

# **CÂMARA DE EVAPORAÇÃO DE VOC'S E ARRASTAMENTO POR AR PARA SIMULAÇÃO DE EFLUENTES GASOSOS EM ESTUDOS DE LABORATÓRIO**

J. PEIXOTO<sup>1</sup> e M. MOTA<sup>2</sup>

## **RESUMO**

Para simular efluentes gasosos em laboratório recorre-se, habitualmente, a sistemas de ar comprimido, sendo necessário dispor de um dispositivo de mistura do ar com o poluente. Para uma investigação de tratamento biológico de compostos orgânicos voláteis (VOC's), foi projectada e construída uma câmara de mistura. O dispositivo baseia-se em princípios de evaporação e difusão (contradifusão equimolecular). Um frasco contém no interior um corpo cilíndrico de alumínio que permite fixar a área de evaporação do VOC em 5,75 cm<sup>2</sup> ou 23,03 cm<sup>2</sup>. A distância da superfície de evaporação até à região da passagem do ar é também ajustável para qualquer valor entre 0 e 8 cm, permitindo praticar uma grande variedade de caudais de evaporado. Um sistema de bóia garante a manutenção do nível do VOC. Ensaios com tolueno, seguidos por espectrometria de massa, permitiram concluir que se conseguem obter caudais entre 1.5 e 200 mg de tolueno/minuto, com o presente dispositivo.

## **PALAVRAS-CHAVE**

VOC's, tolueno, contradifusão equimolecular, efluentes gasosos.

<sup>1</sup> Assistente-estagiário no Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho; Telefone: (053) 604 400; Fax: (053) 604 413; E-mail: jmp@ci.uminho.pt.

<sup>2</sup> Professor catedrático no Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho; Telefone: (053) 604 400; Fax: (053) 604 413; E-mail: mmota@ci.uminho.pt.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com os problemas ambientais torna cada vez mais pertinentes as investigações conducentes à utilização de tecnologias limpas. À certeza de que o progresso não se pode construir sem produção de poluentes, deve-se contrapor um esforço, sem limites, para a criação paralela de tecnologias de tratamento dos poluentes inevitáveis.

No ano de 1990 (RITCHIE E HILL, 1995), foram libertados no ambiente 1.6 biliões de quilogramas de químicos tóxicos, dos quais dois terços directamente para o ar, sem qualquer tratamento.

A EPA (Environmental Protection Agency) americana tem vindo a regulamentar a emissão dos oxidantes fotoquímicos (limitada ao máximo de  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , durante uma hora, e não podendo ser excedido mais de uma vez por ano), com a intenção de diminuir a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's), todos considerados, na prática, como foto-reactivos.

### 1.1. Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)

Sob a denominação de compostos orgânicos voláteis, abriga-se uma variedade de compostos, como o tolueno, o xileno, o benzeno e o fenol, dos quais se destaca aqui o tolueno. São poluentes habituais de cursos de água superficial e de lençóis subterrâneos, bem como de correntes gasosas. A contaminação dos aquíferos põe em perigo os recursos vitais de água subterrânea. Para a EPA, são poluentes ambientais prioritários.

O tolueno (também metilbenzeno e fenilmetano) é um líquido incolor, de massa molecular  $92.141 \text{ kg}/\text{kgmol}$ , pouco solúvel em água ( $515 \text{ mg}/\text{dm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mas bastante solúvel em álcool, clorofórmio, éter e acetona. Tem massa específica próxima da da água ( $0.867 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e entra em ebulição a  $110.6 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 atm). No ar, detecta-se o seu cheiro característico, logo a partir de baixas concentrações (à volta de  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), pelo que pode ser identificado precocemente. Em ambientes de trabalho, a legislação portuguesa (1987) estabelece, para este aromático, o limite de 100 ppm.

## 2. SIMULAÇÃO DE EFLUENTES EM LABORATÓRIO

A investigação à escala laboratorial não conta com a presença do processo real, devendo recorrer a um processo de simulação do efluente.

## 2.1. Métodos Habituais

Um sistema um tanto diferente dos a seguir descritos, usando tubos capilares e tubos de Venturi, sendo o caudal de poluente controlado por pressão, é referido em OTTENGRAF *et al.*, (1986).

### – *Bomba de Seringa*

Uma bomba de baixa rotação, acoplada a uma seringa, injecta o poluente líquido na corrente de ar. O caudal mínimo pode não ser suficientemente baixo para praticar pequenas concentrações (reactores laboratoriais pequenos). É um sistema muito prático para introdução de misturas de líquidos. Os caudais de ar e de poluente são controlados independentemente. Como exemplo de caudal mínimo praticado, de acordo com a bibliografia consultada, refiram-se os 19  $\mu\text{L/h}$  de benzeno (HAIGLER *et al.*, 1992).

### – *Borbulhamento com Ar*

É a forma mais simples, mas menos eficaz, de se obter a mistura gasosa. É impossível controlar o caudal de evaporado. Toleram-se quando apenas seja necessário praticar um caudal de mistura (RITCHIE E HILL, 1995).

### – *Injector*

Como os dos veículos automóveis, são do tipo tubos de Venturi, que funcionam por aspiração do líquido. Só permitem concentrações relativamente elevadas e, de novo, é difícil controlar independentemente os caudais.

## 2.2. Contradifusão Equimolecular

A difusão molecular refere-se aos movimentos aleatórios de moléculas, no seio de um fluido. Para uma mistura binária, a equação mais utilizada em processos difusionais é a que representa a lei de Fick (GEANKOPLIS, 1983):

$$J_{Az} = -c D_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

em que  $J_{Az}$  representa a difusão da espécie A (kgmol de A por unidade da secção e por unidade de tempo), ao longo do trajecto  $z$ ,  $c$  é a concentração total das duas espécies (kgmol/m<sup>3</sup>),  $D_{AB}$  é a difusividade de A em B (m<sup>2</sup>/s) e  $x_A$  é a fracção molar de A na mistura.

Uma forma de difusão em gases, a pressão total constante, é representada pela contradifusão equimolecular. Nesta, há difusão entre dois

espaços ligados, de forma que uma espécie **A** difunde num sentido contrário ao da **B**, de acordo com os gradientes de concentração, sendo  $J_A = -J_B$ , mantendo-se a pressão constante nas duas câmaras. Se considerarmos os movimentos das massas de fluidos e não apenas fluidos estacionários, então deve-se acrescentar à lei de Fick um termo devido à convecção:

$$N_A^* = J_{Az} + \frac{c_A}{c} (N_A^* + N_B^*) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Nesta equação,  $N_A^*$  e  $N_B^*$  representam os fluxos molares, por unidade de secção e de tempo, de cada uma das espécies presentes.

Um caso especial de difusão com convecção ocorre quando apenas um dos gases difunde, permanecendo o outro estagnado. É o caso que está representado na Figura 2.1. Seja um líquido (**A**) que se evapora e depois difunde através de um gás (**B**). Seja o gás o ar, cuja corrente continuamente remove, na íntegra, o fluido evaporado que chega ao topo do tubo. Mantém-se nula, desta forma, a pressão parcial de **A**, à saída do tubo. Se o ar estiver estagnado dentro do tubo ( $N_B^* = 0$ ), a pressão, a temperatura e a distância à superfície se mantiverem constantes e se for aplicável a lei dos gases ideais, então, por integração da Equação 2.1, obtém-se

$$N_A = \frac{D_{AB} P S}{R T z} \ln \left( \frac{P}{P - p_A} \right) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

sendo  $N_A$  o fluxo estacionário de **A** (kgmol/s);  $D_{AB}$  a difusividade de **A** em **B** (m<sup>2</sup>/s);  $P$  e  $T$  a pressão total (Pa) e temperatura (K) do sistema;  $S$  e  $z$  a área da secção (m<sup>2</sup>) e a distância (m) da saída até à superfície;  $R$  a constante universal dos gases; e, por fim,  $p_A$  a pressão de vapor (Pa) de **A**, à temperatura do sistema. Por variação de  $S$  e de  $T$ , é possível obter caudais variadíssimos de evaporado, independentemente do caudal de ar. Porém, se o ar não estiver estagnado, então os caudais de evaporado vêm bastante mais elevados do que os previstos pela Equação 2.3. É este o princípio em que se baseia a câmara de mistura.

Para a determinação de  $p_A$ , pode-se recorrer à equação de Antoine (REID *et al.*, 1977), em que  $A$ ,  $B$  e  $C$  são as constantes de Antoine:

$$p_A = \exp \left( A - \frac{B}{T + C} \right) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

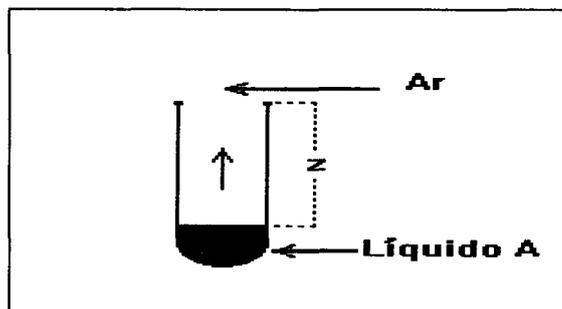


Figura 2.1. Difusão de vapor em ar estagnado.

O valor de  $D_{AB}$  é também dependente da temperatura e da pressão (esta suposta constante). De acordo com vários autores (PERRY E GREEN, 1984),  $D_{AB}$  é proporcional a uma potência de  $T$  entre 1.5 e 2.0. Conhecidos valores experimentais de  $D_{AB}$ , determina-se  $n$  e  $\alpha$  da equação:

$$D_{AB} = \alpha T^n \quad (\text{Eq. 2.5})$$

### 3. CÂMARA DE MISTURA

A câmara de mistura tem por finalidade fornecer um caudal controlável, com o desejável rigor, de poluente, a incorporar na corrente de ar.

#### 3.1. Projecto e Construção

A câmara, projectada e construída para uma investigação de remoção biológica de tolueno, consta de um frasco com um volume interno de cerca de um litro, dentro do qual existe um corpo cilíndrico de alumínio, com três cavidades comunicantes, e com um tubo de vidro associado a uma escala, para visualização do nível de líquido no interior das cavidades (Figura 3.1).

A tampa do frasco, em alumínio, permite a entrada de líquido, a partir de um frasco lavador, bem como a passagem do eixo de articulação da bóia de controlo de nível com o sistema de detecção da variação de nível. Tem, ainda, os orifícios de entrada e saída da corrente gasosa (Figura 3.2). A admissão de líquido é feita por um tubo de aço inoxidável de 6 mm de diâmetro externo, que penetra na cavidade de admissão e vai até ao fundo da mesma, garantindo submersão permanente da extremidade. A cavidade

central destina-se apenas à evaporação de poluente e pode ser anulada por uma peça ajustada, que preenche aquela área (e o respectivo volume), permitindo comutar a área de evaporação entre um valor máximo (23,03 cm<sup>2</sup>) e um mínimo (5,75 cm<sup>2</sup>). O fundo das cavidades (a cerca de 9.5 cm do cimo), nunca é obstruído, garantindo uma rápida comunicação das várias cavidades, pelo orifício ( $d=4$  mm) que as liga. As áreas de evaporação foram projectadas de forma a conseguir-se uma continuidade de caudais de evaporado. O caudal máximo conseguido com a área mínima (nível zero da escala) deve ser próximo do obtido com a área máxima, a um nível entre oito e nove.

A cavidade da bóia permite o deslocamento vertical desta, num trajecto de apenas 2 mm. O conjunto bóia – peça detectável – sistema articulado pode-se deslocar verticalmente, para níveis diferentes e, conseqüentemente, caudais de evaporado diversos. O trajecto total ronda os 8 cm. O sistema articulado é, basicamente, uma alavanca interfixa, com braços aproximadamente iguais, tendo suspensa, de um lado, a bóia e, do outro lado, uma peça cilíndrica, em aço inoxidável que, aproximando-se da parede do tubo de ensaio em que se encontra, vai accionar um detector electromagnético (Telemecanique XS 1M 30 MA 230). Este envia um sinal eléctrico para um relógio, que abre, por tempo determinado, uma electro-válvula, permitindo a pressurização do frasco lavador e conseqüente entrada de líquido no sistema, por gravidade. Para evitar que a pressurização seja demasiado rápida, o ar comprimido para o efeito é obrigado a atravessar um filtro de algodão compactado, permitindo um controlo fino do nível.

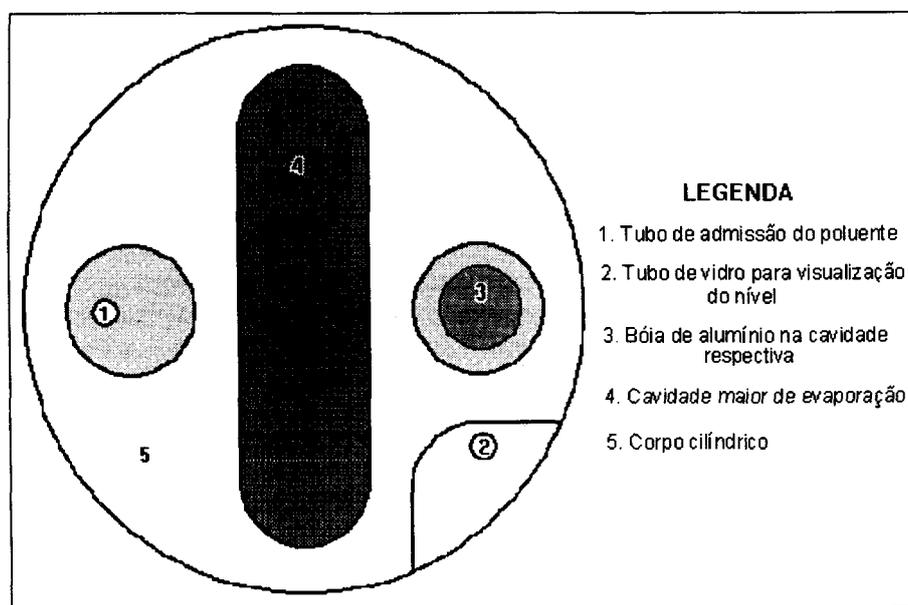


Figura 3.1. Vista superior do corpo cilíndrico.

O isolamento do tubo de ensaio invertido (onde se situa o sistema articulado) e da tampa do frasco de mistura é feito por anéis de borracha, complementados por pasta de silicone. Um sistema de parafusos evita que a tampa do frasco seja empurrada para fora, por efeito da pressão do ar.

O tubo de vidro destinado à visualização do nível, tem 4 mm de diâmetro externo. Atrás dele, situa-se uma escala em rede metálica, numerada de 0 a 9 unidades, com subdivisões de 0.2, para leitura do nível, contado a partir do topo do bloco de alumínio. Cada unidade da escala corresponde a 9 mm.

A entrada do ar na câmara é perpendicular à tampa, pelo que se colocou um anteparo no interior. O fluxo de ar, no entanto, revelou-se turbulento dentro da câmara, intervindo na transferência não só a difusão laminar e convecção, mas também movimentação turbulenta. Os caudais de evaporado, por essa razão, são superiores aos previstos pela Equação 2.3.

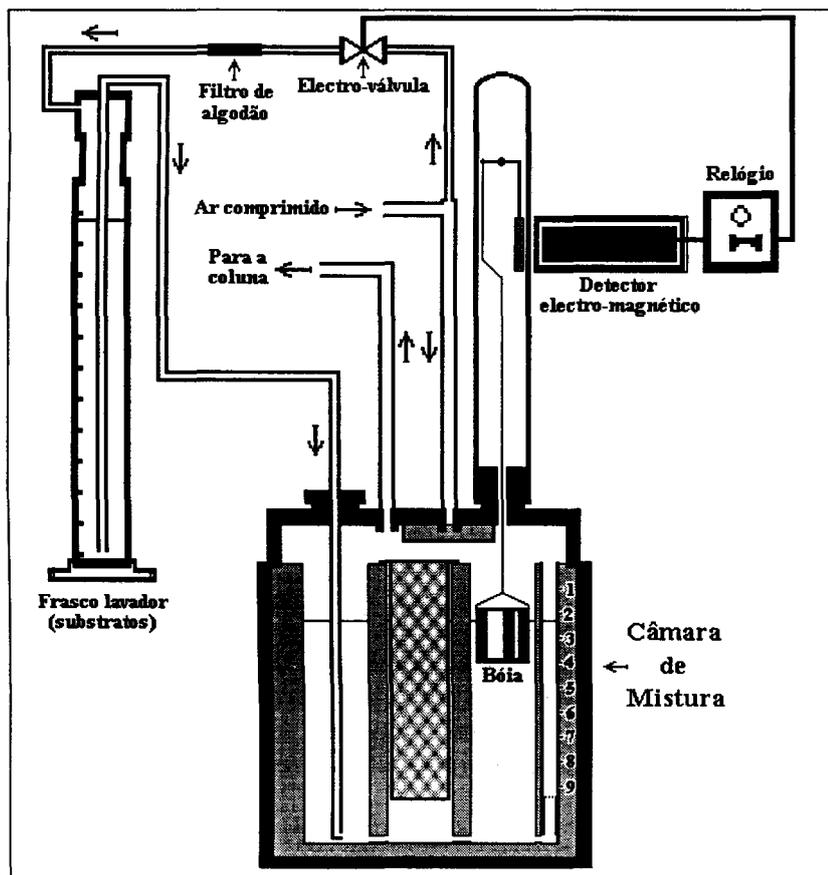


Figura 3.2. Vista frontal, em corte, do sistema de simulação de ar poluído.

Com esta câmara de mistura consegue-se praticar um grande variedade de caudais de evaporado, sem riscos de exposição do manipulador aos eventuais gases tóxicos utilizados. A introdução de tubos de ensaio na cavidade maior permite evaporar simultaneamente vários tipos de poluentes, embora sem se poder controlar os caudais de evaporado de cada um, de forma a manter constantes as concentrações na fase gasosa. De qualquer forma, em termos práticos, para tempos não muito longos, a situação é de estado estacionário.

### 3.2. Calibração

Utilizando os valores da difusividade ( $D_T$ ) do tolueno (Tabela I), encontrados na literatura da especialidade (PERRY E GREEN, 1984) e o modelo previsto pela Equação 2.5, chegou-se à seguinte relação ( $S$ ), ( $P=1 \text{ atm}$ ):

$$D_T = 1.67 \times 10^{-9} \times T^{1.5} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A partir das Equações 2.3 e 2.4, com as substituições necessárias para uma atmosfera e  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\rho=0.860 \text{ g/mL}$ ), obtém-se a Equação 3.2 para o caudal de evaporado de tolueno,  $N_T$ , em  $\text{mg/min}$ , em função da superfície ( $\text{m}^2$ ) e da distância até ao topo onde o vapor é removido ( $\text{m}$ ). Optou-se por  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  porque foi esse o valor predominante da temperatura atmosférica, durante os procedimentos de calibração da câmara de mistura. A Equação 3.3 é a linearização da anterior, por aplicação de logaritmos, para  $S$  constante.

$$N_T = 86.4 \frac{S}{z} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\log N_T = \log(86.4 S) - \log z \quad (\text{Eq. 3.3})$$

O ar do sistema de ar comprimido, passa por um de dois rotâmetros Fischer & Porter (maior: FP D10 A1197 A; menor: FP 10 A6131 NA 2B), para quantificação do respectivo caudal, cobrindo toda a gama de caudais pretendida. As curvas de calibração dos rotâmetros de ar são as seguintes:

$$\text{Maior: } Q (L / \text{min}) = 785 \times 10^{-3} \times (\%) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$\text{Menor: } Q (L / \text{min}) = 147 \times 10^{-3} x(\%) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Tabela I. Difusividade (1 atm), massa específica (líquido saturado) e constantes da equação de Antoine para o tolueno

Difusividade		Massa Específica		Constantes de Antoine
T (°C)	$D_T \times 10^6$ (m <sup>2</sup> /s)	T (°C)	$\rho$ (g/mL)	
0	7.6	17	0.870	A=16.0137 mm Hg
25.9	8.6	20	0.867	B=3096.52 K.mm Hg
30	8.8	27	0.861	C=-53.67 K

A câmara de mistura foi calibrada com tolueno. Para isso, para quatro caudais diferentes de ar (15 %, 50 % e 85 % do rotâmetro menor e 40 % do maior) praticaram-se vários caudais de evaporado, manipulando a área de evaporação e o nível do tolueno dentro da câmara.

As condutas de ligação ao espectrómetro de massa (EM) eram em tubo de aço inoxidável de 6 mm de diâmetro e possuíam associada uma resistência para aquecimento (40<T<50 °C) para prevenir condensações da corrente gasosa. Os registos em EM permitiram quantificar os caudais praticados e compará-los com a curva prevista pela Equação 3.3.

O método de quantificação foi baseado na sensibilidade do tolueno em relação ao azoto. Para a determinação da sensibilidade relativa evaporou-se tolueno durante um tempo suficientemente longo para se ter uma boa estimativa do caudal de evaporado. Conhecido o caudal de ar de arraste foi possível determinar a concentração e, feito o respectivo registo, determinar a sensibilidade relativa, conhecida a percentagem de azoto na corrente de ar. Fizeram-se treze ensaios, com tempos que variaram entre 44 minutos e vários dias, para a determinação do caudal de evaporado. Registaram-se os picos 91 e 92, sendo a sensibilidade baseada no pico 91 (o de maior amplitude). Os valores de sensibilidade relativa variaram entre 1.376 e 3.633, com uma média de 2.46. Os ensaios longos, com a temperatura a variar durante o dia e as oscilações dos caudais de ar devidas às diversas solicitações do sistema de ar comprimido, implicavam uma certa variabilidade. O número de ensaios garante, de qualquer modo, um valor médio razoavelmente representativo. A estabilização da temperatura do tolueno líquido, com um banho termostaticado, é uma correcção de fácil adaptação que deverá ser considerada em futuras aplicações.

A Equação 3.3 representa a curva de evaporação teórica. As curvas experimentais foram criadas a partir dos registos de calibração da câmara de mistura. Conjuntamente, encontram-se as curvas teóricas e as curvas experimentais, nas Figuras 3.3 (área mínima) e 3.4 (área máxima).

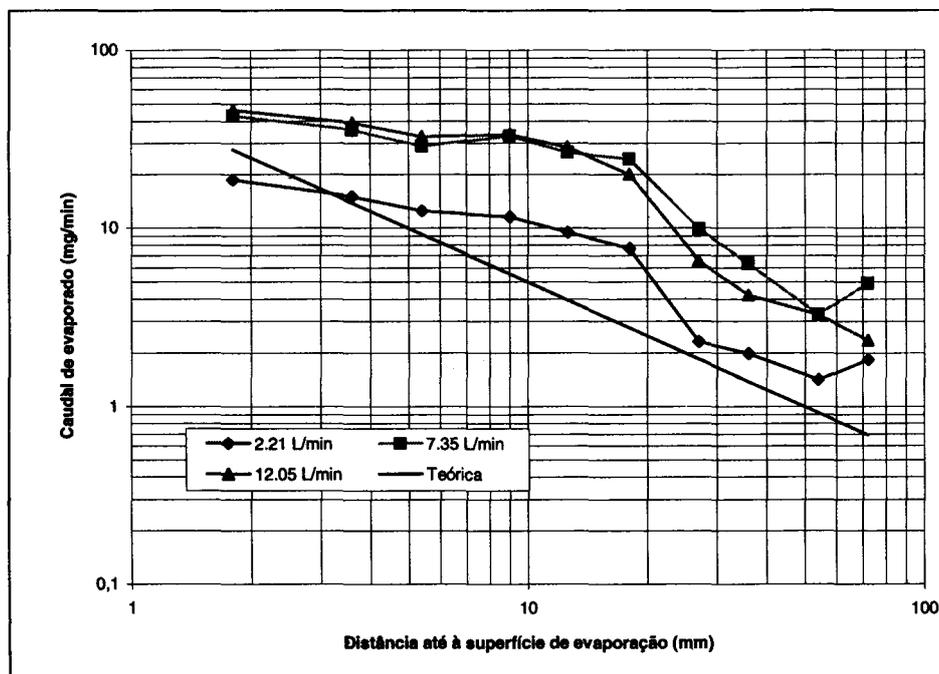


Figura 3.3. Curvas experimentais e teórica do caudal de evaporado de tolueno para uma área de evaporação de  $5.75 \text{ cm}^2$ , em função da distância à superfície e dos caudais de ar ( $P=1 \text{ atm}$  e  $T=28 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

As diferenças observadas entre as curvas teóricas e experimentais são devidas à agitação da superfície líquida e do ar sobre ela, provocada pela corrente de ar, que se manifesta de forma mais evidente para caudais maiores e quando a superfície do líquido está mais próxima do topo. No entanto, no topo, a curva teórica tende para infinito e, por isso, aproxima-se mais das curvas experimentais, que nunca poderiam exibir essa tendência. Para grandes distâncias, as curvas voltam a aproximar-se, mas agora devido à menor agitação. Mesmo assim, para a área máxima, esta ocorrência não é tão evidente. Para o menor caudal (2.21 L/min) as curvas aproximam-se mais do que para qualquer dos outros, como era previsível. Os três ensaios com o caudal máximo praticado (31.40 L/min) exibem o maior afastamento, acrescido pelo facto de se terem praticado distâncias para as quais é mais exuberante o desvio relativamente à curva teórica (10 a 20 mm).

Superiores ou não aos caudais teóricos, foi possível praticar uma grande variedade de caudais diferentes, obtendo-se concentrações de tolueno variando de 40 a 5330 ppm. A formulação teórica foi, de qualquer forma, extremamente importante na fase de projecto, para a definição das áreas mais adequadas.

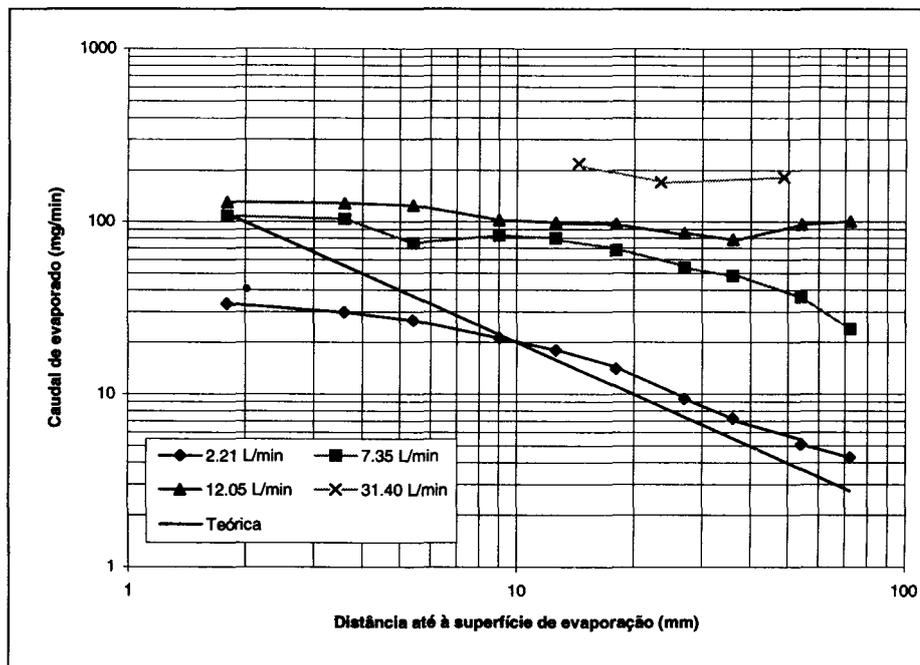


Figura 3.4. Curvas experimentais e teórica do caudal de evaporado de tolueno para uma área de evaporação de  $23.03 \text{ cm}^2$ , em função da distância à superfície e dos caudais de ar ( $P=1 \text{ atm}$  e  $T=28 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## Bibliografia

1. Geankoplis, C. J. (1983), *Transport Processes and Unit Operations*, Second Edition, Allyn and Bacon, Inc. Boston.
2. Haigler, B. E.; Pettigrew, C. A.; Spain, J. C. (1992), *Biodegradation of Mixtures of Substituted Benzenes by Pseudomonas sp. Strain JS150*. In *Applied and Environmental Microbiology*, July, p.p. 2237-2244, American Society for Microbiology.
3. Ottengraf, S. P. P.; Meesters, J. J. P.; van den Oever, A. H. C.; Rozema, H. R. (1986), *Biological Elimination of Volatile Xenobiotic Compounds in Biofilters*. In *Bioprocess Engineering*, 1, p.p. 61-69, Springer-Verlag, Eindhoven.
4. Perry, R. H.; Green, D. (1984), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, New York.
5. Reid, R. C.; Pransnitz, J. M.; Sherwood, T. K. (1977), *The Properties of Gases and Liquids*, Third Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York.
6. Ritchie, B. J.; Hill, G. A. (1995), *Biodegradation of Phenol-Polluted Air, Using an External Loop Airlift Bioreactor*. In *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, N.º 62, p.p. 339-344.