi utilizada uma acoplagem de adsorção térmica, da marca e modelo Perkin Elmer- Automatic Thermal Desorption System ATD 400, a um aparelho de cromatografia gasosa HP 5890 SERIE II.

O desenvolvimento das análises cromatográficas seguiu as seguintes etapas:

- 1 – Extração dos COV dos adsorventes por dessorção térmica a 280 °C;
- 2 – Injeção dos compostos na coluna cromatográfica para sua separação (condições de operação do cromatógrafo: Injetor: 250 °C, Detector: 250 °C, Temperatura inicial do forno de 50 °C seguido de taxa de aquecimento a 10 °C/min até 250 °C por 3,0 min; vazão gás arraste: 30mL; vazão coluna: 1 mL/min; razão split: 1:30; tempo corrida: 25 min).
- 3 – Detecção (por FID).

## RESULTADOS

Os resultados referentes à caracterização dos nanotubos sintetizados foram divididos de acordo com o composto precursor: ciclohexano e hexeno.

### 1) Ciclohexano

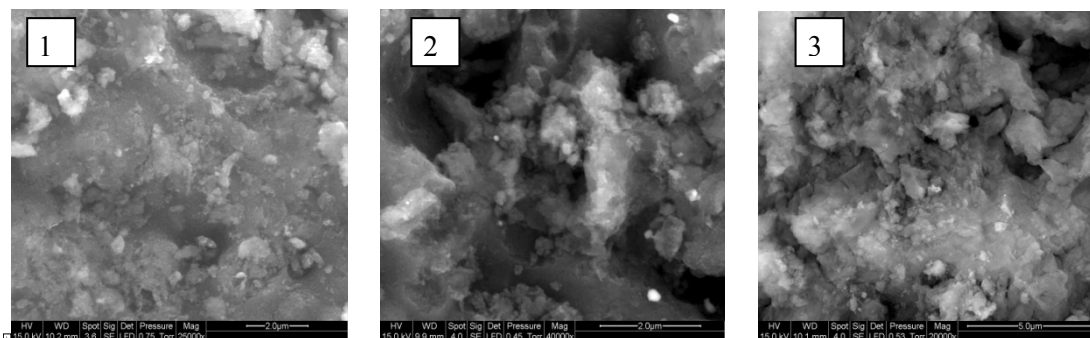
Neste caso, foram selecionadas três amostras de nanotubos, feitas a partir do precursor ciclohexano, que apresentaram as melhores características visuais, como a homogeneidade de cor e ausência de poeiras, para a realização das avaliações. Estas se diferenciaram pela porcentagem de ferro no suporte ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) e uma delas diferenciou-se pela vazão de precursor ( $Q_{\text{prec}}$ ) cujos valores encontram-se na Tabela 1, assim como os tempos e temperaturas de síntese ( $t_{\text{síntese}}$  e  $T_{\text{síntese}}$ , respectivamente). A temperatura da placa aquecedora, que evapora o precursor, foi regulada entre 100 e 160 °C..



**Tabela 1: Variantes da síntese de adsorventes pelo precursor ciclohexano.**

Adsorvente	$\text{Fe}_x\text{O}_y$ (%)	$Q_{\text{prec}}$	$t_{\text{síntese}}$	$T_{\text{síntese}}$
1	0,1	6	40	700
2	0,3	10	40	700
3	0,5	10	40	700

- **Morfologia externa:** A Figura 3 apresenta as imagens feitas no MEV para as três amostras selecionadas (1, 2 e 3, citadas na Tabela 1).

**Figura 3: Imagens no MEV das amostras 1, 2 e 3 sintetizadas com o ciclohexano.**

A análise das estruturas revelou a inexistência de nanoestruturas, apenas camadas com traços de carbono amorfo sobre a superfície do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$  que deixaram o produto totalmente negro. A característica pouco reativa dos compostos orgânicos saturados (como é o caso do ciclohexano) impediu a quimissorção deste precursor sobre o catalisador, o que ratifica a inobservância dos carbonos nanoestruturados.

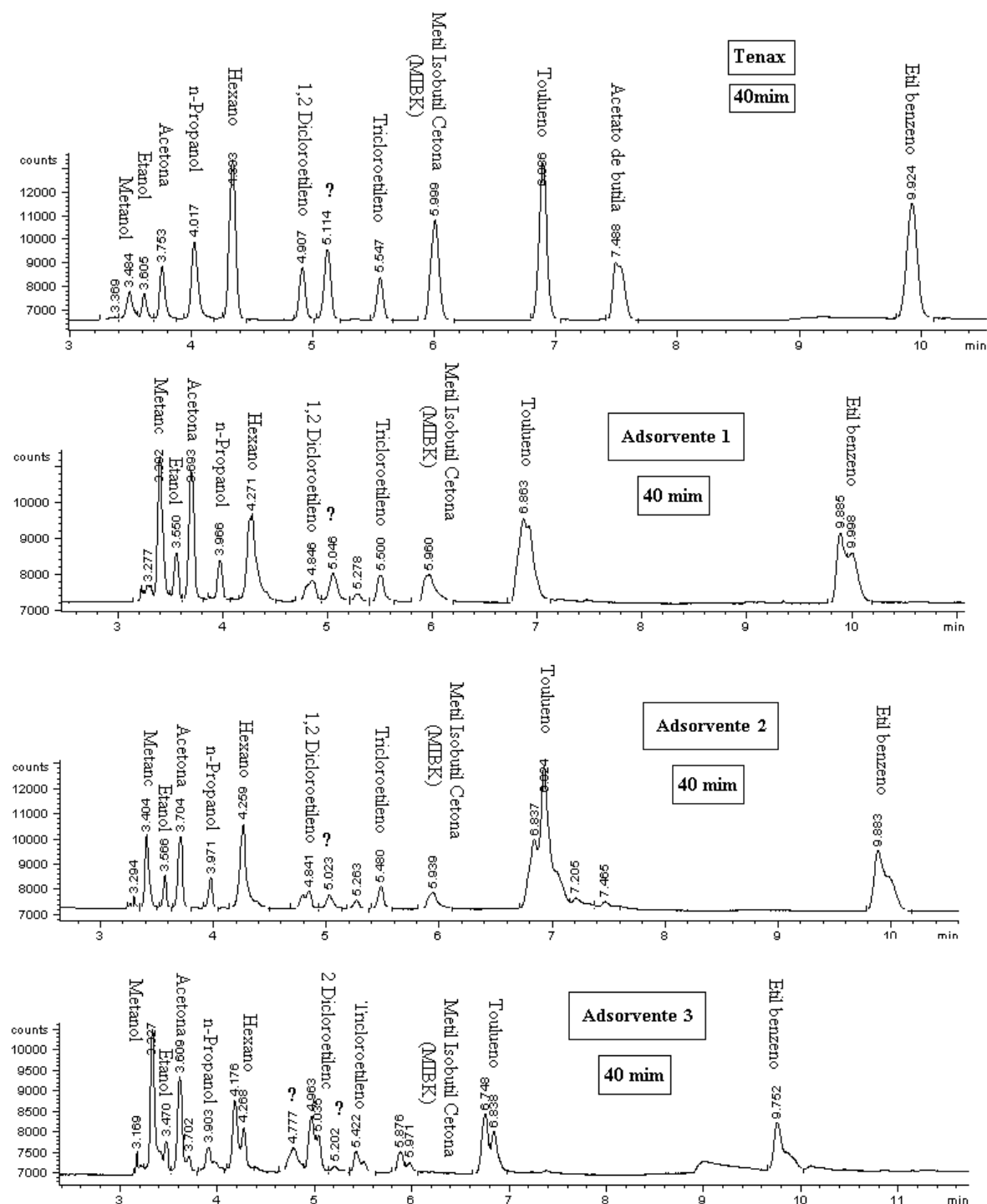
A MEV também permitiu realizar a análise espectral de raios X de uma das amostras, que obteve informações quantitativas e descritivas dos elementos presentes na mesma. O resultado da análise mostrou que existe uma baixa concentração de carbono no adsorvente em relação ao alumínio que constitui o suporte. Neste caso, a baixa reatividade do precursor ciclohexano também influenciou na baixa concentração de carbono depositado sobre o suporte de alumina.

- **Quantidade de carbono depositado:** As análises apontaram valores de 12,25; 12,92 e 12,50% de carbono depositado para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

- **Hidrofilicidade:** Os resultados das análises de hidrofilicidade indicam que as amostras sintetizadas pelo precursor ciclohexano possuem baixa afinidade com a água, com valores de 7,3; 6,4 e 6,2% de hidrofilia para as amostras 1, 2 e 3 respectivamente, mesmo com a inexistência de nanoestruturas de carbono sobre a sua superfície. Esta alta hidrofobicidade pode ser explicada pela presença de uma camada negra de carbono amorfo altamente hidrofóbico que envolveu sua estrutura.

- **Superfície específica:** As análises apontaram valores de 218, 218 e 225  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , obtidos pelo método BET, para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

- **Avaliação da capacidade de adsorção:** As análises das capacidades de adsorção dos adsorventes sintetizados a partir do ciclohexano (1, 2 e 3 mais o Tenax como parâmetro) contaram com uma análise cromatográfica de prova (branco, amostrado apenas com ar sintético de alta pureza, sem qualquer contato com a mistura dos 11 COV), afim de verificar a contaminação da linha (aparato) experimental e analítico. De fato, o sistema demonstrou a presença de metanol, etanol e acetona no cromatograma. Todos os três foram possivelmente gerados pela degradação do precursor orgânico (ciclohexano) presente na superfície do adsorvente, proporcionada pela elevada temperatura utilizada na fase de dessorção térmica. A Figura 4 apresenta os cromatogramas da adsorção dos COV sobre o Tenax e os 3 adsorventes sintetizados a partir do ciclohexano.



**Figura 4: Cromatogramas referentes às análises dos COV sobre o Tenax e os adsorventes sintetizados 1, 2 e 3 a partir do precursor ciclohexano.**

Em síntese, a Tabela 2 apresenta a relação entre a adsorção em Tenax TA e nos adsorventes sintetizados por ciclohexano (áreas cromatográficas com diferença percentual). Os valores negativos indicam que as massas dos analitos retidas nos adsorventes produzidos foram superiores às massas retidas no Tenax TA.



**Tabela 2: Potencial de adsorção no adsorventes sintetizados pelo precursor ciclohexano.**

Composto	Tenax	1		2		3	
	Área	Área	%	Área	%	Área	%
Metanol	4057	13927,6	-243,3	7432,1	-83,2	8611,1	-112,3
Etanol	3181	4203,4	-32,1	2603,6	18,2	2712,5	14,7
Acetona	7139	13303,8	-86,4	8085,5	-13,3	7274,1	-1,9
n-Propanol	13022	3663	71,9	2863,7	78,0	2631,2	79,8
Hexano	25332	14907,4	41,2	14397	43,2	13369,7	47,2
Dicloroetano	11269	3892,3	65,5	3819	66,1	2319,2	79,4
TCE	6684	3530	47,2	3052,2	54,3	3751,6	43,9
MiBK	20451	6074,5	70,3	3963,4	80,6	1914,8	90,6
Tolueno	29527	22331,4	24,4	50883,5	-72,3	20098,5	31,9
Acetato de butila	15776	-	-	1368,6	91,3	-	-
Etil benzeno	29510	20122,6	31,8	21412,2	27,4	15109,2	48,8

(-): Composto não detectado no cromatograma

Pela Tabela 2, observa-se que apenas para os compostos metanol, etanol e acetona, o poder de retenção dos adsorventes sintetizados foi maior, em relação ao Tenax. Isso provavelmente deve estar relacionado à contaminação da linha de amostragem, que apresentou (na análise do branco) a presença desses três orgânicos. Entretanto, para a quase totalidade dos demais compostos, a capacidade de adsorção do Tenax foi superior aos três adsorventes avaliados, mesmo possuindo uma área superficial inferior ( $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , contra mais de 200 nos 3 outros adsorventes avaliados). Essa superioridade deve estar então relacionada à química de superfície dos adsorventes, uma vez que a afinidade química entre adsorvente e adsorbato é fator determinante em se tratando de capacidade de retenção de compostos, principalmente os de natureza orgânica.

## 2) Hexeno

No caso do hexeno foram escolhidas quatro amostras (Tabela 2), tendo-se por base os mesmos critérios adotados para o ciclohexano.

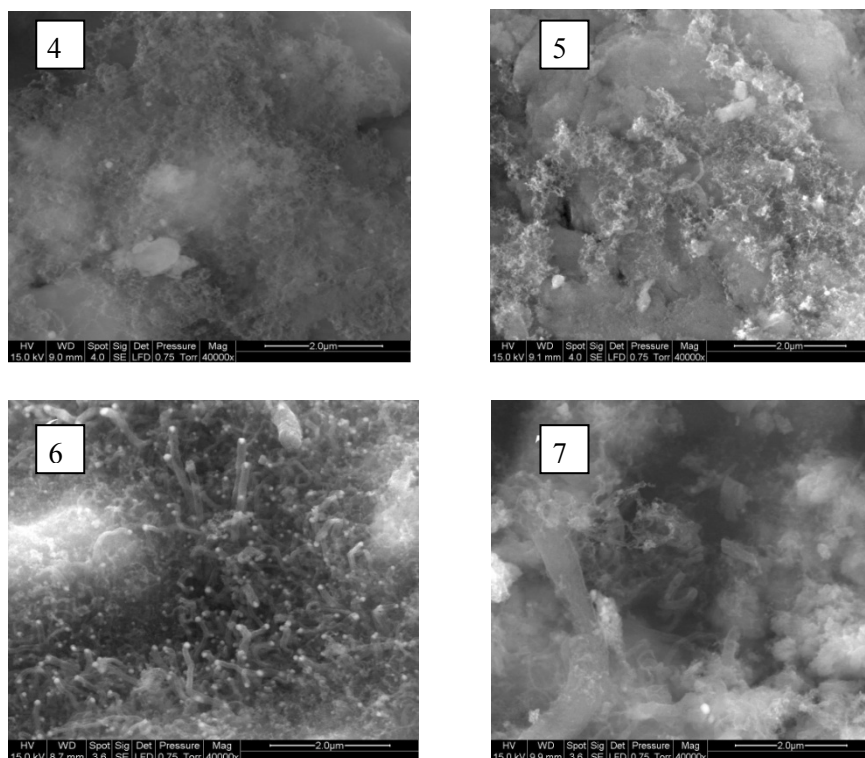
**Tabela 3: Variantes da síntese de adsorventes pelo precursor hexeno.**

Adsorvente	$\text{Fe}_x\text{O}_y$ (%)	$Q_{\text{prec}}$ ( $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t_{\text{síntese}}$ (min)	$T_{\text{síntese}}$ (°C)
4	0,5	10	40	700
5	0,3	8	40	700
6	0,3	10	60	700
7	0,1	10	60	700

- **Morfologia externa:** A Figura 5 apresenta as imagens feitas no MEV para as quatro amostras selecionadas (4, 5, 6 e 7, citadas na Tabela 2).

A Figura 5 permite visualizar que as nanoestruturas estão em pequenas quantidades nas amostras 4 e 5 e em grandes quantidades em 6 e 7 (na forma de nanofibras). A diferença de concentração das nanofibras entre as amostras pode ser explicada pela diferença da vazão do precursor, do tempo de reação e da quantidade de ferro no suporte, uma vez que estas são variáveis ligadas diretamente à deposição de carbono na superfície e, conseqüentemente, na formação de fibras. Quanto maiores são as injeções de precursor e o tempo em que este é inserido no reator, maior é o volume de carbono depositado sobre o suporte. Em 4 e 5, onde o tempo de reação foi de 40 min, observa-se que a concentração de nanofibras foi menor que em 6 e 7, onde o tempo de

reação foi de 60 min, fato que comprova a afirmação anterior. Além disso, a alta reatividade que caracteriza compostos insaturados (com ligações  $\pi$ ) permitiu a reação entre o precursor hexeno e o catalisador metálico possibilitando, conseqüentemente, a germinação de carbonos nanoestruturados.



**Figura 5:** Imagens no MEV das amostras 4 a 7 sintetizadas com o hexeno.

A análise espectral do adsorvente 6 foi efetuada para conhecer os elementos contidos nas nanofibras. Verificou-se, neste caso, que houve uma forte presença de carbono na composição do adsorvente e nas nanofibras, porém as extremidades brancas das nanofibras indicaram a presença de ferro.

A existência de alumínio na estrutura do material suporte também foi acusada na análise espectral da superfície, o que evidencia a incompleta cobertura de carbono oferecida pela síntese.

- **Quantidade de carbono depositado:** Para as amostras 4 a 7, os percentuais de carbono foram de 12,85; 14,00; 14,87 e 13,06, respectivamente. Essa leve superioridade em relação aos percentuais obtidos com o ciclohexano deve-se aos mesmos fatores comentados no parágrafo anterior (variação em alguns parâmetros de síntese).

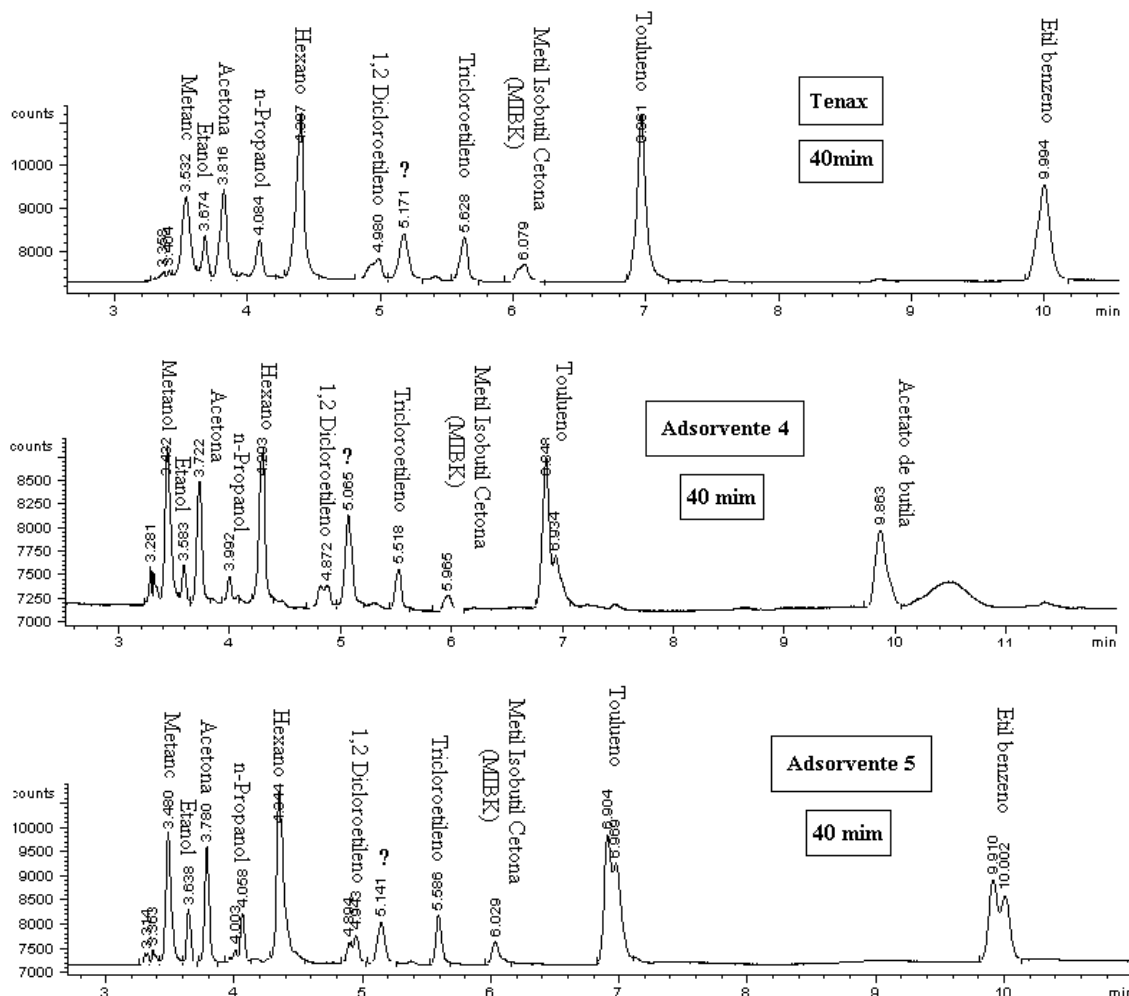
- **Hidrofilicidade:** Os resultados das análises de hidrofilicidade indicam que as amostras sintetizadas pelo precursor hexeno também possuem baixa afinidade com a água, com valores de 5,1; 3,3; 3,3 e 3,0% de hidrofilia para as amostras 4 a 7, respectivamente. Os valores mais baixos, neste caso, em relação àqueles encontrados anteriormente para o ciclohexano, devem-se também à maior presença de carbono (hidrofóbico) na superfície dos adsorventes, o que ratifica as análises anteriores.

- **Superfície específica:** As análises indicaram valores de 235, 233, 236 e 234  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , obtidos pelo método BET, para as amostras 4, 5, 6 e 7, respectivamente. Esses valores, também superiores aos obtidos com o ciclohexano, devem-se muito provavelmente à presença das nanoestruturas observadas na superfície desses 4 adsorventes, o que de fato na maioria das vezes resulta no aumento da área superficial do material e, conseqüentemente, na melhoria de sua capacidade adsorptiva.

- **Avaliação da capacidade de adsorção:** As análises das capacidades de adsorção dos adsorventes sintetizados a partir do hexeno (4, 5, 6 e 7 mais o Tenax como parâmetro) também contaram com uma análise cromatográfica do branco. Tal como no caso anterior, o sistema demonstrou a presença de metanol, etanol e



acetona no cromatograma. As Figuras 6 e 7 apresentam os cromatogramas da adsorção dos COV sobre o Tenax e os 4 adsorventes sintetizados a partir do hexeno.



**Figura 6: Cromatogramas referentes às análises dos COV sobre o Tenax e os adsorventes sintetizados 4 e 5 a partir do precursor hexeno.**

A Tabela 4 apresenta a relação entre a adsorção em Tenax TA e os adsorventes sintetizados por hexeno (áreas cromatográficas com diferença percentual). Os valores negativos indicam que as massas dos analitos retidas nos adsorventes produzidos foram superiores às massas retidas no Tenax TA.

Os adsorventes sintetizados a partir do hexeno apresentaram capacidades de retenção de orgânicos muito similares às observadas anteriormente com o ciclohexano. Novamente, a capacidade de adsorção do Tenax foi superior aos quatro adsorventes avaliados. Mesmo adsorventes dotados de estruturas nanométricas em sua superfície (6 e 7) não demonstraram maior eficiência de retenção de COV, o que demonstra de fato que, nesse caso, a capacidade de retenção poderia ter sido afetada por fenômenos químicos ou catalíticos devido à presença de ferro na superfície do adsorvente nano-estruturado.

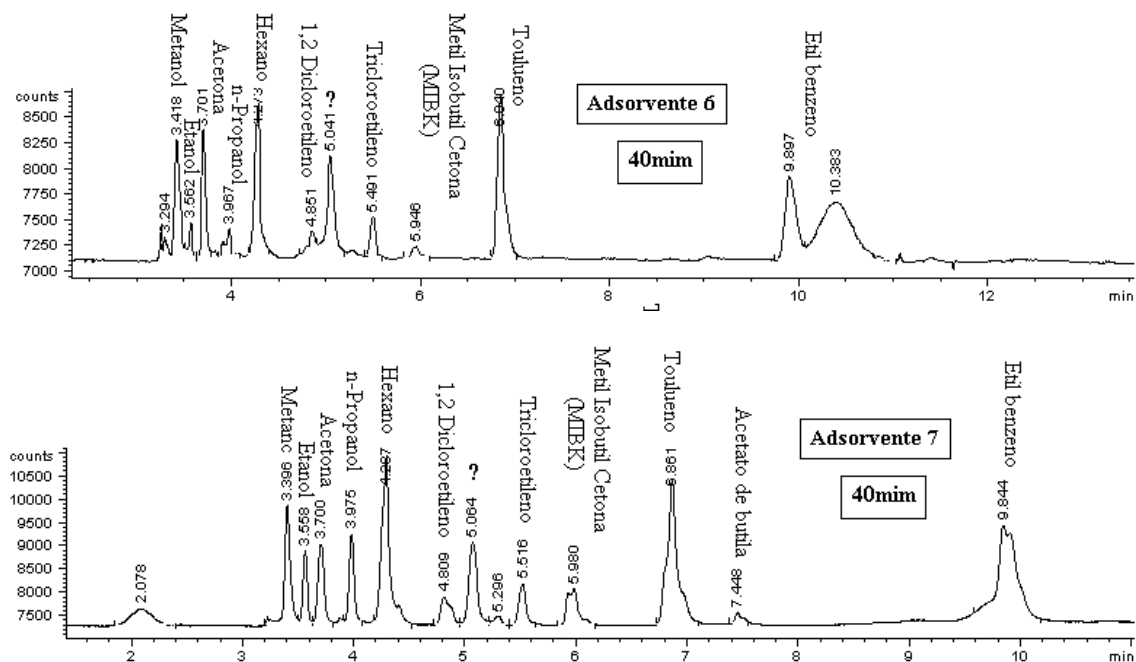


Figura 7: Cromatogramas referentes às análises dos COV sobre os adsorventes sintetizados 6 e 7 a partir do precursor hexeno.

Tabela 4: Teste de adsorção de COV com cada adsorvente sintetizado e comparação com a adsorção em Tenax.

Composto	Tenax	4		5		6		7	
	Área	Área	%	Área	%	Área	%	Área	%
Metanol	4057	8142,5	-100,7	9453,6	-133,0	9127,9	-125,0	9821,5	-142,1
Etanol	3181	2441,8	23,2	2563,8	19,4	3086,3	3,0	4541,7	-42,8
Acetona	7139	5921	17,1	8529,3	-19,5	7975,5	-11,7	6372,7	10,7
n-Propanol	13022	2670,3	79,5	2742,4	78,9	3908,2	70,0	6092,1	53,2
Hexano	25332	14186,5	44,0	13524,1	46,6	16575,5	34,6	17340,1	31,5
Dicloroetano	11269	1055,3	90,6	2729,5	75,8	2985,5	73,5	3666,2	67,5
TCE	6684	3143,6	53,0	3204,1	52,1	3983,2	40,4	3977	40,5
MiBK	20451	1960,7	90,4	1514,6	92,6	2354,1	88,5	5627,2	72,5
Tolueno	29527	19284	34,7	28278,4	4,2	18669,2	36,8	20263,1	31,4
Acetato butila	15776	633,7	96,0	-	-	-	-	1160,8	92,6
Etil benzeno	29510	14602	50,5	16544,2	43,9	14861,6	49,6	25921,8	12,2

## CONCLUSÕES

Verificou-se, neste trabalho, que a utilização de adsorventes elaborados a partir da síntese com precursor ciclohexano tornou-se limitada devido seu baixo desempenho nos testes de adsorção. Estes adsorventes apresentaram características morfológicas, hidrofílicas e superfícies específicas pouco interessantes para a continuação dos estudos, fato comprovado com a não germinação de nanoestruturas de carbono sobre os suportes de  $Al_2O_3$ -Fe $x$ O $y$ . Com relação ao potencial de remoção de COV, viu-se que sua fabricação é pouco interessante devido à sua baixa eficiência, demonstrada mediante adsorventes tradicionalmente já comercializados.



A elaboração de adsorventes utilizando o precursor hexeno demonstrou que a alta reatividade de suas ligações insaturadas (dupla ligação) reagiu satisfatoriamente com o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$  de modo a oferecer melhores características de hidrofobicidade, morfológicas e maior área específica. Além disso, propiciou a germinação de grande quantidade de nanofibras de carbono. Suas propriedades de adsorção foram muito próximas àquelas verificadas nos adsorventes sintetizados com o ciclohexano e, portanto, bastante insuficientes em comparação ao Tenax.

O fato de que mesmo adsorventes dotados de nanoestruturas em sua superfície (caso dos adsorventes 6 e 7) apresentarem capacidades de adsorção similares a adsorventes desprovidos de nanoestruturas (caso dos adsorventes 1, 2 e 3) ratifica que a capacidade de retenção dos COV está muito mais relacionada a um fenômeno químico de atração (neste caso, afinidade química entre a natureza orgânica do adsorbato e a superfície dos adsorventes) do que propriamente física (área superficial e estrutura nanométrica).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGNIHOTRI, S.; ROOD, M. J.; ROSTAM-ABADI, M. Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v.43, p.2379-2388, 2005.
2. BANKHEDDA, J.; JAUBERT, J.-N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILLY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 32, p. 401-411. 2000
3. EVSTRATOV, A. Nanostructures de carbone pour des applications environnementales: nouvelle génération d'adsorbants pour le piégeage de composés organiques volatils. França, 13p. Rapport final du Programme ACI du Ministère de la Recherche, 2004.
4. EVSTRATOV, A. e CHIS, C. Photosensitive composite disordered nanostructures over acceptor supports: selective free charge carrier generators for environmental applications. França, 8p. Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96, 2007.
5. GÂRBAN, R. Etude de la réactivité des photocatalyseurs composites. Alès, Ecole des Mines d'Alès, 2006. 73p
6. INAGAKI, M.; KANEKO, K.; NISHIZAWA, T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, v.42, p.1401-1417, 2004.
7. KIM, Y. A.; HAYASHI, T.; FUKAI, Y.; ENDO, M.; YANAGISAWA, T.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.355, p.279-284, 2002.
8. LE CLOIREC, P. Les composés organiques volatils dans l'environnement. Nantes, Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.
9. LEE, W. H.; PARK, J. S.; SOK, J. H.; REUCROFT, P.J. Effects of pore structure and surface state on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures. *Applied Surface Science*, v.246, p.77-81, 2005.
10. LI, Q-L; YUAN, D-X; LIN, Q-M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v.1026, p.283-288, 2004.
11. LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, p.1-10, 2005.
12. MORAES, I. R.; SILVA, W. J.; TRONTO, S.; ROSOLEN, J. M. Carbon fibers with cup-stacked-type structure: An advantageous support for Pt-Ru catalyst in methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, v.160, p.997-1002, 2006.
13. POPESCU, M.; JOLY, J. P.; CARRÉ, J. DANATOIU, C. Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOC (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons. *Carbon*, v. 41, p.739-748, 2003
14. SANT'ANNA, J. P. Nanotubos: o novo ouro negro. *Revista Química e Derivados*. São Paulo: edição 450, junho, 2006. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd450/nano.htm>>.
15. SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. Florianópolis, 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
16. SILVEIRA, S. V. Remoção de poluentes gasosos por adsorção – tratamento numérico. Florianópolis, 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
17. ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, v.13, p.195-200, 2002.