



**Marisa La-Sálete Nunes Perdigoto**

## **Tratamento de Efluentes Líquidos com Aerogéis à Base de Sílica**

Trabalho orientado por:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães, Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira  
Doutor Nuno Miguel Marques Pereiro Rocha

Setembro 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: “... *water droplets floating on a very thin film made of aerogel powder* ...”  
<http://www.innomats.de/>

Marisa La-Sálete Nunes Perdigoto

# Tratamento de Efluentes Líquidos com Aerogéis à Base de Sílica

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química  
orientada pelo Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães,  
Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira  
e Doutor Nuno Miguel Marques Pereiro Rocha,  
apresentada ao Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra

2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



O autor agradece toda a disponibilidade e colaboração da Active Space Technologies Actividades Aeroespaciais, S.A. que tornou possível a realização deste trabalho.

## **Agradecimentos**

Após a realização deste trabalho, quero expressar a minha profunda gratidão a certas e determinadas pessoas sem as quais não seria possível a conclusão do mesmo.

À Doutora Luísa e ao Doutor Nuno que foram impecáveis pelo apoio e motivação, pela enorme disponibilidade e por toda a paciência que tiveram comigo ao longo dos últimos tempos, especialmente nas fases mais críticas.

Ao Doutor Licínio pelo auxílio, conselhos e orientação concedidos.

Ao Doutor Rui pela orientação e apoio prestados, agradeço todas as sugestões, críticas, elogios e dedicação. E por todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

À Engenheira Marta que teve a amabilidade de preparar a totalidade dos aerogéis/xerogéis utilizados neste trabalho e pela prontidão na transmissão de conhecimentos.

Às minhas companheiras de casa Dina e Inês que aturaram este feitiuzinho ao longo dos últimos anos. Aos amigos Ana Gil, Cátia Coimbra, Nuno Silva, Rodrigo Lopes, Rui Martins, Rui Silva, Teresa Gomes por todo o espírito de ajuda e camaradagem. E a todos os outros que estiveram presentes ajudando directa ou indirectamente.

Um muito obrigado aos meus Pais e Irmão por todo o incentivo dado durante todos estes anos. Por acreditarem e confiarem em mim, eles mais do que ninguém sentem-se orgulhosos de todo o trabalho que desenvolvi nesta fase da minha formação.

## Resumo

A crescente preocupação ambiental relacionada com a deterioração dos recursos hídricos deve-se sobretudo à descarga de materiais poluentes para os cursos naturais. Neste contexto tem sido implementado um controlo mais rigoroso sobre as indústrias relativamente ao modo como fazem a gestão dos seus resíduos. Deste modo, a adsorção é frequentemente utilizada no sentido de remover ou diminuir a concentração de compostos orgânicos existentes na água e um dos adsorventes mais utilizados industrialmente é o carvão activado.

Actualmente, os aerogéis de sílica têm sido estudados como potenciais adsorventes de poluentes líquidos. Neste âmbito, o presente trabalho pretende explorar o pré-tratamento de águas residuais contaminadas por compostos orgânicos, utilizando estes materiais como material adsorvente.

Os materiais adsorventes utilizados ao longo da parte experimental foram aerogéis e xerogéis à base de sílica, obtidos a partir de metiltrimetoxisilano, e sintetizados no Departamento de Engenharia Química da FCTUC em colaboração com a AST, e os carvões activados comerciais Norit ROW 0.8 e Pragmacarb MG 4×8. Durante a fase experimental, procedeu-se à avaliação da capacidade de adsorção destes adsorventes relativamente ao benzeno, tolueno e fenol, tendo-se concluído que os adsorventes comerciais apresentam uma melhor capacidade adsorptiva quando comparados com os aerogéis/xerogéis.

Na avaliação das isotérmicas de adsorção, o modelo de Langmuir apresentou melhores previsões comparativamente com o de Freundlich, o que se poderá explicar com base nos materiais serem constituídos por mesoporos da gama inferior. Adicionalmente foi possível verificar que os aerogéis apresentam melhor capacidade de adsorção que os xerogéis devido às diferenças de porosidade resultantes do tipo de secagem utilizado em cada caso. A área de superfície mais reduzida dos aerogéis/xerogéis relativamente aos carvões activados é provavelmente a principal causa justificativa destes resultados. O processo foi mais eficaz quando se utilizou tolueno ao contrário de benzeno e esta diferença está relacionada com o aumento de polaridade dos compostos. Por outro lado, o fenol foi o composto menos adsorvido por todos os adsorventes.

Com o intuito de avaliar a viabilidade industrial dos aerogéis/xerogéis, procedeu-se à sua regeneração através da ozonólise após a saturação da superfície. Deste modo, para verificar se os compostos adsorvidos foram efectivamente eliminados da superfície dos adsorventes, realizaram-se análises qualitativas aos materiais, nomeadamente FTIR e DSC/TGA.

Apesar de os resultados apresentados serem indicativos da eficiência do processo de regeneração, futuramente, poder-se-ia mudar a estratégia de análise dos materiais e, ao invés de fazer análises qualitativas deste processo, poder-se-ia optar por uma quantificação do mesmo. Desta forma ter-se-ia uma maior reprodutibilidade nos resultados obtidos.

## **Abstract**

The increasing environmental concern on the deterioration of hydric resources is mainly due to pollutants discharge into the natural aquifers. In this realm, the governmental entities legislated based on a stringent control and release of liquid effluents by manufacturing industries. In order to remove the organic pollutants concentration, the adsorption processes have been commonly applied to detoxify the liquid stream by means of activated carbon.

Recently, silica based aerogels have been studied as potential adsorbent applications for liquid pollutants. In this regard, the present work aims to investigate the pre-treatment of organic residual wastewaters, thereby applying those attractive adsorbents.

The adsorbent materials used for the experimental research were aerogels and xerogels based on a silica framework, processed from methyltrimethoxysilane and synthesized in the Chemical Engineering Department, FCTUC in straight collaboration with AST, whereas the commercial activated carbons were Norit ROW 0.8 and Pragmacarb MG 4×8. The adsorption capacity of benzene, toluene and phenol was evaluated experimentally and the commercial adsorbents were found to exhibit a higher proficiency when compared to aerogels/xerogels.

In what concerns the adsorption isotherm studies, the Langmuir model agreed better with experimental data in comparison to the Freundlich one, a fact that can be supported by the low range of mesopores. Moreover, the aerogels have shown better adsorption capacities than xerogels given the resulting porosities differences of the drying process for each case. The lower surface area of aerogels/xerogels in comparison to activated carbons is advanced as the main reason to explain the adsorption results. In fact, the process revealed higher efficiencies for the toluene rather than for the benzene, which can be explained by the higher polarity of the pollutant. In addition, the phenol was the less adsorbed compound for all cases.

Aiming to evaluate the industrial feasibility of the aerogels/xerogels, the regeneration has been accomplished by an ozonation step after the surface saturation. Hence, the depletion of adsorbed organic pollutants was effectively and qualitatively analyzed by means of FTIR and DSC/TGA characterization techniques.

Notwithstanding the results highlighted the efficiency of the regeneration process, in a further stage, it is recommended to enhance the materials characterization in a quantitative approach description. Better-quality results can be attained to reinforce the reproducibility of the experimental findings.

*O estudo em geral, a busca da verdade  
e da beleza são domínios em que nos é  
consentido ficar crianças toda a vida.*

Albert Einstein

# Índice

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS DO TRABALHO .....	1
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>3</b>
2.1. POLUIÇÃO AMBIENTAL .....	3
2.2. SOLVENTES ORGÂNICOS POLUENTES .....	3
2.2.1. <i>Legislação de emissões de solventes orgânicos</i> .....	4
2.3. TIPOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	5
2.3.1. <i>Unidades de tratamento de efluentes industriais</i> .....	6
2.4. ADSORÇÃO .....	6
2.4.1. <i>Adsorção Física</i> .....	7
2.4.2. <i>Adsorção Química</i> .....	8
2.4.3. <i>Factores que influenciam o processo de adsorção</i> .....	8
2.5. ABSORÇÃO.....	10
2.6. MATERIAIS ADSORVENTES .....	11
2.6.1. <i>Características relevantes</i> .....	11
2.6.2. <i>Adsorventes utilizados industrialmente</i> .....	11
2.6.3. <i>Aerogéis como potenciais adsorventes</i> .....	13
2.7. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	17
2.7.1. <i>Isotérmicas de adsorção</i> .....	18
2.7.1.1. Modelo de BET .....	19
2.7.1.2. Isotérmica de Langmuir .....	19
2.7.1.3. Equação de Freundlich.....	20
<b>3. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>22</b>
3.1. ADSORÇÃO DE POLUENTES COM AEROGÉIS .....	22
3.1.1. <i>Capacidade de adsorção de solventes orgânicos em aerogéis</i> .....	24
3.1.1.1. Tolueno .....	25
3.1.1.2. Benzeno .....	26
3.1.1.3. Fenol .....	27
3.1.2. <i>O processo de absorção nas estruturas monolíticas dos aerogéis</i> .....	27
3.2. REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	28
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>30</b>
4.1. MATERIAL ADSORVENTE E SOLVENTES.....	30
4.2. TRATAMENTO DOS EFLUENTES SINTÉTICOS POR ADSORÇÃO .....	30

4.2.1.	<i>Análise quantitativa dos adsorvatos</i> .....	31
4.2.1.1.	Espectrofotómetro UV-Vis .....	31
4.2.1.2.	Rectas de calibração do espectrofotómetro UV-Vis para cada adsorvato .....	32
4.2.2.	<i>Tempos de contacto óptimo</i> .....	32
4.2.3.	<i>Determinação das isotérmicas</i> .....	33
4.2.4.	<i>Regeneração do xerogel e aerogel</i> .....	33
4.2.4.1.	Técnica de análise térmica .....	34
4.2.4.2.	Técnica de análise de composição química.....	35
<b>5.</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....	<b>37</b>
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES .....	37
5.2.	RECTAS DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS PARA OS SOLVENTES ESTUDADOS.....	38
5.3.	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS ADSORVENTES SELECIONADOS .....	39
5.3.1.	<i>Determinação dos tempos de contacto com os adsorventes</i> .....	39
5.3.1.1.	Determinação do tempo de adsorção do xerogel/aerogel .....	39
5.3.1.2.	Determinação do tempo de adsorção do carvão activado .....	40
5.3.2.	<i>Isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich para cada adsorvato</i> .....	40
5.3.1.	<i>Comparação das isotérmicas dos diferentes sistemas de equilíbrio adsorvente/adsorvato</i> .....	44
5.3.2.	<i>Comparação dos resultados obtidos com a literatura</i> .....	45
5.4.	REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	48
5.4.1.	<i>Análise de FTIR</i> .....	48
5.4.2.	<i>Análise térmica STA</i> .....	51
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>TRABALHO FUTURO</b> .....	<b>55</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>56</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>XIV</b>	
<b>A.</b>	<i>Ficha técnica dos compostos orgânicos utilizados no processo de adsorção</i> .....	<b>XIV</b>
A.1	Benzeno .....	XIV
A.2	Tolueno .....	XV
A.3	Fenol .....	XVI
<b>B.</b>	<i>Isotérmicas dos diferentes sistemas adsorvente/adsorvato</i> .....	<b>XVIII</b>
B.1	Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Benzeno .....	XVIII
B.2	Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Tolueno .....	XIX
B.3	Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Fenol .....	XX

## Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da distribuição da energia superficial de um sólido.....	7
Figura 2- Representação da dispersão de adsorvato pela estrutura porosa do carvão activado. ....	12
Figura 3- Estrutura genérica de um zeólito. ....	13
Figura 4 - Esquematização das reacções de hidrólise, condensação e policondensação na produção de um aerogel. ....	15
Figura 5 - Representação de aerogéis constituídos à base de sílica. a) monólito de um aerogel de sílica. b) aerogel de sílica em partículas. c) monólito de um aerogel flexível à base de sílica. ....	16
Figura 6 - Formas típicas de isotérmicas de adsorção e sua eficiência. ....	17
Figura 7 - Classificação das isotérmicas segundo a IUPAC. ....	18
Figura 8 - Capacidade de adsorção de tolueno em vários adsorventes ....	25
Figura 9 - Capacidade de adsorção do benzeno para vários adsorventes.....	26
Figura 10 - Capacidade de adsorção do fenol para vários adsorventes.....	27
Figura 11 - Equipamento da análise quantitativa de adsorventes: espectrofotómetro UV-Vis.....	31
Figura 12 – Instalação do processo de regeneração através da ozonólise. ....	34
Figura 13 - Equipamento da análise térmica simultânea.....	35
Figura 14 - Equipamento de análise por FTIR. ....	36
Figura 15 – Distribuição de poros das amostras de (a) xerogel e (b) aerogel. ....	37
Figura 16 - Rectas de calibração do (a) benzeno, (b) tolueno e (c) fenol.....	38
Figura 17 – Tempos de contacto óptimo para o xerogel.....	39
Figura 18 – Tempos de contacto óptimo para o carvão activado Norit.....	40
Figura 19 – Determinação das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich e parâmetros característicos para o caso xerogel/benzeno.....	41
Figura 20 – Exemplo de comparação do ajuste das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.....	41
Figura 21 – Exemplos dos ajustes das isotérmicas de (a) Langmuir e (b) Freundlich aos pontos experimentais de adsorção do fenol, e (c) comparação dos modelos obtidos com os valores experimentais.....	43

Figura 22 - Comparação das isotérmicas dos diferentes adsorventes para o (a) benzeno, (b) tolueno e (c) fenol. ....	44
Figura 23 - Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos existentes na literatura, para o benzeno. ....	45
Figura 24 – Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos existentes na literatura, para o tolueno. ....	46
Figura 25 – Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos adsorventes da literatura, para o fenol. ....	47
Figura 26 – Análise de FTIR ao aerogel simples e regenerado. ....	49
Figura 27 – Análise de FTIR para o xerogel intacto e após a regeneração. ....	50
Figura 28 – Análise térmica DSC/TGA ao aerogel após a regeneração. ....	51
Figura 29 – Análise térmica DSC/TGA ao xerogel após a regeneração. ....	52

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Tipos de poluentes tratados e aerogéis utilizados.....	23
Tabela 2 – Capacidade de adsorção e constante de Freundlich de vários adsorventes .....	24
Tabela 3 – Caracterização dos aerogéis, xerogéis e carvão activado. ....	37
Tabela 4 – Isotérmicas de Freundlich e Langmuir. ....	41
Tabela 5 – Comparação das isotérmicas de cada adsorvente para os diferentes adsorvatos.....	42
Tabela 6 – Erro associado à extrapolação dos modelos para maiores concentrações de adsorvato.....	43
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do benzeno .....	XIV
Tabela 8 – Frases de risco e segurança para o benzeno .....	XV
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do tolueno.....	XVI
Tabela 10 – Frases de risco e segurança para o tolueno.....	XVI
Tabela 11 – Propriedades físico-químicas do fenol .....	XVII
Tabela 12 – Frases de risco e segurança para o fenol .....	XVII

## Acrónimos

ASAP	Accelerated Surface Area Porosimetry
AST	Active Space Technologies
BET	Brunauer – Emmet – Teller
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CA	Carvão Activado
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DMCS	Dimethylchlorosilane
DMDC	Dimethyldichlorosilane
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FCTUC	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GAC	Granular Activated Carbon
GERSE	Group on Environment, Reaction and Separation Engineering
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
HMDZ	Hexamethyldisilazane
HDTMS	Hexadecyltrimethoxysilane
MTES	Metiltriétoxisilano
MTMS	Metiltrimetóxisilano
SDT	Simultaneous Differential Thermal Analysis
SDVB	Styrene–divinylbenzene
TEOS	Tetrametilortosilicato
TFPTMOS	3,3,3-Trifluoropropyl-trimethoxysilane
TGA	Thermogravimetry Analysis
TMCS	Trimethylchlorosilane
TMES	Trimetiletoxisilano
TMOS	Tetrametilortosilicato
UC	Universidade de Coimbra
UV-Vis	Ultravioleta-Vísivel
VMA	Valor Máximo Aceitável

## 1. Introdução

### 1.1. Motivação e objectivos do trabalho

A crescente preocupação ambiental relacionada com a deterioração dos recursos hídricos devido à descarga de matérias poluentes para os cursos naturais tem levado a um controlo mais apertado sobre as indústrias relativamente ao modo como fazem a gestão dos seus resíduos. De facto, é comum a presença, nas águas residuais industriais, de solventes orgânicos potencialmente tóxicos e com baixa biodegradabilidade. Neste sentido, a aplicação dos tradicionais métodos de depuração de efluentes, geralmente à base de microorganismos, pode não ser eficiente sendo necessário a aplicação de um pré-tratamento capaz de eliminar alguns dos poluentes mais complicados.

A adsorção de compostos orgânicos em materiais sólidos surge como uma opção relevante, sendo o carvão activado um dos suportes mais utilizados para este fim. Nos últimos anos têm surgido estudos sobre a aplicação dos aerogéis de sílica como adsorventes de compostos orgânicos. Os aerogéis são os materiais conhecidos com menor valor de densidade aparente, bem como de condutividade térmica. Tais características devem-se, essencialmente, à existência de uma rede porosa nanoestruturada única.

Assim, este trabalho pretende explorar o pré-tratamento de efluentes líquidos, constituídos por compostos orgânicos, usando aerogéis à base de sílica como material adsorvente.

As grandes áreas de superfície específica, a possibilidade de controlo do tamanho de poros da sua estrutura e a natureza super-hidrofóbica fazem destes materiais potenciais candidatos para serem utilizados como adsorventes no tratamento avançado de efluentes líquidos, que contenham na sua composição contaminantes orgânicos hidrofóbicos, tais como óleos e outros solventes orgânicos tipicamente usados em processos industriais. Assim, avaliou-se a capacidade dos aerogéis e xerogéis à base de sílica na remoção de solventes orgânicos aromáticos (Benzeno, Tolueno e Fenol) dissolvidos em água. Além disso, para um adsorvente ser considerado industrialmente relevante, é necessário que seja possível reutilizá-lo. Neste sentido, avaliou-se a exequibilidade de um passo de regeneração por oxidação por ozono e o impacto do mesmo sobre a estrutura dos materiais.

## 1.2. Estrutura do trabalho

O presente trabalho encontra-se organizado em seis capítulos e cada um descreve as diferentes secções do estudo realizado.

No Capítulo 1 apresenta-se a contextualização do estudo realizado bem como os objectivos do mesmo, no âmbito da dissertação e, por fim, a descrição da estrutura do trabalho.

No Capítulo 2 faz-se um enquadramento geral relativamente à importância da utilização do processo de adsorção e referem-se os fundamentos teóricos essenciais à compreensão do mesmo. Além disso, também são referidos os tipos de adsorventes actualmente utilizados e mostra-se a potencialidade dos aerogéis como material adsorvente.

O Capítulo 3 corresponde ao estado da arte e contém um resumo da bibliografia pesquisada relativamente à utilização dos aerogéis à base de sílica como material adsorvente. Faz-se a comparação das capacidades de adsorção de vários aerogéis para os compostos relevantes a este trabalho. E, além disso, também se apresenta uma breve síntese acerca da regeneração deste tipo de materiais.

No Capítulo 4 são descritos os materiais adsorventes e os solventes utilizados, bem como a descrição do procedimento experimental, realizado no âmbito deste tema, assim como uma breve descrição das técnicas de análise utilizadas.

No Capítulo 5 analisam-se e discutem-se os resultados obtidos na execução da parte experimental e comparam-se os mesmos com os apresentados no capítulo do estado da arte.

O Capítulo 6 contém as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo 7 são apresentadas sugestões para dar seguimento a este tema no futuro.

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Poluição ambiental

Ao longo dos tempos, a evolução gradual da sociedade tem-se manifestado através da crescente industrialização. No entanto, a falta de respeito pela natureza, manifestada através da visão de que os recursos naturais são inesgotáveis e que os ecossistemas têm uma tolerância ilimitada à libertação de poluentes, levou ao significativo aumento da poluição e degradação do meio ambiente (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

A consciencialização, relativamente recente, tanto dos níveis de poluição presentes na natureza, como dos efeitos negativos que os produtos gerados na indústria, e não só, causam ao meio ambiente, incentivaram o tratamento dos resíduos, que podem estar presentes como líquidos, gases ou sólidos. Tais tratamentos têm como principal objectivo a aproximação da sociedade actual a uma sociedade cada vez mais sustentável (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Štandeker *et al.*, 2007).

Neste trabalho será dada atenção especial ao tratamento de efluentes líquidos residuais. Note-se que este tipo de efluentes é, muitas vezes, contaminado com produtos químicos orgânicos que são perigosos em termos da saúde humana e portanto é necessário proceder à sua efectiva depuração antes de serem descarregados para os cursos hídricos naturais. Neste sentido têm-se desenvolvido normas de qualidade da água cada vez mais rígidas, com o objectivo de proceder ao controlo da libertação deste tipo de compostos (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

### 2.2. Solventes orgânicos poluentes

Os solventes orgânicos são considerados poluentes perigosos tanto para o meio ambiente como para a saúde humana. Podem ser libertados para o meio ambiente acidentalmente ou, muitas vezes, intencionalmente. Neste sentido, o seu tratamento torna-se cada vez mais importante, sendo que o principal objectivo corresponde à redução do impacto ambiental. Assim, há necessidade de recorrer a materiais de limpeza, armazenamento e eliminação segura dos mesmos. Para tal, usualmente utilizam-se dispersantes, solidificantes e adsorventes (Lessard e DeMarco, 2000; Delaune *et al.*, 1999; Teas *et al.*, 2001).

Os compostos orgânicos correspondem a um conjunto relativamente grande de poluentes, de que são exemplo as dioxinas e bifenilos policlorados, em geral conhecidos por PCB (*polychlorinatedbiphenyl*). Os PCBs são um grupo teoricamente constituído por um grande número de compostos diferentes criados pelo homem, que se encontram por todo mundo devido à sua persistência e alta volatilidade relativa. Devido à sua estabilidade, os PCBs têm sido amplamente utilizados em aplicações industriais (como fluidos hidráulicos ou líquidos de arrefecimento) e em sistemas abertos (como lubrificantes e tintas).

Outro importante tipo de compostos incluídos nesta categoria é o dos fenóis. Estes e outros compostos similares são conhecidos por terem um impacto negativo significativo na vida marinha e na saúde humana, pois são considerados compostos cancerígenos. Além disso, os fenóis aumentam a carência de oxigénio na água, e mesmo em baixas concentrações os seus

derivados clorados provocam a alteração do sabor na água potável. As fontes primárias dos fenóis correspondem essencialmente aos efluentes provenientes das fábricas de benzeno, refinarias de petróleo, produção de plásticos e de outros compostos químicos.

Outro exemplo é a anilina ( $C_6H_7N$ ), que é considerado um líquido altamente tóxico. É usado na produção de antioxidantes e aceleradores de vulcanização para a indústria de borracha e no fabrico de tintas e produtos farmacêuticos (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

Para além de todos os compostos referidos, existem também os compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), que apresentam algumas características semelhantes aos óleos, como a hidrofobicidade e a lipofilicidade. Estes são tradicionalmente usados como solventes em operações industriais e portanto a sua libertação para o meio ambiente acaba por ser inevitável (Purdom, 1980; Su *et al.*, 2010). Note-se que os BTEX são substâncias inflamáveis, tóxicas e cancerígenas. Portanto, a sua presença, em quantidades excessivas, nos ambientes aquáticos pode ter um impacto adverso na qualidade da água, comprometendo dessa forma a saúde pública (Purdom, 1980). Será ainda de referir o nefasto impacto dos óleos resultantes dos derramamentos de petróleo que causam frequentemente poluição em massa nas correntes de água.

De entre os compostos referidos, as substâncias com maior relevância para este trabalho são o fenol, o benzeno e o tolueno. Segundo a literatura, em 2001, a quantidade de fenol lançado directamente à água foi de 1.419.344 toneladas, produzidas essencialmente por indústrias de químicos inorgânicos e de fertilizantes. Já o benzeno e o tolueno, em conjunto com o xileno e etilbenzeno, foram lançados para o meio aquático numa quantidade de 82.5 toneladas, provenientes, principalmente, da indústria de compostos orgânicos. De referir que os impactes ambientais associados a esta libertação correspondem essencialmente à deterioração da água, devido ao bloqueio da entrada de luz no meio aquático (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

### 2.2.1. Legislação de emissões de solventes orgânicos

A existência de solventes orgânicos no meio aquático é considerada como um problema ambiental ao qual deve ser dada especial atenção. A emissão destes solventes encontra-se abrangida por determinadas leis, nomeadamente o Decreto-Lei n.º 236/98, que estabelece normas, critérios e objectivos com intuito de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas tendo em conta a finalidade da sua utilização.

Este tipo de emissões é englobado na protecção das águas contra a poluição causada por descargas de águas residuais. Relativamente aos compostos de interesse para este trabalho apenas é referenciado que o valor limite de emissão para o fenol (0,5 g/L). Contudo, quando se pretende utilizar a água no consumo humano o fenol tem como valor máximo aceitável (VMA) de 0,5 µg/L e os hidrocarbonetos aromáticos, onde se inclui o benzeno e tolueno, têm um VMA de 0,2 µg/L. Por outro lado, quando se pretende a qualidade necessária para poder utilizar a água para fins aquícolas – águas piscícolas, os hidrocarbonetos derivados de petróleo não devem estar presentes em quantidades que possibilitem a formação de um filme visível na superfície, que facilitem a sua deposição em camadas no leito dos cursos de águas ou lagos ou que possam provocar efeitos nocivos aos peixes. Os compostos fenólicos, por sua

vez não devem estar presentes em concentrações que alterem o sabor do peixe (Decreto Lei nº 236/98).

Segue-se uma análise genérica dos tipos de tratamento de efluentes líquidos que são tipicamente aplicados em resíduos industriais.

### 2.3. Tipos de tratamento de efluentes industriais

Os efluentes industriais podem ser libertados para o meio ambiente ou reutilizados no processo, sendo para tal necessário proceder a um tratamento adequado. O objectivo deste tratamento consiste na eliminação ou redução dos níveis de contaminantes existentes nas águas residuais, de acordo com as leis ambientais, que abrangem a zona da indústria em causa, e conforme o teor máximo permitido para poder reutilizar esses efluentes (Drinan, 2001).

As tecnologias usadas no tratamento dos resíduos indústrias são, usualmente, divididas em três grandes categorias: processos químicos, físicos e biológicos (UN, 2003; Curran, 2006; Drinan, 2001). Contudo, mediante os resíduos presentes em cada efluente, estes processos podem ser combinados entre si. E, de acordo com a combinação dos processos utilizados os sistemas de tratamento podem ser classificados como preliminar, primário, secundário e terciário ou avançado.

O tratamento preliminar serve essencialmente para preparar os efluentes para o tratamento posterior, reduzindo ou eliminando as características que podem impedir ou prejudicar seriamente a operação através do aumento da manutenção dos processos e equipamentos instalados a jusante. As características mais problemáticas incluem sólidos de grandes dimensões, farrapos e plásticos, matérias abrasivas, especialmente areias, odores, óleos ou gorduras e nalguns casos, picos hidráulicos demasiado elevados. Os processos que fazem parte do tratamento preliminar e que se destinam a resolver esses problemas são, entre outros, crivagem, métodos de controlo de odores e equalização.

O nível seguinte é o de tratamento primário, que consiste na remoção de sólidos suspensos e de matéria orgânica através de processos físicos e químicos. Os processos físicos correspondem essencialmente à sedimentação gravítica e à flotação e os processos químicos são, normalmente, a neutralização, coagulação e a floculação (Eddy e Metcalf, 2003).

Além dos tratamentos preliminar e primário, existe também o tratamento de nível secundário. Este tipo de tratamento recorre fundamentalmente a processos biológicos, que consistem na conversão da matéria orgânica biodegradável em biomassa, por acção de microorganismos. Contudo, após a formação da biomassa nos reactores, recorre-se a sedimentadores para efectuar a sua separação do efluente. Nos tratamentos deste nível os processos utilizados são, por exemplo: lamas activadas, lagoas de estabilização, arejadas ou anaeróbias, reactores anaeróbios e filtros de percolação (UN, 2003).

Por último, existe o tratamento avançado ou terciário. Este recorre a combinações adicionais de processos e operações, tendo como objectivo a remoção dos sólidos suspensos residuais e outros constituintes dos efluentes que não foram reduzidos significativamente após o

tratamento secundário. Os processos utilizados neste tipo de tratamento são, entre outros, a ultrafiltração, a osmose inversa, a adsorção, a filtração com filtros de areia e a desnitrificação. Pretende-se assim a obtenção de efluentes devidamente tratados de forma a serem convenientemente reutilizados.

Assim, o recurso a um ou outro tipo de tratamento vai depender essencialmente do tipo de efluente que se pretende e do tipo de efluente bruto a tratar (Eddy e Metcalf, 2003). É de referir que o nível de tratamento a abordar, no âmbito deste tema, pode ser considerado avançado, dado que se pretende testar a remoção de alguns compostos orgânicos não biodegradáveis presentes nos efluentes.

### 2.3.1. Unidades de tratamento de efluentes industriais

Na selecção do processo de tratamento de efluentes há necessidade de considerar vários factores, como o espaço necessário para a construção das instalações de tratamento, a fiabilidade dos equipamentos, as restrições de eliminação de resíduos, a qualidade desejada da água no final do tratamento e o capital e custos operacionais envolvidos no processo. Portanto, muitas vezes os meios financeiros ganham importância face à possibilidade de controlo da poluição (Bhatnagar e Sillanpää, 2010).

Tal como foi referido anteriormente, o tipo de tratamento a ser implementado neste trabalho é o avançado ou terciário, pretendendo-se remover ou diminuir as concentrações de determinados compostos orgânicos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Neste sentido, dado que os microorganismos revelam alguma sensibilidade a compostos tóxicos, elimina-se a possibilidade de utilização dos processos biológicos.

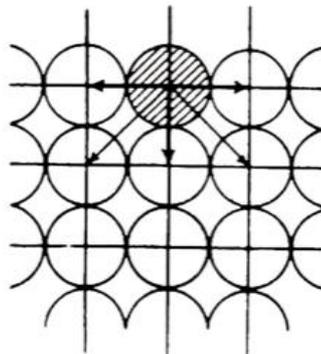
Entre os processos referidos, a adsorção é o processo com mais impacto, uma vez que permite efectuar a remoção dos adsorvatos com eficiência, possibilitando além disso que tanto o adsorvato como o adsorvente sejam reciclados (Štandeker *et al*, 2007).

A adsorção é frequentemente utilizada no sentido de remover ou diminuir a concentração de compostos orgânicos existentes na água, bem como na remoção de substâncias indesejadas na gasolina, na purificação de polifenóis, recuperação de antibióticos na indústria farmacêutica, entre muitas outras aplicações (Pompeu, 2007). Neste sentido, os processos adsorptivos apresentam grande potencial, dada a facilidade de operação, a simplicidade no dimensionamento das instalações, para além de apresentarem baixos custos de operação e de manutenção (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). Desta forma segue-se uma descrição mais detalhada do fenómeno de adsorção.

## 2.4. Adsorção

A adsorção é um fenómeno superficial que consiste na adesão das moléculas de uma fase fluida na superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, verifica-se a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase fluída para a superfície do sólido. Frequentemente os componentes que se tencionam separar denominam-se de adsorvato e o sólido designa-se por adsorvente.

A superfície dos sólidos adsorventes apresenta forças atractivas não compensadas, tal como se pode verificar na representação esquemática seguinte. Portanto, as moléculas do adsorvato tendem a distribuir-se regularmente na superfície dos microporos existentes na superfície do adsorvente, de forma a compensar essas forças e diminuir a energia superficial do sistema (Coulson e Richardson, 1979; Figueiredo e Ribeiro, 1989).



**Figura 1 - Representação esquemática da distribuição da energia superficial de um sólido.**  
Retirado de Figueiredo e Ribeiro(1989)

Dado que o processo de adsorção não é mais do que um fenómeno de superfície, interessa recorrer a adsorventes com elevada área de superfície interna, de modo a que o processo seja o mais eficiente possível. Portanto, os adsorventes podem ser mais ou menos interessantes, do ponto de vista deste processo, consoante apresentem uma maior ou menor porosidade. Esta é assim responsável pela área de superfície interna dos adsorventes largamente superior à sua área de superfície externa, mesmo quando estes se encontram finamente divididos (Coulson e Richardson, 1979; Sing *et al.*, 1985).

Além da elevada área de superfície específica, também o tipo e tamanho dos poros bem como a sua distribuição e a natureza da superfície do sólido são factores importantes.

As forças envolvidas na adsorção das moléculas à superfície dos sólidos podem ser de origem física ou química (Sing *et al.*, 1985).

#### 2.4.1. Adsorção Física

O processo de adsorção física envolve forças atómicas e moleculares, nomeadamente forças de Van der Waals, e pode ser comparado ao processo de condensação. Assim, este fenómeno não envolve alteração química das moléculas adsorvidas e o calor envolvido é pequeno, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação. As moléculas de adsorvato são atraídas para toda a superfície do adsorvente e, portanto, o número de moléculas envolvido é limitado apenas pelo espaço disponível para cada camada. Neste tipo de adsorção pode haver formação de múltiplas camadas moleculares e, como tal, a força de adsorção envolvida vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Coulson e Richardson, 1979).

O processo de adsorção física encontra-se associado ao processo de dessorção, uma vez que, assim que se verifica o contacto entre o adsorvente e o adsorvato, iniciam-se ambos os processos até que se estabeleça o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato que adere à

superfície do adsorvente e a quantidade de moléculas que se solta da superfície do mesmo, por unidade de tempo (Riffel, 2008).

#### 2.4.2. Adsorção Química

Quando o processo em questão é o de adsorção química, também denominado fenómeno de quimissorção, formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato e, portanto, o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor de uma reacção química. Este tipo de adsorção permite a formação de uma monocamada molecular e a força de adsorção diminui à medida que a superfície ocupada por essa camada aumenta. Neste caso, a velocidade da adsorção química está directamente relacionada com a temperatura, dado que as moléculas de adsorvato normalmente não ocupam toda a superfície do adsorvente e são atraídas apenas para os centros activos disponíveis. Desta forma, mesmo que os centros activos do adsorvente estejam saturados, tal não significa que a superfície do adsorvente esteja completamente coberta pelas moléculas do adsorvato (Coulson e Richardson, 1979; Figueiredo e Ribeiro, 1989; Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

Em termos industriais a adsorção física é preferencialmente escolhida, uma vez que através deste processo as substâncias são libertadas com maior facilidade da superfície do adsorvente e este pode ser reutilizado (Pompeu, 2007). Portanto, a partir deste ponto, a menos que se refira que a adsorção é química a adsorção encontra-se directamente relacionada com a adsorção física.

#### 2.4.3. Factores que influenciam o processo de adsorção

O aglomerado de moléculas de adsorvato presentes na superfície de um sólido depende de vários factores. Segue-se assim a descrição de alguns deles.

##### ✓ Temperatura

A temperatura é um factor importante, na medida em que, geralmente, a capacidade de adsorção tende a diminuir quando esta aumenta. Neste processo a energia fornecida ao sistema provoca o aumento de entropia no mesmo e, portanto, as moléculas adquirem maior energia vibracional. Desta forma, o aumento da energia pode provocar a dessorção das moléculas da superfície do adsorvente (Hines e Maddox, 1985).

No entanto existem alguns casos em que a capacidade de adsorção aumenta com a temperatura, por exemplo, Scordino *et al.* (2003) mostraram que as resinas de *styrene-divinylbenzene* (SDVB) sofrem um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, ao contrário das resinas acrílicas. A diferença na resposta à mesma perturbação é função das diferenças de hidrofobicidade das resinas. O aumento da temperatura leva à diminuição na tensão superficial nas resinas hidrofóbicas e a uma maior migração do adsorvato presente na camada limite para o interior da resina, propriamente dita. Além disso, também se verifica um aumento da área específica destas resinas, que provoca uma maior capacidade de adsorção.

---

✓ Concentração de adsorvato

O processo da adsorção física geralmente é reversível, e o facto de se ter uma baixa concentração de adsorvato no fluido implica que a superfície do adsorvente seja coberta apenas até ao ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida iguale a do fluido envolvente. No entanto, quando se assegura uma concentração suficiente no fluido, verifica-se a influência das forças de adsorção física, que permitem a formação de várias camadas moleculares na superfície do sólido. Contudo, caso a superfície em causa esteja sob a forma de poros, o número de camadas formadas pode ser limitado pelas dimensões dos poros. Quando as forças presentes são de quimissorção, o processo é, frequentemente, irreversível e está implícita a atracção entre as moléculas de adsorvato e os centros activos do adsorvente, ficando este saturado quando todos os centros activos são ocupados. Este tipo de forças não promove a formação de camadas múltiplas, no entanto, após a referida saturação dos centros activos do sólido é possível que ainda surja o fenómeno de adsorção física (Coulson e Richardson, 1979; Figueiredo e Ribeiro, 1989).

✓ Natureza do adsorvente, adsorvato e do líquido envolvente

A natureza dos três intervenientes do processo de adsorção é igualmente importante. O solvente é responsável pela formação da interface líquido-sólido na superfície do adsorvente. É importante que o soluto ou adsorvato tenha maior afinidade com a superfície do adsorvente do que com a solução envolvente para que o processo de adsorção ocorra eficientemente. Por exemplo, quando o adsorvato é um composto orgânico que se encontra numa solução orgânica, a adsorção num sólido hidrofóbico é muito mais difícil de ocorrer do que no caso de o adsorvato ser um composto orgânico em contacto com uma solução aquosa. Está em causa a regra do “igual dissolve igual” e, portanto, os compostos orgânicos têm maior afinidade com uma solução orgânica do que com a superfície do adsorvente. Desta forma, quando o soluto orgânico está em contacto com uma solução aquosa, tem maior afinidade com o adsorvente de natureza hidrofóbica do que com a solução.

Quanto ao adsorvente, a sua natureza é essencial tanto para a adsorção física como para a química. No que diz respeito à adsorção física, para que se verifique uma boa capacidade adsorvativa, e dado que o adsorvato penetra no interior do adsorvente, é necessário que exista uma rede interna de capilares bem desenvolvida e com diâmetros que possibilitem a migração do adsorvato para os mesmos. Por outro lado, no caso da adsorção química, é necessário ter em conta a superfície do adsorvente e as características químicas do adsorvato, ou seja, há a necessidade de conhecer as características químicas tanto do adsorvato como do adsorvente por forma a aferir a possibilidade de interacção entre eles.

✓ Tipo de poros

Os poros dos adsorventes são importantes uma vez que, dependendo da sua estrutura, apresentam um determinado diâmetro, podendo este ser o agente controlador da adsorção. Neste sentido, as partículas com um determinado diâmetro de poro permitem a entrada de moléculas com diâmetro inferior ao dos seus poros e excluem a entrada de moléculas com maior diâmetro.

Relativamente ao tamanho de poros, estes podem ser classificados em microporos, mesoporos e macroporos. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), um microporo tem menos de 20 Å (2,0 nm) de diâmetro, os diâmetros dos mesoporos variam entre os 20 e os 500 Å e um macroporo apresenta um diâmetro tipicamente superior aos 500 Å (50 nm) (Sing *et al.*, 1985).

No caso dos microporos, convém que os poros sejam ligeiramente maiores que as moléculas que se pretende adsorver. Assim, as moléculas adsorvidas encontram-se sob um efeito forte das forças de superfície do adsorvente e pode considerar-se que todas as moléculas ficam adsorvidas. Nos mesoporos, por outro lado, as paredes dos poros são formadas por um elevado número de moléculas de adsorvente, e a adsorção corresponde essencialmente ao preenchimento de camadas, através da condensação capilar. Neste processo pode haver geração de histerese e portanto as curvas de adsorção e de dessorção não são coincidentes. Por último, os macroporos são considerados como sólidos lisos e o seu efeito no processo de adsorção é praticamente negligenciável. Note-se que tanto os mesoporos como os macroporos influenciam directamente o transporte do adsorvato até aos microporos, onde se difundem com o mínimo de resistência difusional (Sing *et al.*, 1985; Gregg e Sing, 1982).

#### ✓ Área superficial

É ainda de referir que também a área superficial do adsorvente influencia o processo de adsorção, dado que regra geral a quantidade de soluto adsorvido é proporcional à área de superfície do adsorvente.

A área de superfície dos adsorventes pode ser modificada ao adsorver determinadas moléculas de adsorvato que lhe provoquem a alteração dessa propriedade, ou mediante alguns tratamentos que têm como objectivo a modificação das propriedades e da carga superficial do adsorvente (Cooney, 1999).

### 2.5. Absorção

Dependendo do tipo e da forma do adsorvente existe a possibilidade de ocorrerem fenómenos de absorção, além dos de adsorção. Estes ocorrem, essencialmente, quando os adsorventes são completamente molháveis pelos compostos que se pretendem retirar da solução (Gurav *et al.*, 2009; Rao *et al.*, 2007a; Rao *et al.*, 2007b).

A absorção ocorre fundamentalmente quando os líquidos orgânicos têm maior polaridade que o material adsorvente/adsorvente, provocando a molhabilidade dos sólidos pelos líquidos orgânicos. Contudo, este fenómeno depende da tensão de superfície do líquido,  $\gamma$ , e da existência de forças de capilaridade.

Segundo a regra empírica de *Zisman*, cada sólido apresenta uma tensão crítica de superfície, que quando é maior que a tensão de superfície do adsorvato/absorvato, traduz-se na molhabilidade completa do adsorvente na presença do adsorvato. Desta forma, e uma vez que geralmente os líquidos orgânicos apresentam valores de tensão de superfície muito baixos, o material sólido é totalmente molhável pelos mesmos, facilitando o aparecimento de forças de capilaridade bem como o fenómeno absorptivo (Rao *et al.*, 2007b).

## 2.6. Materiais adsorventes

### 2.6.1. Características relevantes

O material adsorvente tem que apresentar uma elevada porosidade, para se obter uma boa eficiência de adsorção. Essa característica contribui para que a adsorção se inicie nas paredes dos poros existentes no interior das partículas ou nos sítios activos presentes nas mesmas. Geralmente os poros são muito pequenos, contribuindo assim para que a área superficial interna seja muito superior à externa (Pompeu, 2007).

Os adsorventes com maior capacidade de adsorção são normalmente modificados superficialmente e são denominados por adsorventes activados. Existem assim muitos materiais com elevada capacidade de adsorção para gases e líquidos, no entanto poucos são os que apresentam tanto a selectividade como a capacidade adsortiva essenciais para que se possam tornar bons adsorventes à escala industrial.

Estes materiais podem ser desenvolvidos em função da utilização que se pretende e podem apresentar-se de várias formas, como grânulos, partículas esféricas, pellets cilíndricos, flocos e/ou pós, com tamanhos que podem variar entre os 50  $\mu\text{m}$  e 1,2 cm e com áreas de superfície específica de 300 a 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  (Sing *et al.*, 1985; Gregg e Sing, 1982).

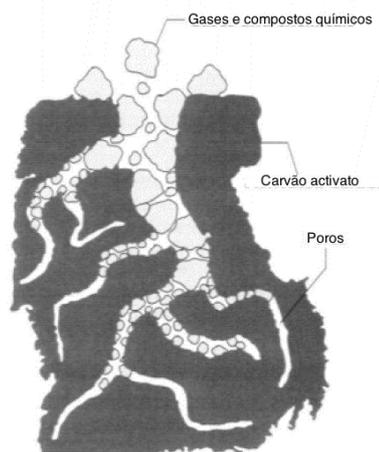
Relativamente ao método de aplicação, os adsorventes podem ser utilizados e eliminados ou, por outro lado, utilizados e reutilizados. Actualmente é bastante comum proceder à sua reutilização e para tal é necessário efectuar um processo regeneração, de forma a se obterem novos ciclos de adsorção. Contudo, quando se opta pela reutilização do adsorvente, o número de ciclos de saturação/regeneração encontra-se directamente relacionado com o tempo de vida útil do sólido. Este, normalmente, é determinado experimentalmente durante um período temporal alargado (Gomes, 2009).

### 2.6.2. Adsorventes utilizados industrialmente

Os adsorventes mais comuns correspondem à alumina activada, zeólitos, sílica gel, carvão activado e uma grande variedade de resinas poliméricas. No entanto, os mais utilizados em termos industriais são o carvão activado e os zeólitos, encontrando-se ambos os materiais bem estudados e desenvolvidos (Gomes, 2009; Pompeu, 2007).

O carvão activado é conhecido como um material adsorvente eficaz devido à sua elevada porosidade, grande área de superfície, que pode chegar aos 3000  $\text{m}^2/\text{g}$ , a química de superfície pode apresentar características variáveis e pode exibir um elevado grau de reactividade da superfície. Este material é assim conhecido como um adsorvente muito versátil, sendo recorrente a sua utilização como material adsorvente e como catalisador. Assim, quando utilizado como material adsorvente, este é aplicado na remoção de vários tipos de poluentes, como iões metálicos, aniões, fenóis, detergentes e pesticidas, entre outros químicos e organismos (Dias *et al.*, 2007).

Na Figura 2 encontra-se representado um esquema genérico do processo de adsorção das moléculas de adsorvato numa partícula de carvão activado.



**Figura 2- Representação da dispersão de adsorvato pela estrutura porosa do carvão activado.**

*Adaptado de Alpha Carbo Industrial, Ltda.*

A produção do carvão activado passa pela utilização de materiais naturais ou industriais como matérias-primas. Estas matérias podem ser activadas através de tratamentos físicos ou químicos, de forma a obter-se uma estrutura porosa. Os tratamentos físicos consistem num tratamento térmico seguido de uma activação com uma corrente de  $\text{CO}_2$ , sendo que o tratamento térmico queima todo o material que não é carvão, na ausência de oxigénio. A corrente de  $\text{CO}_2$  tem como objectivo remover elementos não carbonados, pirolisados anteriormente, desenvolvendo assim a porosidade pretendida. Quando se recorre a tratamentos químicos, utilizam-se agentes químicos que desidratam e degradam os materiais, seguindo-se um tratamento térmico para desenvolver a porosidade dos mesmos.

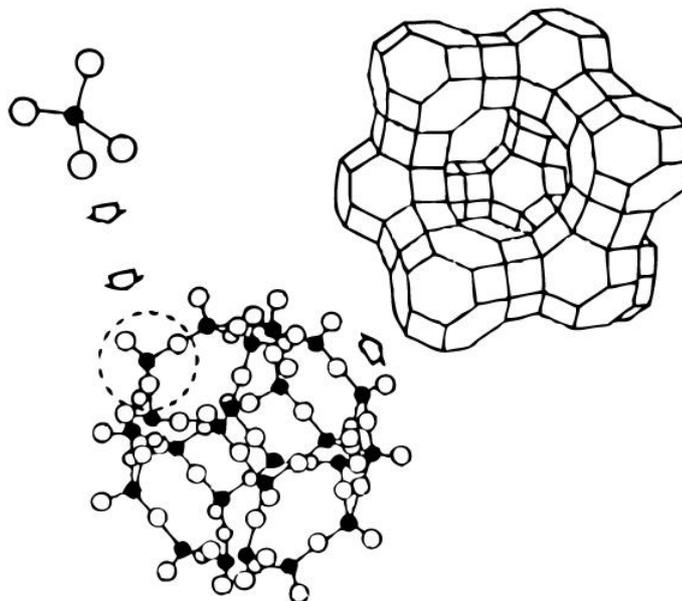
Geralmente quando se recorre a processos de activação química obtêm-se melhores resultados em termos de porosidade. No entanto, é necessário recorrer a agentes químicos de activação e é essencial proceder à lavagem do material para remover os resíduos dos agentes químicos utilizados. Quanto ao processo físico, a principal desvantagem associada é a necessidade de elevadas temperaturas para efectuar o tratamento térmico (Dias *et al.*, 2007).

Uma forma de reduzir os custos de produção do carvão activado passa pelo recurso a resíduos como matéria prima, dado que estes são, geralmente, adquiridos a preço muito baixo. Contudo, há também a possibilidade de recorrer a processos de regeneração. Estes são úteis na medida em que possibilitam reutilizar o carvão activado e, além disso, quando se trata da remoção de compostos com valor económico, também há a possibilidade de os recuperar. Neste último caso é necessário ter em atenção o tipo de tratamento a utilizar, por forma a não se inutilizar nem o composto nem o adsorvente.

Também os zeólitos são um grupo importante na adsorção à escala industrial. Este material corresponde a grande parte do grupo de peneiros moleculares e a sua utilização é muito recorrente no que toca à separação e purificação de gases (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Ruthven, 1984).

Geralmente os zeólitos são silicatos, aluminosilicatos ou aluminofosfatos cristalinos que apresentam uma estrutura unidimensional, bidimensional ou tridimensional, formada pela junção de tetraedros de  $\text{TO}_4$ , onde:  $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}, \text{etc.}$ , que se ligam uns aos outros através de um átomo de oxigénio comum para formar unidades básicas de construção. Os tetraedros são

formados por um átomo T ligado a quatro átomos de oxigénio localizados nos vértices como se pode verificar na Figura 3. Dependendo do arranjo dos tetraedros, a estrutura cristalina é variável. Actualmente, conhecem-se mais de trinta zeólitos naturais e cerca de uma centena de zeólitos sintéticos. A dimensão dos seus poros normalmente é compatível com as moléculas orgânicas, variando os seus diâmetros tendencialmente entre 3 a 10 Å de acordo com o tipo de estrutura (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Ruthven, D. M. 1984).



**Figura 3- Estrutura genérica de um zeólito.**  
Retirado de Figueiredo e Ribeiro, 1989

Considera-se que os zeólitos apresentam boas propriedades de actividade, além de serem muito estáveis e selectivos. Neste sentido, é recorrente a sua utilização ao nível de processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica, bem como na secagem e purificação de gases e na separação de hidrocarbonetos. A principal vantagem deste tipo de adsorvente, quando comparado com outros, corresponde à possibilidade de se poder sintetizar de acordo com as características necessárias à aplicação final. A sua baixa resistência mecânica é a sua principal desvantagem (Coulson e Richardson, 1979).

### 2.6.3. Aerogéis como potenciais adsorventes

Nos últimos anos têm surgido novos materiais com boas características adsorptivas, como por exemplo os aerogéis. Estes correspondem aos sólidos mais leves conhecidos pelo Homem, uma vez que apresentam uma estrutura com mais de 96% em ar sendo os restantes 4% relativos a uma matriz de dióxido de silício (Patel *et al.*, 2009; Rao *et al.*, 2007b).

Os aerogéis apresentam densidade muito baixa ( $0,003-0,35 \text{ g/cm}^3$ ), elevada porosidade e elevada área de superfície específica ( $600-1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), além disso apresentam poros com diâmetro médio entre 1 a 100 nm (Werner, *et al.*, 2010). Estes materiais têm uma condutividade térmica muito baixa, que está directamente relacionada com o tipo e número de poros que contem. A sua rede tridimensional, nanoestruturada, permite a retenção do ar no seu interior e não possibilita a ocorrência de transferência de calor por convecção, ou seja, apenas se pode verificar a transferência de calor por condução, que é, de qualquer forma,

muito baixa no caso do ar. Estas características permitem que estes materiais sejam utilizados como isolantes térmicos, acústicos, retardantes de incêndios e revestimento de materiais. Dada a sua grande porosidade, são também utilizados para adsorção de fluídos.

Estes materiais exibem geometria específica, e são obtidos através da química sol-gel, uma tecnologia húmida que facilita a formação de produtos com elevada pureza e homogeneidade, requer baixas temperaturas, permite controlar a microestrutura do produto através das fases de síntese e secagem e possibilita o controlo das propriedades dos produtos mediante o tipo de aplicação. Esta tecnologia começa com a formação de uma solução homogénea que a partir de reacções de hidrólise e condensação do precursor origina uma solução coloidal, o sol. Depois, através de reacções de policondensação, o sol é transformado numa rede sólida com uma fase líquida nos poros, também denominado por gel. Este passa por uma fase de secagem com o objectivo de extrair o solvente utilizado, mantendo a estrutura do gel inicial praticamente ileso e origina um aerogel ou xerogel caso esta etapa seja efectuada em condições supercríticas ou à pressão atmosférica (Dorcheh e Abbasi, 2008; Durães *et al.*, 2010).

Ao longo das últimas décadas, muitos estudos têm sido feitos relativamente à síntese dos aerogéis. Estes podem ser formados a partir de por uma grande variedade de precursores, entre os quais alcóxidos de metal, materiais poliméricos ou precursores à base de carbono. No entanto, os aerogéis de sílica ou à base de sílica são os mais comuns, sendo também os que se utilizam no âmbito deste trabalho (Aerogel.org; Faez *et al.*, 2005). A produção deste tipo de materiais pode ser efectuada através de uma grande variedade de precursores, contudo, dado que se pretende utilizar os aerogéis como adsorventes de compostos orgânicos voláteis, interessa obter aerogéis com propriedades hidrofóbicas. Neste sentido, o recurso ao metiltrimetoxisilano (MTMS), como precursor, é muito promissor uma vez que além de possibilitar a obtenção de materiais super-hidrofóbicos também proporciona uma boa flexibilidade que possibilita uma boa adaptação e acessibilidade do material a diferentes sistemas. Segue-se uma breve descrição do processo de síntese dos aerogéis originados através de MTMS.

O processo de síntese deste material inicia-se com a mistura do precursor (MTMS) com o solvente (metanol), obtendo-se uma solução homogénea. Na Figura 4, são apresentados os diferentes passos de reacção para formação de um gel à base de sílica, partindo de MTMS. A hidrólise do precursor é promovida adicionando uma certa quantidade de água e mantendo o meio em condições ácidas com presença de um catalisador ácido (ácido oxálico). A partir do instante em que existem espécies hidrolisadas começam a ocorrer reacções de condensação e ocorre o crescimento dos colóides acompanhado da libertação de moléculas de água (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Nadargi e Rao, 2007; Rao *et al.*, 2007a; Rao *et al.*, 2007b).

Partindo da suspensão coloidal, procede-se à policondensação ou gelificação da mesma através da introdução de um agente de gelificação ou catalisador básico (hidróxido de amónia), que torna o meio neutro ou alcalino, intensificando as reacções de condensação. Verifica-se assim a formação do gel, que corresponde à geração de uma rede sólida tridimensional, formada através da junção das partículas coloidais, fenómeno também denominado por reticulação. É ainda de referir que ao usar o MTMS ( $CH_3 - Si - O(CH_3)_3$ ) como precursor, cada grupo metilo que se encontra ligado ao silício não sofre hidrólise e permanece portanto na estrutura do gel, como se pode verificar na Figura 4, proporcionando

uma maior hidrofobicidade do produto final. A presença de grupos metilo dentro da estrutura aumenta o seu grau de desordem, levando a um aumento da porosidade e, conseqüentemente, a uma redução da densidade, bem como a um aumento da flexibilidade da rede sólida (Durães *et al.*, 2010).

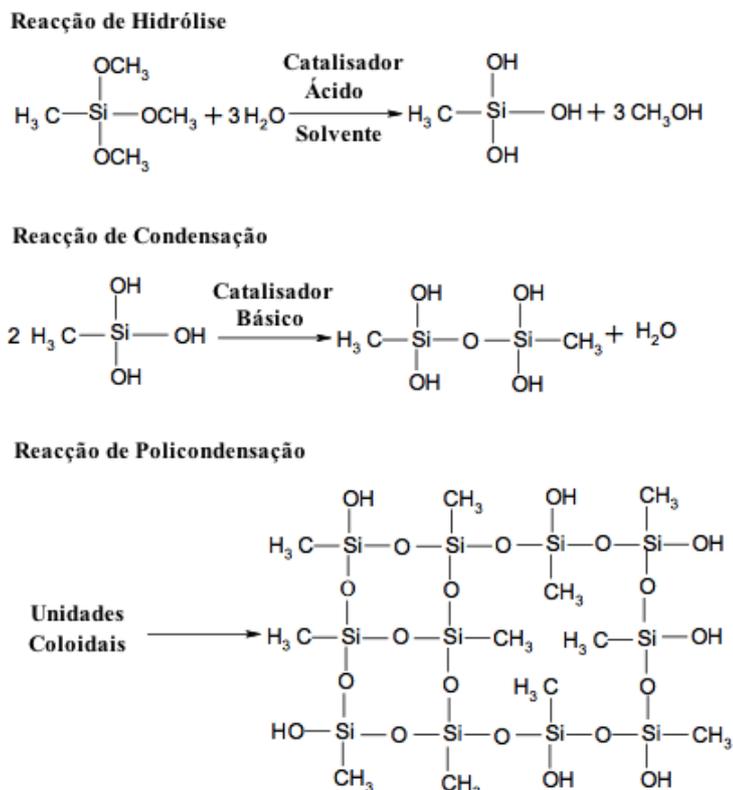
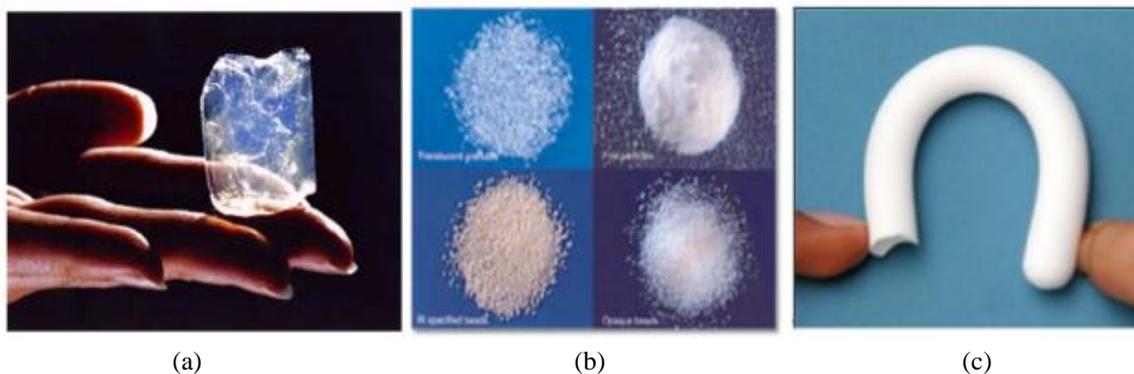


Figura 4 - Esquematisação das reacções de hidrólise, condensação e policondensação na produção de um aerogel. Retirado de Durães (2010)

Dependendo do tipo de material que se pretende obter pode ser necessário recorrer a uma etapa de envelhecimento do gel, antes da secagem, para aumentar a coesão da rede sólida.

Segue-se o processo de secagem, efectuada por evaporação dos solventes à pressão atmosférica (xerogel) ou em condições supercríticas (aerogel). No caso dos xerogéis verifica-se o colapso dos poros de menores dimensões, devido às grandes tensões de capilaridade formadas durante a evaporação. Este fenómeno traduz-se numa contracção da rede, tornando-a mais densa. Por outro lado, quando a secagem é supercrítica não há formação de meniscos nem de tensões superficiais e portanto o líquido é removido da matriz sólida sem destruir a mesma (Aegerter *et al.*, 2011; Durães, 2010).

Na Figura 5 estão patentes alguns exemplos de aerogéis à base de sílica, evidenciando as estruturas bem distintas que podem ser obtidas.



**Figura 5 - Representação de aerogéis constituídos à base de sílica. a) monólito de um aerogel de sílica. b) aerogel de sílica em partículas. c) monólito de um aerogel flexível à base de sílica.**

Adaptado de Aerogel.org.

Tal como se pode verificar na figura anterior, os aerogéis podem apresentar-se sob a forma de monólito a) e c) ou de partículas b). De entre os aerogéis representados, o da Figura 5 - c) corresponde a um aerogel à base de sílica produzido com metiltrimetoxisilano (MTMS) como precursor químico. Este tipo de aerogel apresenta baixos valores de densidade e de condutividade térmica e, além disso, também apresenta uma flexibilidade razoável. A Active Space Technologies, em colaboração com o Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEQ/FCTUC), desenvolve laboratorialmente aerogéis deste tipo, designados por MTMS-AST (Durães *et al.*, 2008).

Não é do nosso conhecimento que existam processos de adsorção implementados à escala industrial que recorram à capacidade de adsorção dos aerogéis. Os estudos efectuados relativamente a estes materiais foram com o intuito de prever esta capacidade através da determinação da sua área superficial e dos diâmetros dos poros, da medição do ângulo de contacto com água ou das suas propriedades mecânicas e não uma medição directa da capacidade de adsorção.

Os aerogéis são particularmente interessantes uma vez que possibilitam o controlo do grau de hidrofobicidade, através do tipo de precursores que se utilizam. Assim, quando se recorre ao precursor tetrametilortosilicato (TMOS) forma-se um aerogel hidrofílico, devido à presença de grupos  $Si - OH$  na sua estrutura. Por outro lado, quando o precursor é MTMS os aerogéis resultantes apresentam ligações  $Si - CH_3$  que tornam a estrutura hidrofóbica. Desta forma, combinando os precursores TMOS e MTMS, em várias proporções, é possível obter aerogéis com diferentes graus de hidrofobicidade (Štandeker *et al.*, 2007).

É ainda de referir que, geralmente, os aerogéis testados no tratamento de efluentes, por adsorção, são hidrofóbicos. Contudo, tal facto depende do tipo de compostos que se pretende adsorver. Assim, caso se trate da adsorção de compostos orgânicos apolares convém ter um adsorvente hidrofóbico. Caso contrário, quando se pretende remover um composto polar recorre-se a adsorventes hidrofílicos. No entanto, neste caso, quando se trata de uma solução aquosa, dado que as moléculas de água também são polares poder-se-á verificar uma competição entre as moléculas de água e as do adsorvato pela superfície activa do sólido.

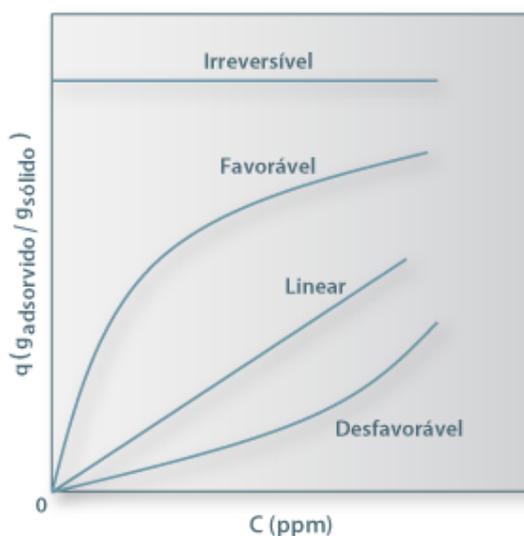
## 2.7. Equilíbrio de Adsorção

Quando se faz contactar um sólido adsorvente com um fluido, constituído com um determinado adsorvato, verifica-se a transferência de moléculas de adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente. Este processo verifica-se até ao ponto de equilíbrio, ou seja, até ao ponto em que velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

O equilíbrio do processo depende de vários factores, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, temperatura, a solubilidade do soluto, pH e força iónica do meio. Contudo, normalmente o processo de adsorção é realizado a temperatura constante obtendo-se isotérmicas de adsorção. O objectivo prende-se então com a obtenção da relação entre a concentração do soluto (adsorvato) adsorvido, que pode ser expressa em grama de adsorvato por grama de adsorvente, e a sua concentração de equilíbrio na fase fluida (Coulson e Richardson, 1979).

Frequentemente, recorre-se a isotérmicas quando se pretende comparar adsorventes e estimar a capacidade de adsorção de cada um. Assim, a diferença entre várias isotérmicas para um mesmo adsorvato, com a mesma concentração, está relacionada com a natureza de cada adsorvente. Portanto, tendo em conta o tipo de interacção entre o adsorvato e o adsorvente verifica-se a compatibilidade e a eficiência do processo de adsorção (Coelho, E.R.C.; Riffel, 2008).

Na Figura 6 estão representadas as diferentes formas genéricas das isotérmicas de adsorção bem como a eficiência.



**Figura 6 - Formas típicas de isotérmicas de adsorção e sua eficiência.**

Retirado de *Portal de Engenharia Química*

A isotérmica linear corresponde a superfícies de adsorventes muito homogéneas, verificando-se, geralmente, em soluções de baixa concentração. A isotérmica favorável surge frequentemente e a desfavorável é comum para superfícies adsorventes heterogéneas. Quanto à isotérmica irreversível, apresenta um aumento inicial abrupto que é consequência de uma elevada afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (*Portal de Engenharia Química*).

## 2.7.1. Isotérmicas de adsorção

Segundo a IUPAC, a maior parte das isotérmicas de adsorção física podem ser divididas em seis grupos, tendo cada um uma isotérmica associada. Na Figura 7 é possível visualizar cada isotérmica, que relaciona a quantidade de amostra adsorvida em função da pressão relativa do processo.

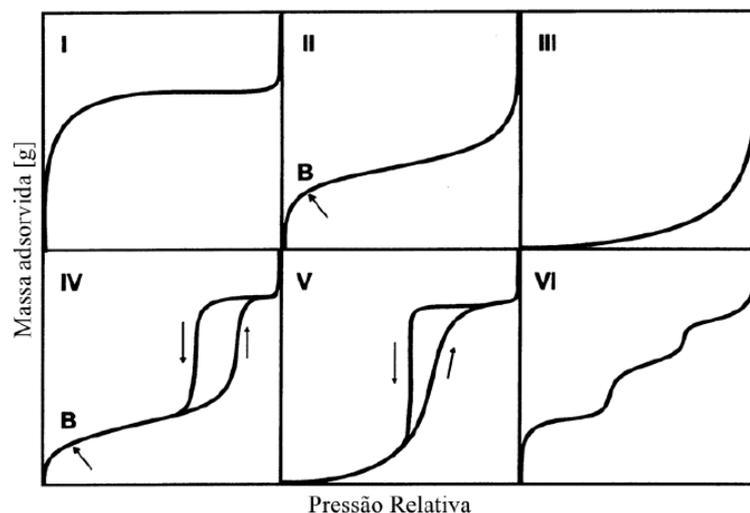


Figura 7 - Classificação das isotérmicas segundo a IUPAC.  
Adaptado de Sing *et al.* (1985)

A isotérmica do tipo I apresenta uma forma côncava e é característica de sólidos microporosos (p.e. carvão activado e zeólitos), com reduzida área superficial externa. Corresponde à adsorção de uma monocamada, na superfície do adsorvente, e normalmente é bem representada pela isotérmica de *Langmuir*.

As isotérmicas do tipo II são relativas à adsorção em multicamada, em sólidos não porosos ou macroporosos. Na representação gráfica, o ponto B corresponde ao instante em que a camada superficial se encontra coberta por uma camada (monocamada) de adsorvato, seguindo-se o preenchimento das camadas seguintes. Esta isotérmica, frequentemente, é bem aproximada pelo modelo de BET (*Brunauer – Emmet – Teller*).

A isotérmica do tipo III não é muito comum, dado que a taxa de adsorção vai aumentando com  $p/p_0$ . No entanto, não se verifica a existência do ponto B como na isotérmica anterior.

Na isotérmica do tipo IV verifica-se a existência de histerese no processo de adsorção/dessorção, devida, essencialmente, à condensação capilar, que ocorre nos mesoporos do adsorvente, e à adsorção limitada para valores elevados de  $p/p_0$ . Estas isotérmicas são comuns para adsorventes mesoporosos utilizados industrialmente.

A isotérmica do tipo V é incomum, comparando-se à isotérmica do tipo III em que as interacções adsorvato-adsorvente são relativamente fracas.

Por último, a isotérmica do tipo VI apresenta uma forma ondulada dependente do sistema e da temperatura. Cada degrau da isotérmica representa a capacidade de adsorção relativa a cada camada (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Gregg e Sing, 1982; Sing *et al.*, 1985).

As relações matemáticas mais comuns para representar o equilíbrio de adsorção são o modelo de BET (*Brunauer – Emmet – Teller*), a isotérmica de Langmuir-Freundlich, de *Langmuir*, de *Freundlich*, de Temkin, de Toth, bem como a de Redlich-Peterson (*Portal de Engenharia Química*; Schneider, 2008).

Segue-se a descrição do modelo de BET e das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich*, que correspondem aos modelos mais importantes no âmbito deste trabalho.

#### 2.7.1.1. Modelo de BET

O modelo proposto por *Brunauer-Emmett-Teller* (isotérmica de BET) considera que as moléculas de adsorvato são adsorvidas em multicamadas. Assim, por forma a obter uma boa caracterização do processo de adsorção, a isotérmica de BET admite algumas considerações:

- A adsorção da primeira camada de adsorvato segue o modelo de Langmuir;
- A adsorção da segunda camada ocorre apenas no topo da primeira camada, a terceira ocorre apenas no topo da segunda e assim sucessivamente;
- Quando  $P$  atinge o valor de  $P_0$  (pressão do vapor saturado do adsorvato) há formação de um número infinito de camadas;
- Quando se atinge o equilíbrio, as taxas de condensação e de evaporação são as mesmas para cada camada.

A isotérmica de BET pode ser representada pela Equação 1;

$$\frac{q}{q_{\text{mon}}} = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{C \times z}{(1 - z)[1 - (1 - C)z]} \quad (1)$$

em que  $z$  é conhecido através da Equação 2,

$$z = \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

onde:  $V$  é o volume adsorvido a uma pressão  $p$ ,  $q_{\text{mon}}$  é a cobertura da primeira camada,  $p_0$  é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura do sistema,  $V_{\text{mon}}$  é o volume correspondente à cobertura da monocamada e  $C$  é uma constante do modelo (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Gomes, 2009).

Na Figura 7, o comportamento da isotérmica de tipo II é bem descrita pelo modelo de BET. Note-se que este tipo de isotérmica apresenta uma taxa de adsorção com crescimento acelerado para baixas pressões relativas até ao preenchimento da monocamada molecular. Este ponto corresponde à fase em que os poros se encontram praticamente saturados, referente ao início do processo de condensação capilar e a partir do qual se verifica a formação das camadas seguintes de adsorção (Riffel, 2008).

#### 2.7.1.2. Isotérmica de Langmuir

O modelo termodinâmico de adsorção proposto por Langmuir admite a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, tratando-se de um caso particular do modelo de BET. Neste caso, considera-se que a superfície do adsorvente é homogénea, ou seja, todos os

centros activos do adsorvente têm igual afinidade pelo adsorvato, e que não existem interacções entre as moléculas de adsorvato. O equilíbrio dinâmico é atingido quando a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

Este modelo tem sido muito utilizado, apresentando resultados satisfatórios na interpretação do fenómeno de adsorção de vários sistemas em equilíbrio e na determinação da área superficial do material adsorvente.

A isotérmica de adsorção de *Langmuir* é definida através da Equação 3:

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_1 C}{1 + K_1 C} \quad (3)$$

onde  $q$  corresponde à quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $mg/g$ ),  $C$  é a concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $mg/L$ ),  $q_{\text{máx}}$  é o parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada ( $mg/g$ ),  $K_1$  é o parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura ( $L/mg$ ).

Quando  $K_1 C \gg 1$  a isotérmica corresponde à representação de um processo de adsorção muito favorável. Contudo, se  $K_1 C < 1$  a isotérmica será quase linear, aproximando-se de um processo irreversível (Barros e Arroyo, 2004; *Portal de Engenharia Química*; Ruthven, 1984).

Apesar de não considerar a variação do calor da adsorção com a superfície coberta, que se verifica em muitos casos de isotérmicas deste género, o modelo proposto por *Langmuir* é uma boa aproximação da isotérmica do tipo I, representada na Figura 7 (Riffel, 2008).

Este modelo de adsorção é essencialmente teórico, apresentando falhas a vários níveis devido à heterogeneidade da superfície sólida e ao facto de se admitir que apenas há formação de uma monocamada. É de referir que no caso da adsorção química, por exemplo, diferentes tipos de centros activos apresentam distintas afinidades e capacidades de adsorção para um mesmo composto. No entanto, apesar destas limitações o modelo de *Langmuir* ajusta-se de forma aceitável aos dados experimentais de muitos sistemas (Barros e Arroyo, 2004).

### 2.7.1.3. Equação de Freundlich

A isotérmica de Freundlich corresponde a uma relação empírica adequada para a descrição dos fenómenos de adsorção de adsorventes com superfícies heterogéneas. Esta sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície do adsorvente vai ficando saturada com as moléculas de adsorvato, diferenciando-se assim do modelo proposto por *Langmuir* (*Portal de Engenharia Química*; Riffel, 2008).

A equação da isotérmica de Freundlich é definida por:

$$q = K_F \times C^n \quad (4)$$

onde  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $mg/g$ ),  $C$  é a concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $mg/L$ ) e  $K_F$  e  $n$  são constantes que dependem de diversos factores experimentais, relacionando-se com a distribuição dos sítios

activos e com a capacidade de adsorção do adsorvente (Barros e Arroyo, 2004). O valor de  $n$  reflecte o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isotérmica é favorável e  $n < 1$  no caso de uma isotérmica desfavorável) (*Portal de Engenharia Química*).

Para concentrações moderadas a equação de *Freundlich* é coincidente com a equação de *Langmuir*, tendendo a um caso relativo à saturação da monocamada. No entanto, para concentrações elevadas a Equação de *Langmuir* mantém-se aproximadamente constante, ao passo que a equação de *Freundlich* se aproxima de uma assíntota.

### 3. Estado da Arte

#### 3.1. Adsorção de poluentes com aerogéis

Actualmente, tal como referido anteriormente, os adsorventes mais utilizados no tratamento de efluentes, são o carvão activado e os zeólitos. Contudo, nos últimos anos, tem sido explorada uma nova alternativa, os aerogéis. Estes apresentam poros pequenos, essencialmente microporos e mesoporos, que se traduzem numa grande área de superfície específica responsável pela adsorção. Note-se que os factores fundamentais para que ocorra a adsorção são o tamanho e a distribuição de poros, a área de superfície, bem como a química da superfície dos poros (Štandeker *et al.*, 2009).

Os aerogéis de sílica ou à base de sílica exibem as condições indicadas, apresentando um volume de poros de 90% ou superior que pode ser significativamente mais baixo noutros grupos de aerogéis. Além disso, apresentam uma boa estabilidade mesmo após vários ciclos de adsorção/dessorção sem perder eficiência, são facilmente recuperados e exibem capacidades de adsorção superiores à dos adsorventes frequentemente utilizados. Actualmente, os aerogéis de sílica são o grupo de aerogéis mais estudado e têm especial interesse do ponto de vista do tratamento de efluentes, tendo sido alvo de estudo relativamente à adsorção de compostos orgânicos e óleos (Aegerter *et al.*, 2011; Štandeker *et al.*, 2009).

As características mais relevantes dos aerogéis de sílica são a elevada porosidade (que pode aproximar-se de 99%), área de superfície específica elevada ( $500-1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e densidade baixa (que pode chegar aos  $5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Estas características conduzem a propriedades únicas, como a baixa condutividade térmica ( $0.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e a grande acessibilidade à superfície interna através da rede porosa. Uma das propriedades mais importantes dos aerogéis de sílica é a possibilidade de controlar o grau de hidrofobicidade (Štandeker *et al.*, 2009).

Liu *et al.* (2009) e Hrubesh *et al.* (2001) demonstraram que os aerogéis hidrofílicos apresentam maior eficiência na remoção de compostos orgânicos solúveis em soluções aquosas, enquanto que os aerogéis hidrofóbicos são mais eficazes na remoção de compostos pouco solúveis em solução aquosa, como compostos orgânicos voláteis (COV).

Os aerogéis de sílica hidrofóbicos, apresentados na literatura, são obtidos através de um único precursor hidrofóbico, por exemplo o metiltrimetoxisilano (MTMS) ou metiltrietoxisilano (MTES), recorrendo à sua mistura com precursores hidrofílicos, por exemplo tetrametilortosilicato (TMOS) ou tetrametilortosilicato (TEOS), e hidrofóbicos ou através da modificação de superfície dos compostos hidrofílicos. Note-se que no caso da mistura de precursores o grau de hidrofobicidade dos aerogéis é dependente da razão molar entre os precursores e determina a capacidade de adsorção dos mesmos (Štandeker *et al.*, 2007; Wagh e Ingale, 2002).

Os precursores hidrofóbicos que podem ser utilizados para aumentar a hidrofobicidade dos aerogéis são, por exemplo, o MTMS, trimetiletóxisilano (TMES), 3,3,3-Trifluoropropyl-trimethoxysilane (TFPTMOS), dimethylchlorosilane (DMCS), dimethyldichlorosilane

(DMDC), trimethylchlorosilane (TMCS), hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) ou *hexamethyldisilazane* (HMDZ), que são precursores hidrofóbicos (Gurav *et al.*, 2010).

Na literatura existem diversos aerogéis à base de sílica (Aegerter *et al.*, 2011), no entanto, dado que o objectivo deste trabalho consiste na adsorção de compostos orgânicos, apenas os aerogéis hidrofóbicos testados na adsorção de compostos orgânicos serão analisados. A Tabela 1 apresenta os vários tipos de aerogéis hidrofóbicos à base de sílica bem como os compostos orgânicos testados.

**Tabela 1 – Tipos de poluentes tratados e aerogéis utilizados**

Tipo de precursor utilizado	Solventes			Derivados de Petróleo	Outros
	<i>Alcanos</i>	<i>Compostos Aromáticos</i>	<i>Álcoois-Derivados do Petróleo</i>		
MTMS <sup>[1,2,3,4,5]</sup>	Pentano <sup>[1]</sup>	Benzeno <sup>[1,2/4]</sup>	Metanol <sup>[1]</sup>	Querosene <sup>[1]</sup>	
	Hexano <sup>[1]</sup>	Tolueno <sup>[1,2/4,5]</sup>	Etanol <sup>[1,5]</sup>	Petrol <sup>[1]</sup>	
	Heptano <sup>[1]</sup>	Xileno <sup>[1,2/4]</sup>	Propanol <sup>[1]</sup>	Diesel <sup>[1]</sup>	
	Octano <sup>[1]</sup>	Etilbenzeno <sup>[2]</sup>	Butanol <sup>[1]</sup>		
	Clorofórmio <sup>[2/4]</sup>	Clorobenzeno <sup>[2,5]</sup>			
	1,2-Dicloroetano <sup>[2/4]</sup> Tricloroetileno <sup>[2,5]</sup>				
TMES / TMOS <sup>[2]</sup>	Clorofórmio	Benzeno			
	1,2-Dicloroetano	Tolueno			
	Tricloroetileno	Xileno			
		Etilbenzeno			
TFPTMOS / TMOS <sup>[5]</sup>	Tricloroetileno	Tolueno	Etanol		
		Clorobenzeno			
HMDZ / TEOS <sup>[6]</sup>	Hexano	Benzeno	Metanol	Querosene	
	Heptano	Tolueno	Etanol	Petrol	
	Octano	Xileno	Propanol	Diesel	
Nanogel <sup>[3,7,8]</sup>		Tolueno <sup>[3]</sup>			Óleos <sup>[7,8]</sup>
MTMS / TEOS <sup>[9]</sup>		Nitrobenzeno			
<b>Legenda</b>	[1] – Rao <i>et al.</i> (2006)	[2] – Štandeker <i>et al.</i> (2007)	[3] – Wang <i>et al.</i> (2011)		
	[4] – Novak <i>et al.</i> (2005)	[5] – Hrubesh <i>et al.</i> (2001)	[6] – Gurav <i>et al.</i> (2010)		
	[7] – Wang <i>et al.</i> (2010)	[8] – Quevedo <i>et al.</i> (2009)	[9] – Cui <i>et al.</i> (2010)		

Tal como se pode verificar por análise da tabela, os solventes orgânicos têm sido um grande alvo de estudo na adsorção por aerogéis. Os compostos seleccionados para este trabalho foram compostos aromáticos, nomeadamente o benzeno, o tolueno e o fenol. Portanto, os aerogéis já testados com os compostos seleccionados foram os obtidos através de MTMS, TMES/TMOS, TFPTMOS/TMOS e HMDZ/TEOS e o Nanogel. Note-se que o último aerogel referido, o Nanogel, é um aerogel comercializado pela Cabot Nanogel GmbH® e foi já devidamente testado relativamente à adsorção de tolueno (Wang *et al.*, 2011).

Os aerogéis referidos foram estudados tanto em processos de adsorção como em processos de absorção. Os aerogéis obtidos de MTMS, TMES/TMOS e TFPTMOS/TMOS e o Nanogel foram testados como adsorventes e os obtidos de HMDZ/TEOS e também de MTMS foram utilizados na vertente da absorção. Neste sentido, nas próximas sub-secções serão referidos alguns dados sobre a adsorção e absorção dos compostos orgânicos seleccionados para este trabalho, de modo a perceber o valor dos aerogéis em processos de adsorção.

Neste trabalho pretende-se explorar o comportamento dos materiais produzidos a partir de MTMS pela UC/AST, que têm vindo a ser desenvolvidos para aplicações aeroespaciais. No entanto, a sua elevada hidrofobicidade e as características da sua estrutura porosa, fazem destes aerogéis excelentes candidatos para tratamento de efluentes contendo solvente orgânicos. Torna-se por isso, muito relevante avaliar a capacidade de adsorção destes materiais para diferentes solventes orgânicos e estudar o efeito de diferenças na sua estrutura porosa no seu desempenho de adsorção, recorrendo-se para isso ao estudo comparativo dos xerogéis e dos aerogéis. Tal como referido anteriormente, também o estudo da regeneração é um factor de grande interesse para potenciar estes produtos a um nível industrial. Segue-se uma breve análise de dados bibliográficos, com o intuito de prever e perceber qual o comportamento dos aerogéis e xerogéis de MTMS que irão ser explorados no presente trabalho.

### 3.1.1. Capacidade de adsorção de solventes orgânicos em aerogéis

Com o intuito de perceber o comportamento e a capacidade dos diferentes tipos aerogéis já testados é conveniente proceder à análise do processo de adsorção neste tipo de materiais. A quantificação da adsorção está directamente relacionada com a determinação de isotérmicas, sendo a de Freundlich a mais usual, neste tipo de testes, uma vez que tem em conta a heterogeneidade das superfícies reais de adsorção (Hrubesh *et al.*, 2001; Novak *et al.*, 2005; Štandeker *et al.*, 2007).

Segundo Hrubesh *et al.* (2001) os aerogéis hidrofóbicos apresentam uma boa capacidade de adsorção no que diz respeito aos solventes. E, além disso, Štandeker *et al.* (2007) e Novak *et al.* (2005) concluíram que os aerogéis obtidos de MTMS e TMES/TMOS são muito eficientes na adsorção de COV da água. A Tabela 2 fornece valores da capacidade de adsorção desses dois aerogéis, obtida por Štandeker *et al.* (2007), e a comparação com os valores da capacidade do carvão activado granulado (GAC) existentes na literatura, para alguns compostos orgânicos. Estes resultados foram obtidos a partir de adsorventes na forma de partículas, com tamanho inferior a 250 µm, à temperatura ambiente.

**Tabela 2 – Capacidade de adsorção e constante de Freundlich de vários adsorventes**

Adsorvente	Aerogel MTMS		Aerogel TMES/TMOS		GAC <sup>b</sup>	
	$K_F$ / capacidade de adsorção (mg/g) <sup>a</sup>	1/n	$K_F$ / capacidade de adsorção (mg/g) <sup>a</sup>	1/n	$K_F$ / capacidade de adsorção (mg/g) <sup>a</sup>	1/n
Tolueno	1344	1,7	2704	1,7	545 <sup>c</sup>	0,44 <sup>c</sup>
Benzeno	300	2,5	311	2,9	1,0	1,6-2,9
Etilbenzeno	4025	1,2	6215	1,3	53,0	0,79
Clorofórmio	269	1,5	676	2,8	2,6	0,73
Xileno	2514	1,0	3143	1,0	174-230	0,42-0,75
Clorobenzeno	25194	2,9	37472	2,4	91,0	0,99
1,2-Dicloroetano	256	2,8	219	5,8	3,6	0,83
Tricloroetileno	1582	1,3	2002	1,6	28,0	0,62

Adaptado de Hrubesh *et al.* (2001), Novak *et al.* (2005), Štandeker *et al.* (2007)

<sup>a</sup> Para concentrações de adsorvato de 1g/L

<sup>b</sup> Retirado de Dopps e Cohen (1980)

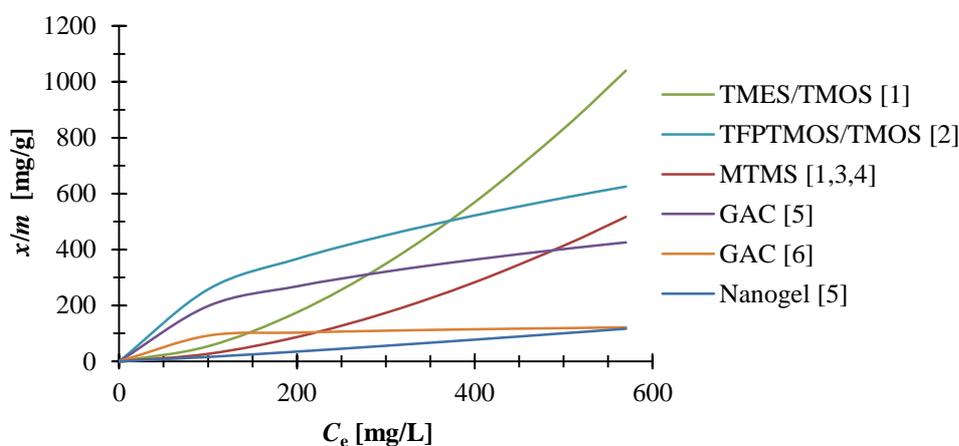
<sup>c</sup> Retirado de Wang *et al.* (2011)

Pela análise da tabela, conclui-se que a capacidade de adsorção do carvão activado é muito baixa quando comparada com a dos aerogéis sintetizados com MTMS ou TMES/TMOS. E, também o aerogel obtido de MTMS apresenta menor capacidade de adsorção que o aerogel obtido de TMES/TMOS. A diferença entre os dois aerogéis é relativa ao tipo de interações superficiais e à sua estrutura porosa. Segundo Štandeker *et al.* (2007, 2009) o aerogel produzido com MTMS apresenta um volume de poros de  $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$  e o obtido de TMES/TMOS um valor de  $2,79 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Além disso, também o tamanho médio de poros é substancialmente maior para o aerogel TMES/TMOS em comparação com o aerogel MTMS, 15,3 nm e 4,8 nm, respectivamente.

Segue-se a análise da capacidade de adsorção de vários adsorventes para os compostos benzeno, tolueno e fenol, sendo que o limite máximo das concentrações do benzeno e do tolueno corresponde à solubilidade máxima em água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (benzeno –  $1,8 \text{ g/L}$ ; tolueno –  $0,57 \text{ g/L}$ ; fenol –  $84 \text{ g/L}$ ) (Shaw, 1989). Dado que o limite de solubilidade do fenol é muito elevado considerou-se a concentração de  $0,4 \text{ g/L}$ , uma vez que os níveis deste solvente nos efluentes rondam, frequentemente, os  $100 \text{ mg/L}$  (Cho, 1997).

#### 3.1.1.1. Tolueno

Na Figura 8 estão representadas as isotérmicas de adsorção, existentes na literatura, relativas à adsorção de tolueno em alguns aerogéis e carvões activados.



**Figura 8 - Capacidade de adsorção de tolueno em vários adsorventes**

Adaptado de: [1] - Štandeker *et al.* (2007), [2] - Hrubesh *et al.* (2001) [3] - Rao *et al.* (2006), [4] Novak *et al.* (2005) [5] - Wang *et al.* (2011), [6] - Hindarso *et al.* (2001)

O gráfico corresponde à representação da massa de adsorvato por massa de adsorvente ( $x/m$ ) em função da concentração de equilíbrio do adsorvato em solução ( $C_e$ ), para vários aerogéis e carvões activados.

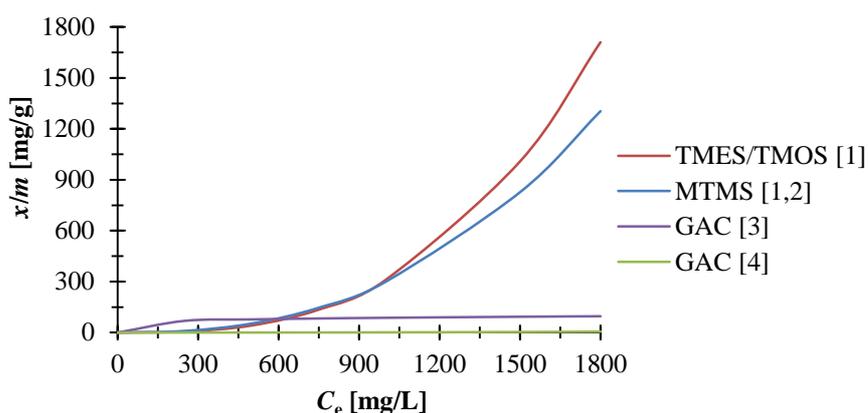
Assim, segundo a literatura, para valores próximos do limite de solubilidade ( $0,57 \text{ g/L}$ ), verifica-se uma melhor capacidade de adsorção para o aerogel sintetizado com o precursor TMOS e modificado com TMES. E, tanto o carvão activado, referido por Hindarso *et al.* (2001) com nome comercial TOC20\*50, como o Nanogel, aerogel comercialmente disponível, apresentam uma capacidade de adsorção muito baixa. Por outro lado, quando as concentrações de equilíbrio rondam metade do limite de solubilidade, o aerogel formado a partir de TFPMOS/TMOS, de TMES/TMOS e o GAC [5] são os adsorventes com melhor

capacidade de adsorção. A diferença na capacidade de adsorção, para as várias concentrações de equilíbrio, pode dever-se a vários factores como a área de superfície e o tamanho de poros, no entanto esses dados não se encontram disponíveis na literatura para todos os adsorventes.

Note-se que o aerogel mais relevante para este trabalho é obtido a partir de MTMS e apresenta resultados de capacidade de adsorção medianos.

### 3.1.1.2. Benzeno

Segue-se a Figura 9, referente à capacidade de adsorção de benzeno em aerogéis e carvões activados tendo em conta os dados presentes na literatura.



**Figura 9 - Capacidade de adsorção do benzeno para vários adsorventes**

Adaptado de: [1] - Štandeker *et al.* (2007), [2] - Rao *et al.* (2006), [3] - Hindarso *et al.* (2001), [4] - Wang *et al.* (2011)

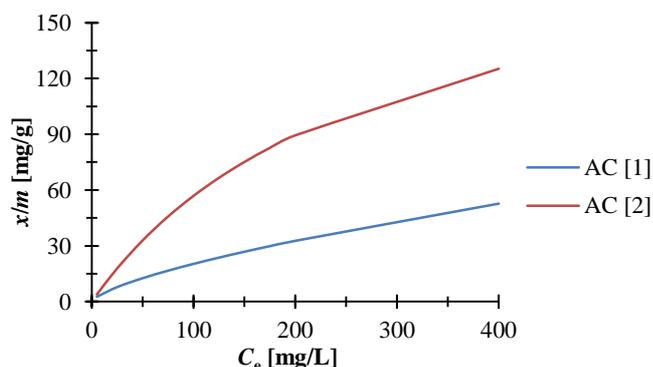
Segundo a figura anterior, quando as concentrações de benzeno se encontram perto do limite de solubilidade (1,8 g/L), verifica-se que a capacidade de adsorção com carvão activado é muito menor que a verificada com os aerogéis, sendo que a capacidade de adsorção dos aerogéis testados não difere muito para este adsorvato. No entanto, para concentrações de equilíbrio menores que 0,6 g/L o carvão activado de Hindarso (TOG 20\*50) é o adsorvente com melhor capacidade de adsorção.

De forma geral, segundo as isotérmicas representadas nas Figuras 8 e 9, verifica-se que o aerogel obtido com TMES/TMOS apresenta maior capacidade de adsorção que o produzido com MTMS para ambos os adsorvatos. Contudo, pode-se constatar que no caso do benzeno essa melhoria apenas ocorre para concentrações de equilíbrio mais altas, ou seja, ambos os aerogéis são comparáveis em termos de capacidade de adsorção relativamente baixa quando a gama da concentração de equilíbrio se encontra entre 0,1-1,2 g/L.

Por análise dos dois gráficos anteriores conclui-se que, para ambos os solventes, os aerogéis são os adsorventes com melhores resultados de capacidade de adsorção. Além disso, Hrubesh *et al.* (2001) concluíram que, para o tolueno, a capacidade de adsorção do aerogel TFPTMOS/TMOS é comparável com a capacidade do GAC, na base grama-por-grama. Ao comparar o desempenho dos aerogéis com o carvão activado, os mesmos autores concluíram que existe uma melhoria de cerca de 30 vezes para solventes muito miscíveis com soluções aquosas e 130 vezes para solventes imiscíveis com água.

### 3.1.1.3. Fenol

Relativamente ao fenol, não existem estudos acerca da utilização de aerogéis para a adsorção do mesmo. Note-se que este composto é hidrofílico e, como tal, os adsorventes hidrofóbicos não apresentam grande capacidade de adsorção relativamente ao mesmo. No entanto, outros tipos de adsorventes são aplicados na adsorção deste composto. Segue-se a Figura 10, com a exemplificação da capacidade de adsorção de dois tipos de carvão activado para este composto.



**Figura 10 - Capacidade de adsorção do fenol para vários adsorventes**  
Adaptado de: [1] - Okasha e Ibrahim (2010), [2] - Álvarez *et al.* (2004)

Considerou-se uma concentração de equilíbrio de 400 mg/L, uma vez que a solubilidade do fenol é muito elevada (84 000 mg/L) e, normalmente, a concentração do fenol nos efluentes não passa os 100 mg/L.

Analisando as isotérmicas, conclui-se que o carvão activado testado por Álvarez *et al.* (2004) (caroço de cereja pirolisado, com posterior tratamento de superfície com CO<sub>2</sub> até 30%) apresenta uma maior eficácia na remoção do fenol que o carvão activado testado por Okasha e Ibrahim (2010). A visualização desta figura permite conhecer a gama de valores da capacidade de adsorção do carvão activado relativamente ao fenol.

De forma a perceber qual o comportamento e o desempenho dos diferentes tipos de aerogéis, será útil proceder à análise dos processos de absorção relativos a estruturas monolíticas.

### 3.1.2. O processo de absorção nas estruturas monolíticas dos aerogéis

Rao *et al.* (2007b) e Gurav *et al.* (2010) estudaram a capacidade de absorção de líquidos orgânicos, com aerogéis à base de sílica obtidos de MTMS e de HMDZ/TEOS, respectivamente. Em ambos os estudos, os solventes com melhor resultado foram o tolueno, o benzeno e o xileno. Recorrendo a 1g de aerogel, na forma de monólito, verificou-se uma absorção para cada um dos compostos de cerca de 20 g para o aerogel MTMS e 12 g para o aerogel HMDZ/TEOS. Além disso, o grupo dos alcanos foi o grupo menos absorvido, rondando os 10 g para o aerogel MTMS e os 6,5 g para o aerogel HMDZ/TEOS.

Portanto, em termos de capacidade de absorção, os aerogéis formados a partir de MTMS são os que apresentam melhores resultados. A explicação para esta diferença de resultados pode residir no facto de o aerogel MTMS apresentar maior hidrofobicidade ou maior porosidade

que o aerogel HMDZ/TEOS. Esta divergência de resultados também poderá estar relacionada com a maior uniformidade estrutural, uma vez que o primeiro é obtido a partir de um único precursor.

O fenómeno de absorção é directamente relacionado com a molhabilidade total dos aerogéis em relação a cada composto, ou seja, quando a tensão de superfície dos compostos é menor que a dos adsorventes (tensão crítica de superfície). Desta forma, garantida a molhabilidade do adsorvente pelo adsorvato e atendendo a que o aerogel é altamente poroso, isto é, existe muito espaço na estrutura de sílica, é normal que se verifique a acção de capilaridade. Assim, a quantidade de solvente absorvida será directamente proporcional à tensão de superfície do solvente (obrigatoriamente inferior à tensão de superfície do sólido), que também ela é proporcional à densidade do mesmo (Rao *et al.*, 2007b). Uma vez que o tolueno e benzeno apresentam valores de tensão superficial e densidade muito semelhantes, é normal que a absorção destes solventes, em relação a um mesmo adsorvente, seja próxima.

A capacidade dos aerogéis no que toca à retenção dos solventes pode ser proveniente tanto de fenómenos de absorção como de adsorção. Os valores referidos anteriormente foram obtidos através de monólitos de aerogel e considera-se que existe absorção do ponto de vista da estrutura do monólito e não do ponto de vista da estrutura das moléculas do aerogel. Ou seja, depois de ocorrer a saturação da superfície do adsorvente, os poluentes entram na estrutura do monólito, ficando retidos nos poros da estrutura de sílica. Portanto, não há verdadeiramente absorção nas estruturas de sílica, o que se verifica é o preenchimento dos poros do aerogel pelas moléculas de líquido.

### 3.2. Regeneração dos adsorventes

Os aerogéis apresentam custos de produção elevados e a possibilidade de proceder à sua regeneração é uma mais valia para os poder utilizar comercialmente na adsorção de solventes. Nos tratamentos de adsorção de COV por aerogéis, o processo de regeneração passa por uma secagem do aerogel com uma corrente de gás inerte a temperaturas entre os 100 e os 200 °C. Nesta gama de temperaturas, os aerogéis não são destruídos e os COV vaporizam e podem ser recuperados, na forma de líquidos, recorrendo apenas a um condensador (Štandeker *et al.*, 2007, 2009).

Segundo Štandeker *et al.* (2007), a capacidade de adsorção de tolueno dos aerogéis obtidos de MTMS mantém-se inalterada durante, pelo menos, 20 ciclos de adsorção/dessorção. Um dado importante, em relação ao número de ciclos mencionado, é que os testes foram efectuados com aerogéis na forma de monólitos. Ao fim dos 20 ciclos ocorreu a desintegração monólito de aerogel. Além disso, estes autores também concluíram que a temperatura de regeneração é muito relevante, uma vez que a 100°C a capacidade de adsorção mantém-se constante, mas quando se efectua uma calcinação a 200°C há um aumento de cerca de 60 % na capacidade de adsorção. O aumento observado pode estar relacionado com o reforço da estrutura do aerogel, no entanto, quando a temperatura de calcinação atinge 300°C, o aerogel perde as propriedades hidrofóbicas e passa ter carácter hidrofílico. Assim, quando se pretende efectuar uma regeneração térmica a aerogéis/xerogéis, interessa que a temperatura usada se encontre entre

os 100 e 200 °C de forma a poder regenerar o material sem que este perca as propriedades hidrofóbicas.

Quando os aerogéis são utilizados para adsorver compostos orgânicos mais pesados, como rhodamine B e dieldrin, a temperatura de dessorção pode chegar à gama dos 300-500°C. No entanto, para esta situação, Liu *et al.* (2009) referem que para temperaturas próximas de 500°C há degradação do aerogel e, portanto, os ciclos de adsorção/dessorção são reduzidos para cerca de 5.

Relativamente a outros adsorventes, como o carvão activado, existem técnicas de regeneração bem desenvolvidas. Esta pode ser efectuada por via térmica, química ou biológica.

A regeneração térmica é a técnica mais desenvolvida e apresenta como desvantagens o elevado consumo energético e a perda de carbono (cerca de 5-15%), dado que as temperaturas utilizadas são acima dos 1100 K.

A regeneração química pode ser realizada por dessorção do adsorvato, através de agentes específicos, ou pela decomposição do adsorvato, usando agentes de oxidação químicos. Nos últimos anos, a regeneração por ozonólise tem ganho crescente interesse, sendo alvo de estudo na regeneração de carvão activado e de zeólitos. O ozono apresenta elevado poder oxidante e reage com as espécies adsorvidas pelo carvão activado, eliminando-as da sua superfície. Esta reacção pode ocorrer por oxidação molecular, em que os compostos são oxidados directamente pela molécula de ozono, ou por oxidação através de radicais hidróxilo produzidos pela decomposição do ozono. As vantagens desta técnica são: a possibilidade de ser realizada em condições de pressão e temperatura ambiente, beneficiando a economia do processo; a fácil combinação com a adsorção, podendo ser executada *in situ*; a facilidade de implementação em estações de tratamento de água. No entanto, podem ocorrer interações entre o ozono e o carvão activado, modificando as propriedades de superfície do adsorvente, como a área de superfície específica, o volume de poros e os grupos funcionais (Álvarez *et al.*, 2004). Por exemplo, Valdés *et al.* (2002) demonstraram que, depois de proceder à ozonólise, pode haver uma diminuição da capacidade de adsorção no carvão activado devido à fixação de grupos de oxigénio na superfície do mesmo, que obstruirá a entrada dos microporos.

A regeneração biológica, por sua vez, é lenta e carece de espécies de adsorvato totalmente biodegradáveis, que não é o caso da maior parte dos poluentes da água (Álvarez *et al.*, 2004; Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Dias *et al.*, 2007).

O método de regeneração escolhido neste trabalho foi a ozonólise, dada a sua relevância. Note-se que o ozono é um híbrido de ressonância, electrofílico e reage com moléculas de elevada densidade electrónica. Por sua vez, os compostos aromáticos de interesse para este trabalho têm ligações  $\sigma$  e  $\pi$  com elevada densidade electrónica, portanto, à partida, este será um bom método de regeneração. O facto de os aerogéis poderem ser regenerados, associado a uma boa capacidade de adsorção, poderá ser determinante na passagem da utilização dos aerogéis da escala laboratorial para a escala industrial. Antes de proceder a análises económicas e a estudos de mercado, faz sentido explorar ao máximo e tentar otimizar a capacidade de adsorção dos aerogéis bem como a sua regeneração.

## 4. Procedimento Experimental

### 4.1. Material adsorvente e solventes

O material adsorvente usado ao longo do trabalho experimental corresponde a aerogéis e xerogéis à base de sílica, produzidos através do precursor MTMS. Estes aerogéis foram desenvolvidos laboratorialmente e sintetizados no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEQ/FCTUC) em colaboração com a Active Space Technologies. Além dos aerogéis e xerogéis, utilizaram-se também duas amostras de carvão activado, Norit ROW 0.8 e Pragmacarb MG 4×8, com o intuito de comparar a eficiência dos diferentes materiais.

Dado que os aerogéis e os xerogéis são obtidos sob a forma de monólitos, efectuou-se a moagem e a peneiração do material para obter uma granulometria entre 75 a 250  $\mu\text{m}$ . Este processo apresenta certas dificuldades devido à baixa densidade dos materiais. A moagem do material não é fácil, tendo que ser efectuada com cuidado, evitando a formação de partículas menores que os 75  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, as partículas dispersam-se facilmente no ar levando à perda de material adsorvente e, além disso, a exposição do operador às mesmas pode ser perigosa. Durante o processo de moagem verificou-se uma perda de material adsorvente de cerca de 30 a 40%.

Os carvões activados foram utilizados com a granulometria disponível comercialmente, para se poder comparar os resultados obtidos para os xerogéis e aerogéis com os produtos comerciais.

Os solventes usados foram o benzeno, o tolueno e o fenol. Durante a fase experimental, procedeu-se ao tratamento de efluentes sintéticos de cada um deles, preparados laboratorialmente para o efeito. Na literatura existem estudos sobre a capacidade de adsorção de alguns aerogéis relativamente aos solventes benzeno e tolueno. Portanto, neste trabalho pretendeu-se explorar o processo de adsorção desses solventes para os aerogéis e xerogéis desenvolvidos pela UC/AST e introduziu-se a avaliação da capacidade de adsorção relativamente ao fenol de forma a estudar a adsorção de compostos com diferentes polaridades ou interacções com a água.

A gama de concentrações utilizadas, para cada um dos compostos, foi a utilizada noutras referências bibliográficas e considerou-se ainda os valores típicos em efluentes. Segundo Su *et al.* (2010), as concentrações de benzeno e tolueno em efluentes comuns encontram-se numa gama de 20 a 200 mg/L. E, de acordo com Cho (1997), a gama de concentrações de fenol em efluentes encontra-se num intervalo de 10 a 100 mg/L.

### 4.2. Tratamento dos efluentes sintéticos por adsorção

Quando se pretende tratar um efluente via adsorção, é necessário determinar a concentração de solvente nas correntes de entrada e de saída, de modo a verificar se as concentrações são as desejadas. Essa quantificação é efectuada através de várias técnicas analíticas. Neste trabalho, esse controlo foi realizado por Espectrofotometria Ultravioleta - Visível (Cui *et al.*, 2010; Lui

*et al.*, 2009). As concentrações dos solventes são determinadas com base em rectas de calibração para cada composto.

O passo seguinte passa pela determinação do tempo de contacto óptimo entre o adsorvato e o adsorvente e, finalmente, determinam-se as isotérmicas de adsorção. Estes passos foram efectuados para cada um dos adsorventes relativamente a todos os adsorvatos. E, para complementar o estudo da capacidade de adsorção dos aerogéis/xerogéis, procedeu-se também à regeneração destes materiais.

Os processos de adsorção foram executados expondo a amostra de adsorvente à solução que continha o solvente e, para promover o contacto entre o adsorvente e o adsorvato, utilizaram-se reservatórios de mistura. Estes correspondiam a frascos de vidro de 60 ml, com 50 ml de solução. Para este processo, utilizaram-se amostras de adsorvente com cerca de 0,05 g, ou seja, a concentração de adsorvente corresponde a 1 g/L.

Segue-se uma breve descrição da técnica de espectrofotometria.

#### 4.2.1. Análise quantitativa dos adsorvatos

##### 4.2.1.1. Espectrofotómetro UV-Vis

Para quantificar a concentração do adsorvato em solução pode-se recorrer à utilização do espectrofotómetro UV-Vis. Neste trabalho recorreu-se ao Espectrofotómetro UV-Vis T60 disponibilizado pelo grupo de Engenharia da Reacção, Separação e Ambiente (GERSE) do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (Figura 11).



**Figura 11 - Equipamento da análise quantitativa de adsorventes: espectrofotómetro UV-Vis.**

Este equipamento fornece a absorvância para cada comprimento de onda. A absorvância corresponde à energia que ficou na amostra e pode ser relacionada com a transmitância (%  $T$ ). E esta resulta da relação entre a intensidade da luz transmitida após a passagem pela amostra ( $I$ ) e a intensidade da luz que incide na amostra ( $I_0$ ) ( $I / I_0$ ). Assim, quando se pretende fazer uma análise quantitativa de determinado composto é necessário determinar, inicialmente, uma recta de calibração que permitirá determinar a concentração de qualquer solução que contenha o composto em questão. Segue-se a metodologia para a determinação das rectas de calibração dos compostos.

#### 4.2.1.2. Rectas de calibração do espectrofotómetro UV-Vis para cada adsorvato

A determinação das curvas de calibração para cada adsorvato consistiu em efectuar um varrimento, no espectrofotómetro T-60, de várias soluções padrão relativas a cada adsorvato tendo-se obtido a respectiva absorvância em função do comprimento de onda. Note-se que cada adsorvato apresenta um comprimento de onda característico e, segundo Clark *et al.* (1986), os comprimentos de onda tipicamente utilizados para avaliar a concentração do benzeno e tolueno correspondem a 254 nm e 261 nm, e o do fenol, segundo Kirsch *et al.* (2001), é 272 nm.

O passo seguinte consistiu na construção da recta de calibração, que define a relação entre a absorvância e a concentração. Assim, a partir deste ponto, para conhecer a concentração de qualquer solução que contenha um determinado solvente, basta analisá-la no espectrofotómetro e a partir do valor de absorvância obtida determina-se a concentração.

#### 4.2.2. Tempos de contacto óptimo

Para determinar a capacidade de adsorção de uma amostra que contenha adsorvente, é essencial garantir que esta se encontra em condições de equilíbrio. Para tal é necessário definir o tempo de contacto mínimo para atingir o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato, com agitação constante. Neste trabalho utilizou-se um agitador orbital (Heidolph – Reax 20) a 16 rotações por minuto.

O tempo de contacto mínimo determinou-se expondo várias amostras de solvente ao mesmo tratamento (adsorventes semelhantes), em diferentes períodos de tempo, mantendo as mesmas condições (concentração, temperatura, pressão,...). Assim, mediante a análise dos resultados obtidos, determinou-se o tempo óptimo de contacto, ou seja, o tempo necessário para que a partir daí a concentração de adsorvato não sofra grandes variações, por mais que se aumente o tempo de contacto com o adsorvente (Štandeker *et al.*, 2007; Novak *et al.*, 2005).

Este procedimento baseou-se na determinação da quantidade de adsorvato existente em solução nos tempos seleccionados para o estudo. Para tal, procedeu-se à filtração da solução para retirar o adsorvente e quantificou-se o adsorvato que permaneceu em solução, depois da sua exposição ao adsorvente. Nesta etapa surgiram algumas dificuldades, uma vez que ao efectuar a filtração algum adsorvato foi perdido por evaporação. Desta forma, quando se utilizou aerogel ou xerogel como adsorvente, eliminou-se a etapa da filtração, uma vez estes materiais têm baixa densidade e tendem situar-se na superfície da solução. Assim, para proceder à análise espectroscópica, pipetou-se a solução com cuidado para não juntar muitas partículas na cuvete de análise. Além disso, as poucas partículas presentes na cuvete deslocam-se para a superfície da solução, não interferindo no varrimento. Por outro lado, quando o adsorvente utilizado foi o carvão activado, dado que é um material mais denso e as suas partículas encontram-se no seio da solução, efectuou-se uma centrifugação que não obriga a uma exposição da solução à atmosfera e, portanto, não se perder adsorvato por evaporação. Também neste caso a pipetagem foi feita com cuidado para não arrastar partículas para a cuvete de análise. É de referir que esta metodologia foi seguida rigorosamente durante todo o procedimento experimental.

Note-se que o tempo mínimo de contacto depende tanto do adsorvente como do tipo de adsorvato e por isso foi realizada para os diferentes sistemas em estudo. Novak *et al.* (2005) refere que um aerogel de base MTMS necessita de um tempo de contacto óptimo de adsorção de tolueno e benzeno de cerca de 30 e 60 minutos respectivamente.

#### 4.2.3. Determinação das isotérmicas

Definido o tempo de contacto, determinou-se a capacidade total de adsorção dos adsorventes, para os diferentes adsorvatos, recorrendo à determinação das respectivas isotérmicas. A parte experimental desta fase consiste em iniciar o processo de adsorção, de várias soluções com diferentes concentrações. Optou-se por usar uma concentração máxima de 200 mg/L e através de diluições obter várias concentrações até um valor mínimo de 20 mg/L. Obtidas as várias soluções com diferentes concentrações, inicia-se a adsorção ao juntar as diferentes soluções com o adsorvato que se pretende adsorver, em agitação constante, e durante o tempo de contacto óptimo de modo a garantir que todas as soluções se encontram nas mesmas condições. Após o tempo de contacto óptimo, analisa-se a solução em equilíbrio através do espectrofotómetro UV/Vis. A partir deste equipamento têm-se várias absorvâncias que correspondem às várias concentrações de equilíbrio obtidas. Determinadas as absorvâncias e tendo em conta as rectas de calibração, calculou-se a concentração de equilíbrio obtida após a adsorção,  $C_e$ . e depois avaliou-se a capacidade de adsorção do adsorvente usando as isotérmicas de equilíbrio construídas com estas concentrações de equilíbrio (Štandeker *et al.*, 2007; Hrubesh *et al.*, 2001; Novak *et al.*, 2005).

As isotérmicas de cada sistema adsorvente/adsorvato permitem prever os resultados de adsorção quando houver, por exemplo, uma mudança de concentração inicial de adsorvato. Neste sentido, é importante determinar o modelo de ajuste dos dados experimentais, tendo como base a isotérmica de Langmuir ou de Freundlich. Note-se que, para concentrações moderadas de adsorvato, a isotérmica de Freundlich é coincidente com a isotérmica de Langmuir, que prevê a formação de uma monocamada.

Normalmente o ajuste destes modelos aos dados experimentais depende dos sistemas adsorvente/adsorvato. Portanto pretendeu-se saber qual dos dois modelos apresentava uma melhor capacidade de previsão para concentrações mais elevadas de adsorvato. Desta forma, efectuaram-se ensaios adicionais, com concentrações de adsorvato mais elevadas, com o intuito de poder verificar a fiabilidade da extrapolação das curvas dos modelos obtidos para maiores concentrações de adsorvato.

Assim, a definição dos modelos das isotérmicas permite prever os processos de adsorção que se seguem para o mesmo sistema, e permitem também comparar diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, isto é, a adsorção com um mesmo adsorvente e diferentes adsorvatos ou vice-versa (Štandeker *et al.*, 2007; Hrubesh *et al.*, 2001; Novak *et al.*, 2005).

#### 4.2.4. Regeneração do xerogel e aerogel

Com o intuito de regenerar os aerogéis/xerogéis optou-se pela ozonólise dos mesmos após o processo de adsorção, ou seja, após a superfície dos adsorventes estar saturada com o

adsorvato. Para se proceder à ozonólise é necessário efectuar a filtração do material adsorvente.

Juntaram-se várias amostras, obtidas nas mesmas condições, por forma a obter cerca de 1g de adsorvente. Após a filtração, efectuou-se a regeneração do material que, de acordo com Álvarez *et al.* (2004), consiste na introdução do adsorvente numa coluna e o contacto com uma corrente de ozono de cerca de  $54\text{g}/\text{m}^3_{\text{ar}}$ , durante 60 min. A corrente de saída do ozono faz-se passar por um absorvedor de gases, que contém uma solução de iodeto de potássio a 10% (w/v), da Panreac. Esta reage com as moléculas de ozono, decompondo-as em oxigénio. A Figura 12 permite visualizar o equipamento usado nesta parte experimental.



Figura 12 – Instalação do processo de regeneração através da ozonólise.

Na figura é visível, à esquerda, o absorvedor de gases e, acima da garra, a pequena coluna utilizada para a regeneração. Após os 60 min de tratamento com a corrente de ozono, recolheu-se o material e procedeu-se à análise térmica e química através das técnicas de *Simultaneous differential thermal analysis* (SDT) e *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (FTIR). Segue-se uma breve descrição destas técnicas.

#### 4.2.4.1. Técnica de análise térmica

A técnica de análise térmica utilizada é *Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetry* (DSC/TGA). Esta é uma análise térmica em simultâneo, que permite analisar o comportamento térmico dos materiais após o processo de regeneração, correlacionando os fenómenos detectados por DSC e TGA.

Nesta análise utilizou-se o SDT – *Model Q 600 TA*, disponível no Centro de Investigação em Engenharia Química dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF) no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (Figura 13).



Figura 13 - Equipamento da análise térmica simultânea.

O DSC é uma técnica diferencial, que mede a diferença de temperatura entre a amostra e um sistema de referência, quando estes são submetidos a um programa de temperatura pré-definido, por exemplo, uma taxa de aquecimento constante. O equipamento utilizado é um DSC de fluxo térmico e o seu princípio de medida é o de DTA, portanto, as diferenças de temperatura obtidas são convertidas, por calibração calorimétrica, em diferenças de energia ou de potência. As curvas desta técnica são constituídas por picos resultantes de fenómenos de transição de fase reversível (por exemplo: fusão, cristalização, condensação, vaporização), transformações físicas exotérmicas e irreversíveis (recristalização), reacções químicas exotérmicas ou endotérmicas. As transformações vítreas e magnéticas que se relacionam com a mudança de capacidade calorífica da amostra. Para este equipamento, os picos com concavidade para cima correspondem a fenómenos exotérmicos, e a concavidade para baixo está relacionada com fenómenos endotérmicos.

A outra técnica utilizada em simultâneo é a TGA, medindo esta as alterações de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo quando se efectua uma mudança de temperatura. Verifica-se um equilíbrio dentro do forno com o peso de todo o sistema (cadinho + amostra) e qualquer alteração de peso é expressa em percentagem em relação à massa inicial (Durães, 2008).

Para preparar a amostra, colocou-se um pequeno pedaço de material num cadinho e efectuou-se a sua compactação de forma a maximizar a quantidade de material a utilizar na análise. Este passo é necessário porque o material sob análise tem densidade muito baixa e a sua massa deve ser suficiente para ser detectada. A temperatura máxima atingida nas análises foi de 200 °C e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C / min. Uma vez que não interessa a alteração térmica dos adsorventes, seleccionou-se os 200 °C de modo a que se verifique, apenas a remoção de eventuais compostos presentes na superfície dos aerogéis / xerogéis (Štandeker *et al.*, 2007).

#### 4.2.4.2. Técnica de análise de composição química

De modo a identificar os grupos funcionais presentes na superfície da estrutura dos aerogéis / xerogéis recorreu-se à técnica de *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (FTIR). O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro FTIR-ATR – Jasco, modelo 4100, disponível

no CIEPQPF no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (Figura 14).



**Figura 14 - Equipamento de análise por FTIR.**

Este método permite identificar os componentes de uma amostra (sólido, líquido ou gás). O espectrofotómetro de infravermelho mede a interacção da radiação infravermelho com a amostra, registando a frequência a que cada amostra absorve a radiação e a intensidade da absorção. A intensidade e a frequência da absorção das amostras são representadas no espectro, sendo a intensidade, normalmente, descrita em termos de absorvância, isto é, a quantidade de luz absorvida pela amostra, ou como em percentagem de transmitância, ou seja, a quantidade de luz que passa através da amostra (CIEPQPF, 2003).

Na literatura existem tabelas que relacionam o tipo de grupo químico absorvente com a frequência onde a luz infravermelha é absorvida. Assim, esta técnica é muito importante na medida em que permite conhecer os componentes que constituem uma amostra desconhecida.

O recurso a esta técnica torna-se relevante neste trabalho, dado que permite fazer a comparação da estrutura química da amostra de aerogel antes da adsorção com a mesma após a dessorção. Verifica-se assim se a dessorção foi completa, ou seja, se o aerogel ficou completamente isento de ligações com o adsorvato.

## 5. Análise e Discussão de Resultados

### 5.1. Caracterização dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes utilizados ao longo da parte experimental foram aerogéis e xerogéis à base de sílica, obtidos a partir de MTMS, e sintetizados no Departamento de Engenharia Química da FCTUC em colaboração com a AST, e os carvões activados comerciais Norit ROW 0.8 e Pragmacarb MG 4×8. Segue-se a Tabela 3 com algumas características desses materiais. Será de referir que apenas se efectuou a caracterização dos aerogéis/xerogéis, que correspondem aos materiais com maior interesse neste trabalho sendo utilizada a técnica ASAP para os caracterizar. Estes resultados foram disponibilizados pelo grupo de investigação UC/AST que tem vindo a desenvolver este tipo de aerogéis.

**Tabela 3 – Caracterização dos aerogéis, xerogéis e carvão activado.**

Adsorvente	$\rho_{\text{bulk}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{\text{esqueleto}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Porosidade [%]	Área sup. BET [m <sup>2</sup> /g]	BJH vol. de poros [cm <sup>3</sup> /g]	BJH diâmetro médio de poros [Å]
Xerogel	75,50±4,83 <sup>(a)</sup>	1006,9±0,04	92,5	322,0 ± 7,1 <sup>(b)</sup>	0,40 <sup>(c)</sup>	33
Aerogel	55,88±8,56 <sup>(a)</sup>	1038,5±0,06	94,6	321,3 ± 6,8 <sup>(b)</sup>	0,39 <sup>(c)</sup>	32
CA Norit ROW 0.8 <sup>[1]</sup>	400	-	-	1371	0,76	22
CA Pragmacarb MG 4×8 <sup>(d)</sup>	500-550	-	-	-	-	-

(a) Valor obtido a partir de monólito; o intervalo de confiança a 95% do  $\rho_{\text{bulk}}$  para o xerogel e aerogel é 2,29 e 10,63.

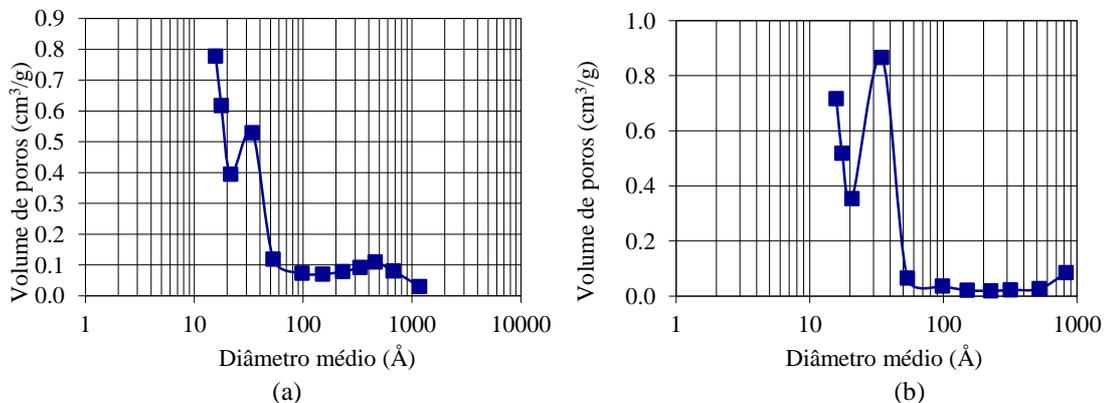
(b) O coeficiente de correlação da área de BET é 0,9991.

(c) Volume de poros com diâmetro entre 17 e 3000 Å.

(d) Especificações técnicas não disponibilizadas pelo fornecedor.

[1] Retirado de: Aivalioti *et al.* (2011)

Pela análise da tabela anterior, os aerogéis e xerogéis apresentam uma densidade muito baixa e uma elevada porosidade, como era de esperar. No entanto, o carvão activado apresenta maiores valores de área de superfície de BET e de volume de poros. De acordo com Durães *et al.* (2011) existem resultados relativos à área de superfície de BET de materiais idênticos aos usados neste trabalho como sejam: 426,5±10,6 para os xerogéis e 512,4 ± 11,0 para os aerogéis. Relativamente ao diâmetro médio de poros, o carvão activado apresenta poros mais pequenos que os aerogéis e xerogéis. No entanto, todos os adsorventes apresentam os diâmetros médios na gama mais baixa dos mesoporos. A Figura 15 permite uma melhor visualização desta análise.



**Figura 15 – Distribuição de poros das amostras de (a) xerogel e (b) aerogel.**

O equipamento utilizado permite a análise de poros com diâmetro numa gama entre os 17 e os 3000 Å. Porém, pela forma das curvas de distribuição fica a ideia de que existem poros abaixo dos 17 Å, em ambos os adsorventes, que não são contabilizados pelo equipamento.

Do ponto de vista físico-químico, os aerogéis/xerogéis são materiais super-hidrofóbicos. Por outro lado, os solventes utilizados como adsorvatos foram o benzeno, o tolueno e o fenol (as suas fichas de segurança encontram-se no Anexo A), e é importante referir que a selecção destes solventes pretendeu cobrir uma vasta gama de possíveis interacções com o adsorvente. Seleccionaram-se por isso o benzeno que é um composto orgânico não polar, o tolueno que corresponde a um solvente polar e, por último, o fenol que é um composto hidrofílico. O tipo de interacções com o adsorvente é fulcral no processo de adsorção.

Seguem-se os resultados obtidos no tratamento dos efluentes sintéticos aquosos contendo os solventes em estudo.

## 5.2. Rectas de calibração do Espectrofotómetro UV-Vis para os solventes estudados

O passo inicial deste trabalho consistiu na obtenção das curvas de calibração de cada solvente através de uma análise espectrofotométrica a várias concentrações de um mesmo composto. Na Figura 16 estão representadas as curvas de calibração de cada um dos solventes.

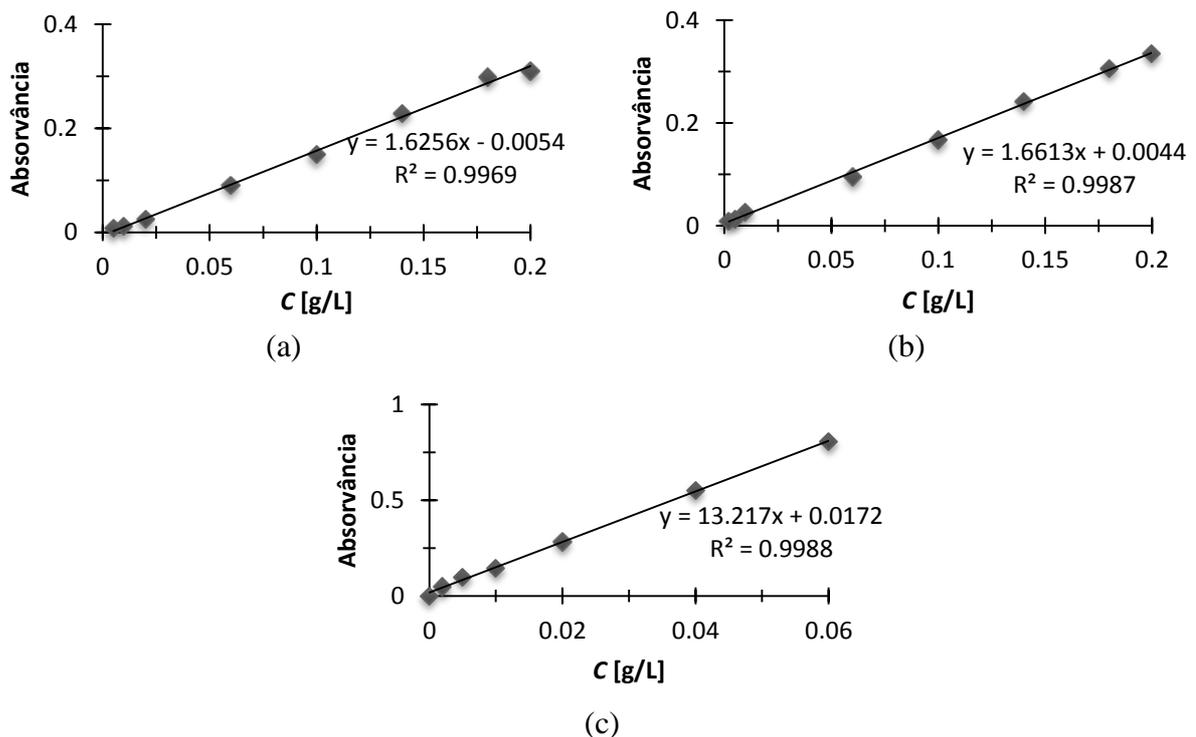


Figura 16 - Rectas de calibração do (a) benzeno, (b) tolueno e (c) fenol.

Ao analisar as rectas de calibração é visível que, todas elas, apresentam um bom coeficiente de correlação, possibilitando o cálculo das concentrações dos adsorvatos com poucos erros associados.

Na determinação das rectas referentes ao benzeno e tolueno, a concentração máxima considerada dos solventes foi 0,2 g/L, dado que a sua concentração nos efluentes não excede

esse valor. Contudo, no caso do fenol, a concentração teve que ser bem menor, uma vez que, para usar a lei de Beer-Lambert, a absorvância não deve ultrapassar a unidade. A lei de Beer-Lambert apresenta limitações para concentrações elevadas, que correspondem a absorvâncias superiores a 1, assim, de acordo com este pressuposto no caso do fenol apenas foi possível fazer a análise para concentrações inferiores a 0,06 g/L. E portanto, quando as concentrações são superiores efectuam-se diluições das soluções para obter concentrações que possam ser analisadas no espectrofotómetro sem que o valor da absorvância ultrapasse a unidade.

Obtidas as curvas de calibração absorvância-concentração para cada composto, segue-se a determinação da capacidade de adsorção de cada adsorvente.

### 5.3. Determinação da capacidade de adsorção dos adsorventes seleccionados

Nesta etapa do trabalho começa-se por determinar do tempo de contacto necessário para que se chegue a uma concentração de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. Tendo em conta esse valor, passa-se à determinação da capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente. Neste ponto é importante a determinação de isotérmicas que prevêm a capacidade de adsorção de um adsorvente relativamente a determinado adsorvato.

#### 5.3.1. Determinação dos tempos de contacto com os adsorventes

##### 5.3.1.1. Determinação do tempo de adsorção do xerogel/aerogel

Uma vez que, o xerogel e o aerogel apresentam características não muito divergentes em determinou-se, apenas, o tempo de contacto para o xerogel relativamente a cada adsorvato. Neste estudo, as concentrações utilizadas foram de 0,2 g/L para o benzeno e tolueno e 0,06 g/L para o fenol.

A Figura 17 mostra a evolução das concentrações dos três poluentes, ao longo do tempo, quando em contacto com o xerogel.

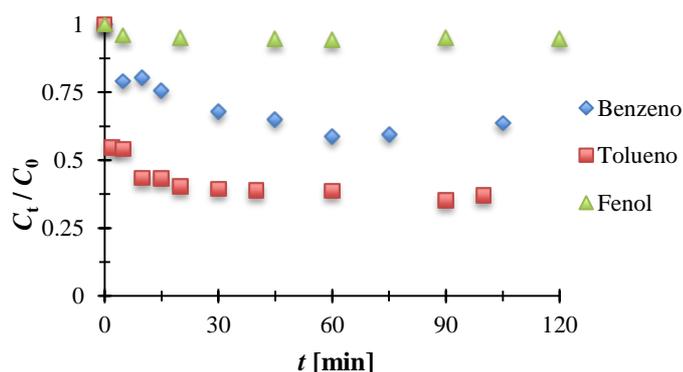


Figura 17 – Tempos de contacto óptimo para o xerogel

De acordo com os resultados obtidos quando se têm soluções com fenol ou tolueno, não há uma significativa variação de concentração ( $C_t/C_0$ ) a partir dos 20 min. No entanto, quando se trata de benzeno, a concentração no meio líquido é relativamente estável apenas a partir dos 60 min. Assim, estabeleceu-se um tempo de contacto óptimo de 2h, que garante alguma segurança na obtenção do estado de equilíbrio no processo de adsorção.

## 5.3.1.2. Determinação do tempo de adsorção do carvão ativado

Analogamente ao aerogel/xerogel, apenas se determinou o tempo de contacto mínimo para um dos carvões ativados. Optou-se, assim, por fazer essa análise ao carvão ativado comercial referenciado na literatura, CA Norit ROW 0.8, e para o qual temos conhecimento de algumas características. Note-se que as concentrações utilizadas foram equivalentes às referidas na determinação do tempo óptimo de contacto do xerogel.

A Figura 18 mostra a evolução temporal das concentrações dos poluentes quando a solução está em contacto com carvão ativado.

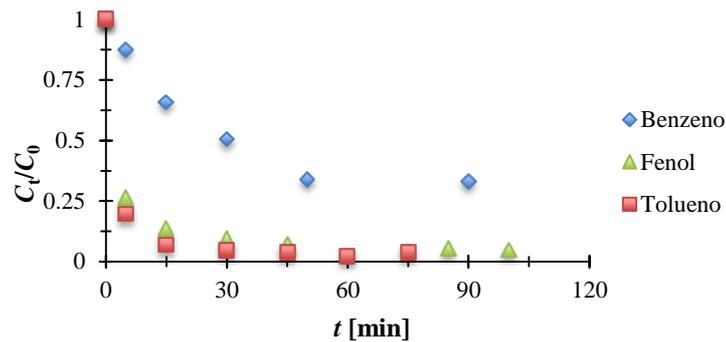


Figura 18 – Tempos de contacto óptimo para o carvão ativado Norit.

Pela observação da Figura 18, conclui-se que a partir dos 45 min poucas são as variações de concentração para todos os adsorvatos. Neste sentido, decidiu-se analisar as concentrações de equilíbrio aos 90 min., para garantir a obtenção do equilíbrio de adsorção.

Comparando as cinéticas dos dois adsorventes para os vários adsorvatos, presentes nas figuras anteriores, 17 e 18, os resultados sugerem que o carvão ativado tem uma melhor capacidade de adsorção para estes solventes que o xerogéis em estudo. Note-se que a melhor cinética, no caso do xerogel corresponde ao caso do tolueno, verificando-se uma eliminação de 55% do adsorvato em solução. No entanto, na figura 18, a mesma quantidade de carvão ativado, elimina quase 100% do mesmo adsorvato. Assim, para melhor compreensão do processo de adsorção e da capacidade dos aerogéis e xerogéis para tratar efluentes com este tipo de solventes é essencial determinar as isotérmicas de adsorção numa gama de concentrações de interesse.

## 5.3.2. Isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich para cada adsorvato

Determinado o tempo de contacto óptimo entre cada adsorvato e os adsorventes, passou-se à definição das isotérmicas de adsorção. O conhecimento das isotérmicas é muito relevante, uma vez que permite prever o comportamento da adsorção dos materiais para diferentes gamas de concentração do adsorvato em causa. Nestes ensaios, as concentrações de adsorvato foram no máximo 0,2 g/L para os 3 adsorvatos e o adsorvente usado foi sempre 0,05 g por frasco de adsorção de 0,05 L, ou seja, 1g/L (Hrubesh *et al.*, 2001; Novak *et al.*, 2005; Štandeker *et al.*, 2007).

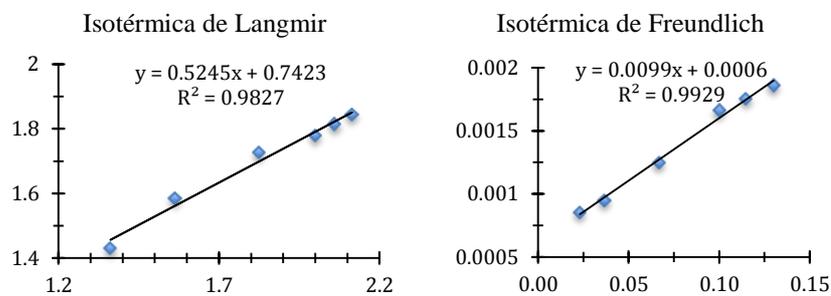
A diferença entre a concentração inicial e a concentração obtida, após a adsorção, corresponde à concentração de adsorvato que ficou retida nos poros do adsorvente, ou seja, à

concentração de adsorvato por massa de adsorvente,  $q_e$ . Na Tabela 4 encontram-se as equações das isotérmicas de Freundlich e Langmuir e as respectivas linearizações.

**Tabela 4 – Isotérmicas de Freundlich e Langmuir.**

	Isotérmica de Langmuir	Isotérmica de Freundlich
Equação	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$
Linearização	$C_e/q_e = 1/q_{m\acute{a}x} K_1 + (1/q_{m\acute{a}x})C_e$	$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$

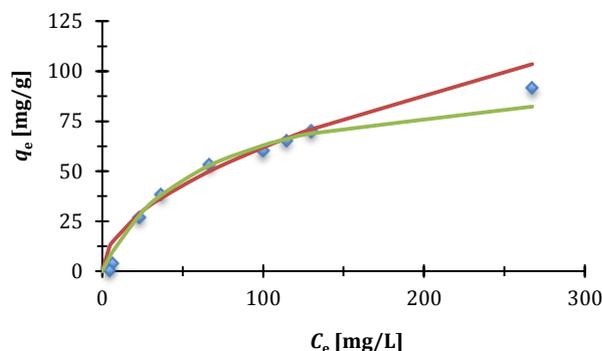
Procedendo à linearização de ambas as equações obtém-se, para o caso da isotérmica de Langmuir,  $C_e/q_e = f(C_e)$ , e no caso da isotérmica de Freundlich,  $\log q_e = f(\log C_e)$ . Dado que se conhecem ambos os dados fazem-se os gráficos de ambas as isotérmicas e adiciona-se a linha de tendência a cada um dos gráficos, como se pode verificar na Figura 19.



**Figura 19 – Determinação das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich e parâmetros característicos para o caso xerogel/benzeno.**

A determinação dos parâmetros característicos de cada uma das isotérmicas é muito simples, dado que as isotérmicas ficam sob a forma de rectas e, por exemplo, no caso da isotérmica de Langmuir  $1/q_{m\acute{a}x}$  corresponde ao declive da recta e  $1/q_{m\acute{a}x} K_1$  é a ordenada na origem.

Nesta etapa decidiu-se comparar as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para cada par adsorvente-adsorvato. Assim, tendo em conta os dados experimentais, verificou-se qual das isotérmicas apresenta um melhor ajuste, como se pode exemplificar na Figura 20.



**Figura 20 – Exemplo de comparação do ajuste das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.**  
Vermelho – Isotérmica de Freundlich; Verde – Isotérmica de Langmuir

Estes gráficos foram construídos para todos os sistemas de adsorvente/adsorvato e encontram-se no Anexo B. Todos eles correspondem à quantidade de adsorvato por massa de adsorvente em função da concentração de equilíbrio. Na Tabela 5 está condensada a informação obtida

em relação às constantes de cada isotérmica, bem como, os coeficientes de correlação dos ajustes ao modelo linear para os sistemas testados laboratorialmente.

**Tabela 5 – Comparação das isotérmicas de cada adsorvente para os diferentes adsorvatos.**

		Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}$ [mg/g <sub>adsorvente</sub> ]	$K_L$ [L/mg <sub>adsorvente</sub> ]	$R^2$	$K_F$ [L/mg <sub>adsorvente</sub> ]	$1/n$	$R^2$
Benzeno	Xerogel	101,0	16,5	0,9929	5,525	0,525	0,9826
	Aerogel	192,3	6,5	0,9085	1,612	0,849	0,5312
	CA Norit	282,8	80,07	0,9862	43,62	0,443	0,9563
	CA Pragmacarb	384,6	13,0	0,8454	12,22	0,656	0,9546
Tolueno	Xerogel	103,1	48,5	0,9981	19,91	0,327	0,9813
	Aerogel	160,1	33,7	0,9937	8,44	0,623	0,9639
	CA Norit	384,3	100,3	0,9686	50,49	0,527	0,9475
	CA Pragmacarb	588,2	18,9	0,8665	8,86	1,00	0,9837
Fenol	Xerogel	4,890	53,20	0,8824	1,17	0,230	0,9574
	Aerogel	26,19	4,922	0,6424	0,149	0,850	0,9610
	CA Norit	179,0	66,62	0,9916	38,85	0,292	0,9957
	CA Pragmacarb	106,1	45,60	0,9383	14,52	0,396	0,9779

De acordo com a tabela anterior, a isotérmica de Langmuir apresenta melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de benzeno e tolueno (zona sombreada), excepto quando o adsorvente é o carvão activado da Pragmacarb. E, também os dados experimentais de adsorção do fenol apresentam melhores coeficientes de correlação para o ajuste do modelo de Freundlich. Note-se que este modelo é caracterizado por estimar com maior precisão a capacidade de adsorção de materiais com superfícies heterogéneas, isto é, relativamente à distribuição de cargas superficiais. Neste sentido, uma vez que os aerogéis/xerogéis apresentam os grupos funcionais metilo distribuídos uniformemente será previsível que o modelo mais adequado seja o de Langmuir.

Com o intuito de verificar se os modelos são adequados, optou-se por fazer um ensaio extra com concentrações mais elevadas de adsorvato e, através de uma extrapolação de cada modelo, foi possível averiguar qual a previsão de cada um. Segue-se a Figura 21, onde é visível um caso de cada tipo, ou seja, um sistema em que a melhor previsão do modelo corresponde à isotérmica de Freundlich e outro em que é a isotérmica de Langmuir.

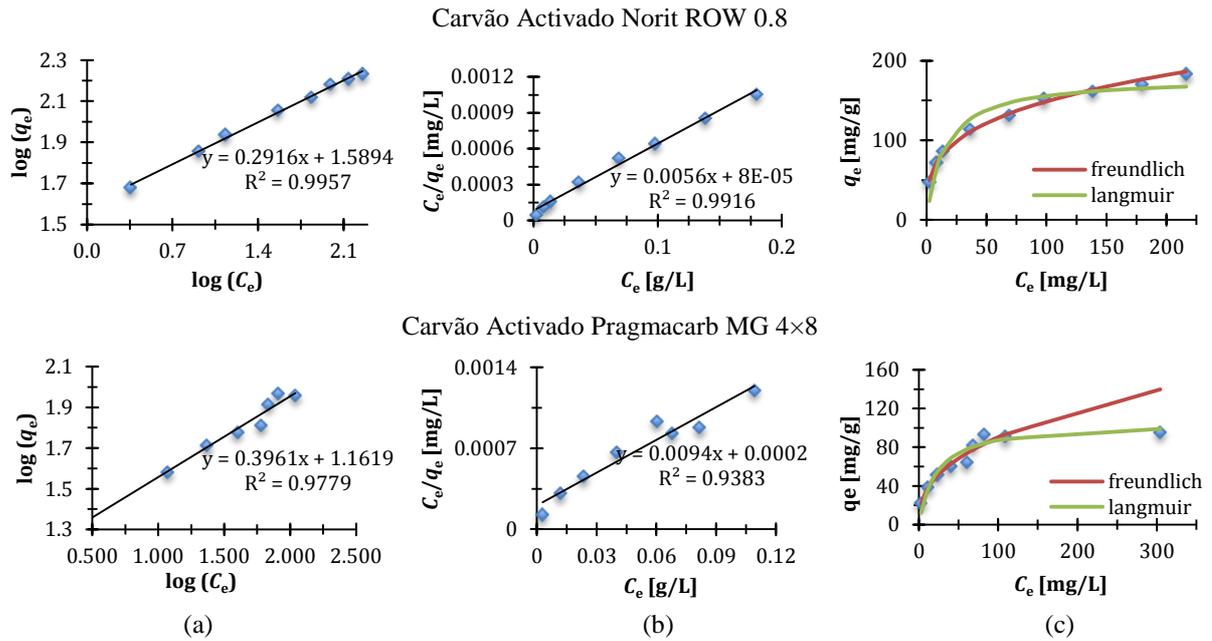


Figura 21 – Exemplos dos ajustes das isotérmicas de (a) Langmuir e (b) Freundlich aos pontos experimentais de adsorção do fenol, e (c) comparação dos modelos obtidos com os valores experimentais.

Tal como referido anteriormente, com esta figura pretende-se demonstrar que mediante um sistema de adsorvente/adsorvato, os resultados podem ser previstos com mais ou menos rigor mediante a utilização de uma ou outra isotérmica. No primeiro caso a isotérmica com melhor previsão corresponde à de Freundlich, contudo a diferença entre esta previsão e a do modelo de Langmuir não é muito relevante. Mas quando se trata da adsorção do fenol com o carvão activado Pragmacarb MG 4x8, é perfeitamente visível que o modelo de Langmuir é o melhor. Note-se que, neste caso, o erro associado à previsão da isotérmica de Freundlich é muito grande. Segue-se a Tabela 6, onde se encontram os resultados de cada sistema adsorvente/adsorvato, nomeadamente a concentração de equilíbrio e a quantidade adsorvida para cada ensaio e, além disso, também são apresentados os valores das previsões de cada modelo e o erro associado.

Tabela 6 – Erro associado à extrapolação dos modelos para maiores concentrações de adsorvato.

		$C_e$	$q_e$ (Experimental)	$q_e$ (Freundlich)	Erro (%)	$q_e$ (Langmuir)	Erro (%)
Benzeno	Xerogel	267,2	91,7	103,6	13,0	82,3	10,3
	Aerogel	261,7	138,3	181,4	31,2	121,1	12,4
	CA Norit	131,9	268,1	379,6	41,6	258,3	3,7
	CA Pragmacarb	133,7	266,3	302,6	13,6	244,2	8,3
Tolueno	Xerogel	-	-	-	-	-	-
	Aerogel	205,6	166,7	233,1	39,8	139,9	16,1
	CA Norit	54,5	345,5	415,3	20,2	324,9	6,0
	CA Pragmacarb	81,6	318,4	726,3	128,1	356,8	12,1
Fenol	Xerogel	-	-	-	-	-	-
	Aerogel	385,6	14,4	23,5	63,2	17,2	19,4
	CA Norit	216,4	183,6	186,3	1,5	167,4	8,8
	CA Pragmacarb	304,4	95,5	139,8	46,4	99	3,7

De acordo com os dados apresentados, conclui-se que a isotérmica de Langmuir corresponde ao modelo com melhores previsões, com excepção do ensaio da adsorção de fenol com o adsorvente CA Norit ROW 0.8, em que a isotérmica de Freundlich é, de facto, a que apresenta menor erro associado à extrapolação. Portanto, quando se pretende prever o tratamento de

efluentes com concentrações mais elevadas dos adsorvatos em questão e com os adsorventes utilizados, o modelo de Langmuir é o que apresenta menor erro associado.

A melhor previsão do modelo de Langmuir deve-se aos materiais serem constituídos por mesoporos da gama inferior, ou seja, os seus poros são muito próximos de microporos. Note-se que a isotérmica de Freundlich tem em conta a heterogeneidade dos materiais e apresenta particular importância na previsão da formação de multicamadas de adsorvato na superfície de adsorventes macroporosos.

As tabelas anteriores também permitem concluir acerca da capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente ( $q_e$ ) para cada adsorvato.

### 5.3.1. Comparação das isotérmicas dos diferentes sistemas de equilíbrio adsorvente/adsorvato.

Na Figura 22 encontra-se a comparação dos perfis de adsorção dos diferentes adsorventes relativamente a cada adsorvato. Para cada caso, estão representados os pontos experimentais e a previsão segundo as isotérmicas de Freundlich ou de Langmuir. Note-se que a isotérmica de Freundlich apenas foi utilizada no ensaio da adsorção de fenol com o carvão activado da Norit ROW 0.8.

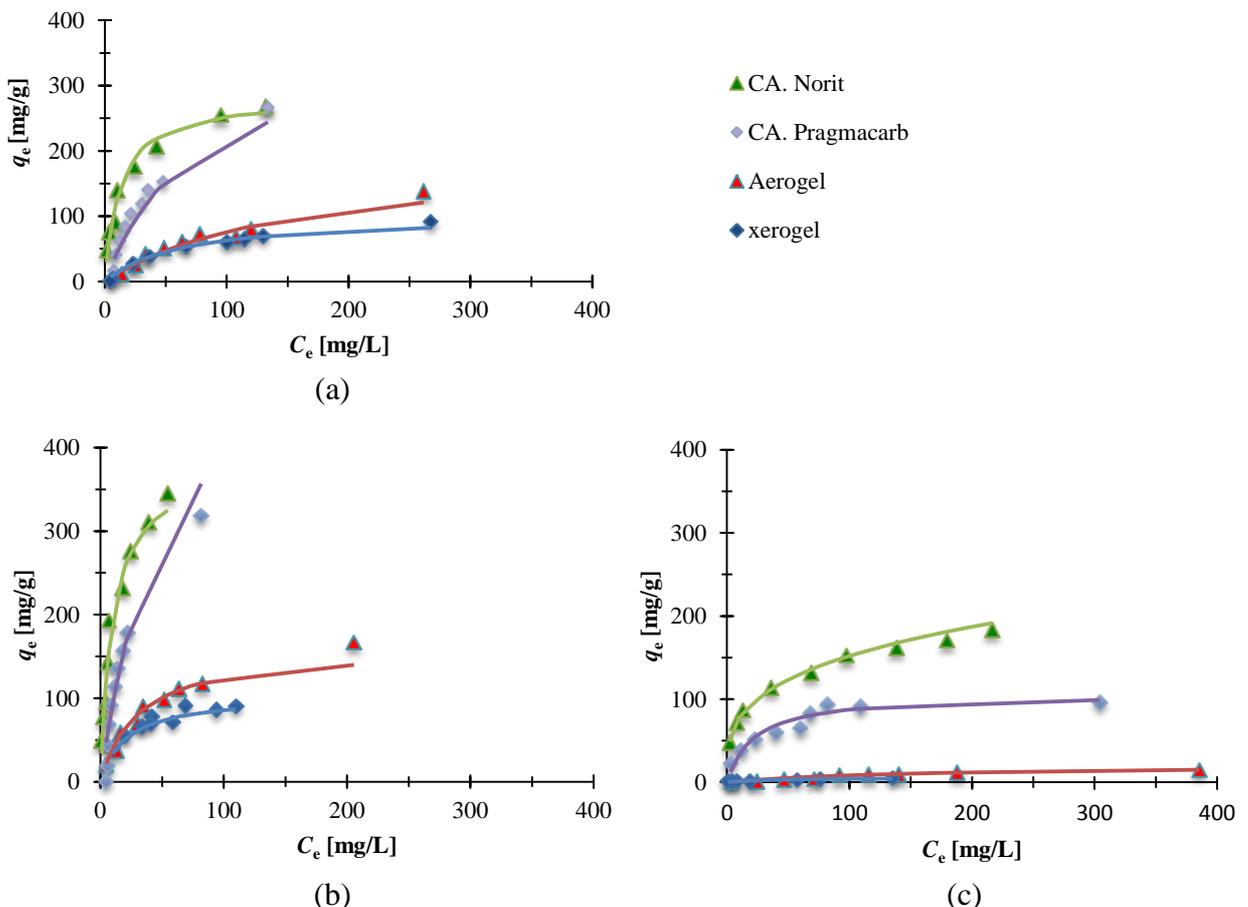


Figura 22 - Comparação das isotérmicas dos diferentes adsorventes para o (a) benzeno, (b) tolueno e (c) fenol.

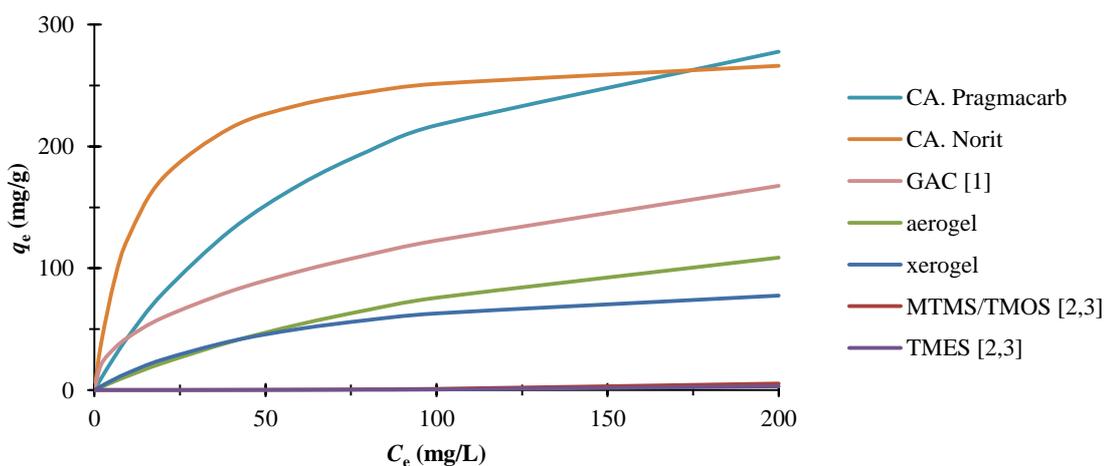
Através da observação da figura anterior pode-se concluir que o xerogel é o adsorvente com menor capacidade de adsorção, relativamente a todos os adsorvatos; segue-se o aerogel, o

carvão activado Pragmacarb MG 4×8 e, finalmente, o carvão activado Norit ROW 0.8, que corresponde ao adsorvente com maior capacidade de adsorção. Assim, os adsorventes comerciais apresentam uma melhor capacidade adsortiva quando comparados com os aerogéis/xerogéis. E, tal como era de esperar, os aerogéis apresentam melhor capacidade de adsorção que os xerogéis, uma vez que a sua obtenção em condições supercríticas permite que os poros não colapsem. A área de superfície mais reduzida dos aerogéis/xerogéis relativamente aos carvões activados é provavelmente a principal causa para estes resultados. Será ainda de referir que a UC/AST já sintetizaram aerogéis e xerogéis com maiores áreas de superfície, no âmbito de outros trabalhos, portanto é possível aumentar significativamente a capacidade de adsorção dos aerogéis ou xerogéis ao recorrer a materiais com maior área de superfície.

Além disso, o processo de adsorção de um mesmo adsorvente difere em relação a cada solvente. A observação dos perfis de adsorção da figura anterior permite afirmar que este processo é mais eficaz quando o solvente é tolueno do que quando se trata de benzeno e esta diferença está relacionada com o aumento de polaridade dos compostos. O benzeno é apolar enquanto o tolueno é um composto polar, assim, uma vez que os grupos funcionais dos aerogéis são grupos metilo verifica-se uma maior adsorção de moléculas polares ao invés das não polares. Tal facto é explicado pela formação de ligações dipolo-dipolo entre o tolueno e a superfície do aerogel/xerogel. Por outro lado, o fenol é um solvente hidrofílico e, portanto, uma vez que o adsorvente é super-hidrofóbico há uma tendência natural para que o solvente seja repellido pelo mesmo.

### 5.3.2. Comparação dos resultados obtidos com a literatura

A comparação dos dados existentes na literatura com os resultados obtidos é um bom ponto de partida para se perceber qual o interesse dos adsorventes em estudo. Na Figura 23 encontram-se representadas várias isotérmicas relativas à adsorção de benzeno.

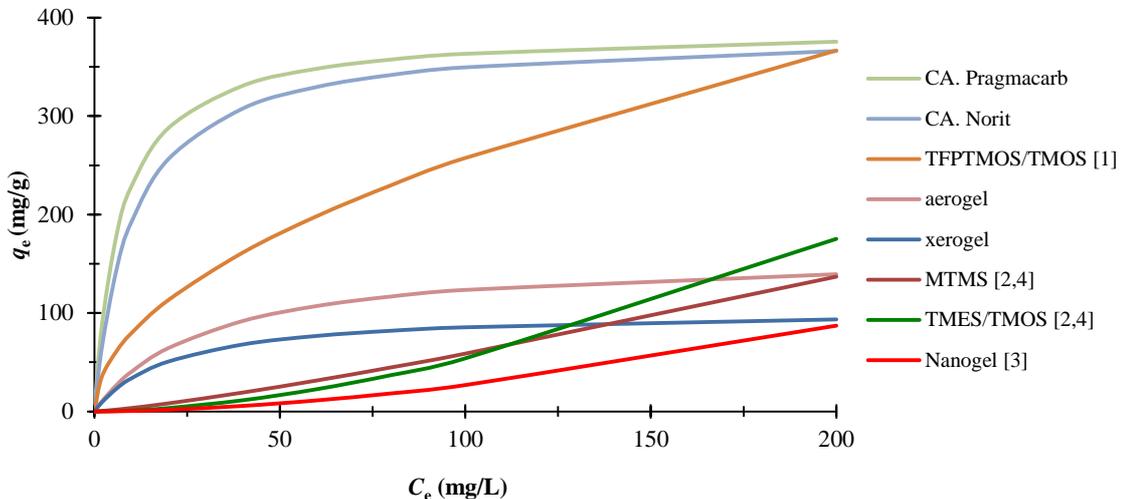


**Figura 23 - Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos existentes na literatura, para o benzeno.**  
Adaptado de: [1] – Su *et al.* (2010), [2] – Novak *et al.* (2005), [3] – Štandeker *et al.* (2007).

A análise da figura permite concluir que os melhores resultados correspondem aos carvões activados testados (Norit ROW e Pragmacarb), seguindo-se o carvão activado da literatura. Quanto à adsorção dos aerogéis/xerogéis, o aerogel apresenta melhor capacidade de adsorção

que o xerogel. Além disso, ambos se mostram com melhores capacidades que os aerogéis patentes na literatura.

Segue-se a Figura 24 que mostra a comparação dos resultados obtidos com os aerogéis da literatura relativamente ao tolueno.



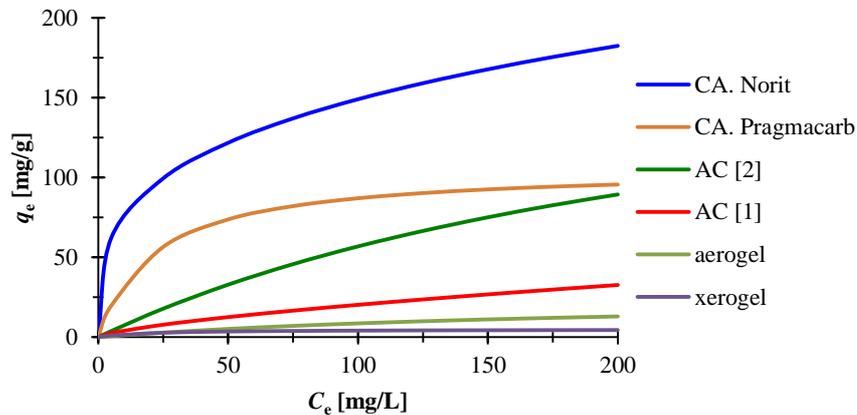
**Figura 24 – Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos existentes na literatura, para o tolueno.**  
Adaptado de: [1] – Hrubesh *et al.* (2001), [2] – Novak *et al.* (2005), [3] – Wang *et al.* (2011), [4] – Štandeker *et al.* (2007).

A observação da figura permite concluir que, tal como no caso do benzeno, também no caso do tolueno os carvões activados apresentam melhores capacidades de adsorção, seguindo-se o aerogel obtido de TFPTMOS/TMOS. Os restantes adsorventes são aerogéis/xerogéis, sendo que o aerogel e xerogel laboratoriais apresentam melhor capacidade de adsorção até uma concentração de equilíbrio de 125 mg/L, no caso do xerogel, e aproximadamente 160 mg/L, no caso do aerogel, que os restantes adsorventes. Assim, a partir dos 125 mg/L ou dos 160 mg/L, caso se trate de xerogéis ou aerogéis, os aerogéis obtidos de TMES/TMOS e MTMS, referidos por Štandeker *et al.* (2007), passam a ser os que apresentam melhor capacidade de adsorção. E, o adsorvente com menor capacidade de adsorção é, de facto, o Nanogel, um aerogel comercial referido por Wang *et al.* (2011).

Além disso, pela observação das curvas de adsorção e tendo em conta a classificação da forma das isotérmicas de adsorção, definida nos fundamentos teóricos, verifica-se que tanto os carvões activados como o aerogel TFPTMOS/TMOS e os aerogéis/xerogéis utilizados experimentalmente apresentam curvas de adsorção favoráveis. Os restantes adsorventes, nomeadamente, os aerogéis MTMS [2,4], TMES/TMOS [2,4] e Nanogel exibem curvas de adsorção desfavoráveis. Note-se que, normalmente, as curvas desfavoráveis encontram-se relacionadas às superfícies heterogêneas dos adsorventes. De facto pode ser esse o caso dos aerogéis obtidos a partir de TMES/TMOS, uma vez que estes são obtidos através de um tratamento de superfície que pode originar alguma heterogeneidade da mesma. Relativamente ao Nanogel, uma vez que não se conhecem as suas características não é possível avaliar o porquê do perfil ser desfavorável. No entanto, quanto aos aerogéis obtidos de MTMS, utilizados na referência Štandeker *et al.* (2007) que, aparentemente, são obtidos nos mesmos moldes que os utilizados neste trabalho, esperava-se que fossem comparáveis, em termos de estrutura, aos da UC/AST e que apresentassem uma isotérmica favorável. Contudo, na

referência Štandeker *et al.* (2007) é referido que não foi possível determinar a sua área de superfície pela técnica ASAP, a qual foi, facilmente, utilizada para caracterizar os aerogéis e xerogéis em estudo. Sugerindo que existem diferenças estruturais significativas em relação a esses aerogéis.

Finalmente, segue-se a Figura 25, onde se comparam os resultados obtidos experimentalmente com os da literatura para o fenol.



**Figura 25 – Comparação das isotérmicas dos adsorventes testados com as dos adsorventes da literatura, para o fenol.**  
Adaptado de: [1] - Okasha e Ibrahim (2010), [2] - Álvarez *et al.* (2004)

Ao analisar a figura conclui-se que os carvões activados, testados laboratorialmente, têm melhor desempenho que os da literatura. Além disso, como já era esperado, todos os carvões activados apresentam melhores resultados que os aerogéis e xerogéis, uma vez que os aerogéis/xerogéis são materiais super-hidrofóbicos enquanto o fenol é hidrofílico.

Será ainda de referir que todas as curvas de adsorção para os vários adsorventes apresentam um perfil favorável, mesmo no caso da adsorção de fenol com aerogéis e xerogéis que formam sistemas de adsorvato/adsorvente com capacidades de adsorção mais baixa.

Tendo em conta as isotérmicas favoráveis da adsorção do benzeno e do tolueno é de esperar que, caso se usem aerogéis com maior área de superfície, se verifique um aumento da capacidade de adsorção desses adsorvatos.

Além disso, as curvas favoráveis das isotérmicas indicam que os adsorventes apresentam superfícies homogêneas. No caso do fenol, admitindo que existem grupos hidróxilo na superfície dos aerogéis/xerogéis então haverá tendência à formação de ligações por pontes de hidrogénio entre esses grupos e o fenol, ou seja, ter-se-á determinadas zonas em que a superfície é heterogênea e portanto será de esperar uma boa previsão através da isotérmica de Freundlich. Mas no caso dos grupos hidróxilo não estarem disponíveis a adsorção de fenol deverá ocorrer pela interacção com os grupos polares de metilo que se encontram homogeneamente na superfície dos aerogéis. Assim, neste caso, o modelo de adsorção é tendencialmente previsto pela isotérmica de Langmuir. No caso do sistema aerogel/fenol, ao visualizar o gráfico da comparação das isotérmicas de Freundlich e de Langmuir, presente no Anexo B.3, percebe-se que a isotérmica de Langmuir é de facto a que melhor prevê os resultados experimentais. No entanto, pela figura relativa à adsorção com xerogel, do mesmo

Anexo, é difícil concluir qual o tipo de isotérmica seguida uma vez que as concentrações de equilíbrio estão numa gama em que as duas isotérmicas são praticamente coincidentes.

#### 5.4. Regeneração dos Adsorventes

De acordo com a literatura, para que um determinado material seja viável industrialmente como adsorvente é importante que apresente uma boa capacidade de adsorção e que possa ser reutilizado. Neste sentido, de forma a avaliar o potencial dos aerogéis/xerogéis como material adsorvente, procedeu-se à sua regeneração após a saturação da superfície através da adsorção.

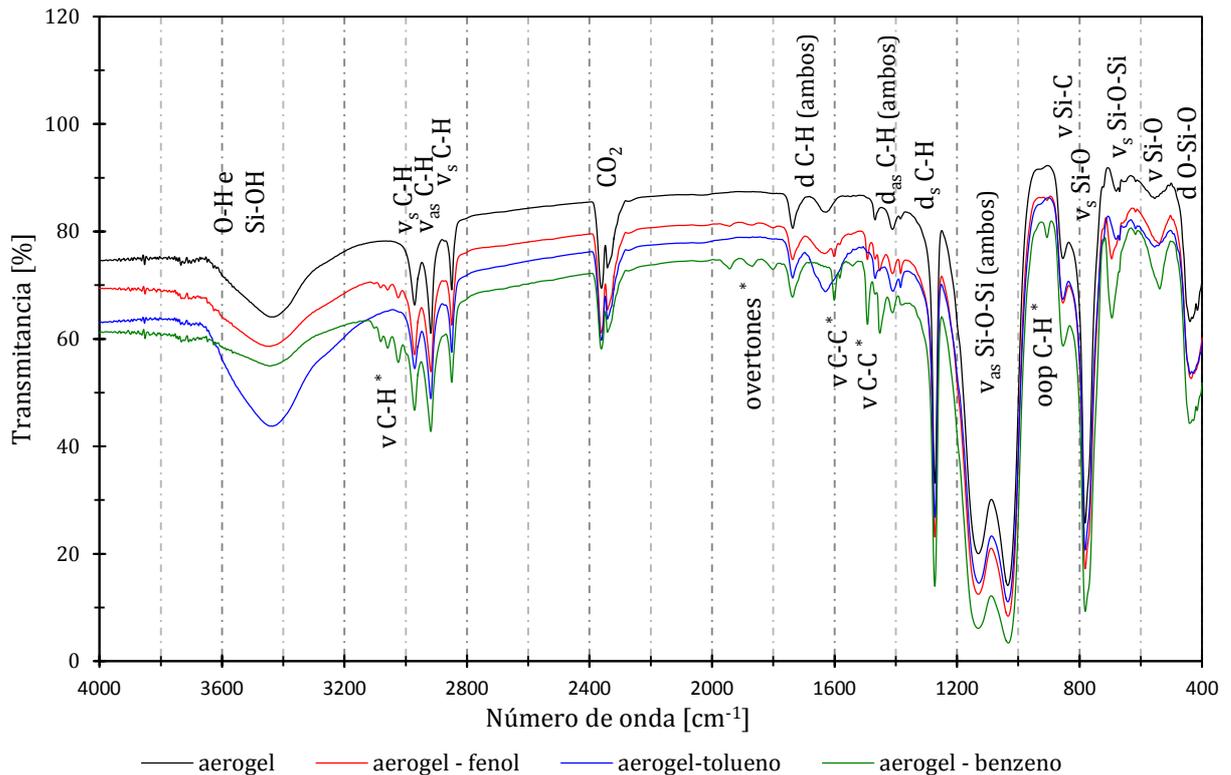
É de esperar que a regeneração através da ozonólise apresente um bom desempenho uma vez que o ozono é um híbrido de ressonância electrofílico que reage, tendencialmente, com moléculas de elevada densidade electrónica. Neste sentido, dado que as moléculas de fenol, benzeno e tolueno têm ligações  $\sigma$  e  $\pi$  com elevada densidade electrónica, as moléculas de ozono irão reagir, efectivamente, com os compostos aromáticos, decompondo-os em compostos orgânicos como ácidos carboxílicos. Realizada a regeneração efectuaram-se algumas análises qualitativas para verificar se os compostos adsorvidos foram ou não eliminados, da superfície dos adsorventes, pelo processo de ozonólise.

##### 5.4.1. Análise de FTIR

A análise espectroscópica FTIR aos adsorventes fornece os valores da transmitância numa gama de números de onda entre os 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que cada unidade estrutural que constitui os materiais apresenta um número de onda característico. Neste sentido, uma vez que se pretende visualizar a existência dos compostos aromáticos, comparam-se as análises aos adsorventes intactos, antes da adsorção, com os materiais adsorventes após a regeneração. Ou seja, o objectivo desta análise consiste em verificar a existência ou ausência de picos com números de onda característicos dos compostos aromáticos (benzeno, tolueno e fenol), indicativos da presença de solventes no adsorvente após o processo de regeneração.

Os picos evidenciados na análise FTIR das Figuras 26 e 27 são atribuídos às ligações entre os átomos constituintes dos aerogéis/xerogéis. Essa atribuição foi baseada nos estudos de Al-Oweini e El-Rassy (2009), onde se encontra a informação condensada de vários sistemas similares.

Os resultados da análise FTIR correspondem à relação entre a transmitância e o número de onda, onde a alteração da transmitância é resultante das vibrações mais simples dos átomos que constituem as moléculas. Nesta análise foram detectadas as bandas de vibração que confirmam a estrutura química dos aerogéis, ou seja, verificou-se a existência de uma rede inorgânica constituída por ligações Si-O-Si (sílica), com um grupos  $-\text{CH}_3$  e grupos terminais -OH ligados ao Si.



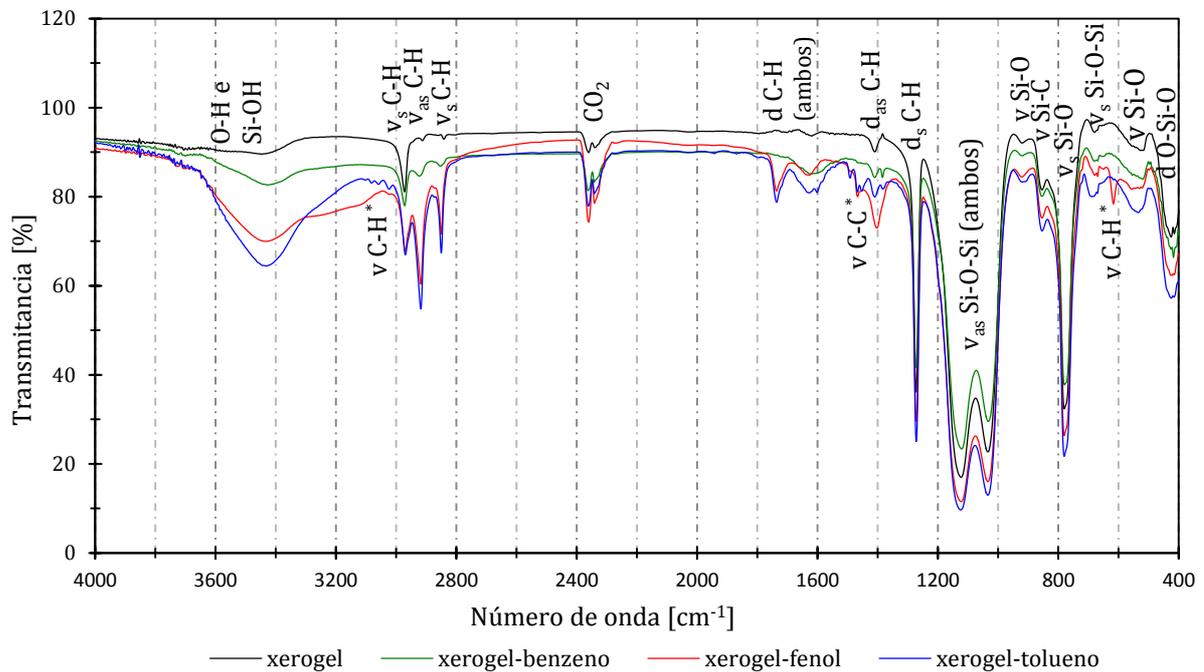
**Figura 26 – Análise de FTIR ao aerogel simples e regenerado.**

v – stretching vibration; d – bending vibration; s – symmetric; as – asymmetric

De forma a perceber melhor os espectros, definiram-se as ligações que originam os picos relacionados com as moléculas que constituem os aerogéis, na parte superior, junto ao espectro do aerogel. Contudo, os espectros inferiores, resultantes dos aerogéis regenerados, apresentam determinados picos com números de onda característicos das vibrações das ligações das moléculas que constituem os adsorvatos. Conclui-se, assim, que nem todo o adsorvato é decomposto no processo de ozonólise.

Após a comparação do espectro do aerogel livre de solvente com os regenerados verifica-se que na região dos 3000 a 3100 cm<sup>-1</sup> dos aerogéis regenerados de fenol e benzeno existem picos que correspondem a *stretching vibrations*, também denominadas vibrações de valência, das ligações C-H dos compostos aromáticos (Becker *et al.*, 1997). Além deste pico verificou-se a existência de outros três, um deles na região de 1800-2000 cm<sup>-1</sup> que corresponde a *overtones*, que não é mais do que uma oscilação harmónica. Seguem-se duas bandas relativas a *stretching vibrations* das ligações C-C dos anéis, aos 1600 e 1500 cm<sup>-1</sup> e, finalmente, junto aos 750 cm<sup>-1</sup> está presente um pico relativo à ligação C-H, com modos vibracionais *oop* (IR: aromatics, 2009). Estes são relativos a moléculas orgânicas de estrutura fechada, como o anel aromático, no qual o plano da molécula sofre uma dobra. É de salientar que todos os picos referidos estão presentes no espectro do aerogel regenerado após a adsorção de benzeno, verificando-se que não ocorre degradação total deste durante o processo de regeneração. Além disso, o aerogel regenerado após a adsorção de fenol só não apresenta os picos atribuídos às vibrações *overtones* e *oop*. Note-se que no caso do aerogel regenerado após saturação com tolueno não existe qualquer um destes picos, portanto, pode-se concluir que não existia nenhum adsorvato na superfície do adsorvente nesta análise e, por conseguinte, que o processo de regeneração do tolueno foi completo.

Efectuada a análise aos resultados dos aerogéis, passa-se à análise dos resultados dos xerogéis. Segue-se a Figura 27, onde se encontram os espectros relativos aos xerogéis livres de poluente e aos xerogéis que, possivelmente, têm ligeiras contaminações dos adsorvatos.



**Figura 27 – Análise de FTIR para o xerogel intacto e após a regeneração.**  
v – stretching vibration; d – bending vibration; s – symmetric; as – asymmetric

Os xerogéis e aerogéis têm a mesma estrutura química, no entanto, na análise espectroscópica nem sempre são visíveis todos os picos correspondentes às ligações existentes. Assim, comparando o espectro de xerogel com o do aerogel, da figura anterior, apenas se verifica a presença de mais um pico, em  $700\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma vibração de valência simétrica das ligações Si-O-Si, ou seja, ao alongamento simétrico destas ligações.

Por outro lado, dado que se pretende verificar se existem ou não compostos orgânicos nos espectros de xerogel que foram regenerados, após o processo de adsorção, equipara-se o espectro superior com os inferiores da Figura 27. Neste sentido, verifica-se a existência de um pico muito ténue no espectro do xerogel-tolueno de  $3000\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibrações de valência das ligações C-H dos compostos aromáticos. Surge um outro pico aos  $1500\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros do tolueno e fenol, relacionado com vibrações de valência de ligações C-C. E, finalmente, observa-se um pico junto aos  $650\text{ cm}^{-1}$ , que equivale ao alongamento de ligações C-H no espectro do fenol (*Infrared Absorption Frequencies*, 1999). Portanto, de acordo com os resultados obtidos das análises efectuadas com o FTIR, conclui-se que o xerogel que adsorveu benzeno não contém vestígios deste composto, o que se deve a uma boa regeneração. Além disso, as curvas do xerogel com fenol e tolueno apresentam vestígios destes compostos, que se traduziram na existência de picos muito ténues nos espectros correspondentes. Note-se, que a análise é uma técnica meramente qualitativa, e dado que estamos a considerar quantidades residuais de adsorvatos o sucesso do processo de regeneração deverá ser objecto de um estudo mais detalhado no futuro.

## 5.4.2. Análise térmica STA

O estudo efectuado aos materiais através da análise espectroscópica FTIR foi complementado com uma análise térmica. Esta consiste na análise em simultâneo de DSC/TGA e permite ter uma ter uma ideia aproximada da quantidade de adsorvato não removido durante a regeneração através da curva TGA.

Segundo Štandeker *et al.* (2007), verifica-se a perda de massa dos aerogéis quando o tratamento térmico passa os 300 °C. Assim, considera-se que o tratamento até aos 200 °C é suficiente para eliminar os compostos orgânicos destes materiais. A temperatura de vaporização dos compostos aromáticos é menor que os 200 °C: para o benzeno é de cerca de 80 °C, a do tolueno de 111 °C e a do fenol de 181 °C.

As Figuras 28 e 29 contêm os resultados das análises efectuadas aos aerogéis e xerogéis, respectivamente.

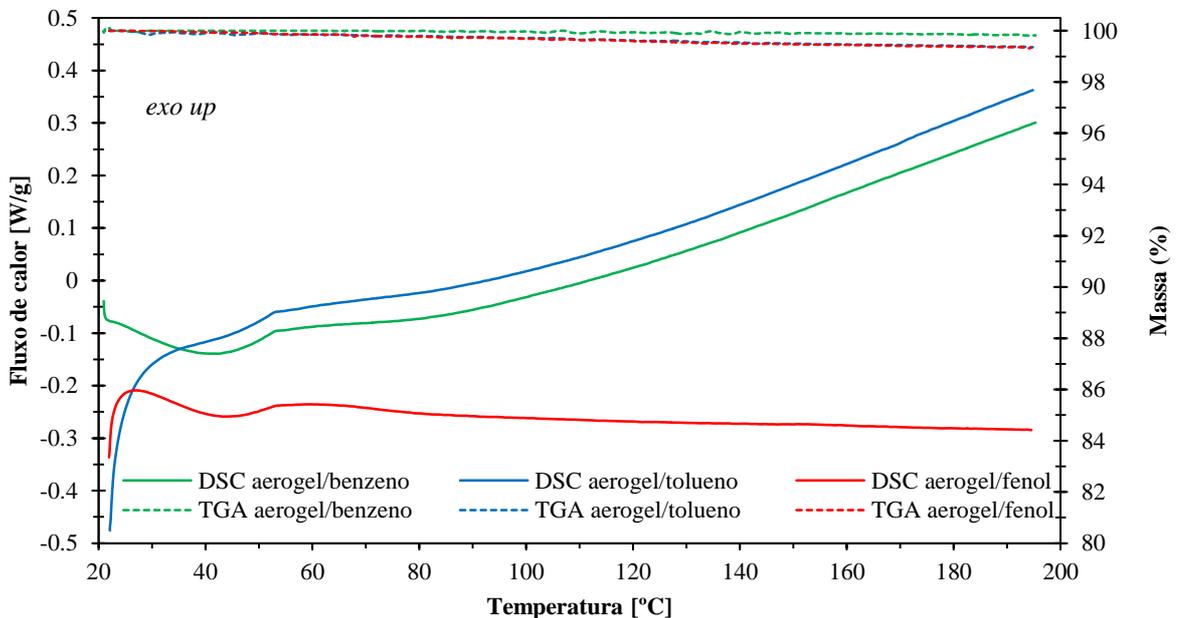


Figura 28 – Análise térmica DSC/TGA ao aerogel após a regeneração.

Por análise da Figura 28 é visível através das curvas de TGA que as perdas de massa relativas a cada um dos componentes são muito pequenas. Os perfis da perda de massa têm um declive muito baixo, e em nenhum dos três casos se chega a perder 1% de massa. Relativamente aos perfis de DSC, por volta dos 40 °C, verifica-se a existência de um pico largo endotérmico que pode estar relacionado com a volatilização gradual dos resíduos dos compostos orgânicos que podem estar presentes em quantidades residuais.



Apesar de os resultados apresentados serem indicativos do sucesso do processo de regeneração, futuramente, poder-se-ia mudar a estratégia de análise dos materiais e, ao invés de fazer análises qualitativas deste processo, poder-se-ia optar por uma quantificação do mesmo. Desta forma ter-se-ia uma maior fiabilidade nos resultados obtidos.

## 6. Conclusões

Através de toda a análise efectuada após o término experimental conclui-se que a capacidade de adsorção, que é função de vários factores, diferiu entre os vários adsorventes essencialmente devido à divergência da área de superfície.

Ao analisar os perfis das isotérmicas de adsorção verifica-se que todos eles correspondem a isotérmicas favoráveis, ou seja, o processo de adsorção dos sistemas em estudo adsorvente/adsorvato apresentam interacções favoráveis ao processo de adsorção.

Todos os adsorventes testados na fase experimental apresentaram bons resultados, em termos de capacidade de adsorção, quando comparados com os resultados patentes na literatura. No entanto o carvão activado com o nome comercial Norit ROW 0.8 foi o que revelou melhor perfil na isotérmica de adsorção. No entanto, os resultados apresentados mostram que os aerogéis têm uma boa capacidade para adsorver os solventes em estudo, sendo de esperar que melhorando algumas propriedades estruturais, como a área de superfície, seja possível melhorar significativamente o seu desempenho.

Além disso, tal como era de esperar, ao comparar as capacidades de adsorção dos aerogéis com a dos xerogéis conclui-se que os aerogéis apresentam uma melhor performance devido aos poros não colapsarem no processo de secagem dos aerogéis.

Relativamente à comparação das capacidades de adsorção dos vários adsorvatos, conclui-se que a capacidade de adsorção aumenta com a polaridade dos compostos, portanto quando o adsorvato é o tolueno há efectivamente uma maior adsorção relativamente a todos os adsorventes. Além disso, o fenol é muito pouco adsorvido com os aerogéis/xerogéis devido às suas propriedades hidrofílicas, ao contrário da superfície dos aerogéis que é altamente hidrofóbica, embora com alguma polaridade proveniente dos grupos metilo.

Aparentemente o processo de regeneração foi concretizado com sucesso, embora as análises térmica e química efectuadas, após o processo de regeneração dos aerogéis/xerogéis tenham sido apenas qualitativas. As duas análises que se efectuaram complementam-se e tudo indica que os compostos orgânicos estão presentes em quantidades residuais após a regeneração.

## 7. Trabalho Futuro

Este trabalho proporcionou uma boa exploração relativamente ao pré-tratamento de efluentes líquidos, constituídos por compostos orgânicos, usando aerogéis à base de sílica como material adsorvente. No entanto esta exploração pode ter maior sucesso através da utilização de aerogéis, por exemplo, com maior área de superfície específica ou com menor densidade. Assim, dever-se-á efectuar testes no sentido de otimizar as características mais relevantes destes adsorventes no processo de adsorção.

Além disso, a exploração da adsorção dos compostos orgânicos através dos aerogéis pode ser muito mais minuciosa. E portanto é de realçar a possibilidade de otimizar o processo de adsorção através do controlo de condições como a temperatura e o pH.

Este trabalho baseou-se no tratamento de efluentes sintéticos portanto o seguimento do mesmo terá de passar por uma fase de tratamento de efluentes reais.

Outras variáveis que podem ser testadas são a forma do material adsorvente. Este pode estar na forma de monólito ou em pó, sendo de referir que no caso de utilizar monólitos elimina-se o processo de moagem que levou, no presente trabalho, a perdas elevadas de material adsorvente. Uma outra variável a testar é o tipo de equipamento utilizado, ou seja, a utilização de recipientes de mistura ou colunas de leito fixo ou fluidizado.

De acordo com a literatura para que um adsorvente seja viável é importante que este apresente uma boa capacidade de adsorção e que possa ser reutilizado. Assim, poder-se-á efectuar um estudo no sentido de perceber qual o tipo de regeneração mais vantajosa, se a térmica ou a química através da ozonólise. É que, tal como se referiu no corpo do trabalho, a térmica possibilita o reaproveitamento dos compostos orgânicos através de uma destilação. No entanto, no caso se optar pela ozonólise, também este deve ser otimizado sendo possível efectuar o controlo da razão e do caudal de ozono/ar bem como o tempo de regeneração.

Efectuadas todas as optimizações referidas anteriormente deve-se realizar no maior número possível ciclos de adsorção/regeneração aos materiais para perceber qual será o limite de ciclos de utilização.

As análises efectuadas após a regeneração deverão ser quantitativas para permitir a comparação numérica com os dados que possam existir na literatura ou simplesmente para se terem números que se possam referir.

Comparar os resultados obtidos com os dos adsorventes mais usuais para perceber até que ponto os aerogéis podem ou ser vantajosos. Em última análise deverá realizar-se uma análise económica ao processo de forma a comparar os custos associados a estes materiais com os dos adsorventes utilizados actualmente.

Finalmente, como este tipo de materiais apresentam custos associados elevados pode fazer-se um estudo de mercado. Este é útil na medida em que pode abrir caminho para a utilização dos aerogéis/xerogéis como adsorventes de compostos de elevado valor acrescentado. E, associando a boas técnicas de regeneração podem possibilitar o reutilização do adsorvato.

## 8. Bibliografia

Aegerter, M.A.; Leventis, N.; Koebel, M. *Aerogels Handbook - Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer. **2011**.

*Aerogel.org* Disponível em: <http://www.aerogel.org/> [Citação: 09 de Junho de 2011].

Aivalioti M.; Pothoulaki, D.; Papoulias, P.; Gidakos, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite, *J. Hazard. Mater.* **2011**. *in press*.

Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogel prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. *Journal of Molecular Structure*. **2009**. 919, 140-145.

*Alpha Carbo Industrial, Ltda.* Disponível em: <http://www.alphacarbo.com.br/origens.php> [Citação: 6 de Junho de 2011].

Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J.; Gómez-Serrano, V.; Jaramillo, J.; Rodríguez, E.M. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*. **2004**. 38, 2155-2165.

Barros, M.A.S.D.; Arroyo, P.A. *Métodos de Adsorção*. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil, 2004 Disponível em: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf> [Citação: 20 Maio 2011].

Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*. **2010**. 157, 277-296.

Becker, H.G.O.; Berger, W.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Faust, J.; Fischer, M.; Gentz, F.; Gewald, K.; Gluch, R.; Mayer, R.; Müller, K.; Pavel, D.; Schmidt, H.; Schollberg, K.; Schwetlick, K.; Seiler, E.; Zeppenfeld, G. *Organikum – Química Orgânica Experimental* (2ª Edição). Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. **1997**.

CIEPQPF, **2003**, "Equipment" CIEPQPF - Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta. Disponível em: <http://www.eq.uc.pt/centro/Equip.HTM> [Citação: 23 Agosto 2011].

Cho, L. Adsorption Characteristics of Benzene, Phenol and A Mixture (Benzene + Phenol) on XAD-4 and Coal Char. *Environ. Eng. Res.* **1997**. 2, 201-205.

Clark, G.L.; Kan, A.T.; Tomson, M.B. Kinetic Interaction of Neutral Trace Level Organic Compounds with Soil Organic Material. Proceedings: Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water (National Water Well Association), Houston, TX, Novembro 12-14, **1986**. 151-156.

Coelho, E.R.C. *Capacidade de adsorção frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção*

*de matéria orgânica natural e sintética*. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Coulson, J.; Richardson, J. *Tecnologia Química* (Vol. III). Fundação Calouste Gulbenkian. **1979**.

Cui, S.; Liu, X.Y.; Liu, Y.; Shen, X.D.; Lin, B.L.; Han, G.F.; Wu, Z.W. Adsorption properties of nitrobenzene in wastewater with silica aerogels. *Sci. China Tech. Sci.* **2010**. 53, 2367-2371.

Curran, F. *Industrial waste treatment handbook* (2nd ed.) Butterworth-Heinemann. **2006**.

Decreto Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. *Diário da República nº 176/98 - I Série A*. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Delaune, R.; Lindau, C.; Jugsujinda, A. Effectiveness of "Nochar" Solidifier Polymer in Removing Oil from Open Water in Coastal Wetlands. *Spill Science & Technology Bulletin* **1999**. 5, 357-359.

Dias, J.; Alvin-Ferraz, M.; Almeida, M.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* **2007**. 85, 833-846.

Dorcheh, A.; Abbasi, M. Silica aerogels; synthesis, properties and characterization (Review). *Journal of Materials Processing Technology*. **2008**. 199, 10-26.

Drinan, J. *Water and Wastewater Treatment: A Guide for the Nonengineering Professional*. CRC Press. **2001**.

Durães, L. *Análise Térmica: DSC/TG*. Notas da disciplina de Materiais e Fenómenos de Interface, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra. **2008**.

Durães, L. *Síntese de Materiais Nanoestruturados por Tecnologia Sol-Gel*. Notas da disciplina de Nanotecnologias, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra. **2010**.

Durães, L. *Adsorção Física de Gases em Sólidos*. Notas da disciplina de Materiais e Fenómenos de Interface, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra. **2011**.

Durães, L.; Nogueira, S.; Santos, A.; Preciso, C.; Hernandez, J.; Portugal, A. Flexible silica based xerogels and aerogels for spatial applications. *Proc. of the 10th International Chemical and Biological Engineering Conference*. Coimbra: Universidade de Coimbra. **2008**. 563.

Durães, L.; Ochoa, M.; Portugal, A.; Duarte, N.; Dias, J.P.; Rocha, N.; Hernandez, J. Tailored Silica Based Xerogels and Aerogels for Insulation in Space Environments. *Advances in Science and Technology* **2010**. 63, 41-46.

Durães, L.; Ochoa, M.; Rocha, N.; Patrício, R.; Duarte, N.; Redondo, V.; Portugal, A. Effect of the Drying Conditions on the Microstructure of Silica Based Xerogels and Aerogels. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2011**. *in press*.

Eddy & Metcalf. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4<sup>th</sup> ed., Mc Graw Hill. **2003**.

Faez, T.; Yaghmaee, M.; Sarkar, S. The state of the art and possible new applications of Nano/Meso Porous Silica Aerogel. *Electronic Journal of Biology*. **2005**. 14, 76-80.

Figueiredo, J.; Ribeiro, F. *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. **1989**.

Gomes, D. A. *Aplicação de microemulsões na solubilização de fracções pesadas de petróleo*. Dissertação de Mestrado. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. **2009**.

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press. London. **1982**.

Gurav, J.; Rao, A.; Nadargi, D.; Park, H. Ambient pressure dried TEOS-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids. *Journal of Materials Science* **2010**. 45, 503-510.

Hindarso, H.; Ismadji, S.; Wicaksana, F.; Indraswati, M.; Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2001**. 46, 788-791.

Hines, A.L.; Maddox, R.N. *Mass transfer: fundamentals and application*. New York: Prentice Hall, **1985**.

Hrubesh, L.W.; Coronado, P.R.; Satcher Jr., J.H. Solvent removal from water with hydrophobic aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2001**. 285, 328-332.

Inglezakis, V.; Pouloupoulos, S. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier Science: New York, **2006**.

*Infrared Absorption Frequencies*, 1999. Disponível em: <http://wwwchem.csustan.edu/tutorials/infrared.htm> [Citação: 01 de Setembro de 2011]

*IR: aromatics*, 2009. Disponível em: <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/aromaticsir.html> [Citação: 31 de Agosto de 2011]

Kirsch, N.; Hart, J.P.; Bird, D.J.; Luxton, R.W.; McCalley, D.V. Towards the development of molecularly imprinted polymer based screen-printed sensors for metabolites of PAHs. *Analyst*. **2001**. 11, 1936–1941.

Lessard, R.; DeMarco, G. The Significance of Oil Spill Dispersants. *Spill Science & Technology Bulletin*. **2000**. 59-68.

- Liu, H.; Sha, W.; Cooper, A.T.; Fan, M. Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2009**. 347, 38-44.
- Ming-Hong Lai, Y.-L. S.-H.-H.-W. (2010). *Equilibrium Isotherms of the Adsorption of Pyrolysis Gases from Polymer Products*. Taiwan Police College, Taipei: Department of Disaster Management.
- Novak, Z.; Černič, S.; Knez, Ž. Hydrophobic Silica Aerogels – Solvent Removal From Water. University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering. **2005**.
- Okasha, A.Y.; Ibrahim, H.G. Phenol removal from aqueous systems by sorption of using some local waste materials. *EJEAFChe*. **2010**. 9 (4), 796-807.
- Patel, R.; Purohit, N.; Suthar, A. An Overview of Silica Aerogels. *International Journal of ChemTech Research*. **2009**. 1, 1052-1057.
- Pompeu, D.R. *Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas*. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Belém. **2007**, 74 p.
- Purdom, P. *Environmental Health*. Academic Press: New York. **1980**.
- Portal de Engenharia Química*. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/> [Citação: 20 de Maio de 2011].
- Quevedo, J.A.; Patel, G.; Pfeffer, R. Removal of Oil by Inverse Fluidization of Aerogels. *Ind. Eng. Chem*. **2009**. 48, 191-201.
- Rao, A.; Hedge, N.; Shewale, P. Imperviousness of the hydrophobic silica aerogels against various solvents and acids. *Applied Surface Science*. **2007a**. 253, 4137-4141.
- Rao, A.; Hegde, N.; Hirashima, H. Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007b**. 305, 124-132.
- Riffel, D. B. *Estudo Teórico e Experimental da Dinâmica e da Otimização de Refrigeradores Térmicos por Adsorção*. Tese de Doutorado. UFPB/Centro de Tecnologia. **2008**. 154 p.
- Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons. **1984**.
- Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquérol, J. Reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry. Pure & Appl. Chem*. **1985**. 57 (4), 603-619.
- Schneider, E.L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão activado*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. **2008**.
- Scordino, M.; Di Mauro, A.; Passerini, A.; Maccarone, E. Adsorption of flavonoids on resins:

- Hesperidin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2003**. 51, 6998-7004.
- Shaw, D.G. Solubility Data Series, Hydrocarbon with Water and Seawater, Part I: Hydrocarbons C<sub>5</sub> to C<sub>7</sub>. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Pergamon Press, Oxford. 37, **1989**.
- Štandeker, S.; Novak, Z.; Knez, Ž. Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**. 310, 362-368.
- Štandeker, S.; Novak, Z.; Knez, Ž. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**. 165, 1114-1118.
- Su, F.; Lu, C.; Hu, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2010**. 353, 83-91.
- Teas, C.; Kalligeros, S.; Zankos, F.; Stoumas, S.; Lois, E.; Anastopoulos G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. *Desalination*. **2001**. 140, 259-264.
- UN. *Wastewater treatment technologies: a general review*. Economic and Social Commission for Western Asia. United Nations, New York. **2003**.
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*. **2002**. 18, 2111-2116..
- Wang, D.; Silbaugh, T.; Pfeffer, R.; Lin, Y.S. Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels. *Powder Technology*. **2010**. 203, 298-309.
- Wang, D.; McLaughlin, E.; Pfeffer, R. Aqueous phase adsorption of toluene in a packed and fluidized bed of hydrophobic aerogels. *Chemical Engineering Journal*. **2011**. 168, 1201-1208.
- Werner, M.; Barbré, I.; Brand, L. *Focus Report 2010: Aerogel*. European Commission. Glasgow, UK. **2010**. Disponível em: <http://www.observatorynano.eu/> [Citação: 20 de Julho de 2011].

## Anexos

### A. Ficha técnica dos compostos orgânicos utilizados no processo de adsorção

#### A.1 Benzeno

O benzeno é um composto tóxico que, quando inalado, provoca tonturas, dores de cabeça e em última instância pode levar à perda de sentidos. É um composto muito conhecido por ser cancerígeno. A sua entrada na atmosfera está associada a fugas e à exaustão da gasolina. Outra fonte importante corresponde às emissões associadas à sua produção e uso como um solvente industrial e, além disso, existem descargas na água de efluentes industriais e perdas durante derrames.

Quando o benzeno é libertado para o solo uma parte fica à superfície acabando por volatilizar rapidamente e a outra é infiltrada para o solo podendo ser biodegradada, dependendo do tipo de solo. Mas no caso de ser lançado à água, este fica sujeito a uma volatilização rápida. A sua volatilização em tanques sujeitos a vento moderado (7,09 m/s) ocorre em cerca de 5,3 h e quando se encontra presente no leito de rios com 1m de profundidade, com o vento a 1m/s e a 20 °C, volatiliza em 2,7 h.

Segundo a literatura o benzeno está sujeito a biodegradabilidade. Um teste à biodegradação determinou um tempo de meia-vida de 16 dias num rio em condições aeróbias. Quando se trata de uma degradação química o tempo de meia-vida é cerca de 17 dias em condições de água fria, pobre em nutrientes, ou outras condições menos próprias à degradação microbiana.

#### ✓ Propriedades Físico-Químicas

**Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do benzeno**

Aspecto	
Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Temperaturas específicas	
Ponto de ebulição	80 °C
Ponto de fusão	5,5 °C
Temperatura de auto-ignição	562,0 °C
Limites de explosividade no ar	
Superior (LSE)	8 %
Inferior (LIE)	1,3 %
Pressão de vapor	10 kPa (a 20 °C)
Densidade	0,8787 g/cm <sup>3</sup> (a 25°C)
Solubilidade (na água)	1,8 g/L a 25 °C
Limite de odor/sabor	Na água: 0,5 a 4,5 mg/L

## ✓ Frases de risco e de segurança

Tabela 8 – Frases de risco e segurança para o benzeno

Riscos	Segurança
R11: Altamente inflamável.	
R36/38: Irritante para os olhos e pele.	
R45: Pode causar cancro.	S45: Em caso de acidente ou indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar o rótulo do produto).
R46: Pode causar alterações genéticas hereditárias.	
R48/23/24/25: Tóxico: efeitos graves à saúde por exposição prolongada, por inalação em contacto com a pele e por ingestão.	S53: Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização.
R65: Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.	

## A.2 Tolueno

O Tolueno é um solvente aromático com elevada pureza, encontra-se na forma de líquido incolor e apresenta um odor característico. É utilizado como matéria-prima na obtenção de derivados do Benzeno, entre outras substâncias. A sua principal utilização é como solvente para pinturas, revestimentos, borrachas e resinas. Uma das suas principais características é a rápida evaporação.

O tolueno é liberado para a atmosfera sobretudo através da volatilização de combustíveis de petróleo e de solventes à base de tolueno e através dos gases provenientes da combustão dos motores. Uma boa parte das emissões do tolueno provém de derramamentos nos recursos hídricos ou em terrenos durante o armazenamento, transporte e eliminação de combustíveis e óleos. Além disso o tolueno também pode ser libertado a partir da produção de petróleo e carvão ou através da sua utilização como solvente.

Quando o tolueno é libertado para o solo, parte dele, é evaporado e o restante segue para as águas subterrâneas por lixiviação. A biodegradação ocorre tanto no solo como nas águas subterrâneas, mas tende a ser lenta, especialmente quando as concentrações são elevadas tornando-se tóxico para os microorganismos. Estudos indicam que o tolueno evapora rapidamente da água em cerca de 2,9-5,7 horas, em águas com 1 m de profundidade e com boas condições de mistura. Quando é liberado para a atmosfera há degradação, através da reacção com radicais hidróxilo produzidos fotoquimicamente, o tempo de meia vida é de 27 horas ou então é lavado, por efeito da chuva, e degradado no solo.

## ✓ Propriedades Físico-Químicas

Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do tolueno

Aspecto	
Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Temperaturas específicas	
Ponto de ebulição	111 °C
Ponto de fusão	-95 °C
Temperatura de auto-ignição	480 °C
Limites de explosividade no ar	
Superior (LSE)	7,1 %
Inferior (LIE)	1,2 %
Pressão de vapor	5 kPa (a 20 °C)
Densidade	0,866 g/cm <sup>3</sup> (a 20°C)
Solubilidade (na água)	0,561 g/L a 25 °C
Limite de odor/sabor	Na água: 0,04 a 1 mg/L

## ✓ Frases de risco e de segurança

Tabela 10 – Frases de risco e segurança para o tolueno

Riscos	Segurança
R11: Altamente inflamável.	S2: Manter fora do alcance das crianças.
R38: Irritante para a pele.	S29: Não deitar os resíduos no esgoto.
R48/20: Tóxico: efeitos graves à saúde por exposição prolongada e por inalação.	S36/37: Usar vestuário e luvas de protecção adequados.
R63: Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência.	S46: Em caso de ingestão consultar um médico e mostrar o rótulo ou a embalagem.
R65: Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.	S62: Em caso de ingestão não provocar o vômito: consultar imediatamente um médico e mostrar o rótulo ou a embalagem.
R67: Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.	

## A.3 Fenol

O fenol pode estar sob a forma de líquido incolor ou de sólido branco. Tem um cheiro muito característico e é hidrofílico. A sua evaporação é mais lenta que a da água.

O fenol é normalmente utilizado na produção de resinas fenólicas, de nylon e de fibras sintéticas. Este composto também é utilizado, muitas vezes, como desinfetante e anti-séptico, bem como pastilhas para as dores de garganta.

O fenol entra no meio ambiente como resultado da sua produção e utilização. Apresenta um tempo de meia vida no ar de menos de um dia, sendo degradado por reacção com os radicais hidróxilo. No solo permanece cerca de 2 a 5 dias, sendo biodegradado tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Na água é rapidamente biodegradado, no entanto quando a sua concentração é elevada pode permanecer durante uma ou mais semanas.

✓ Propriedades Físico-Químicas

**Tabela 11 – Propriedades físico-químicas do fenol**

Aspecto	
Estado físico	Líquido ou sólido
Cor	Incolor ou branco
Temperaturas específicas	
Ponto de ebulição	181,9 °C
Ponto de fusão	40,9 °C
Temperatura de auto-ignição	595 °C
Limites de explosividade no ar	
Superior (LSE)	9,5 %
Inferior (LIE)	1,3 %
Pressão de vapor	1 kPa (a 20 °C)
Densidade	1,06 g/cm <sup>3</sup> (a 20°C)
Solubilidade (na água)	84 g/L a 25 °C

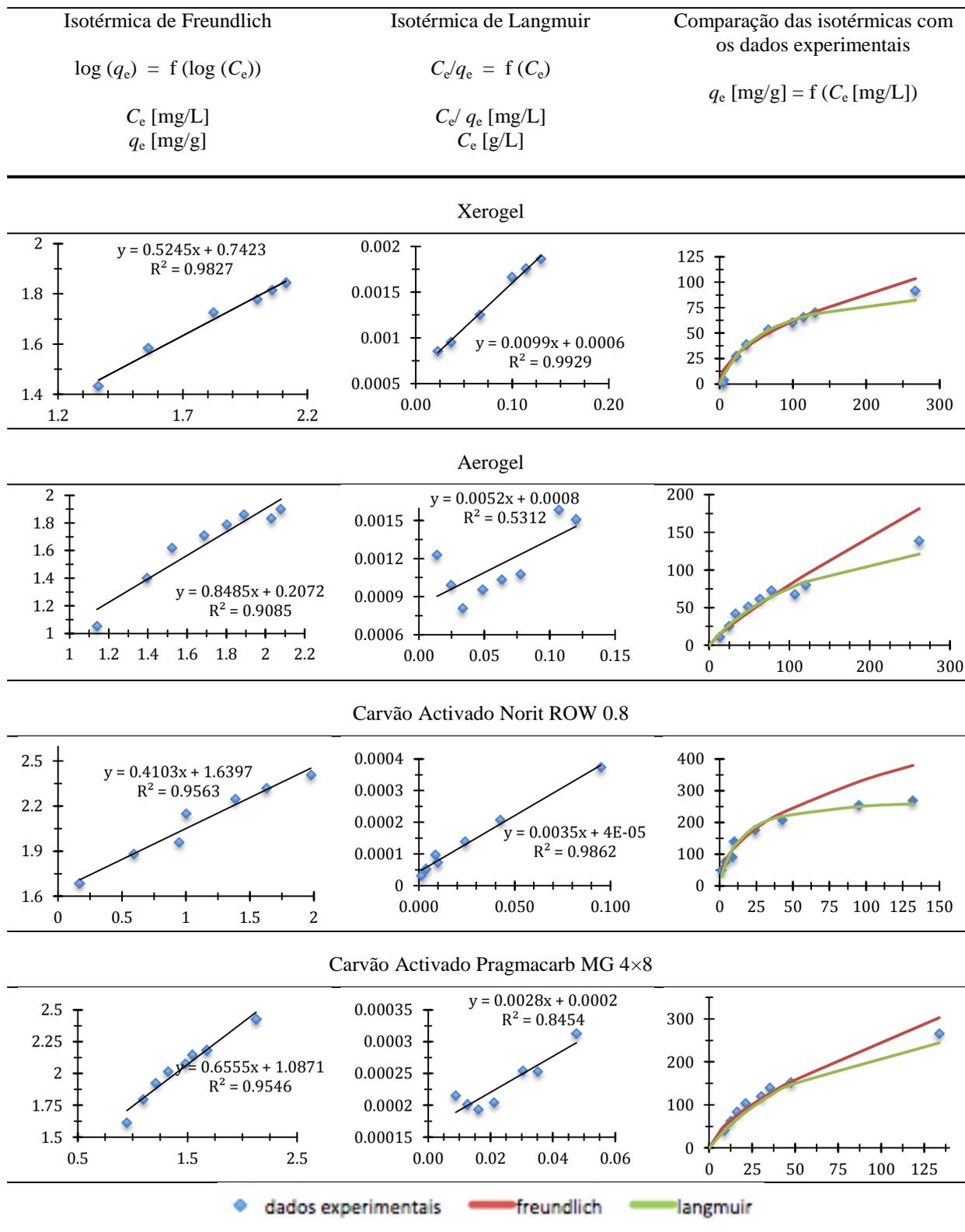
✓ Frases de risco e de segurança

**Tabela 12 – Frases de risco e segurança para o fenol**

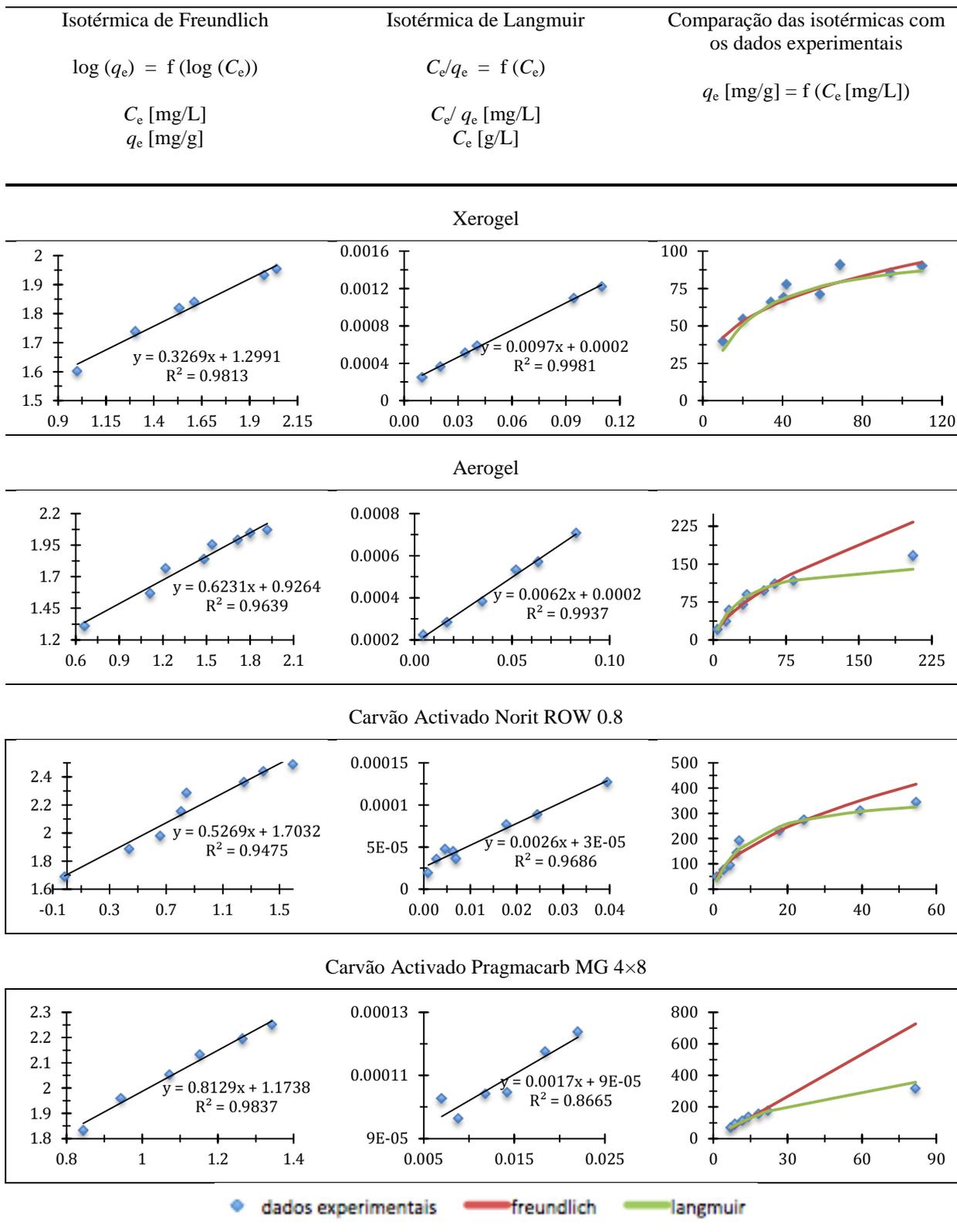
Riscos	Segurança
R23/24/25: Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.	S24/25: Evitar o contacto com os olhos e com a pele.
R34: Provoca queimaduras.	S26: Em caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente em água e chamar um especialista.
R48/20/21/22: Nocivo: risco de efeitos para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.	S28: Em caso de contacto com a pele lavar imediatamente e abundantemente com... (produto adequado e indicar pelo fabricante)
R68: Possibilidade de efeitos irreversíveis.	S36/37/39: Usar luvas e vestuário de protecção adequados bem como protecção para olhos/cara.
	S45: Em caso de acidente ou indisposição consultar imediatamente um médico (se possível mostrar-lhe o rótulo do produto).

**B. Isotérmicas dos diferentes sistemas adsorvente/adsorvato**

**B.1 Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Benzeno**



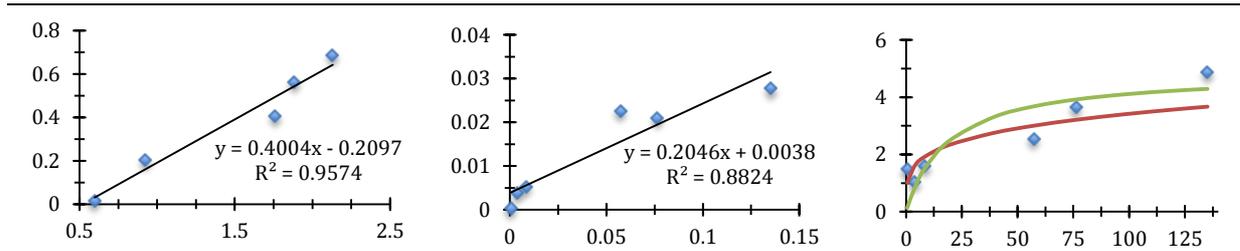
B.2 Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Tolueno



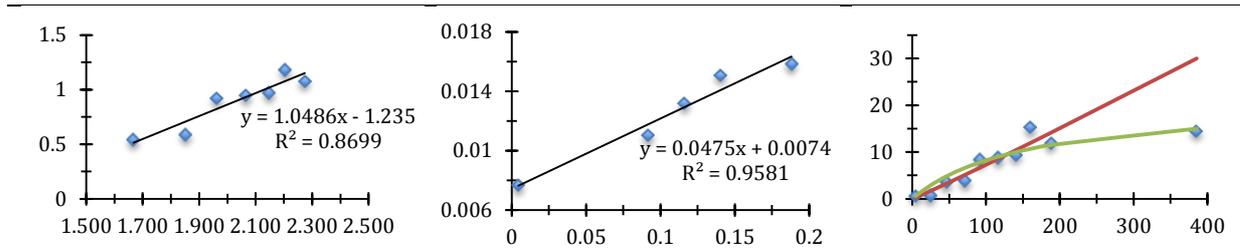
B.3 Isotérmicas dos sistemas adsorvente/Fenol

Isotérmica de Freundlich	Isotérmica de Langmuir	Comparação das isotérmicas com os dados experimentais
$\log(q_e) = f(\log(C_e))$	$C_e/q_e = f(C_e)$	$q_e \text{ [mg/g]} = f(C_e \text{ [mg/L]})$
$C_e \text{ [mg/L]}$ $q_e \text{ [mg/g]}$	$C_e/q_e \text{ [mg/L]}$ $C_e \text{ [g/L]}$	

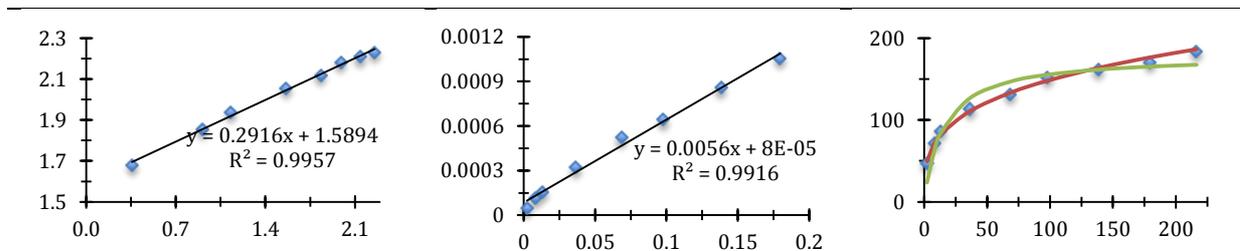
Xerogel



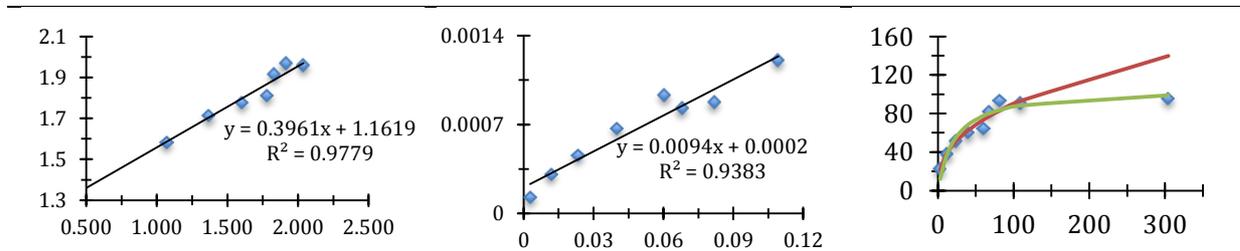
Aerogel



Carvão Activado Norit ROW 0.8



Carvão Activado Pragmacarb MG 4x8



◆ dados experimentais    — freundlich    — langmuir