



UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO “CUP-STACKED” NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS GASOSOS

W. N. Schirmer^{1*}, H. M. Lisboa², R. F. P. M. Moreira³

^{1*}Depto. de Engenharia Ambiental - UNICENTRO, Bairro Riozinho, Rodovia PRT 153, Km 07, 84500-000, Irati/PR; wanasch@yahoo.com.br; ²Depto Engenharia Ambiental, Centro tecnológico, Florianópolis/SC, hlisboa@ens.ufsc.br; ³Depto Engenharia Química, Centro tecnológico, Florianópolis/SC, regina@enq.ufsc.br



CUP STACKED CARBON NANOTUBES IN THE REMOTION OF GASEOUS ORGANIC POLLUTANTS

Volatile organic compounds (VOC's) are an important category of air pollutants and the adsorption has been employed in treatment (or simply concentration) of VOC's in environmental or industrial samplings using a several kind of adsorbents. The current study used an ordinary analytical methodology to evaluate the properties of a cup stacked nanotube (CSCNT). This work used a Carbotrap bearing a cup-stacked structure; for comparison, it was used only Carbotrap as reference (without the cup stacked). The sampling and analysis stage included a standardized method by U.S. Environmental Protection Agency (Method TO-17) where the VOC's are carried out by adsorption in two adsorbents (Carbotrap and the composite: Carbotrap+CSCNT) to analyze in gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). It was evaluated the retention and saturation capacities of both adsorbents to each concentration worked (1, 5, 20 e 35 ppm of toluene and penol). The NTC performance was bigger than Carbotrap; the saturation capacities for NTC was 67% up to Carbotrap (average values).

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.

Existem várias tecnologias já há bastante tempo empregadas 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 ppm_v).

Para estes casos, a tecnologia de adsorção se mostra bastante eficaz, já estabelecida e largamente utilizada nos mais diversos processos industriais, tanto na separação quanto na purificação de gases. A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Neste caso, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com peso molecular na faixa de 45 a 130 g.mol⁻¹ (faixa que inclui a maior parte dos compostos odorantes) [1; 9; 11].

Desde que foram descobertos em 1991, pesquisadores vêm sintetizando nanotubos de carbono cada vez mais eficientes (para os mais diversos propósitos) a um custo cada vez menor. Algumas destas aplicações concentram-se na área de catálise, onde já foi verificado inclusive, por parte destes materiais, excelente potencial de retenção de gases de diferentes

naturezas [7; 8; 16]. Ainda assim, mesmo a nível mundial, são raríssimas as pesquisas envolvendo a aplicação de NTC na remoção de compostos orgânicos presentes em correntes gasosas [5; 6; 10]. Quando existem, detêm-se apenas sobre dois tipos básicos de estruturas: os de apenas uma folha de grafeno enrolada em tubete (“single-wall”) e os de múltiplas folhas enroladas (“multi-wall”). Mesmo já havendo sido desenvolvido diferentes métodos de síntese destes dois arranjos nos últimos anos, os nanotubos daí resultantes ainda apresentam, como característica comum, um custo de produção bastante elevado, o que acaba inviabilizando sua aplicação prática.

Para tentar superar este inconveniente, novas estruturas de NTC (além do “single” e “multi-wall”) vêm sendo sintetizadas; uma delas é o nanotubo de carbono “cup-stacked” (abreviado CSCNT, em inglês). Estruturalmente, os CSCNT constam de múltiplas camadas de grafeno arranjados em forma de cone (como sugere o nome, como uma “taça”); devido às suas características estruturais específicas (propriedades físicas e mecânicas) e custo de produção inferior aos da síntese do “single” e do “multi-wall” (que pode resultar numa produção em maior escala), os CSCNT mostram excelente potencial para remoção de contaminantes de correntes gasosas [2; 5; 6].

Uma possível forma de otimizar a eficiência de adsorventes convencionais é através do reforço destes materiais com o “cup-stacked” (compósito CSCNT/Carbotrap). Essa associação, segundo [2], agrega propriedades ao adsorvente suporte resultando tanto na melhoria de sua performance adsorvente quanto em redução de custo, uma vez que o nanotubo é sintetizado a partir de um material menos oneroso.

Neste trabalho, especificamente, foi avaliada, alternativamente aos adsorventes comercialmente disponíveis, a eficiência de materiais nanoestruturados suportados em adsorventes tradicionais (Carbotrap-CSCNT) na remoção de dois dos compostos orgânicos voláteis mais abundantemente emitidos em efluentes gasosos industriais: tolueno e fenol. A escolha deste compósito justifica-se por sua aplicabilidade em trabalhos desta natureza e pelo seu maior “potencial” de remoção de gases, que pode resultar numa relação custo/eficiência inferior a adsorventes tradicionalmente utilizados em fins analíticos (como Tenax, Carbotrap, Carbo-pack, etc.) [12].

Materiais e Métodos

Foram utilizados dois adsorventes:

a) Carvão ativado (CA) - Carbotrap®: adsorvente fornecido pela Supelco com aplicação típica em análises laboratoriais, foi usado como parâmetro de referência na avaliação do desempenho do NTC. Suporta uma temperatura máxima de 400 °C (para regeneração, por exemplo) podendo ser usado para amostrar uma ampla faixa de COV [incluindo fenóis, cetonas, álcoois, aldeídos e aromáticos (P.E.>75 °C) e todos os compostos polares dentro da faixa de volatilidade especificada (n-C₄ a n-C₁₄)] [13].

b) Nanotubos de carbono (NTC): cuja capacidade de retenção de COV em corrente gasosa foi

avaliada. O NTC utilizado neste trabalho foi do tipo “cup stacked”, descrito no capítulo anterior. O compósito foi sintetizado pelo Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP/RP) utilizando o Carbotrap como suporte, afim de que ambos os adsorventes tivessem características físicas semelhantes (principalmente granulometria) [12].

As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, as principais propriedades dos leitos de Carbotrap e NTC consideradas neste trabalho. Nota-se que foram utilizados 6 leitos (cartuchos), 3 para o Carbotrap e outros 3 para o NTC, de modo a conferir maior rapidez ao processo de determinação das curvas “massa retida×tempo” (o processo está detalhado mais adiante).

Tabela 1 - Propriedades dos leitos com Carbotrap

Propriedade	1C	2C	3C
Diâmetro (D _L) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L _L) [mm]	51	52	52
Volume (V _L) [cm ³]	1,00	1,02	1,02
Massa adsorv. (M _L) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. emp.(ρ _L) [g/cm ³]	0,399	0,392	0,392

Tabela 2 - Propriedades dos leitos com NTC

Propriedade	1N	2N	3N
Diâmetro (D _L) [mm]	5,0	5,0	5,0
Comprimento (L _L) [mm]	52	52	53
Volume (V _L) [cm ³]	1,02	1,02	1,04
Massa adsorv. (M _L) [g]	0,4	0,4	0,4
Densid. emp.(ρ _L) [g/cm ³]	0,392	0,392	0,384

No caso deste trabalho, para a geração das atmosferas-padrão (de 1, 5, 20 e 35 ppm de cada analito – tolueno e fenol) foi utilizado o método estático de diluição, onde uma alíquota contendo o analito (mais solvente, neste caso, metanol) foi injetada no interior de um saco de Tedlar (câmara flexível) de 70 L com o auxílio de uma microsseringa de 2 µL. O saco deve ser previamente limpo, afim de evitar a presença de qualquer outro contaminante na mistura gasosa produzida. Uma vez preparada as atmosferas nessas 4 concentrações (vários sacos para cada concentração), os sacos estavam prontos para as amostragens sobre os cartuchos. Cada cartucho foi regulado para uma vazão de 120 mL.min⁻¹. O primeiro cartucho amostrado foi de 1200 mL (10 minutos de amostragem); o segundo de 2400 mL (20 minutos) e assim por diante, até se observar saturação do adsorvente (NTC ou Carbotrap). Cada combinação adsorvente-adsorbato foi amostrado (e, portanto, analisado) em triplicata. O procedimento de coleta sobre cada tubo com adsorvente caracteriza o método da amostragem ativa (ou, ainda, adsorção dinâmica) que consiste na passagem dos compostos através dos cartuchos adsorventes mediante bombeamento do ar (do interior do saco). A metodologia aqui aplicada teve como princípio o método de amostragem de COV proposto por [13], no Método TO-17. A temperatura ambiente e, portanto, do processo, foi mantida em 25±1 °C, com o auxílio de

um condicionador de ar. Em síntese, o experimento teve as seguintes etapas e seqüência:

- adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_0=1$ ppm (triplicata);
 - adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_0=5$ ppm (triplicata);
 - adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_0=20$ ppm (triplicata);
 - adsorção fenol-tolueno sobre o Leito de Carbotrap com $C_0=35$ ppm (triplicata);
- Idem para o Leito de NTC, totalizando 24 corridas.

A quantidade máxima adsorvida (q) corresponde à massa total adsorvida no sólido, dada pela Equação (1):

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

O valor de q representa, então, a capacidade de adsorção do adsorvente e varia de acordo com as condições iniciais do processo, como temperatura do leito, concentração do adsorbato na corrente gasosa e vazão do gás pelo leito [4]. Assim, a partir dos valores de q obtidos em cada experimento, sob diferentes condições de concentração inicial, serão obtidas as isotermas de adsorção.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, assim como dos valores de q_{sat} (concentração máxima adsorvida ou de saturação) foi realizada uma extrapolação dos resultados experimentais obtidos para a quantidade adsorvida, através de uma aproximação com um modelo de equilíbrio de adsorção [3]. Neste trabalho, os resultados experimentais foram correlacionados utilizando o modelo de Langmuir, pelo fato de este modelo apresentar uma boa aproximação para a adsorção de gases em sólidos [1;3;14;15]. O modelo de Langmuir é o mais simples e ainda o mais usado para misturas gasosas a baixas concentrações (podendo-se desprezar as forças intermoleculares) e pode ser escrito da seguinte forma (Equação 2):

$$q = \frac{b \cdot q_{\text{sat}} \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2)$$

onde: q : quantidade adsorvida no leito
 b : constante do modelo

A Equação (2) pode ainda ser escrita na forma de uma equação do 1º grau (linearizada, Equação 3):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{sat}}} + \frac{1}{b \cdot q_{\text{sat}} \cdot C} \quad (3)$$

Neste caso, os valores de q_{sat} e b são obtidos plotando-se $1/q$ versus $1/C$ [3].

Com relação às análises do material adsorvido nas etapas de amostragem, foi utilizado um dessorvedor térmico automático acoplado a um cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa, todos da marca Perkin Elmer. Na análise cromatográfica, foi utilizada uma coluna com a seguinte especificação: capilar

apolar com filme líquido PE 5MS (5% fenilmetilpolisiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25 μm de espessura de filme.

A rampa do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 90 °C sendo imediatamente aquecido a uma taxa de 15,0 °C.min⁻¹ até 150 °C (tempo total=4,0 min). O gás de arraste (fase móvel) utilizado nesta etapa é o mesmo (He) usado na etapa de condicionamento das amostras [12].

Resultados

As Tabelas 3 e 4 apresentam um resumo das capacidades de adsorção (massa de adsorbato por massa de adsorvente) para todas as combinações adsorbato-adsorvente realizadas (para tolueno e fenol, respectivamente).

Tabela 3 - Tabela comparativa do desempenho de adsorção do Carbotrap e NTC (tolueno)

	Tolueno			
	1 ppm	5 ppm	20 ppm	35 ppm
Carbotrap	0,107	0,407	0,912	1,251
NTC	0,124	0,555	1,396	1,780
Difer. (%)	16,0	36,4	53,1	42,3

Tabela 4 - Tabela comparativa do desempenho de adsorção do Carbotrap e NTC (fenol)

	Fenol			
	1 ppm	5 ppm	20 ppm	35 ppm
Carbotrap	0,104	0,556	0,839	1,252
NTC	0,118	0,589	1,305	1,670
Difer. (%)	13,5	6,0	55,5	33,4

As Tabelas 3 e 4 mostram claramente uma supremacia do NTC em relação ao Carbotrap na adsorção do fenol e do tolueno. O melhor desempenho do NTC deve-se ainda, muito provavelmente, à sua forma estrutural tronco-piramidal, com sítios de adsorção em suas superfícies interna e externa. Estudos similares [10;8] a este revelaram, de fato, que o formato tubular do nanotubo com as duas extremidades abertas (“open-ended”) facilitou o acesso do adsorbato aos sítios internos (do lado interior do tubo), todos dotados de elevada energia de ligação. Ainda de acordo com as Tabelas 3 e 4, observa-se que não houve diferenças significativas nas capacidades de adsorção ao se alterar o adsorbato (valores muito próximos, considerando-se a mesma concentração), embora o tolueno e o fenol tenham características químicas distintas (não teve diferença de interação).

A partir das isotermas obtidas pôde-se determinar os parâmetros do modelo de Langmuir (por ajustes lineares) para esses 4 sistemas. A Tabela 5 apresenta os valores desses parâmetros para as combinações Carbotrap-tolueno, Carbotrap-fenol, NTC-tolueno e NTC-fenol.

Tabela 5 - Parâmetros de Langmuir (capacidade de saturação do adsorvente – q_{sat} – e constante do modelo – b) do Carbotrap e NTC para fenol e tolueno.

Adsorvente	Adsorbato	q_{sat} (mg/g)	b ($m^3/\mu g$)
Carbotrap	Tolueno	1,70	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	Fenol	1,65	$3,0 \cdot 10^{-2}$
NTC	Tolueno	2,82	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	Fenol	2,79	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Pelas Tabelas 3 e 4, observa-se que os resultados experimentais obtidos para o NTC e o Carbotrap, tanto para o fenol quanto para o tolueno, situaram-se na ascendência das isotermas de equilíbrio, demonstrando que os adsorventes podem reter quantidades ainda maiores de adsorbato até atingir sua capacidade máxima (q_m , mostrados na Tabela 5). A Tabela 5 revela ainda que o NTC é capaz de reter, em média, 67% de adsorbato a mais que o Carbotrap.

Os valores de q_m encontrados ratificam que, de fato, parece não haver interação diferenciada dos adsorbatos com as superfícies adsorventes, uma vez que os valores foram praticamente os mesmos (para tolueno e fenol) em se tratando do mesmo adsorvente.

Conclusões

Considerando-se as dimensões reduzidas dos leitos e, portanto, a pouca massa de adsorvente nos tubos (0,4 g), ainda assim foi possível se obter curvas (relativas à cinética de adsorção) bastante similares às curvas de ruptura convencionais. Esse comportamento foi observado para todas as concentrações (1, 5, 20 e 35 ppm) e sistemas trabalhados (Carbotrap-fenol, Carbotrap-tolueno, NTC-fenol e NTC-tolueno). Assim, a metodologia proposta para determinação das curvas massa×tempo mostrou-se ser de fato aplicável a análises desta natureza, onde foi observado claramente um acréscimo gradativo no percentual de massa retida no cartucho proporcionalmente ao volume de ar amostrado. O aspecto final das curvas obtidas foi bastante similar ao de uma curva de ruptura clássica, excetuando-se o fato de que neste caso, pelas condições pré-estabelecidas, não houve ponto de ruptura, uma vez que desde o primeiro instante o leito já recebia adsorbato. Essa mesma metodologia, entretanto, teve como maior inconveniente a demora na obtenção de tais dados (tempo total até a saturação do leito), além de ser muito trabalhosa. No experimento realizado, por exemplo, cada ponto da curva demorou, em média, 23 minutos, incluindo os tempos de purga, testes de vazamento, dessorção, análise (aquecimento da rampa do forno cromatográfico) e resfriamento dos tubos. Se se considerar os 8 pontos (em média) de cada curva apresentada no capítulo anterior e suas replicatas, estima-se um tempo total de mais de 9 h, já considerando a operação de modo ininterrupto (cartuchos amostrando e analisando ao mesmo tempo). Isso tudo para única corrida (curva).

Com relação ao desempenho dos adsorventes, o NTC obteve clara vantagem na adsorção dos dois adsorbatos

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

Referências Bibliográficas

1. 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
2. CHOI, Y-K; GOTOH, Y; SUGIMOTO, K.; SONG, S-M; YANAGISAWA, T.; ENDO, M. Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes. *Polymer*, v.46, pp.11489-11498, 2005.
3. GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental). Departamento de Eng^a Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.
4. GADKAREE, K. P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. *Carbon*, v.36, n.7-8, pp.981-989, 1998.
5. INAGAKI, M.; KANEKO, K; NISHIZAWA, T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, v.42, pp.1401-1417, 2004.
6. 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, pp.279-284, 2002.
7. 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, pp.77-81, 2005.
8. 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, pp.283-288, 2004.
9. 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.
10. 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, pp.997-1002, 2006.
11. 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

12. SCHIRMER, W. N. Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono “cup-stacked” (CSCNT) na retenção de compostos orgânicos voláteis (COV). 101f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

14. XIU, G.; LI, P. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, v.38, p.975-981, 2000.

15. YUN, J-H; CHOI, D-K; KIM, S-H. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. *AIChE Journal*, v.45, n.04, p.751-760. 1999.

16. ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, v.13, pp.195-200. 2002.