



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE INCINERADOR CATALÍTICO PARA REDUÇÃO DE
EMIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS PARA A ATMOSFERA

Campinas

2017

BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE INCINERADOR CATALÍTICO PARA REDUÇÃO DE
EMIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS PARA A ATMOSFERA

*Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestra
em Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. EDSON TOMAZ

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA BÁRBARA MARIA
BORGES RIBEIRO, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. EDSON TOMAZ.

Campinas
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0981-3927>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

R354d Ribeiro, Bárbara Maria Borges, 1990-
Desenvolvimento de incinerador catalítico para redução de emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera / Bárbara Maria Borges Ribeiro.
– Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poluição atmosférica. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Incineração. 4. Combustão catalítica. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Catalytic incinerator development to reduce volatile organic compounds emission to atmosphere

Palavras-chave em inglês:

Air pollution

Volatile organic compounds

Incineration

Catalytic combustion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

Waldir Antonio Bizzo

Antonio Carlos Luz Lisbôa

Data de defesa: 10-07-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 10 de julho de 2017 pela
banca examinadora constituída pelos doutores*:

Prof. Dr. Edson Tomaz
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
Escola de Engenharia Mecânica/Unicamp

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

*A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, por guiar meus passos, por tudo que me tem proporcionado e por colocar pessoas especiais em meu caminho, às quais gostaria de agradecer:

Meus pais, Cleuza e Nestor, por doarem suas vidas em favor da minha, pelo amor incondicional, por sempre me incentivarem e me apoiarem nas minhas escolhas.

Meus irmãos, Murilo e Filipe, pela cumplicidade, amizade, amor e por estarem sempre ao meu lado.

Meus avós e tios, por entenderem a distância, mas a cada reencontro receberem-me num abraço aconchegante.

Meus amigos, Bárbara, Míriam, Gabriel e Denys, pela amizade de longa data e companhia ao longo de toda caminhada. Tatiane e Taciani, pela amizade e cafés durante esses anos de mestrado.

Prof. Dr. Edson Tomaz, por todo conhecimento compartilhado, incentivo, apoio e orientação para a realização deste trabalho.

Professores Dr. Jefferson F. Pinto, pela contribuição no desenvolvimento do processo experimental, tornando este trabalho possível; e, Dr. Raphael S. Suppino, pela colaboração na etapa de caracterização do catalisador.

A equipe do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA): Lucas, pela amizade e cooperação durante a realização dos experimentos; Luana e Tânia, pela amizade e dicas de sobrevivência na pós-graduação; Luís, Bianca, Rodrigo e Diane, mesmo distantes acompanharam o desenvolvimento deste trabalho.

A equipe do Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), pela realização das análises do catalisador.

A Faculdade de Engenharia Química (FEQ), seus professores e funcionários, pela assistência prestada.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (COVs) representam uma importante classe de poluentes atmosféricos, uma vez que estão ligados a problemas ambientais como aumento do efeito estufa, destruição da camada de ozônio e formação do ozônio troposférico. Além disso, causam danos à saúde humana como problemas respiratórios, hepáticos, renais e neurológicos. Alguns destes compostos possuem características mutagênicas e/ou carcinogênicas. Apesar disso, os COVs são amplamente utilizados nas indústrias e possuem diversas fontes de emissão. Existem diferentes tecnologias para controle da emissão destes compostos, dentre elas a incineração catalítica destaca-se como uma alternativa eficaz. Este trabalho propôs a construção de um incinerador catalítico compacto que atue de maneira descentralizada (não necessitando de um coletor central de vapores) bem como o estudo da conversão de COVs em função dos parâmetros de processo. No equipamento desenvolvido, resistências elétricas foram utilizadas para aquecimento dos gases de entrada; um conversor catalítico comercial foi empregado como catalisador; e, tolueno foi utilizado para avaliação da eficiência do processo. Diferentes condições operacionais foram estudadas variando-se a temperatura de entrada dos gases, a concentração de tolueno e o tempo espacial. Foram obtidas conversões superiores a 99 % para diversas condições operacionais. A temperatura mostrou-se a variável de processo de maior influência, uma vez que foi possível atingir elevadas conversões de tolueno mesmo a baixas concentrações e/ou reduzido tempo espacial. O reator catalítico desenvolvido mostrou-se eficiente para tratamento de COVs nas condições operacionais avaliadas e apresenta possibilidade de ser aplicado em fontes de emissões industriais.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; compostos orgânicos voláteis; oxidação catalítica.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are an important class of air pollutants, once they are responsible for some environmental problems such as greenhouse effect, stratospheric ozone reduction, and tropospheric ozone formation. Besides that, VOCs may affect human health like breathing, hepatic, renal and neurological problems; some compounds have mutagenic and carcinogenic characteristics. Despite this, VOCs are largely used in industries and they have diverse emission sources. There are several treatment technologies to control VOCs emission; catalytic incineration appears as a promising alternative. This work proposed the development of a compact catalytic reactor as well as the study of process parameters influence on VOC conversion. In the equipment developed, inlet gases were heated by electrical resistances; the catalyst employed was a commercial automotive catalyst. Toluene was chosen for the process efficiency evaluation. Different operation conditions were studied such as inlet gas temperature, compound concentration and space time. Conversion above 99 % was achieved in several conditions. Temperature showed to be the most important variable process; it was possible to obtain high conversion of toluene even at low concentrations and / or reduced space time. The catalytic reactor developed proved to be efficient for VOCs treatment at the operating conditions evaluated and shows possibilities to be applied at industrial conditions source emissions.

Keywords: Air pollution; volatile organic compounds; catalytic oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Representação das camadas da atmosfera	19
Figura 2.2: Técnicas de controle e remoção de COVs (KHAN; KR. GHOSHAL, 2000, adaptado).	29
Figura 2.3: Processo de incineração catalítica.	33
Figura 3.1: Representação do evaporador desenvolvido.	42
Figura 3.2: Catalisador utilizado e suas dimensões.	42
Figura 3.3: Incinerador catalítico.	44
Figura 3.4: Pontos de tomada de pressão da placa de orifício. (ISO 5167:2/2003, adaptado).	47
Figura 4.1: Representação da reação de oxidação catalítica. (a) Reação ocorre em um catalisador poroso com alta área superficial; (b) Reação ocorre em um catalisador não poroso com baixa área superficial.	55
Figura 4.2: (a) Isoterma de fisissorção do catalisador utilizado; (b) Tipos de isotermas de fisissorção (IUPAC, 1982).	56
Figura 4.3: Representação do comportamento obtido nos testes experimentais.	58
Figura 4.4: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura à montante, $C_0 = 800$ ppmv.	59
Figura 4.5: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura de montante, $C_0 = 1600$ ppmv.	60
Figura 4.6: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura de montante, $C_0 = 2400$ ppmv.	61
Figura 4.7: Tempo espacial crítico (s) em função da concentração inicial de tolueno e da temperatura à montante da colmeia catalítico.	62
Figura 4.8: Conversão catalítica de tolueno e temperatura à jusante em função da concentração (ppmv) a 330 °C e tempo espacial entre $0,080$ s e $0,092$ s.	63
Figura 4.9: Relação entre temperatura à jusante e razão das entalpias.	64
Figura A.1: Fluxograma completo do processo experimental.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição do ar limpo e seco.	20
Tabela 2.2: Classes de poluentes atmosféricos.	21
Tabela 2.3: Algumas classes de compostos orgânicos voláteis e suas aplicações industriais.	23
Tabela 2.4: Mecanismos de desativação do catalisador.	37
Tabela 3.1: Propriedades do tolueno.	41
Tabela 4.1: Resultado da análise de adsorção de N ₂	54
Tabela 4.2: Composição química elementar catalisador e do suporte.	57
Tabela 4.3: Tempo espacial crítico (s).	65
Tabela 4.4: Condição operacional proposta.	66
Tabela B.1: Dados experimentais obtidos (continua).	81
Tabela B.2: Dados e parâmetros para determinação da vazão de gases utilizando a placa de orifício (continua).	84
Tabela B.3: Análise de recuperação de calor no processo (continua).	88

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Composto orgânico volátil
EDS	Espectrometria de raio X
LII	Limite inferior de inflamabilidade
LSI	Limite superior de inflamabilidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NO _x	Óxidos de nitrogênio
POA	Processo oxidativo avançado
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
THC-FID	Monitor contínuo de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chamas

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos

C	Concentração real de COVs (ppmv)
C_0	Concentração de COVs à montante do catalisador (ppmv)
C_d	Coeficiente de descarga
C_f	Concentração de COVs à jusante do catalisador (ppmv)
c_p	Calor específico dos gases a pressão constante (kJ/kmol.K)
c_v	Calor específico dos gases a volume constante (kJ/kmol.K)
d	Diâmetro interno da placa de orifício (m)
D	Diâmetro da tubulação (m)
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
h	Deslocamento do fluido manométrico (m)
k	Razão entre c_p e c_v
n	Número de poros aparentes no diâmetro da colmeia
$(n+1)$	Número de parede dos poros
\dot{n}_{ar}	Vazão molar de ar (kmol/s)
\dot{n}_{cov}	Vazão molar de composto orgânico volátil (kmol/s)
\dot{q}	Calor dissipado nas paredes do reator (kJ/s)
q_m	Vazão mássica dos gases no sistema (kg/s)
q_v	Vazão volumétrica dos gases de alimentação (L/h; m ³ /h; m ³ /s)
R	Constante universal dos gases
Re_D	Número de Reynolds
r_H	Razão entre as entalpias $\Delta\dot{H}_{gerado}^*$ e $\Delta\dot{H}_{aquecimento}$
T_{amb}	Temperatura ambiente média no período de realização dos testes

	experimentais (°C; K)
T_J	Temperatura à jusante (°C; K)
T_M	Temperatura à montante (°C; K)
T_{Tamman}	Temperatura de coalescência do metal (°C)
V	Velocidade de escoamento dos gases de exaustão (m/s)
$V_{amostra}$	Volume da amostra (L)
$V_{ar\ de\ diluição}$	Volume de ar utilizado para diluição (L)
$V_{colmeia}$	Volume de vazios do catalisador (L)
x	Fração de reação
X	Conversão de COVs (%)

Letras gregas

β	Razão entre os diâmetros da placa de orifício
$\Delta\dot{H}_{aquecimento}$	Entalpia necessária para aquecimento dos gases de entrada (kJ/s)
$\Delta\dot{H}_{gerado}^*$	Entalpia gerada pela reação de oxidação catalítica descontado o calor dissipado através das paredes do reator (kJ/s)
$\Delta\dot{H}_r$:	Entalpia gerada pela reação de COV (kJ/s)
Δp	Diferença de pressão no fluido manométrico (Pa)
E	Fator de expansão
ρ_1	Massa específica dos gases de exaustão (kg/m ³)
ρ_2	Massa específica do fluido manométrico (kg/m ³)
T	Tempo espacial (s)
$\tau_{crítico}$	Tempo espacial crítico (s)
ν	Viscosidade cinemática dos gases de exaustão (m ² /s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivo	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Poluição Atmosférica	18
2.2	Compostos Orgânicos Voláteis	22
2.2.1	Fontes de Emissão de COVs	24
2.2.2	Efeitos Nocivos.....	27
2.2.3	Controle e degradação de COVs	28
2.3	Incineração Catalítica	32
2.3.1	Descritivo do processo de incineração catalítica.....	33
2.3.2	Variáveis do processo	34
2.3.3	Recuperação de calor no processo.....	38
3	Material e Métodos	39
3.1	Processo Experimental de Incineração Catalítica	39
3.1.1	Montagem Experimental	39
3.1.2	Composto utilizado.....	41
3.1.3	Catalisador	42
3.1.4	Reator Catalítico.....	43
3.1.5	Análise de Hidrocarbonetos Totais.....	44
3.2	Caracterização do Catalisador Comercial	45
3.2.1	Características Morfológicas	45
3.2.2	Composição Química Elementar.....	45
3.3	Determinação da Vazão dos Gases	46
3.3.1	Construção da Placa de Orifício.....	46
3.3.2	Cálculo para Determinação da Vazão	47
3.4	Determinação do Tempo Espacial.....	49

3.5	Determinação da Conversão de COVs.....	50
3.6	Experimentos Realizados	51
3.7	Análise da Recuperação Energética no Processo.....	52
4	Resultados e Discussões.....	54
4.1	Caracterização do Catalisador Comercial	54
4.1.1	Características Morfológicas	54
4.1.2	Composição Química Elementar.....	56
4.2	Influência dos Parâmetros de Processo	57
4.2.1	Influência da Temperatura	58
4.2.2	Influência da Concentração.....	62
4.3	Análise da Recuperação Energética no Processo.....	63
4.4	Condição Operacional Proposta.....	65
5	Conclusões	67
6	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	68
7	Referências Bibliográficas	69
	APÊNDICE A.....	78
	APÊNDICE B.....	80

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um tema muito discutido desde meados do século passado. Várias conferências e acordos internacionais foram feitos. A primeira foi a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, realizada em 1972 em Estocolmo na Suécia, cujo objetivo foi alertar os países sobre as consequências da degradação do meio ambiente. Desde então, outros encontros entre países ocorreram com o objetivo de criar medidas para reduzir os danos ambientais causados pelo homem. Entre os temas discutidos está a redução da geração e da emissão de gases de efeito estufa.

Dentre os gases que intensificam o efeito estufa no planeta estão os compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes compostos são amplamente empregados nas indústrias, principalmente, como solventes e combustíveis. A emissão de COVs nos processos industriais pode ser fugitiva ou evaporativa, incluindo respiro de tanques, sistemas de alívio, vasos inertizados. Além de acentuar o efeito estufa, quando lançados na atmosfera, os COVs reagem com óxidos de nitrogênio (NO_x) formando ozônio troposférico, um poluente prejudicial à saúde e ao meio ambiente.

Existem diferentes técnicas para o controle e tratamento de COVs, sendo que as mais empregadas são adsorção e incineração térmica. Adsorção é uma técnica na qual ocorre transferência de fase do composto, ou seja, o vapor do poluente é adsorvido em um sólido, normalmente carvão ativado. No entanto, apesar de eficiente, esta técnica apresenta alguns inconvenientes, como a necessidade de um tratamento posterior e o risco de fogo devido ao estoque de carvão ativado.

Já a incineração térmica, embora eficiente, tem um alto consumo de energia, suprida por combustível auxiliar (GLP ou gás natural) para manter as elevadas temperaturas de operação. Neste processo também há formação de compostos indesejados como NO_x , devido à alta quantidade de combustível auxiliar necessário e às altas temperaturas de operação. Além disso, é preciso que as diferentes fontes de emissão sejam direcionadas a um coletor central de vapores antes de serem enviadas ao equipamento para tratamento. Como alternativa a estes tratamentos, existe a incineração catalítica, a qual opera a temperaturas mais baixas que o processo térmico, devido à presença de um catalisador.

Neste contexto, o presente trabalho propôs a construção de um equipamento de incineração catalítica compacto e capaz de operar de maneira descentralizada, não exigindo um sistema central de coleta de vapores. O equipamento desenvolvido pode ser empregado em áreas classificadas de risco, uma vez que não possui chama, pois o aquecimento dos gases é feito por resistências elétricas. Um catalisador automotivo comercial foi utilizado como catalisador neste processo, o que facilita a manutenção do equipamento, já que o catalisador pode ser encontrado no mercado. Por fim, este trabalho também estudou as condições operacionais do processo objetivando atender às vazões de gases comumente encontradas nas indústrias, ou seja, entre 10 m³/h e 200 m³/h. Além disso, as temperaturas variaram de 270 °C a 360 °C. Diferentes combinações entre as variáveis de processo (temperatura, vazão e concentração de poluente) foram estudadas, visando obter a melhor condição de operação com alta eficiência de conversão de COVs.

Nos capítulos seguintes são apresentados: Revisão Bibliográfica, contextualizando as fontes de emissão de COVs, seus efeitos adversos e as possíveis técnicas de tratamento; Material e Métodos, o qual descreve o processo estudado e apresenta os cálculos necessários à execução dos testes; Resultados e Discussões, o qual apresenta os resultados obtidos experimentalmente; e Conclusões.

1.1 Objetivo

Este trabalho teve por objetivos o desenvolvimento de um incinerador catalítico compacto bem como o estudo das influências das variáveis de processo sobre a conversão de oxidação de um composto orgânico volátil. O incinerador foi projetado e construído para que possa atuar de maneira descentralizada (não necessitando de um coletor central de vapores) e em áreas classificadas de risco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição Atmosférica

A humanidade sempre utilizou vários recursos naturais para atender suas necessidades, tais como: produção e consumo de alimentos, transporte, higiene, entre outros. No entanto, desde a Revolução Industrial (século XVIII), devido ao rápido crescimento urbano e industrial, intensificou-se a emissão de poluentes a partir da queima de combustíveis fósseis, o desmatamento de florestas e outras atividades (USEPA, 2016).

No Brasil, a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981), Art. 3º, parágrafo único, considera poluição:

“degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Desta maneira, poluição pode ser considerada qualquer intervenção natural ou antropogênica que cause um desequilíbrio ao meio ambiente, afetando fauna, flora e seres humanos. Neste contexto são identificados diversos tipos de poluição: sonora, visual, do solo, da água e do ar. Esta última, de acordo com Braga *et al.* (2005), tem despertado interesse ao meio acadêmico devido à dimensão dos problemas causados na qualidade da saúde humana, dos ecossistemas e dos bens construídos.

Para compreender a poluição atmosférica, suas causas e efeitos, é necessário conhecer a importância da atmosfera e sua composição. De maneira geral, a atmosfera é uma massa gasosa ao redor da Terra, com aproximadamente 800 km de altura a partir da superfície do planeta. Como a densidade da atmosfera diminui com o aumento da altitude, mais de 99% de sua massa total encontra-se a

30 km da superfície da Terra. Comparada à massa do planeta, pode-se dizer que a atmosfera é uma fina camada protetora (HODGES, 1977 *apud* ROCHETTO, 2012).

A atmosfera é dividida em cinco regiões, classificadas por suas propriedades físico-químicas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. A troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre, estendendo-se desde a superfície até aproximadamente 11 km de altitude, e é nesta região que ocorrem os fenômenos meteorológicos que caracterizam o clima. A dimensão da estratosfera vai desde o limite superior da troposfera até aproximadamente 45 km da superfície da Terra, sendo que nesta região está concentrado o ozônio, responsável por filtrar os raios ultravioletas e proteger a Terra (TOLENTINO; ROCHA-FILHO; SILVA, 2004). Essas duas camadas são as mais estudadas e as que mais interessam quando se trata de poluição atmosférica, pois são as mais diretamente afetadas e podem ter suas composições alteradas. As camadas da atmosfera estão apresentadas na Figura 2.1 (sem escala).

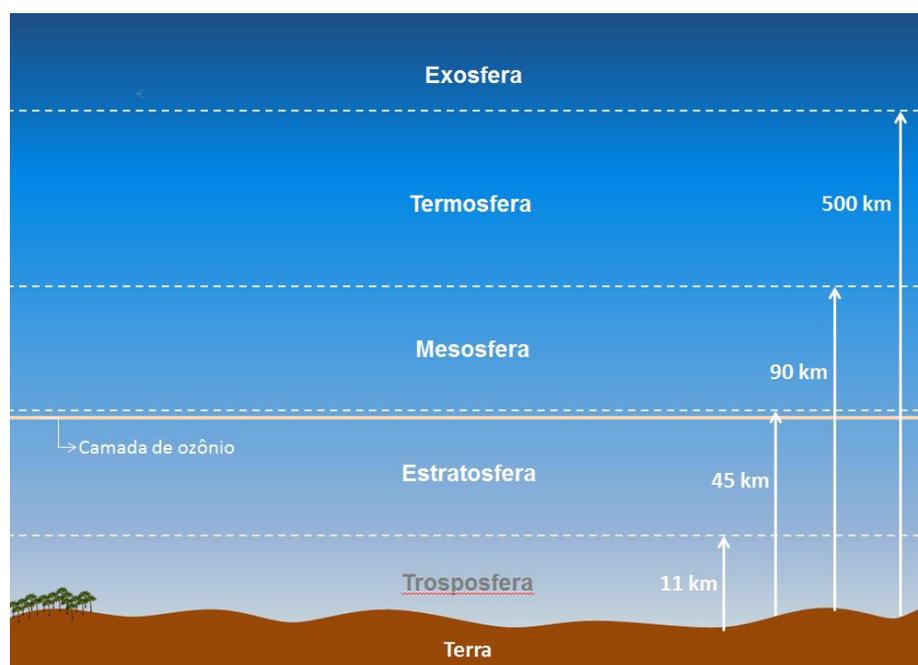


Figura 2.1: Representação das camadas da atmosfera

A composição da atmosfera varia conforme a altitude. Nela, estão presentes compostos que são característicos da região, provenientes de processos naturais do planeta, processos vitais ou tecnológicos implantados na superfície. Assim, considera-se como referência o ar seco e limpo para determinação da composição atmosférica, apresentada na Tabela 2.1. Basicamente, consiste de 78%

de gás nitrogênio (N₂), 21% de gás oxigênio (O₂), 0,9% de argônio (Ar) e o restante são gases traços (TOLENTINO; ROCHA-FILHO; SILVA, 2004).

Tabela 2.1: Composição do ar limpo e seco.

Componente	Concentração (ppm)
Nitrogênio	780.800
Oxigênio	209.500
Argônio	9.300
Gás carbônico	375
Neônio	18
Hélio	5,2
Metano	1,8
Criptônio	1,1
Hidrogênio	0,53
Xenônio	0,086

Fonte: (TOLENTINO; ROCHA-FILHO; SILVA, 2004, adaptado).

Os poluentes atmosféricos estão entre os gases traços e, apesar de apresentarem baixíssimas concentrações na atmosfera, são de extrema importância, pois são os principais responsáveis pelas reações químicas que nela ocorrem, determinando as suas características (ROCHETTO, 2012).

O nível da poluição atmosférica é determinado através da medição da quantidade de poluentes presentes no ar (CETESB, 2015). A Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/1990, Art. 1º, parágrafo único, define poluente atmosférico:

“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, fauna e flora, prejudicial à segurança e às atividades normais da comunidade”.

Portanto, um composto químico é considerado poluente desde que sua concentração e intensidade ultrapassem os níveis considerados aceitáveis pela legislação e que possam ser prejudiciais aos homens, animais, plantas e materiais.

Os poluentes podem ser classificados como primários, quando são emitidos diretamente pela fonte poluidora, ou secundários, quando são formados na atmosfera devido a reações entre os poluentes primários e componentes naturais, por exemplo, os oxidantes fotoquímicos (CETESB, 2015). Diferentes classes de poluentes atmosféricos estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classes de poluentes atmosféricos.

Classe	Compostos
Compostos de enxofre	SO ₂ , SO ₃ , compostos de enxofre reduzidos (H ₂ S, mercaptanas, dissulfeto de carbono, etc.), sulfatos.
Compostos de nitrogênio	NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ , nitratos.
Compostos orgânicos	Hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos.
Monóxido de carbono	CO
Compostos halogenados	HCl, HF, cloretos, fluoretos.
Metais pesados	Pb, Cd, As, Ni, etc.
Material particulado	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido em suspensão na atmosfera.
Oxidantes fotoquímicos	O ₃ , formaldeído, acroleína, PAN, etc.

Fonte: (CETESB, 2015).

As concentrações destes e de outros poluentes na atmosfera dependem não só da quantidade emitida nas fontes poluidoras, como também das condições meteorológicas do local, responsáveis pelo transporte, transformação e dispersão dos poluentes emitidos, determinando uma maior ou menor diluição dos mesmos (CETESB, 2015).

Dentre as classes de poluentes, os compostos orgânicos são de extrema importância, pois participam de reações fotoquímicas na atmosfera, gerando poluentes secundários, como o ozônio troposférico e outros oxidantes que formam o

smog fotoquímico. Além disso, causam danos à saúde, já que muitos destes compostos apresentam características carcinogênicas e/ou mutagênicas.

2.2 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uma importante classe de poluentes presentes na troposfera de grandes centros urbanos e industriais.

Dentre as diferentes definições de COVs, a mais aceita atualmente é dada pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2015) que descreve compostos orgânicos voláteis como:

“qualquer composto químico orgânico cuja composição torna a evaporação possível em condições atmosféricas normais de temperatura e pressão, sendo qualquer composto de carbono que participa ativamente de reações fotoquímicas na atmosfera, exceto carbono, monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio.”

Os COVs estão presentes na atmosfera como resultado de atividades humanas (antropogênicas) e de processos naturais (biogênicos), estes geralmente em menor quantidade. Dentre os processos biogênicos nos quais ocorre liberação de COVs incluem-se emissões por plantas, árvores, queimadas naturais e processos anaeróbios em pântanos. Com relação às fontes antropogênicas podem ser citadas a queima incompleta e evaporação de combustíveis e outros produtos orgânicos emitidos por veículos, processos industriais, processos de estocagem, agricultura, entre outros (CETESB, 2015; DERWENT, 1995).

Os COVs podem ainda ser divididos em classes (ou famílias) de acordo com suas características e estrutura química. Na Tabela 2.3 estão descritas algumas dessas famílias e suas aplicações industriais.

Tabela 2.3: Algumas classes de compostos orgânicos voláteis e suas aplicações industriais.

Classe	Aplicação industrial
Hidrocarbonetos alcanos	Combustíveis para uso industrial, comercial e doméstico, matéria-prima para obtenção de outros produtos químicos. ^a
Hidrocarbonetos aromáticos	Produtos e formulações de produtos como: petroquímicos, tintas, medicamentos e detergentes. ^c
Hidrocarbonetos halogenados	Tintas, adesivos, manufatura de medicamentos, síntese de polímeros, solventes em reações químicas e agentes de limpeza. ^c
Álcoois	Cosméticos e produtos de cuidados pessoais, aerossóis, tintas e adesivos. ^{a,c}
Cetonas	Cosméticos e produtos de cuidados pessoais, aerossóis, vernizes, diluentes de tintas e adesivos. ^{a,c}
Ésteres	Plásticos, resinas, perfumes, plastificantes, aromatizantes. ^a
Éteres	Resinas, tintas, vernizes, corantes, sabões, cosméticos. ^a
Aldeídos	Cosméticos, adesivos plásticos, materiais de construção, produtos de limpeza, desinfetantes, carpetes e tecidos. ^c
Terpenos	Desodorizantes perfumados, polidores, tecidos, amaciantes de roupas, bebidas, alimentos. ^a

Fontes: (^aCRUMP, 1995; ^bGOMES, DVORSAK e HEIL, 2005; ^cKAMAL, RAZZAK e HOSSAIN, 2016)

Diante do exposto, são várias as classes de COVs e seus usos nas indústrias químicas e petroquímicas são diversos. Embora não exista legislação específica para estes compostos, é importante o monitoramento, controle e redução deles na atmosfera, pois além de possuírem inúmeras fontes de emissão, são considerados poluentes de efeito regional, ou seja, alteram a qualidade do ar da região próxima à fonte de emissão, podendo afetar a vida da comunidade do entorno. Além disso, são poluentes primários que participam de reações fotoquímicas relacionadas a problemas ambientais, como a formação do ozônio troposférico e a destruição da camada de ozônio. A seguir, serão apresentadas as fontes de emissão, efeitos nocivos causados por estes compostos e as técnicas de controle e tratamento.

2.2.1 Fontes de Emissão de COVs

A presença de COVs na atmosfera pode ser de origem natural ou antrópica, a partir de inúmeras fontes, tornando difícil inventariar precisamente estes compostos. No entanto, destacam-se algumas fontes antropogênicas que têm maior contribuição na concentração destes compostos na atmosfera, tais como produção e uso de combustíveis fósseis, processos industriais, agricultura, tratamento de água, utilização de solventes, entre outros. Os subitens seguintes exemplificarão algumas dessas principais fontes.

2.2.1.1 Emissão de COVs a partir da atividade industrial

Áreas industriais, especialmente refinarias e indústrias químicas, são importantes fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis, produzidos através dos processos, tanques de estocagem, transporte e área de resíduos (RAS-MALLORQUÍ *et al.*, 2007). Vários estudos de monitoramento de COVs têm sido feitos ao redor de complexos petroquímicos.

Cetin, Odabasi e Seyfioglu (2003) estudaram a concentração de COVs em pontos localizados ao redor de um complexo petroquímico e de uma refinaria em Izmir, Turquia. As concentrações encontradas nestes locais foram superiores às encontradas em um bairro mais afastado. O volátil mais abundante foi 1,2-dicloroetano (aditivo para gasolina com chumbo usado no refino de petróleo e produto intermediário da fabricação de cloreto de vinila no complexo petroquímico) seguido de etanol e acetona. Os autores observaram que as concentrações foram maiores durante o verão e atribuem isto ao aumento da evaporação de COVs de fontes fugitivas, como resultado de temperaturas mais elevadas.

Ras-Mallorquí *et al.* (2007) analisaram regiões urbanas e industriais em Tarragona, Espanha, cidade com um importante centro petroquímico, indústria química, refinaria e porto industrial. Foram detectados 24 compostos orgânicos voláteis na área industrial, sendo que dentre os mais abundantes estão: cloreto de metileno, 1,4-diclobenzeno, clorofórmio e estireno; destes, apenas o 1,4-diclorobenzeno não é produzido no polo industrial. Já em áreas urbanas com intenso tráfego de veículos, os compostos mais abundantes encontrados foram BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) seguidos por 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-

trimetilbenzeno, estireno e 1,4-diclorobenzeno. Os autores afirmam que a emissão industrial pode influenciar a atmosfera urbana, como foi o caso do estireno.

Wang *et al.* (2013) fizeram um estudo de emissões industriais de compostos orgânicos voláteis de seis indústrias na China (fabricação de veículos, impressão, revestimento de equipamentos, fabricação de produtos eletrônicos, fabricação de móveis e *biopharming*). Mais de 60 compostos foram detectados, sendo os principais: benzeno, ésteres, álcoois, cetonas, alcanos, cloroalcanos e alcenos, cujas concentrações variaram entre os diferentes processos e indústrias.

2.2.1.2 Emissão de COVs a partir da atividade veicular

A atividade veicular é considerada a principal fonte de emissões de compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana. Tais emissões acontecem devido à combustão incompleta de combustíveis e pela perda por emissões evaporativas (cárter, tanque de combustível e carburador) (LORA, 2000). Em 2014, havia 1,2 bilhões de veículos em circulação pelo mundo (VOELCKER, 2014). No Brasil, eram 84,5 milhões de unidades no mesmo período (BRASIL, 2014), das quais 11,8 milhões apenas na região de São Paulo (SÃO PAULO, 2014).

Um dos métodos utilizados para diminuir o impacto das emissões veiculares é o estabelecimento de normas. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 18 de 1986 criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Dentre seus objetivos estão: redução de emissão de poluentes nos veículos, promoção do desenvolvimento tecnológico nacional, promoção da melhoria das características dos combustíveis líquidos, criação de programas de inspeção e manutenção para automóveis em uso. Apesar de programas de melhoria como esse, a emissão de poluentes continua intensa devido ao aumento da quantidade de veículos em vias públicas.

Alvim *et al.* (2011) identificaram os principais COVs presentes na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Foram identificados 69 compostos, sendo as espécies com maiores concentrações: isopentano (6,21 ppbv), seguido de eteno (5,61 ppbv), formaldeído (5,00 ppbv), acetaldeído (4,00 ppbv), butano (3,40 ppbv), tolueno (2,86 ppbv), 1-buteno (2,57 ppbv), etano (2,5 ppbv),

pentano (2,31 ppbv) e propano (2,09 ppbv). A presença destes compostos na atmosfera foi atribuída à atividade veicular na região estudada.

Ueda e Tomaz (2011) estudaram a presença de hidrocarbonetos na atmosfera da Região Metropolitana de Campinas (RMC), sendo que do total emitido, 82,5% são de fontes veiculares e apenas 17,5% de fontes industriais, comprovando que os veículos são os principais responsáveis pela presença destes compostos na atmosfera da região. Sendo assim, para melhorar a qualidade do ar da RMC, devem ser controladas as emissões veiculares.

2.2.1.3 Emissão de COVs em ambientes fechados

As pessoas passam a maior parte do tempo em ambientes fechados (atmosfera *indoor*), seja em casa ou no trabalho. Se este ambiente está poluído, seus habitantes podem apresentar inúmeros sintomas como dores de cabeça, náusea, irritabilidade, problemas respiratórios, que podem se tornar problemas de saúde mais sérios a longo prazo.

A presença de COVs *indoor* pode ser originada na atmosfera externa (*outdoor*), bem como em diferentes fontes internas. As principais fontes de COVs no que diz respeito a materiais e equipamentos são: adesivos, impermeabilizantes, coberturas de pisos, mobília, sistemas de aquecimento residencial, materiais isolantes, tintas, papéis de parede, produtos de limpeza, entre outros (CRUMP, 1995).

Godoi *et al.* (2013) analisaram a presença de COVs, especialmente os BTEX, em escolas localizadas perto de indústrias petroquímicas e rodovias de tráfego intenso de veículos em Curitiba-PR. Também foram encontrados ácido fórmico e ácido acético, formados a partir de compostos emitidos pelos veículos. Os autores verificaram ainda que as concentrações de BTEX não tiveram diferença significativa entre os ambientes interno e externo, indicando que a atmosfera *outdoor* definia a qualidade do ar interior neste caso.

Can *et al.* (2015) estudaram a presença de COVs no Departamento de Pintura e Gravura da Faculdade de Belas Artes da Universidade de Anadolu, na Turquia. As maiores concentrações de COVs foram observadas em oficinas de pintura a óleo e estudos de vitrais, sendo que as concentrações obtidas na oficina de

vidro colorido foram mais elevadas que em outros pontos de amostragens. Dentre os compostos identificados estão: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno.

Diante dos trabalhos supracitados, percebe-se que a poluição atmosférica *indoor* é resultante de produtos utilizados no ambiente interno, no entanto, também recebe contribuição da poluição proveniente do ambiente externo.

2.2.2 Efeitos Nocivos

Dentre os problemas de saúde, causados diretamente por COVs, estão irritação nos olhos, nariz e garganta, problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos (CRUMP, 1995; DERWENT, 1995). Alguns COVs estão presentes em níveis considerados seguros para a saúde humana para uma exposição de curto tempo, porém, podem ter efeitos mutagênicos ou carcinogênicos após longo período de exposição a essas substâncias (RAS-MALLORQUÍ *et al.*, 2007). Assim, o efeito nocivo dos poluentes à saúde humana é mais perigoso considerando exposições prolongadas e praticamente contínuas às quais a população é submetida diariamente.

A relação entre os COVs e o câncer é objeto de estudo de muitas pesquisas pelo mundo. O benzeno, um dos compostos mais comuns, é comprovadamente carcinogênico. Este composto é altamente volátil e a exposição a ele se dá principalmente por inalação (WHO, 2010). Já o tolueno, solvente muito utilizado em indústrias, é classificado como não carcinogênico, embora possa provocar danos ao sistema neurológico, afetar a fertilidade e o feto (NIOSH, 2016).

Além de apresentarem riscos à saúde humana, os compostos orgânicos voláteis participam ativamente de reações fotoquímicas relacionadas a fenômenos que são problemas ambientais, como a formação do ozônio troposférico, contribuição para a redução de ozônio estratosférico (camada de ozônio), aumento do efeito estufa, e, ainda, suas moléculas se acumulam e persistem no ambiente (DERWENT, 1995).

As reações fotoquímicas na atmosfera dão origem ao fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico ou, apenas, *smog*, denotando uma atmosfera fotoquimicamente oxidante. O *smog* é formado pela reação entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na presença de luz solar e em atmosfera estagnada. O primeiro oxidante a ser formado é o ozônio, e logo outros oxidantes são formados nestas

condições, tais como: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peróxidos orgânicos e nitrato de peroxiacetila (PAN) (MANAHAN, 1994). A formação destes compostos não acontece simultaneamente às suas emissões, mas um tempo depois e a certa distância da fonte de emissão dos poluentes requeridos para sua formação (SEINFELD, 1989).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015) destaca que, dentre os COVs presentes na atmosfera urbana, estão os compostos aromáticos monocíclicos, principalmente benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos, os quais participam ativamente das reações de formação do ozônio troposférico. A presença de ozônio a baixa altitude pode causar efeitos para a saúde humana, como problemas respiratórios, desencadear asma, reduzir a função pulmonar e causar doenças pulmonares (WHO, 2015), além de reduzir a visibilidade, a intensidade de radiação solar direta, causar danos a materiais como borracha, tintas e tecidos e ser tóxico às plantas, pois provoca a destruição da clorofila e a interrupção da fotossíntese (MANAHAN, 1994).

2.2.3 Controle e degradação de COVs

De acordo com Passant (1995), a redução de emissão de compostos orgânicos voláteis de fontes estacionárias pode ocorrer por quatro abordagens distintas, individualmente ou combinadas:

- **Gestão de recursos materiais:** melhoria de gestão e controle de processos para minimizar emissões e desperdício. Um exemplo de recurso material são os solventes utilizados no processo produtivo. Algumas estratégias de gerenciamento e controle podem contribuir para a redução de emissão de COVs como: procedimento de operação de processo, manutenção constante e uso de sistema de controle operacional dos equipamentos. Contudo, técnicas complementares são necessárias para reduzir consideravelmente as emissões.
- **Reformulação do produto:** redução ou eliminação de solventes orgânicos na formulação do produto contribui para diminuição da liberação de COVs para a atmosfera. Esta técnica nem sempre é aplicável, pois depende do produto a ser reformulado.

- **Modificação do processo:** pode-se reduzir a emissão de COVs em um processo melhorando-o ou fazendo modificações no equipamento utilizado. São exemplos deste método alterações da matéria-prima, controle de fluxos e vazões do processo, melhoria dos acessórios, como válvulas e bombas.
- **Técnicas de pós-tratamento** (*end-of-pipe*): tratamento de emissões de um processo através de tecnologias especializadas, às quais degradam ou capturam a emissão. As técnicas de tratamento podem ser divididas em dois grupos: destrutivas (promovem a degradação completa ou oxidação total dos COVs) e recuperativas (visam transferir os poluentes gasosos para fase líquida ou sólida). Na Figura 2.2 pode-se observar um esquema dos possíveis tratamentos dos compostos orgânicos voláteis, em que se destaca o processo de incineração catalítica.

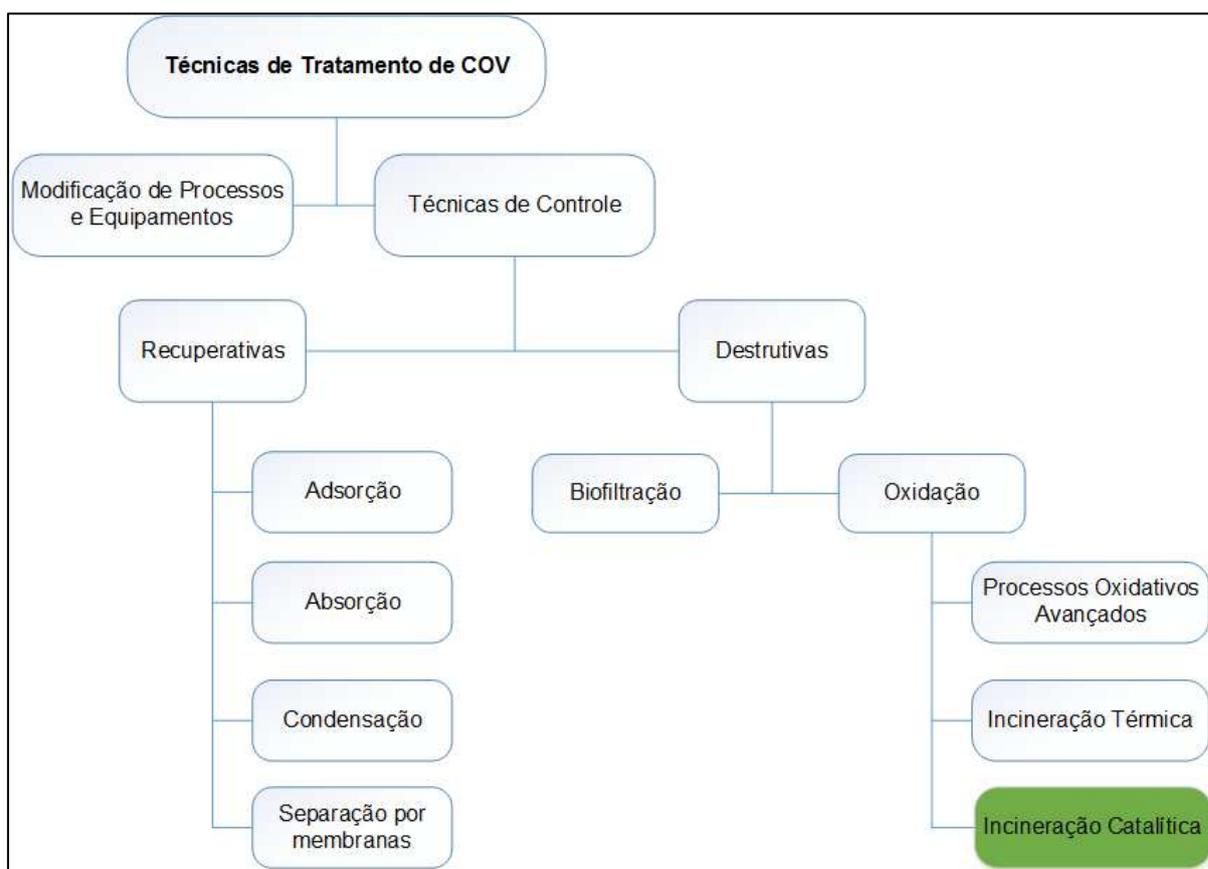


Figura 2.2: Técnicas de controle e remoção de COVs (KHAN; KR. GHOSHAL, 2000, adaptado).

Como esquematizado na Figura 2.2, os tratamentos recuperativos de COVs são classificados em: condensação, absorção, adsorção e separação por membranas. O mais utilizado para recuperação de COVs é o processo de adsorção, normalmente realizado com carvão ativado, embora outros adsorventes também possam ser utilizados. Neste processo, as moléculas do poluente são adsorvidas na superfície e nos poros do adsorvente, transferindo o vapor de COVs para a fase sólida. Já na absorção, a corrente contaminada entra em contato com um solvente líquido transferindo os COVs para a fase líquida, tornando o fluxo de gás limpo. Ambas as técnicas citadas necessitam de um tratamento posterior antes da destinação final. Outro tratamento recuperativo é a condensação, na qual os compostos são resfriados à temperatura abaixo de seu ponto de orvalho passando-os para a fase líquida, sendo mais aplicada para COVs com ponto de ebulição elevado em relação às condições ambientes. Por fim, tem-se a separação por membranas que se baseia na diferença de pressão entre dois lados, o da alimentação e o do permeado. As mais comuns para recuperação de solventes (COVs) do ar são a permeação gasosa e a osmose reversa (KHAN; GHOSHAL, 2000; PARMAR; RAO, 2008; PASSANT, 1995). Importante ressaltar que essas tecnologias são vantajosas somente quando se deseja reaproveitar os compostos orgânicos.

Dentre as técnicas destrutivas, têm-se o tratamento biológico e os processos oxidativos. No tratamento biológico, a degradação de poluentes orgânicos é realizada por uma população de microrganismos que se desenvolve sobre um sólido poroso (casca de árvores, por exemplo) por onde a corrente contaminada gasosa flui (KHAN; GHOSHAL, 2000; PARMAR; RAO, 2008; PASSANT, 1995).

Já os processos oxidativos podem ser classificados em: processo oxidativo avançado (POA), incineração térmica e incineração catalítica. Os POAs utilizam agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2 , por exemplo) altamente reativos para desencadear reações de oxidação na presença de luz, convertendo os poluentes em substâncias menos nocivas como gás carbônico e água (BARONI, 2010).

A técnica destrutiva mais utilizada para tratamento de COVs é a incineração, pois a combustão completa de hidrocarbonetos produz apenas gás carbônico e vapor de água, tornando este método atrativo. Entretanto, quando a mistura gasosa a ser tratada contém compostos clorados e sulfurados a combustão completa inclui produtos como ácido clorídrico (HCl) e dióxido de enxofre (SO_2), o

que exigiria um tratamento complementar, aumentando o custo do processo (VATAVUK, 2000).

A etapa mais importante da incineração é a câmara de combustão onde o afluente é queimado. Geralmente, a temperatura da corrente de entrada é muito menor que a temperatura de combustão, portanto, para dar início ao processo é necessário um incremento de energia, o qual é feito com a adição de combustível auxiliar (por exemplo, gás natural). A combustão pode ser realizada em incinerador térmico ou catalítico (VATAVUK, 2000).

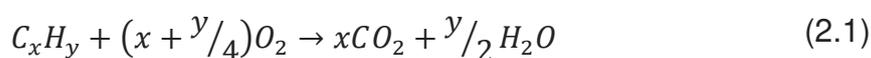
Os sistemas de incineração térmica podem apresentar alta eficiência na remoção e destruição de compostos orgânicos, podendo ser superiores a 99%. Para alcançar esta conversão alguns fatores são requeridos como: aquecer a corrente gasosa contaminada até temperaturas elevadas (entre 650 °C e 1.100 °C), manter este parâmetro por tempo adequado para que ocorra a oxidação dos COVs, além de ter turbulência suficiente para garantir uma boa mistura entre o poluente e o comburente. Por outro lado, quando o processo não é realizado corretamente há formação de compostos intermediários, devido à combustão incompleta. Além disso, altas temperaturas de operação no processo favorecem a formação de óxidos de nitrogênio, considerado um importante poluente atmosférico. E ainda quanto maior a temperatura necessária para a incineração térmica maior o consumo de combustível auxiliar, aumentando o custo operacional do processo. (EVERAERT; BAEYENS, 2004; KHAN; KR. GHOSHAL, 2000; VAN DER VAART; VATAVUK; WEHE, 1991).

A incineração catalítica é uma alternativa à incineração térmica, pois devido à presença de um catalisador é possível que o processo opere a temperaturas reduzidas (abaixo de 500 °C). Com efeito, menos energia é necessária para o aquecimento da corrente gasosa a ser tratada, reduzindo os custos operacionais do processo. Além disso, baixa temperatura de operação e a presença do catalisador minimiza a formação de compostos indesejados como NO_x, comparado ao processo térmico (KHAN; GHOSHAL, 2000; LIOTTA, 2010; MATEJOVÁ et al., 2012; PASSANT, 1995; VAN DER VAART; VATAVUK; WEHE, 1991b; VATAVUK, 2000). A incineração catalítica é mais bem detalhada no item 2.3.

É importante ressaltar que tanto na incineração térmica como na catalítica é recomendável que a concentração de COVs seja, no máximo, igual a 25% do LII (Limite Inferior de Inflamabilidade) para evitar possíveis acidentes.

2.3 Incineração Catalítica

Como já citado anteriormente, a oxidação catalítica é um processo de destruição de COVs e, tecnicamente, pode ser realizada de várias maneiras. Diferem-se pelos catalisadores, que podem ser metais nobres, óxidos metálicos e misturas desses para obter alto nível de degradação. A presença do catalisador permite que a conversão do composto orgânico volátil em CO₂ e água (Equação 2.1) ocorra a temperaturas mais baixas (menores que 500 °C), fazendo com que seja necessário menos combustível auxiliar no processo (JENNINGS *et al.*, 1985; KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; OJALA *et al.*, 2011).



Alguns fatores podem influenciar o incinerador catalítico:

- Temperatura de operação;
- Tempo espacial;
- Concentração e espécie de COVs;
- Natureza do catalisador;
- Quantidade de calor recuperada no processo.

Todas essas variáveis devem ser consideradas simultaneamente para que se obtenha o melhor desempenho do equipamento. Uma das principais vantagens deste sistema é o baixo custo com combustível auxiliar para queima; portanto, o *design* e a recuperação de calor (se usada) são muito importantes. (JENNINGS *et al.*, 1985).

Os conversores catalíticos apresentam eficiência de destruição de COVs entre 90% e 95%, normalmente. A degradação de 98%, ou superior, depende da concentração de entrada e pode ser necessário grande volume de catalisador, assim como temperaturas mais elevadas (JENNINGS *et al.*, 1985; KHAN; GHOSHAL, 2000).

Os subitens a seguir apresentam mais detalhes sobre a operação e variáveis do processo.

2.3.1 Descritivo do processo de incineração catalítica

Existem diferentes configurações para o processo de oxidação catalítica; a Figura 2.3 representa simplificada uma das possíveis opções.

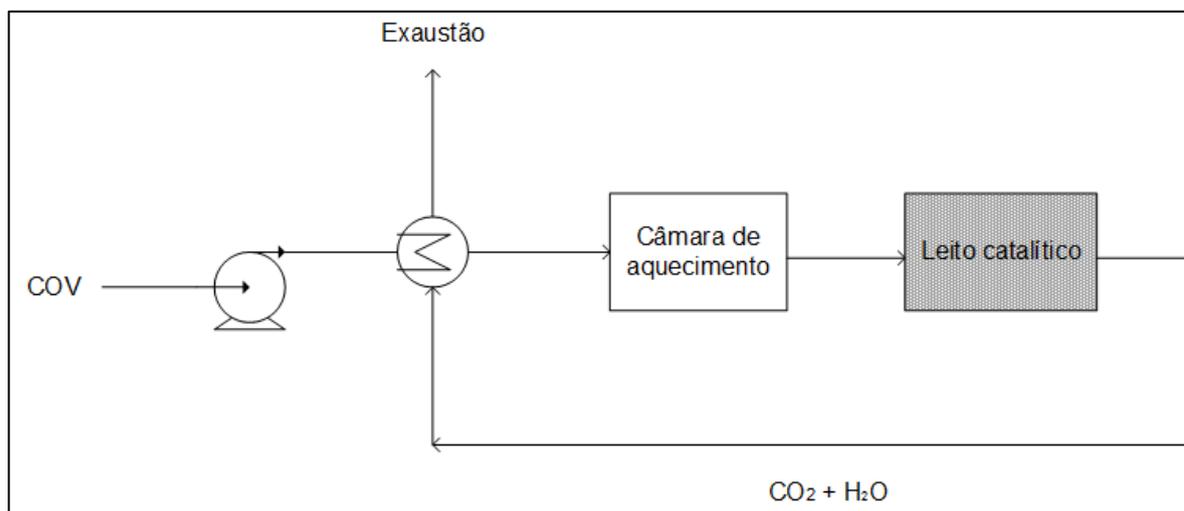


Figura 2.3: Processo de incineração catalítica.

Para que ocorra a oxidação dos COVs é necessário que o afluente esteja a uma temperatura mínima, a qual depende do composto e da sua concentração. Muitos incineradores utilizam gás natural para aquecimento sem a necessidade da adição de ar, pois a corrente gasosa a ser tratada possui quantidade necessária de oxigênio para a combustão. É importante que a temperatura esteja uniforme em toda a corrente gasosa antes de passar pelo catalisador; assim, a câmara de aquecimento também tem a função de distribuir o calor uniformemente (JENNINGS *et al.*, 1985; RUSU; DUMITRIU, 2003).

Após a câmara de aquecimento, a corrente gasosa segue para o catalisador, onde ocorre a conversão de COVs em CO_2 e água. O catalisador consiste, normalmente, de metais do grupo da platina depositados em uma estrutura cerâmica ou metálica. Este leito pode ser do tipo fixo ou fluidizado (JENNINGS *et al.*, 1985).

O sistema de recuperação de calor não é essencial ao processo de incineração, porém, alguns processos o possuem para que o calor gerado na combustão possa ser aproveitado para pré-aquecer a corrente de entrada do processo (JENNINGS *et al.*, 1985), diminuindo os custos energéticos.

2.3.2 Variáveis do processo

O bom desempenho de um incinerador catalítico depende de algumas variáveis de operação, as quais podem ser significativas isoladamente ou através da interação entre dois ou mais fatores.

2.3.2.1 Temperatura de operação

A temperatura de operação é o principal fator que afeta a eficiência de decomposição de COVs. A temperatura mínima para a degradação de um composto depende, principalmente, da espécie química e sua composição na corrente de entrada do processo e, também, do catalisador utilizado. Normalmente, quanto maior a temperatura maior a taxa de reação (para um mesmo tempo espacial) percebendo-se maior conversão de COVs, porém isto significa um aumento no consumo energético (JENNINGS *et al.*, 1985).

Alguns autores estudaram o desempenho de diferentes catalisadores para a oxidação de COVs. Blasin-Aubé, Belkouch e Monceaux (2003) concluíram que a conversão depende da temperatura de oxidação, a qual é dependente da composição da corrente a ser tratada. Agüero *et al.* (2009) estudaram a conversão de etanol, acetato de etila e tolueno em um catalisador composto por um suporte de alumina (Al_2O_3) impregnado com óxido de manganês (MnO_2), e observaram que maiores temperaturas aumentam o grau de conversão dos COVs em CO_2 e água. Verificaram ainda que dentre os compostos estudados, para uma mesma conversão, o tolueno necessitou de uma maior temperatura no reator, enquanto que o etanol oxidou a temperatura mais baixa. Estes autores também avaliaram a influência da mistura de COVs na temperatura de operação e concluíram que isso depende do composto mais difícil de oxidar presente nessa mistura. Carabineiro *et al.* (2015) avaliaram a oxidação de acetato de etila e tolueno utilizando diferentes leitos catalíticos. Os seus resultados mostraram que independentemente do catalisador e dos COVs, maiores temperaturas aumentam o grau de degradação do composto; no entanto, o catalisador utilizado pode possibilitar temperaturas mais baixas.

2.3.2.2 Tempo espacial

O tempo espacial com que o afluente atravessa o catalisador também é um fator que influencia a eficiência de oxidação dos COVs. Tempo espacial pode ser definido como o volume do catalisador dividido pela vazão volumétrica da corrente que passa pelo catalisador nas condições de entrada (pressão e temperatura). Ao diminuir o tempo espacial, diminui-se a eficiência de degradação do composto, no entanto, o aumento da temperatura eleva a conversão, compensando o baixo tempo espacial, em caso de necessidade em se trabalhar com vazões maiores (JENNINGS *et al.*, 1985).

Ojala *et al.* (2008) avaliaram estatisticamente a significância dos parâmetros no processo de conversão catalítica. O tempo espacial foi um fator significativo. Os autores observaram que quando se diminui o tempo espacial diminui-se a degradação do composto. Este efeito foi intensificado na temperatura mais baixa (300 °C) quando comparado à temperatura mais elevada (500 °C). Os autores afirmam também que pode ocorrer formação de compostos intermediários caso o tempo espacial seja baixo no reator, pois não haveria tempo suficiente para a reação de oxidação completa do COV tratado.

2.3.2.3 COVs e sua concentração

Altas concentrações de COVs na corrente de entrada aumentam a eficiência energética do sistema de incineração catalítica (JENNINGS *et al.*, 1985). No entanto, é recomendado que a concentração de COVs seja menor que 25% do LII.

Ojala *et al.* (2008) verificaram que no nível mais alto de concentração trabalhado (4.000 ppm) a conversão do composto estudado (acetato de n-butila) foi favorecida com relação ao nível mais baixo (2.000 ppm), o que pode ser explicado pelo aumento da temperatura no sistema. O efeito da concentração foi mais significativo a 300 °C e velocidade espacial de 63.000 h⁻¹ (ou seja, 0,0571 segundos) comparado à temperatura mais elevada e menor velocidade espacial. Quando há mais composto disponível, maior o calor de reação gerado, favorecendo a oxidação enquanto houver oxigênio disponível.

2.3.2.4 Catalisador

A presença de um catalisador altera o mecanismo da reação química, levando a uma rota reacional que exige menor energia de ativação para o seu início, aumentando a velocidade de reação. Simplificadamente pode-se dizer que a reação ocorre mais rapidamente na presença de um catalisador.

O tipo e a configuração do catalisador utilizado influenciam diretamente a conversão de COVs. O catalisador consiste em um suporte metálico ou cerâmico no qual é feito o depósito de metais ou óxidos metálicos, que agem como catalisador. Normalmente, os metais nobres, como platina e paládio, são os mais empregados, pois, apesar do custo elevado, permitem uma temperatura de operação mais baixa e menor tempo espacial para uma alta eficiência de destruição, além de apresentarem alta atividade específica e maior resistência à desativação quando comparado aos óxidos de metais básicos (JENNINGS *et al.*, 1985; LIOTTA, 2010).

O suporte do catalisador e sua geometria são fatores que afetam diretamente o custo e a operação do sistema de incineração catalítica, visto que o catalisador influencia no tamanho e formato da câmara de combustão, que por sua vez afeta no custo e na queda de pressão através do leito. O tamanho do catalisador depende principalmente da eficiência de destruição requerida e o tipo de catalisador utilizado depende do composto a ser oxidado (JENNINGS *et al.*, 1985).

A seleção de catalisadores para vários compostos orgânicos não é uma tarefa fácil e tem sido objeto de vários estudos. Catalisadores de metais nobres e de óxidos de metais de transição têm sido largamente explorados tanto para degradação de compostos orgânicos halogenados quanto para os não halogenados. O desempenho do catalisador depende do método de preparação, do tipo de precursor, tamanho de partícula, natureza do suporte e também das condições de operação do processo, como concentração de COVs e oxigênio, e o tipo de reator (LIOTTA, 2010).

Foram estudadas diferentes combinações de catalisadores e suportes para degradação de vários COVs, alcançando alta eficiência a temperaturas baixas. Por exemplo, a oxidação de benzeno, tolueno e 1-hexeno foi estudada comparando catalisadores de Pt, Pd e Rh suportados em alumina, sendo que Pd foi mais efetivo para tolueno e Pt para benzeno, enquanto que Rh foi mais efetivo para hexeno e

pouco ativo para a degradação de aromáticos (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; LIOTTA, 2010).

A desativação do catalisador é um dos maiores problemas relacionados à operação de um incinerador catalítico. Existem seis mecanismos que inativam um catalisador, e podem ser divididos em três grupos: químico (envenenamento), mecânico (incrustação, atrito/esmagamento) e térmico (degradação térmica). Verifica-se na Tabela 2.4 de maneira resumida e simplificada, a definição de cada mecanismo citado (BARTHOLOMEW, 2001; MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001).

Tabela 2.4: Mecanismos de desativação do catalisador.

Tipo	Mecanismo	Definição
Químico	Envenenamento	Forte quimissorção de espécies nos sítios do catalisador, bloqueando-os para a reação catalítica.
Mecânico	Incrustação	Deposição física de espécies da fase do fluido sobre a superfície e poros do catalisador.
	Atrito/esmagamento	Perda do material catalítico por abrasão; perda de área da superfície interna devido ao esmagamento induzido pelas partículas do catalisador.
Térmico	Degradação térmica	Aquecimento induz à perda de área de superfície do catalisador, de área do suporte e de reações fase ativa e suporte.

Fonte: (BARTHOLOMEW, 2001, adaptado)

Portanto, para evitar a desativação do catalisador, é necessário, principalmente, que se conheça a composição do afluente a ser tratado e que se tenha um controle de temperatura de operação do sistema.

2.3.3 Recuperação de calor no processo

O aproveitamento do calor presente nos gases de exaustão pode reduzir os custos de energia no processo de incineração catalítica. Este pode ser do tipo recuperativo ou regenerativo (JENNINGS *et al.*, 1985).

Em um trocador de calor do tipo recuperativo a transferência de calor entre as correntes de alta e baixa temperatura ocorre através de uma superfície que as separa. O mais comumente utilizado é o trocador de calor casco-tubo, sendo que a diferença de temperatura entre os gases de exaustão e o afluente é o que determina a quantidade de calor que pode ser transferida (JENNINGS *et al.*, 1985).

O trocador de calor regenerativo armazena energia, proveniente da corrente gasosa quente, em um dissipador de calor como uma cerâmica, por exemplo. Os gases quentes passam através do leito de cerâmica até que este atinja a temperatura próxima à do fluxo gasoso. Em seguida a direção das correntes é alterada e o fluxo com baixa temperatura é aquecido ao passar pela cerâmica. Quando o dissipador de calor tem sua temperatura reduzida, a direção das correntes é alterada novamente recomeçando o ciclo (JENNINGS *et al.*, 1985).

A recuperação de calor pode aumentar a eficiência energética da incineração catalítica, no entanto, suas viabilidades econômica e prática devem ser estudadas cuidadosamente (JENNINGS *et al.*, 1985).

3 Material e Métodos

Neste capítulo, são apresentados o processo experimental de incineração catalítica, a metodologia de análise dos gases de exaustão, memorial de cálculo para determinação da eficiência de degradação e remoção de COVs pelo equipamento.

3.1 Processo Experimental de Incineração Catalítica

3.1.1 Montagem Experimental

O processo experimental completo pode ser dividido em quatro áreas: alimentação de COVs, reator de conversão catalítica, sistema de amostragem e sistema de inertização. O processo é descrito a seguir e o fluxograma completo pode ser visualizado na Figura A.0.1 do Apêndice A.

A alimentação de COVs foi feita por uma bomba dosadora de alta precisão (B-101 – Pharmacia Biotech, modelo P-500) a qual enviou o composto líquido para o evaporador (E-101), cujo objetivo foi volatilizar totalmente o COV antes de seguir para o incinerador. A temperatura do evaporador foi mantida e controlada pelo módulo de controle de potência JC-101.

Então, o vapor obtido seguiu para a câmara de aquecimento, onde foram feitos aquecimento e mistura com ar atmosférico proveniente do compressor C-201. Em seguida, o fluxo de gases passou através do catalisador, na qual o COV foi oxidado. A temperatura à montante (T_M) do catalisador foi monitorada por um termopar (TE-301) e controlada pelo módulo de controle de potência de aquecimento (JC-301) para manter a temperatura desejada na reação. Já a temperatura à jusante (T_J) do catalisador foi monitorada por um segundo termopar (TE-302). Um sensor *lambda* de teor de oxigênio (AE-201 – NGK SPARK PLUGS INC, modelo AFX Air-fuel Monitor) foi fixado à jusante do catalisador e monitorado pelo controlador AIC-201, que atuou no inversor de frequência VFO-201, ajustando a rotação do compressor C-201 para controlar a vazão de entrada de ar atmosférico.

A vazão dos gases de exaustão, resultantes da oxidação catalítica, foi calculada utilizando-se uma placa de orifício com dois pontos (um à montante e outro à jusante) para determinação do diferencial de pressão (PD-301) visualizado

pelo indicador de fluxo (FI-301). Uma alíquota desses gases foi retirada para análise e determinação do percentual de conversão de COVs do incinerador.

O sistema de amostragem foi composto por dois condensadores (TC-501 e TC-502) em série para resfriamento da amostra coletada. No condensador TC-502 foi colocado um coletor de condensado (T-501), pois na oxidação formou-se vapor de água. A água de refrigeração foi obtida através de um banho termostático (Tecnal, modelo TE-2005). Após o resfriamento, a vazão da amostra foi controlada por um rotâmetro digital (IF-501 – Sierra Instruments, 0-2 L/min); um segundo rotâmetro digital (IF-502 – Sierra Instruments, 0-20 L/min) foi utilizado para medir e controlar a vazão de ar atmosférico purificado, necessária para diluição da amostra e para obtenção da vazão mínima requerida pelo analisador contínuo de hidrocarbonetos. Essa amostra foi enviada ao analisador contínuo de hidrocarbonetos totais por ionização de chamas.

Para o funcionamento adequado do monitor contínuo, são necessários gás hidrogênio e ar atmosférico, enviado ao equipamento através do compressor C-501. Antes de ser enviado ao monitor contínuo, o ar atmosférico foi tratado através de leitos de sílica e carvão ativado para remoção de umidade e possíveis contaminantes atmosféricos, que podem danificar o equipamento e interferir na resposta.

O processo contou ainda com uma linha de gás nitrogênio (N_2) para inertização do reator em caso de emergência. O sistema de segurança foi composto por uma válvula reguladora de pressão (V-401), para manter a linha pressurizada, e uma válvula energizada normalmente aberta (NA) (V-403), pois em caso de falta de energia elétrica esta válvula seria acionada liberando nitrogênio para o reator. Uma derivação desta linha foi feita (V-402) para que, em caso de necessidade, o evaporador também fosse inertizado.

É importante ressaltar que, embora o fluxograma do processo apresente uma malha de controle em sistema fechado, o sistema foi operado em malha aberta para realização dos testes. Além disso, o sensor *lambda* de oxigênio foi utilizado apenas para monitoramento.

3.1.2 Composto utilizado

O composto orgânico volátil escolhido neste trabalho para estudo da oxidação catalítica foi o tolueno (Solven, grau de pureza > 99 %, Lote #635/16), por ser da classe dos compostos aromáticos, os quais são normalmente difíceis de tratar, além de ser muito utilizado como solvente nas indústrias químicas. A Tabela 3.1 apresenta algumas das propriedades deste composto.

Tabela 3.1: Propriedades do tolueno.

Temperatura de ebulição ^(a)	110,8 °C
Temperatura de mínima de auto-ignição ^(b)	480 °C
Limite inferior de inflamabilidade (LII) ^(b)	1,2 %
Limite superior de inflamabilidade (LSI) ^(b)	7,1 %
Pressão de vapor a 29 °C ^(a)	34,94 mmHg
Concentração na saturação a 29 °C ^(a)	50.059 ppm

Fonte: ^(a) GREEN; PERRY, (2007); ^(b) KUCHTA (1985).

3.1.2.1 Preparação do tolueno

O vapor de tolueno foi preparado a partir do solvente líquido e sua vaporização feita em um evaporador construído em aço inoxidável contendo três resistências elétricas (1,5 kW cada), de modo que as resistências não entraram em contato direto com o composto. A potência fornecida às resistências de aquecimento foi controlada por um módulo controlador de potência para manter a temperatura de saída do vapor de tolueno entre 300 °C e 370 °C, garantindo que não haveria condensação em linha. Uma representação do evaporador está apresentada na Figura 3.1.

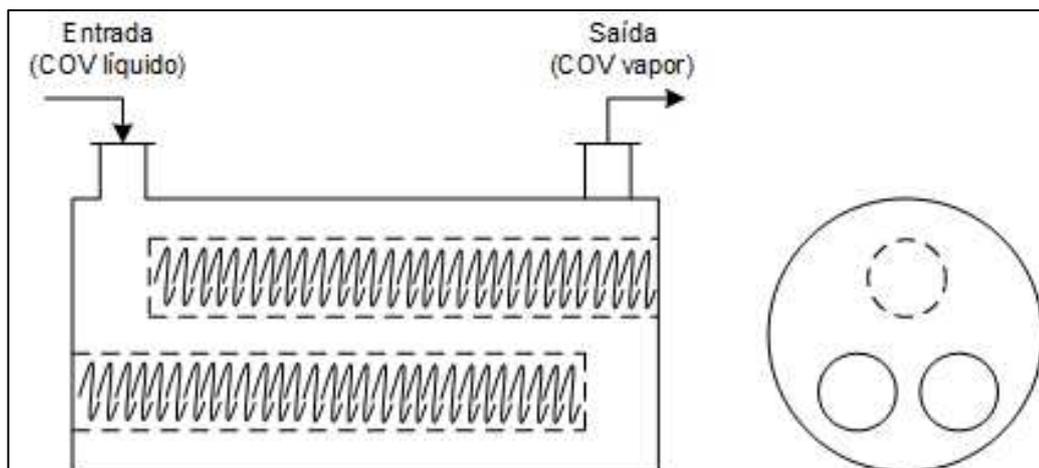


Figura 3.1: Representação do evaporador desenvolvido.

3.1.3 Catalisador

O catalisador utilizado neste processo foi uma colmeia automotiva comercial composta de alumina impregnada com paládio (informação do fabricante). A Figura 3.2 mostra o leito utilizado e suas dimensões.

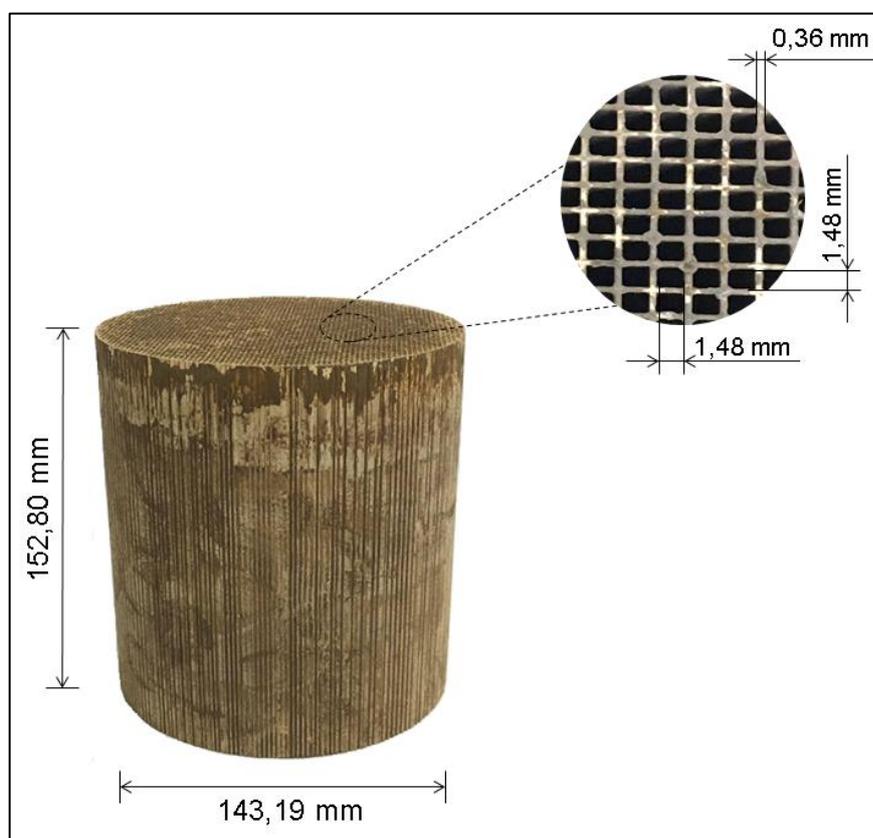


Figura 3.2: Catalisador utilizado e suas dimensões.

Para o cálculo do volume de vazios, necessário para a determinação do tempo espacial, foi calculada a fração de vazios a partir das dimensões do catalisador. Para isto, contou-se o número de poros aparentes (n) presentes no diâmetro do suporte e relacionou-se a quantidade de parede dos poros ($n+1$) com a quantidade de vazios, obtendo uma razão de 75,36% de vazios. A partir do volume do suporte maciço (2460,6 mL) e da razão de vazios, obteve-se 1854,3 mL de volume de vazios do catalisador.

3.1.4 Reator Catalítico

A unidade piloto do incinerador catalítico desenvolvido está apresentada na Figura 3.3. As linhas de alimentação de vapor de tolueno e de ar atmosférico, necessário para a oxidação, bem como a linha de inertização foram previamente descritas (item 3.1.1 e 3.1.2.1)

A mistura de vapor de tolueno e ar atmosférico ocorreu na câmara de aquecimento, composta por três resistências elétricas (3,0 kW cada) envoltas por um cilindro perfurado de aço inoxidável, para uma melhor distribuição de calor. A potência fornecida por cada resistência foi controlada por um módulo controlador de potência para manter a temperatura requerida à jusante do catalisador. As temperaturas trabalhadas variaram entre 270 °C e 360 °C. A corrente gasosa aquecida oxidou no catalisador, descrito no item **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

O incinerador catalítico foi envolvido por uma manta de lã de rocha para isolamento térmico, evitando a dissipação de energia ao ambiente externo, além de evitar possíveis acidentes por queimadura.

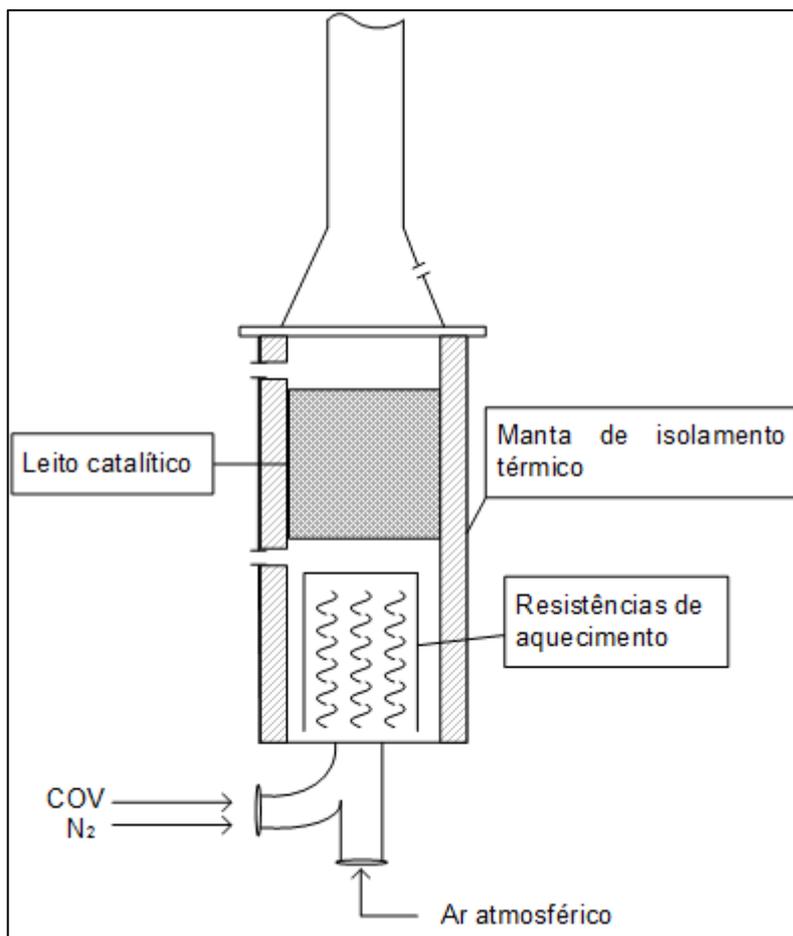


Figura 3.3: Incinerador catalítico.

3.1.5 Análise de Hidrocarbonetos Totais

A concentração de COVs na entrada do catalisador e nos gases de exaustão foi medida por um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais (Thermo Scientific, 51iLT) com detector de ionização de chamas (THC-FID). O sinal é produzido, principalmente, pelos íons formados durante a oxidação das ligações de carbono-hidrogênio do composto presente na amostra; portanto, a intensidade da resposta está diretamente relacionada com a concentração molar do composto e a quantidade de átomos de carbono por molécula. Dessa forma, para medir a concentração de COVs na amostra, é necessário dividir a concentração fornecida pelo analisador pela quantidade de carbono existente na molécula estudada. O limite mínimo de detecção do monitor contínuo é 0,05 ppm de carbono (ppmc) e o limite máximo é de 10.000 ppmc e apresenta a resposta em até 15 segundos.

Vale ressaltar que o analisador contínuo utilizado não permite fazer a especificação química; portanto, foram contabilizadas apenas moléculas totalmente mineralizadas em CO₂ e H₂O e não aquelas que formaram subprodutos.

3.2 Caracterização do Catalisador Comercial

O catalisador comercial, fornecido na forma de colmeia impregnada com metal, utilizado na incineração catalítica foi caracterizado quanto à sua composição química elementar, área superficial específica, diâmetro e volume específico de poros. As técnicas utilizadas estão descritas nos subitens a seguir.

3.2.1 Características Morfológicas

A determinação da área superficial específica de um sólido poroso normalmente é realizada pela adsorção de nitrogênio na temperatura de ebulição (-196 °C). A isoterma de adsorção é obtida pelo volume de N₂ adsorvido *versus* sua pressão relativa (SING, 2001).

Dentre os diferentes métodos de isotermas, este estudo utilizou a isoterma de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Para isso, a amostra do catalisador, na forma de pó, foi previamente aquecida em estufa a 100 °C por 24 horas para retirada da umidade, em seguida passou por pré-tratamento térmico a 300 °C sob vácuo por 5 horas. A adsorção de N₂ foi feita variando-se as pressões relativas a uma temperatura de -196 °C em um equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2010, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.2.2 Composição Química Elementar

A composição química elementar de um sólido pode ser obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que é um método de caracterização s que consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra para explorar sua superfície. Ao interagir com a amostra, os elétrons e ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou para fazer as análises físico-químicas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os elétrons de baixa energia são utilizados para obtenção das imagens, permitindo o estudo do relevo da superfície. Já os elétrons de alta energia são utilizados na análise espectrométrica de raio X (EDS), para identificar o elemento químico que está emitindo a radiação, uma vez que as linhas de raios-X características são específicas para cada número atômico (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Inicialmente a amostra foi dispersa no porta amostra com auxílio de uma fita de carbono para fixação. A amostra foi colocada no microscópio eletrônico para bombardeamento dos elétrons. Para análise elementar utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA. Foram analisadas amostras do catalisador (na forma de lascas) e do suporte (na forma de pó).

O MEV utilizado foi o modelo Leo 440i (LEO ElectronMicroscopy) e o EDS utilizado foi o modelo 6070 (Oxford). A análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.3 Determinação da Vazão dos Gases

A determinação da vazão de gases no sistema experimental foi realizada através de uma placa de orifício. A construção do dispositivo e os cálculos efetuados são apresentados nos itens subsequentes.

3.3.1 Construção da Placa de Orifício

A presença da placa de orifício causa uma diferença de pressão estática entre os pontos à montante e à jusante da placa. Sua construção e a determinação dos pontos de tomada de pressão seguiram o recomendado pela norma ISO 5167:2/2003 conforme apresentado na Figura 3.4, na qual as medidas estão em milímetros.

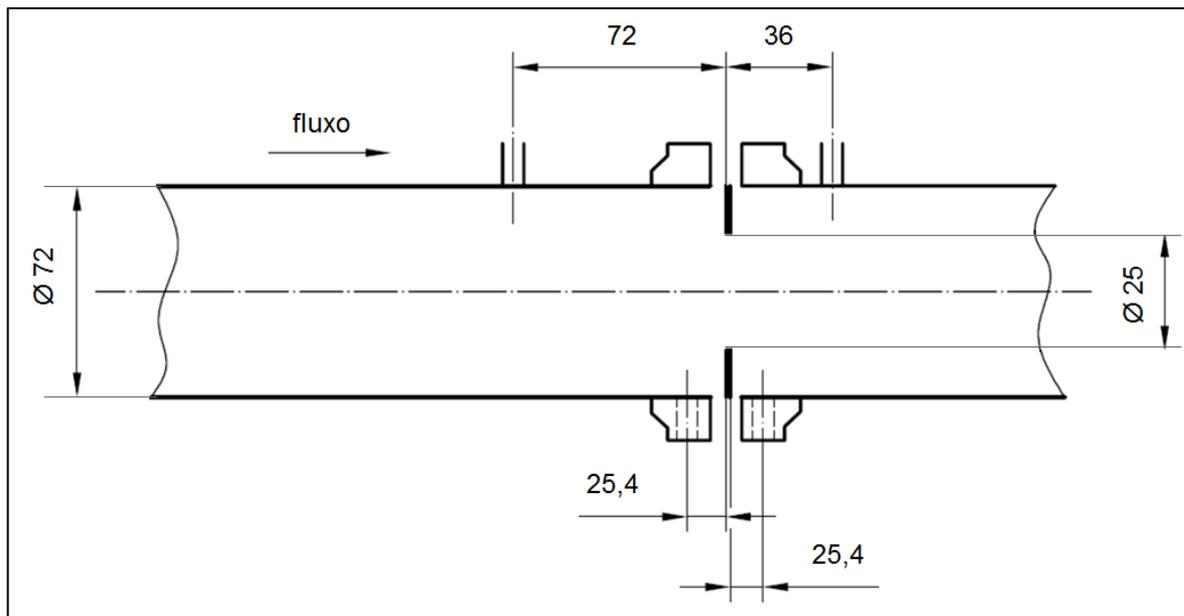


Figura 3.4: Pontos de tomada de pressão da placa de orifício. (ISO 5167:2/2003, adaptado).

3.3.2 Cálculo para Determinação da Vazão

Para a obtenção da vazão mássica (q_m) dos gases no sistema seguiu-se o cálculo recomendado pela norma ISO 5167:2/2003. A vazão mássica foi obtida pela Equação (3.1).

$$q_m = \frac{C_d}{\sqrt{1 - \beta^4}} \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2\Delta p \rho_1} \quad (3.1)$$

Sendo que:

- β : razão entre os diâmetros (expressos em milímetros) da placa de orifício, calculado em 0,333;
- C_d : coeficiente de descarga;
- d : diâmetro interno (m) da placa de orifício;
- ε : fator de expansão obtido na Tabela A.12 da ISO 5167:2/2003 (*Orifice plates – Expansibility [expansion] factor*);
- ρ_1 : massa específica dos gases de exaustão (kg/m^3);
- Δp : diferença de pressão no fluido manométrico.

O coeficiente de descarga é dependente do número de Reynolds (Re_D) e de β . A partir da Tabela A.2 da ISO 5167:2/2003 (*Orifice plate with D and D/2 tapings – Discharge coefficient, C_d , for $D \geq 71,12$ mm*) obteve-se um polinômio ($R^2=0,9993$) para cálculo de C_d em função do número de Reynolds, para $\beta = 0,333$ (Equação 3.2).

$$C_d = -95393 \times \left(\frac{1}{Re_D}\right)^2 + 73,761 \times \frac{1}{Re_D} + 0,5993 \quad (3.2)$$

O número de Reynolds foi calculado pela Equação 3.3.

$$Re_D = \frac{V \times D}{\nu} \quad (3.3)$$

Sendo que:

- V: velocidade de escoamento dos gases de exaustão (m/s);
- D: diâmetro (m) da tubulação;
- ν : viscosidade cinemática dos gases de exaustão (m^2/s) em função da temperatura do fluido ($^{\circ}C$) na placa de orifício, calculado pela Equação 3.4 ($R^2 = 1,00$) obtido a partir de dados da Tabela A-22 (*Properties of air at 1 atm pressure*) de Çengel (2008).

$$\nu = 7 \times 10^{-11}(T^2) + 1 \times 10^{-7}(T) + 1 \times 10^{-5} \quad (3.4)$$

A determinação do fator de expansão depende da razão (k) entre calor específico dos gases a pressão constante (c_p) e calor específico dos gases a volume constante (c_v), estes calculados pela Equação 3.5 e Equação 3.6, respectivamente (Çengel (2008):

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.5)$$

$$c_v = c_p - R \quad (3.6)$$

em que a temperatura é expressa em Kelvin; c_p e c_v , em kJ/kmol.K; e, R (constante universal dos gases) é igual a 8,31447 kJ/kmol.K. Para o ar, as constantes são: $a = 28,11$; $b = 0,1967 \times 10^{-2}$; $c = 0,4802 \times 10^{-5}$; $d = -1,966 \times 10^{-9}$.

A massa específica dos gases de exaustão foi calculada pela Equação 3.7 ($R^2 = 1,00$), obtida a partir de dados da Tabela A-22 (*Properties fo air at 1 atm pressure*) de Çengel (2008). Sendo que T é expresso em graus Celsius e ρ , em kg/m^3 .

$$\frac{1}{\rho} = 0,0028 \times T + 0,774 \quad (3.7)$$

A diferença de pressão no fluido manométrico foi calculada pela Equação 3.8:

$$\Delta p = \rho_2 g h \quad (3.8)$$

em que:

- ρ_2 : massa específica do fluido manométrico. Neste trabalho foi utilizada água, cuja massa específica a 29 °C (temperatura ambiente média durante a realização dos experimentos) é 996 kg/m^3 (GREEN; PERRY, 2007);
- g: aceleração da gravidade (9,81 m/s^2);
- h: deslocamento do fluido manométrico (m).

Pode-se verificar a partir da sequência de equações apresentadas que para o cálculo da vazão mássica no processo foi necessário fazer iterações entre as equações. Para isso foi utilizada a função *Solver* do Excel (Microsoft®); como critério definiu-se que a vazão mássica estipulada deveria ser igual à vazão mássica calculada.

3.4 Determinação do Tempo Espacial

O tempo espacial (τ) é obtido pela razão entre o volume do reator (catalisador) e a vazão volumétrica do fluxo de gases que o atravessa, nas condições de entrada (temperatura e pressão), onde não há conversão de COV ($X = 0$). A Equação 3.9 expressa esta razão.

$$\tau = \frac{V_{colmeia}}{q_v} \quad (3.9)$$

em que:

- V_{colmeia} : volume de vazios do catalisador (L);
- q_v : vazão volumétrica (L/h) dos gases de alimentação.

Sabe-se que a vazão volumétrica é a razão entre a vazão mássica e a massa específica dos gases, esta por sua vez dependente da temperatura e pressão. Portanto, para a determinação da vazão volumétrica utilizou-se a temperatura à montante do catalisador. A vazão volumétrica foi corrigida com a pressão atmosférica local (Equação 3.10), uma vez que a massa específica para o ar encontrada na literatura é para pressão de 1 atm. A pressão atmosférica local (0,918 atm) foi obtida a partir da média de dados, do período de realização dos experimentos (20/02/2017 a 24/03/2017), disponibilizados pelo QUALAR (CETESB, 2017) da estação meteorológica Campinas - Taquaral.

$$q_v = \frac{q_m}{\rho_{ar}} \times \frac{1}{0,918} \quad (3.10)$$

3.5 Determinação da Conversão de COVs

A conversão de COVs (X) pelo incinerador catalítico foi calculada segundo a Equação 3.11:

$$X[\%] = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \% \quad (3.11)$$

em que:

- C_0 : concentração de COVs à montante do catalisador dada em partes por milhão em base volumétrica (ppmv);
- C_f : concentração de COVs, em ppmv, à jusante do catalisador.

Para obter a concentração real de COVs (C), tanto à montante quanto à jusante, foi necessário fazer as devidas correções de acordo com a diluição utilizada e o número de carbonos presentes na molécula, conforme a Equação 3.12:

$$C = \frac{\text{Concentração fornecida pelo THC - FID (ppmc)}}{n^{\circ} \text{ de carbonos da molécula}} \times \frac{(V_{\text{amostra}} + V_{\text{ar de diluição}})}{V_{\text{amostra}}}$$

(3.12)

Vale ressaltar que a escolha da unidade de concentração de COVs se deu a partir da literatura (BLASIN-AUBÉ, BELKOUCH; MONCEAUX, 2003; CARABINEIRO, 2017; OJALA, 2008).

3.6 Experimentos Realizados

Neste trabalho, um sensor *lambda*, responsável por produzir um sinal analógico que pode ser correlacionado com a razão entre ar e combustível, foi fixado à jusante do catalisador. O sensor lambda indicou O₂ em excesso para todos os experimentos realizados, permitindo que a oxidação de COVs ocorresse.

Para a realização dos experimentos foi necessário primeiro atingir a temperatura à montante do catalisador requerida para os testes e, também, a temperatura no evaporador, de modo a garantir que ao iniciar a injeção de COVs não houvesse condensação e rapidamente iniciasse a reação de oxidação. Para o aquecimento de ambos, a potência de cada resistência foi ajustada para alcançar a temperatura adequada. Como gás de arraste foi utilizado apenas ar atmosférico.

Após a estabilização das temperaturas, iniciou-se a injeção de COVs no processo e aguardaram-se aproximadamente 30 minutos para que o sistema entrasse em regime estacionário, mantendo a concentração de COVs na entrada constante, bem como as temperaturas à montante e jusante do catalisador, e a temperatura dos gases de exaustão na placa de orifício.

Em seguida, foi possível controlar a concentração de entrada do composto analisado e aferir a concentração de saída em cada ponto. Além da concentração de entrada, a temperatura à montante do catalisador e o tempo espacial também foram variados. Em cada sequência de testes, a concentração de COVs e a temperatura à montante foram mantidas constantes, variando-se apenas o tempo espacial. Desta maneira foi possível obter curvas que correlacionam conversão do composto e tempo espacial.

O tempo espacial variou de acordo com a vazão volumétrica dos gases no interior do catalisador, que foi calculada a partir da vazão mássica obtida pela placa de orifício e pela temperatura à montante, pois não foi possível verificar a real temperatura no interior do catalisador. A cada alteração da vazão de ar foi

necessário alterar a vazão de COVs para manter a concentração de entrada constante.

Não faz parte do escopo deste trabalho fazer especiação química de compostos intermediários possivelmente formados durante a oxidação catalítica, limitando-se apenas à análise de hidrocarbonetos totais. Portanto, o estudo deste processo considerou a mineralização completa do composto, ou seja, os produtos formados na reação foram apenas CO₂ e H₂O.

3.7 Análise da Recuperação Energética no Processo

A recuperação energética do processo de incineração catalítica foi avaliada visando à possibilidade de o processo ser auto-térmico ou de, ao menos, reaproveitar a energia obtida à jusante do catalisador reduzindo os custos com energia elétrica para operação deste processo.

Para efeito do balanço de energia aproximado, a mistura gasosa na entrada e na saída do reator foram aproximadas para ar atmosférico uma vez que o COV estudado se encontrava muito diluído (baixas concentrações), também considerou-se oxidação completa de tolueno (fração de conversão $x = 1$). Para o cálculo das entalpias, a temperatura ambiente (29 °C) foi considerada como a temperatura de referência. O balanço de energia no reator, portanto, pode ser representado pela Equação 3.13.

$$\dot{n}_{ar} \int_{T_{amb}}^{T_J} c_p dT - \dot{n}_{ar} \int_{T_{amb}}^{T_M} c_p dT = x \cdot \dot{n}_{cov} \Delta \dot{H}_r - \dot{q} \quad (3.13)$$

Portanto,

$$\dot{n}_{ar} \int_{T_M}^{T_J} c_p dT = \dot{n}_{cov} \Delta \dot{H}_r - \dot{q} \quad (3.14)$$

Para esta análise foi calculada a variação da taxa de entalpia necessária para aquecimento dos gases de entrada da temperatura ambiente até a temperatura à montante para cada teste realizado (Equação 3.15). Também foi calculada a

variação da taxa de entalpia entre a temperatura à montante e a temperatura à jusante (Equação 3.16).

$$\Delta\dot{H}_{aquecimento} = \dot{n}_{ar} \int_{T_{amb}}^{T_M} c_p dT \quad (3.15)$$

$$\Delta\dot{H}_{gerado}^* = \dot{n}_{ar} \int_{T_M}^{T_J} c_p dT \quad (3.16)$$

Em que:

- \dot{n}_{ar} : vazão molar de ar (kmol/s);
- \dot{n}_{cov} : vazão molar de composto orgânico volátil (kmol/s);
- c_p : calor específico do ar atmosférico à pressão constante, definido pela Equação 3.5.
- T_{amb} : temperatura ambiente média no período de realização dos testes experimentais;
- \dot{q} : calor dissipado nas paredes do reator (kJ/s);
- $\Delta\dot{H}_{aquecimento}$: entalpia (kJ/s) necessária para aquecimento dos gases de entrada;
- $\Delta\dot{H}_r$: entalpia (kJ/s) gerada pela reação de COV;
- $\Delta\dot{H}_{gerado}^*$: entalpia (kJ/s) gerada pela reação de oxidação catalítica descontado o calor dissipado através das paredes do reator;

As temperaturas são dadas em Kelvin.

A razão (r_H) entre as entalpias indica a possibilidade de recuperação de energia no processo e pode ser estimada segundo a Equação 3.17:

$$r_H = \frac{\Delta\dot{H}_{gerado}^*}{\Delta\dot{H}_{aquecimento}} \quad (3.17)$$

Cabe ressaltar que esta avaliação foi feita de maneira simplificada, apenas como indicativo da possibilidade de reaproveitamento da entalpia de reação e minimização dos custos energéticos do processo.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização do Catalisador Comercial

O catalisador utilizado no processo de incineração foi caracterizado quanto à sua composição química elementar, área superficial específica, diâmetro e volume específicos de poros. Os resultados obtidos nas análises estão apresentados nos subitens a seguir.

4.1.1 Características Morfológicas

A área superficial específica do catalisador, volume e diâmetro dos poros foram determinados pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), cujos resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultado da análise de adsorção de N₂.

Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poro específico (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
19,1	0,06	12

A área superficial específica do catalisador utilizado foi menor do que normalmente é obtido para a alumina, cuja área superficial específica pode variar de 80 a 196 m²/g (LIOTTA, 2010; PETERSON *et al.*, 2014; SEDJAME *et al.*, 2014).

Com relação aos poros, estes podem ser classificados em microporo quando o diâmetro é menor que 2 nm, mesoporo quando o diâmetro está entre 2 e 50 nm ou macroporo quando o diâmetro é superior a 50 nm (IUPAC, 1994). De acordo com esta classificação, o poro do material utilizado como suporte do catalisador é do tipo mesoporo. No entanto, outra classificação divide os poros em três categorias: nanoporo (0,1 a 100 nm), microporo (0,1 a 100 μm) e miliporo (0,1 a 100 mm) (MAYS, 2007). Neste caso, o tamanho do poro do material utilizado como suporte do catalisador é classificado como nanoporoso.

A baixa área superficial, diâmetro e volume de poros reduzidos encontrados para o catalisador empregado pode ser justificado pelo interesse de

que o sítio ativo esteja na superfície do catalisador de modo a favorecer o contato entre o sítio ativo e o COV, permitindo que a reação de oxidação ocorra em tempo espacial baixo, ou seja, quando os COVs têm menor tempo de contato com o catalisador (Figura 4.1).

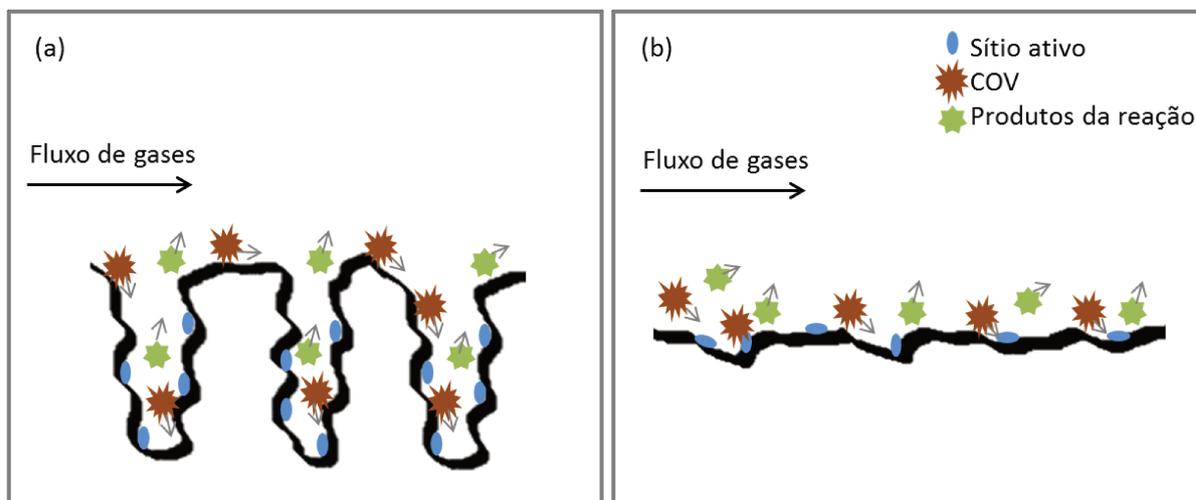


Figura 4.1: Representação da reação de oxidação catalítica. (a) Reação ocorre em um catalisador poroso com alta área superficial; (b) Reação ocorre em um catalisador não poroso com baixa área superficial.

A isoterma de fisissorção também foi obtida (Figura 4.2 a). Comparando-a com os tipos de isotermas existentes (Figura 4.2 b), percebe-se que a isoterma obtida para o catalisador empregado se encontra entre o tipo II, normalmente encontrada para adsorventes não porosos, e o tipo IV, comumente encontrada para adsorventes mesoporosos. A isoterma obtida aproxima-se mais da isoterma do tipo II, pois a diferença entre a adsorção e dessorção não é tão expressiva quanto à apresentada na isoterma do tipo IV, corroborando com o fato de que o poro do material do suporte é mais bem classificado como nanoporo do que como mesoporo.

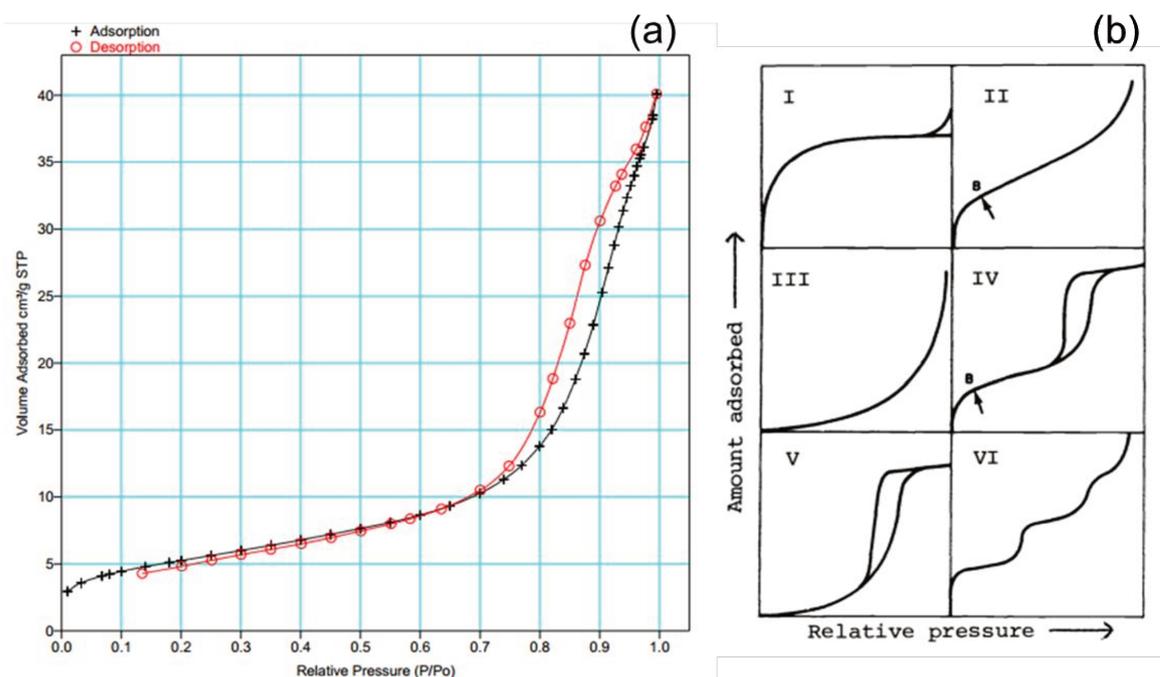


Figura 4.2: (a) Isotherma de fisissorção do catalisador utilizado; (b) Tipos de isothermas de fisissorção (IUPAC, 1982).

4.1.2 Composição Química Elementar

A análise por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) permitiu identificar e quantificar os elementos químicos presentes no catalisador utilizado. Cabe ressaltar que a análise por EDS é semiquantitativa. Foram analisadas amostras do catalisador (em forma de lascas) e do suporte (em forma de pó). Optou-se pela amostra do catalisador em forma de lascas para evitar lixiviação do catalisador, que poderia ocorrer ao macerá-lo para obtenção de pó.

A composição química elementar das amostras pode ser visualizada na Tabela 4.2. Os elementos oxigênio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), titânio (Ti) e ferro (Fe) fazem parte da composição do suporte, pode-se dizer que o mesmo é composto majoritariamente por Al, Si e O (provavelmente na forma de óxidos de Al e de Si) nas proporções: 15,38 %, 19,97 % e 56,99 % em base mássica (% m/m), respectivamente. Os elementos paládio (Pd) e bário (Ba) estão presentes somente na amostra do catalisador, nas proporções de 2,90 % m/m e 24,09 % m/m, respectivamente. Possivelmente estes elementos estão presentes no sítio ativo do

catalisador e sendo, então, responsáveis por promover a oxidação do tolueno. A presença de Ba em catalisadores automotivos resulta na melhora da oxidação de hidrocarbonetos, pois o Ba suprime a quimissorção destes compostos nos catalisadores de Pd, permitindo que a reação catalítica ocorra facilmente. Além disso, melhora o desempenho do catalisador aumentando a conversão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio (KLINGSTEDT et al., 2002; KOBAYASHI; YAMADA; KAYANO, 2001).

Tabela 4.2: Composição química elementar catalisador e do suporte.

Elementos	Catalisador (% m/m)	Suporte (% m/m)
O	47,01	56,99
Mg	0,00	6,95
Al	26,00	15,38
Si	0,00	19,97
Ti	0,00	0,31
Fe	0,00	0,40
Pd	2,90	0,00
Ba	24,09	0,00

4.2 Influência dos Parâmetros de Processo

Tolueno foi utilizado como composto para análise da eficiência de conversão do incinerador catalítico. Buscou-se estudar diferentes combinações entre os parâmetros do processo, os quais são: composição da corrente de entrada, temperatura à montante e tempo espacial.

A menor temperatura à montante foi selecionada com base na temperatura de ativação da reação de oxidação do tolueno (entre 220 °C e 300 °C), a qual varia de acordo com o catalisador e suporte utilizado (KIM; SHIM, 2009; TIDAHY et al., 2007); a maior temperatura à montante foi restrita ao limite de 360 °C, tendo em vista que a temperatura à jusante não deve ser muito alta de modo a evitar a desativação do catalisador. Sendo assim, foram selecionadas quatro temperaturas à montante (270 °C, 300 °C, 330 °C e 360 °C) e três concentrações de tolueno no afluente: 800 ppmv, 1600 ppmv e 2400 ppmv (equivalente a 1,6%, 3,2% e 4,8% da saturação, respectivamente). As concentrações de tolueno restringiram-se a valores seguros menores do que 25% do LII (< 1,2 %, para o tolueno). O tempo espacial foi alterado conforme necessidade para estudar o comportamento do processo para

cada combinação entre a concentração de COVs e a temperatura, permitindo obter curvas características do comportamento do sistema.

Os dados experimentais podem ser visualizados na Tabela B.1 do Apêndice B. A vazão volumétrica e o tempo espacial foram calculados conforme apresentado nos itens 3.3.2 e 3.4; as informações e variáveis necessárias para os cálculos encontram-se na Tabela B.2 do Apêndice B.

4.2.1 Influência da Temperatura

Como já citado previamente (item 2.3.2), a temperatura é uma variável de processo que tem grande influência no grau de conversão obtido na oxidação de compostos orgânicos. De maneira geral, quanto maior a temperatura mais eficiente o processo se torna. As curvas da conversão em função do tempo espacial obtidas nas diferentes condições experimentais apresentaram formas semelhantes, representada genericamente pela Figura 4.3, na qual se visualiza a existência de um tempo espacial mínimo ($\tau_{\text{crítico}}$) de operação do sistema para que sejam alcançadas conversões de tolueno superiores a 99 %. Abaixo do $\tau_{\text{crítico}}$ percebe-se uma redução acentuada na conversão.

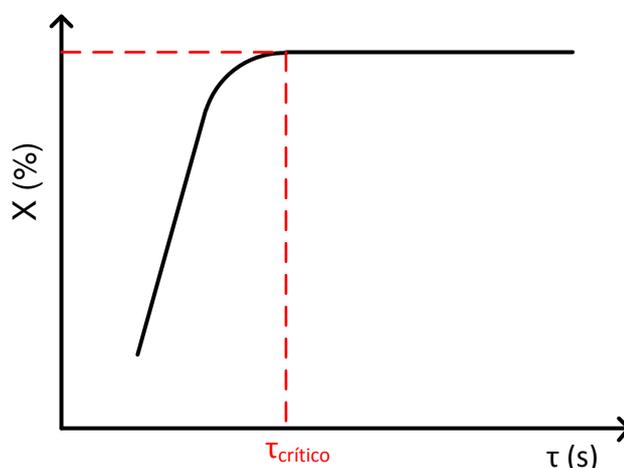


Figura 4.3: Representação do comportamento obtido nos testes experimentais.

A Figura 4.4, a Figura 4.5 e a Figura 4.6 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresentam os resultados obtidos comparando-se diferentes temperaturas para as mesmas concentrações e tempos espaciais.

A 800 ppmv de tolueno na corrente de entrada do processo foi possível alcançar alta conversão do composto (99,2 %). Observa-se que ao aumentar a

temperatura à montante o $\tau_{\text{crítico}}$ foi reduzido, permitindo uma operação com vazões maiores. No entanto, um tempo espacial superior a 0,121 segundos é suficiente para manter uma elevada conversão de tolueno nas quatro temperaturas estudadas. Tais observações estão apresentadas na Figura 4.4.

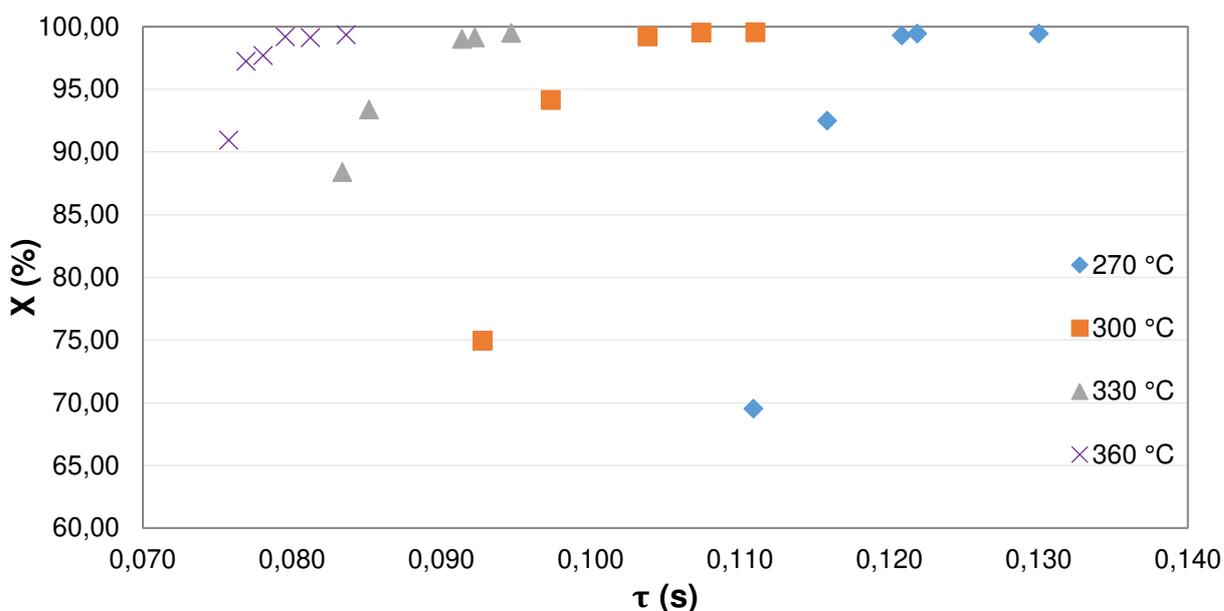


Figura 4.4: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura à montante, $C_0 = 800$ ppmv.

Os resultados obtidos para conversão de tolueno com concentração de 1600 ppmv no afluente estão apresentados na Figura 4.5. Verifica-se comportamento semelhante ao encontrado para concentração de 800 ppmv, ou seja, existe um $\tau_{\text{crítico}}$ diferente para cada temperatura. Este comportamento apenas não foi observado para a T_M igual a 360 °C, a qual manteve elevada conversão de tolueno (99,2 %) mesmo com tempo espacial reduzido (0,040 s), equivalente a uma vazão de 164,84 m³/h de gases no catalisador. Neste caso, a partir dos dados experimentais pode-se dizer que o $\tau_{\text{crítico}}$, embora não determinado, é menor que 0,040 s ($\tau_{\text{crítico}} < 0,040$ s).

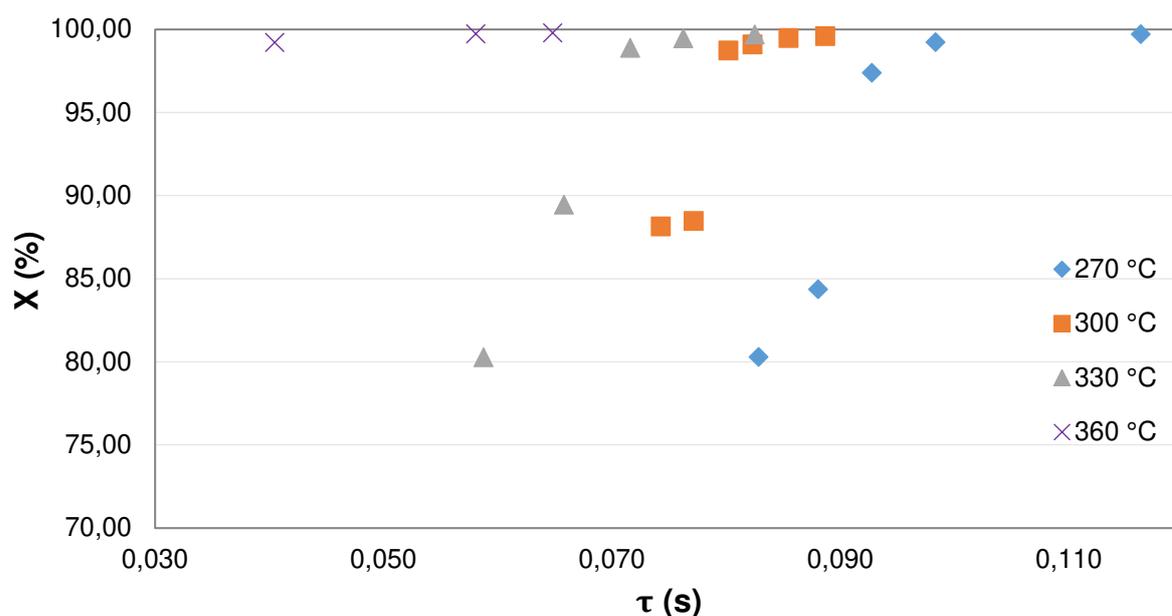


Figura 4.5: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura de montante, $C_0 = 1600$ ppmv.

O comportamento do processo de incineração catalítica para degradação de tolueno a uma concentração de 2400 ppmv no afluente está representado na Figura 4.6. Para as temperaturas de 270 °C e 300 °C a tendência foi a mesma encontrada para as concentrações inferiores. No entanto, nas temperaturas mais elevadas, 330 °C e 360 °C, não foi possível determinar o $\tau_{\text{crítico}}$, sendo o menor tempo espacial trabalhado igual a 0,046 s, equivalente a 144,92 m³/h de gases no catalisador. Para estes casos, tem-se $\tau_{\text{crítico}} < 0,046$ s para a curva de 330 °C e $\tau_{\text{crítico}} < 0,048$ s para a curva de 360 °C.

De maneira geral, ao aumentar a temperatura à montante é possível obter alta conversão de tolueno. Este comportamento também foi observado por outros autores utilizando diferentes COVs e catalisadores (BRUNET et al., 2015; KIM, 2002; LIOTTA, 2010; OJALA et al., 2008; PETERSON et al., 2014; SIHAIB et al., 2017).

As curvas obtidas para as diferentes condições operacionais apresentaram formas semelhantes, com uma região crescente para baixos tempos espaciais e outra assintótica para tempos espaciais maiores, evidenciando um mecanismo de reação complexo. Observou-se também que ao trabalhar com concentrações mais elevadas houve um aumento expressivo da conversão da

reação. Esta dependência relevante da conversão em relação à concentração do tolueno exigiu um estudo da influência desta variável (item 4.2.2).

Vale ressaltar que as curvas que não tiveram o $\tau_{\text{crítico}}$ determinado foi devido à limitação operacional do compressor C-201, responsável por fornecer o ar atmosférico necessário para a reação e por alterar sua vazão.

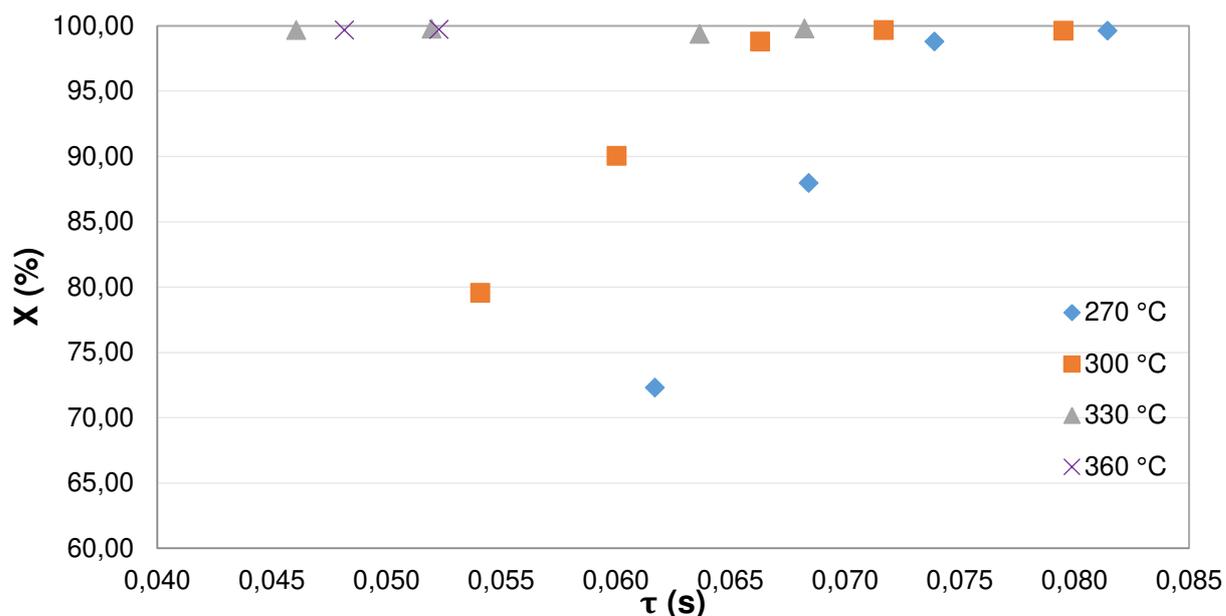


Figura 4.6: Conversão do tolueno por oxidação catalítica em função do tempo espacial e da temperatura de montante, $C_0 = 2400$ ppmv.

Na Figura 4.7 percebe-se a relação entre o tempo espacial crítico e a temperatura à montante, ao aumentar-se a temperatura é possível operar o processo com um tempo espacial menor. Também se observa uma relação entre o tempo espacial crítico e a concentração inicial de tolueno, ou seja, ao trabalhar com maiores concentrações o tempo espacial crítico pode ser reduzido.

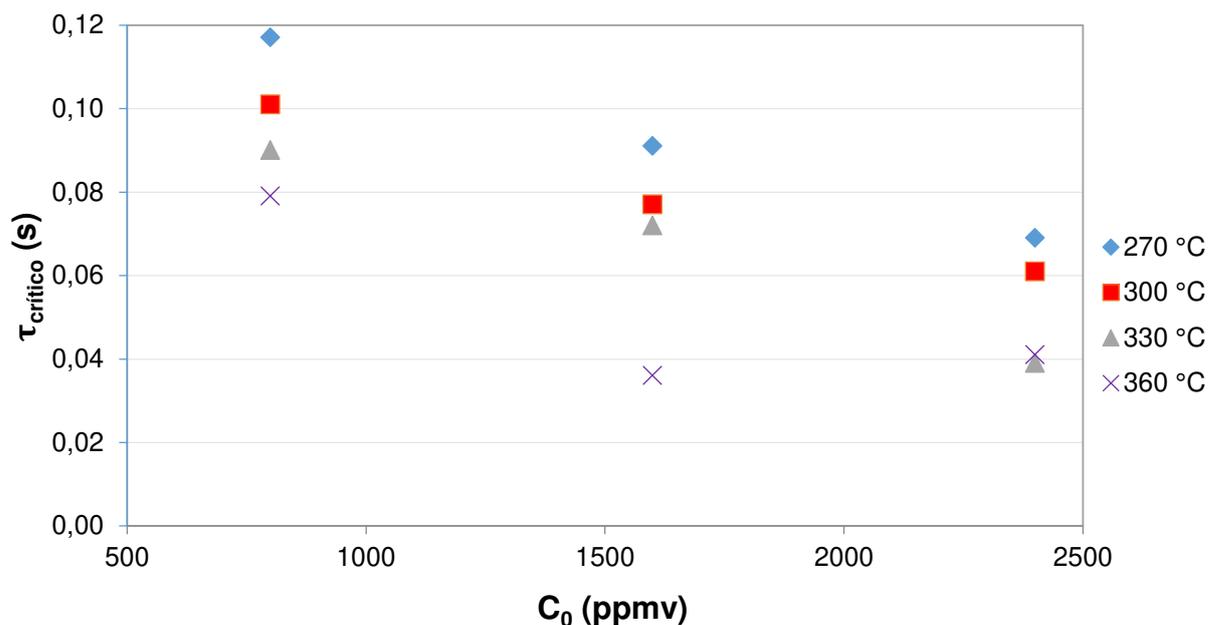


Figura 4.7: Tempo espacial crítico (s) em função da concentração inicial de tolueno e da temperatura à montante da colmeia catalítico.

4.2.2 Influência da Concentração

A influência da concentração de COVs na corrente de entrada no incinerador catalítico também foi estudada. Para esta análise a temperatura à montante do catalisador foi mantida constante a 330 °C e o tempo espacial mantido na faixa entre 0,080 s e 0,108 s. A conversão de tolueno e a temperatura à jusante em função da concentração do COV na alimentação estão apresentadas na Figura 4.8.

Nota-se que a concentração de tolueno no afluente igual ou superior a 917 ppmv resulta em conversões elevadas, acima de 96%; entretanto, a eficiência de degradação é reduzida ao trabalhar com menores concentrações do composto na corrente de entrada do catalisador. Este comportamento pode ser justificado pela redução da temperatura no interior do catalisador. Em concentrações elevadas, mais tolueno está disponível para a combustão, portanto, mais calor de reação é formado, aumentando a temperatura no centro do catalisador, favorecendo o aumento da taxa de reação. Além disso, a fase de quimissorção pode ser melhorada por ser mais dependente da temperatura do que da transferência de massa entre o poro e o seio do gás (OJALA et al., 2008).

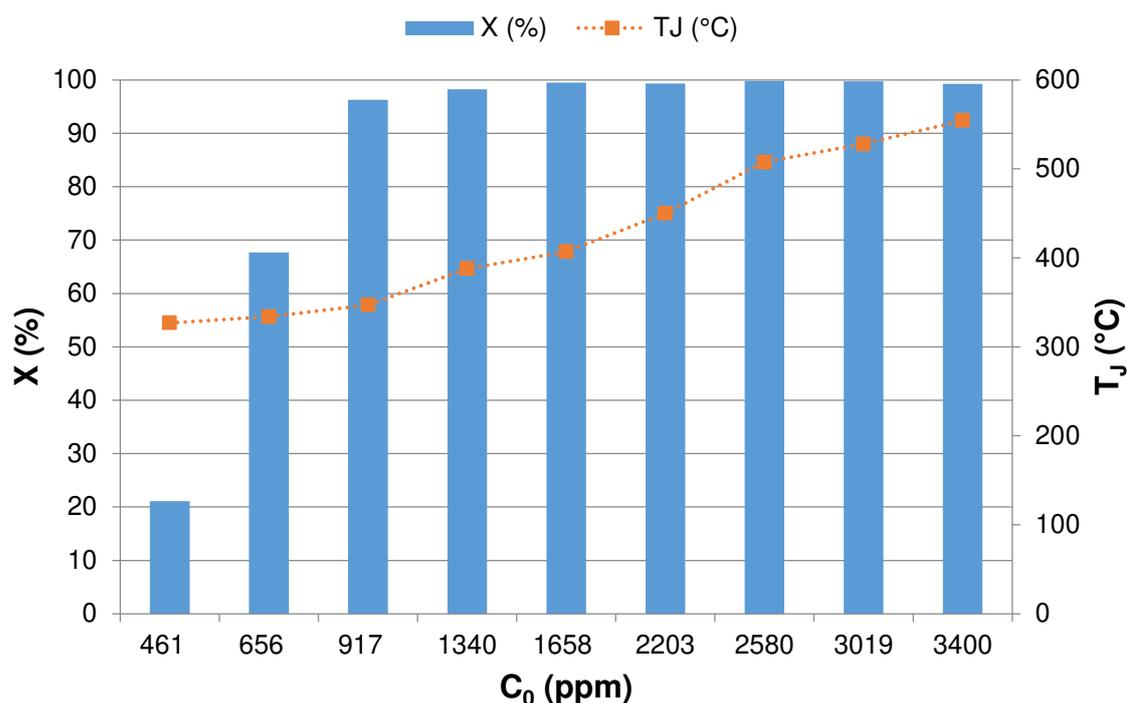


Figura 4.8: Conversão catalítica de tolueno e temperatura à jusante em função da concentração (ppmv) a 330 °C e tempo espacial entre 0,080 s e 0,092 s.

4.3 Análise da Recuperação Energética no Processo

O cálculo da possível recuperação energética no processo foi feito para todos os dados coletados (Tabela B.3 do Apêndice B). A razão entre as entalpias (r_H), determinada pela Equação 3.17, variou entre -0,01 e 0,95. A relação entre temperatura à jusante e a razão das entalpias pode ser observada na Figura 4.9, na qual é possível observar que maiores razões foram obtidas para temperaturas à jusante mais elevadas.

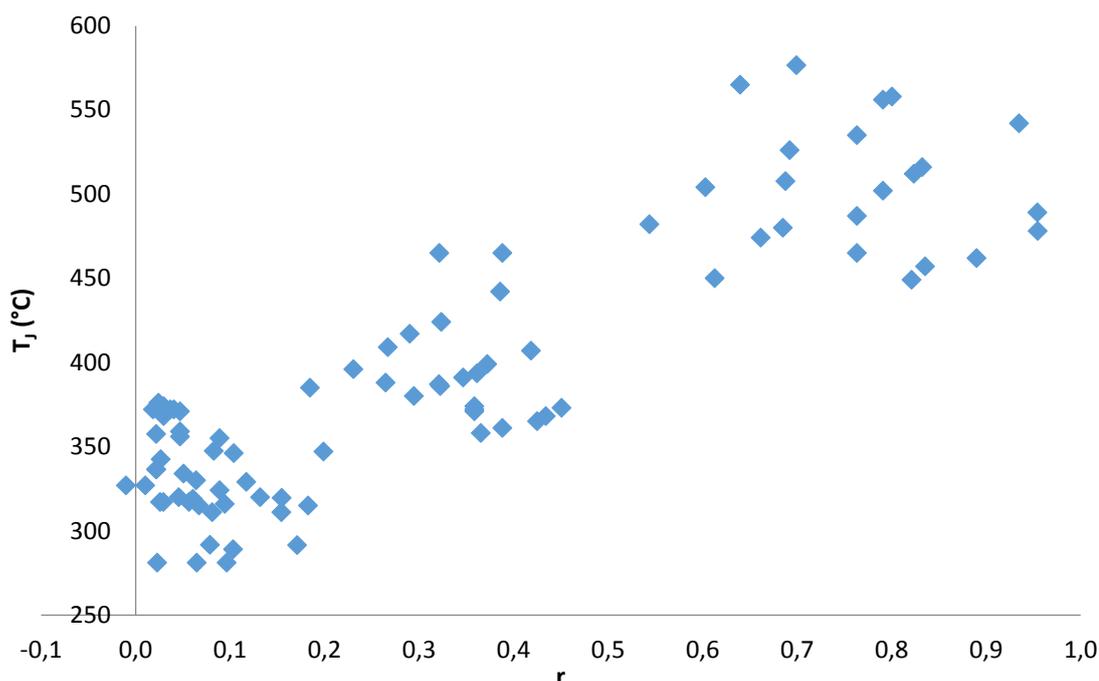


Figura 4.9: Relação entre temperatura à jusante e razão das entalpias.

A razão negativa ($r = -0,01$) foi encontrada para o experimento em condições operacionais de temperatura à montante igual a 330 °C, tempo espacial de 0,080 s e concentração inicial de 461 ppmv de tolueno. Neste caso, a temperatura à jusante foi de 327 °C e a conversão obtida foi 21,08%. A T_J menor que T_M pode ser justificada pela baixa conversão de tolueno, portanto, pouco calor de reação foi gerado e o calor dissipado pelas paredes do reator (apesar do isolamento térmico) foi maior que a entalpia de reação.

Razões superiores a 0,60 foram encontradas para concentrações iniciais de tolueno superiores a 2400 ppmv e conversões acima de 72,29%. Para estes casos a T_J foi maior que 450 °C, ou seja, maior que a T_M , cuja temperatura máxima atingida foi 360 °C. Isto pode ser justificado pela quantidade de tolueno disponível para reação aumentando a entalpia gerada e, conseqüentemente elevando a temperatura à jusante.

Diante do exposto, para algumas condições específicas é possível fazer um aproveitamento energético no processo estudado. No entanto, nenhuma combinação de variáveis mostrou capacidade para o processo tornar-se auto-térmico. Para isto, a temperatura à jusante teria de ser superior às encontradas experimentalmente o que poderia levar à coalescência do catalisador, pois a

temperatura no centro do catalisador não é conhecida, mas pode ser superior àquela medida à jusante do mesmo.

4.4 Condição Operacional Proposta

Uma análise dos dados permitiu propor uma faixa de parâmetros de operação do equipamento desenvolvido. Para isto, foram avaliados o $\tau_{\text{crítico}}$ para cada concentração em função da temperatura à montante (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Tempo espacial crítico (s).

C₀ (ppmv)	270 °C	300 °C	330 °C	360 °C
800	0,121	0,104	0,091	0,080
1600	0,098	0,082	0,076	< 0,040
2400	0,081	0,072	< 0,046	< 0,048

O tempo espacial mínimo para operação foi escolhido a partir $\tau_{\text{crítico}}$ mais baixo encontrado na menor concentração estudada, uma vez que para atingir conversões superiores a 99 % na concentração de 800 ppmv o tempo espacial deve ser maior que nas concentrações de 1600 e 2400 ppmv. Assim, de modo a garantir elevadas conversões de COV, independente da concentração na alimentação (dentro da faixa estudada, entre 800 e 2400 ppmv), o tempo espacial deve ser, no mínimo, de 0,08 s, correspondendo a uma vazão máxima de operação de 84 m³/h, aproximadamente.

Outro parâmetro importante para operação do equipamento é a temperatura, que se mostrou a variável de maior influência na conversão de tolueno. Para baixas concentrações a temperatura à montante deve ser mais elevada para garantir altas conversões em tempo espacial reduzido, enquanto que para altas concentrações esta temperatura pode ser menor. Sendo assim, a mínima temperatura à montante para operação deve ser de 270 °C, pois não foram estudadas temperaturas inferiores a esta e é importante garantir a temperatura de ativação da reação do tolueno (entre 220 e 300 °C).

A temperatura à jusante do catalisador também deve ser monitorada e controlada, visto que esta varia de acordo com a T_M e com a concentração do composto. Além disso, este monitoramento e controle são fundamentais para evitar a coalescência do metal que compõe o sítio ativo do catalisador, cuja temperatura

varia para cada metal e é conhecida como temperatura de Tamman (T_{Tamman}), na qual as partículas metálicas começam a se mover formando aglomerados maiores, diminuindo a área superficial disponível para reação. No caso do paládio a T_{Tamman} é de 640 °C (MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001). Portanto, a máxima T_J sugerida na operação do processo é de 450 °C, valor inferior a T_{Tamman} do paládio, pois a temperatura no interior do catalisador não é conhecida, mas pode ser superior à T_J . Os parâmetros de operação propostos estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condição operacional proposta.

T_M (°C)	≥ 270
T_J (°C)	≤ 450
τ (s)	$\geq 0,080$

Vale ressaltar que para concentrações mais elevadas, a T_J pode, facilmente, atingir 450 °C ou mais (observados experimentalmente), portanto seu controle é fundamental. Este controle pode ser realizado reduzindo a T_M , desde que esta não seja inferior a 270 °C de modo a garantir a ativação da reação de oxidação de COV, uma vez que não foram estudadas temperaturas menores.

Outra observação importante, é que a T_M deve ser controlada de acordo com a concentração de entrada, pois concentrações mais baixas necessitam de temperaturas maiores para atingir altas conversões de COV. Por outro lado, para concentrações mais elevadas a T_M deve ser reduzida de maneira a evitar que a T_J seja superior a 450 °C, garantindo-se, entretanto, a temperatura de ignição do catalisador.

5 Conclusões

O processo de incineração catalítica desenvolvido neste trabalho permitiu obter alto grau de conversão do tolueno no reator estudado para diferentes condições operacionais variando: concentração, temperatura e tempo espacial.

A temperatura foi o principal parâmetro de influência para obtenção de altas conversões de tolueno, pois em condições com baixo tempo espacial foi possível manter a conversão de tolueno ao aumentar a temperatura de operação. Além disso, a variação da concentração do composto na corrente de alimentação alterou a temperatura à jusante do catalisador influenciando a conversão obtida, visto que para concentrações elevadas foram alcançadas altas temperaturas à jusante do leito, favorecendo a conversão.

Uma combinação adequada entre os parâmetros de processo possibilita um bom desempenho do incinerador catalítico. Ao trabalhar a baixas concentrações de tolueno, aumenta-se a temperatura à montante para garantir alta conversão, desde que não seja ultrapassada a temperatura de Tamman, de modo a evitar a coalescência do metal que compõe o sítio ativo do catalisador. Faz-se necessária a investigação do tempo espacial crítico para concentrações menores que 800 ppmv. Nesta situação, é possível que a temperatura à montante seja próxima a 450 °C (limite operacional) devido à pequena quantidade de energia gerada pela oxidação do composto. Por outro lado, ao trabalhar com altas concentrações há o risco da temperatura à jusante superar a temperatura de Tamman. Neste caso, a redução da potência fornecida para aquecimento, visando controlar a temperatura à jusante, pode resultar numa temperatura à montante inferior à temperatura necessária para início da reação, reduzindo acentuadamente a conversão dos compostos orgânicos voláteis. Uma solução seria a diluição da corrente de alimentação associada ao aumento da temperatura à montante. No entanto, é necessária a confirmação desta hipótese em testes experimentais futuros.

Este estudo explorou diversas condições de operação permitindo indicar os parâmetros necessários para obtenção de altas conversões de compostos orgânicos voláteis. Desta maneira, pode-se dizer que há a possibilidade do incinerador catalítico desenvolvido ser aplicado para tratamento de efluentes industriais contendo estes compostos.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho buscou avaliar a possível aplicabilidade industrial do incinerador catalítico desenvolvido. No entanto, visando uma maior aproximação do cenário industrial, novos estudos e modificações do processo se fazem necessário, portanto, sugere-se:

- Avaliar a eficiência de degradação para compostos orgânicos voláteis de diferentes classes, e para uma mistura de COVs;
- Avaliar a eficiência de degradação de COVs para temperatura à montante inferior a 270 °C;
- Avaliar a temperatura à jusante como variável do processo, desde que seja limitada pela T_{Tammen} do catalisador empregado;
- Avaliar a eficiência de degradação de COVs para tempo espacial inferior a 0,04 s, o que não foi possível neste trabalho;
- Analisar a formação de óxidos de nitrogênio e outros compostos secundários que eventualmente possam ser formados na reação de oxidação;
- Avaliar o desempenho de outros catalisadores, desenvolvidos ou encontrados comercialmente;
- Caracterizar o catalisador antes e após seu uso, de modo a identificar possíveis causas de desativação e estimar sua vida útil;
- Desenvolver um trocador de calor visando o reaproveitamento energético;
- Desenvolver uma malha de controle fechada para controle dos parâmetros do processo: temperatura à montante, temperatura à jusante e tempo espacial;
- Estudar a operação e desempenho do equipamento em malha de controle fechada.

7 Referências Bibliográficas

AGUERO, F. N. *et al.*. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO_x/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1, p. 108–112, 2009.

ALVIM, D. S. *et al.*. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Eng Sanit Ambien**, [s. l.], v. 16, n. 2, p.189-196, abr. 2011.

BARONI, P. **Degradação de fenol por processo electroquímico foto-assistido em escala piloto**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado).

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1, p. 17–60, 2001.

BLASIN-AUBÉ, V.; BELKOUCH, J.; MONCEAUX, L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst—influence of mixture. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 2, p. 175–186, 2003.

BRAGA, B. *et al.*. A crise ambiental. In: BRAGA, Benedito *et al.*. Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. Cap. 1. p. 2-6

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Frota Municipal de Veículos**. 2014. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/painel/frota.php>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

BRUNET, Julien *et al.* Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 10, p.1084-1093, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.001>.

CAN, E. *et al.*. Indoor air quality assessment in painting and printmaking department of a fine arts faculty building. **Atmospheric Pollution Research**, [s.l.], v. 6, n. 6, p.1035-1045, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apr.2015.05.008.

CARABINEIRO, S. A. C. *et al.*. Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation. **Catalysis Today**, v. 244, p. 103–114, 2015.

CETIN, E.; ODABASI, M.; SEYFIOGLU, R.. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 312, n. 1-3, p.103-112, ago. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0048-9697(03)00197-9.

CHANG, C. C. *et al.*. Seasonal characteristics of biogenic and anthropogenic isoprene in tropical–subtropical urban environments. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 99, p.298-308, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.09.019

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Poluentes**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/>>. Acesso em: 19 out. 2015.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Qualidade do Ar: QUALAR**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/>>. Acesso em: 14 abr. 2017

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 3 de 28 de junho de 1990. D.O.U. de 22 de agosto de 1990, Seção I, p. 15.937-15.939.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 18, de 6 de maio de 1986. **Institui O Programa de Controle da Poluição do Ar Por Veículos Automotores - Proconve**. [Brasília, DF], 17 jun. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>>. Acesso em: 18 fev. 2016

CRUMP, D. R. Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 7. p. 109-124.

ÇENGEL, Y. A.. **Introduction of Thermodynamics and Heat Transfer**. 2nd. ed. New York: Mcgraw-Hill, 2008.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DERWENT, R. G.. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 1. p. 1-15

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 113–139, 2004.

GODOI, R. H.M. *et al.*. Healthy environment — indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 463-464, p.639-646, out. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.043

GOMES, G., VORSAK, P. & HEIL, T. **A indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2485/1/BS%2021%20Ind%C3%BAstria%20petroqu%C3%ADmica%20brasileira_P.pdf> Acesso em: 10 out. 2016.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. ed. New York: Mcgraw-Hill, 2007.

HODGES, L. **Environmental pollution**. Rinehart and Winston, New York, USA, 2nd ed., 1997. apud ROCHETTO, Ursula Luana. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

International Organization for Standardization. **ISO 5167-2: Measurement of fluid flow by means of pressure differential devices inserted in circular-cross section conduits running full - part 2: Orifice plates**. Switzerland: Iso Copyright Office, 2003.

International Union of Pure And Applied Chemistry (IUPAC). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

International Union of Pure And Applied Chemistry (IUPAC). Recommendations For The Characterization Of Porous Solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

JENNINGS, M. S. *et al.*. **Catalytic incineration for control of volatile organic compound emissions**. New Jersey, Usa: Noyes Publications, 1985.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M.. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**. Mainz, Germany, p. 23-88. 1999.

KHAN, F. I; GHOSHAL, A. Kr.. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal Of Loss Prevention In The Process Industries**, [s.l.], v. 13, n. 6, p.527-545, nov. 2000. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0950-4230(00)00007-3.

KIM, Sang Chai. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1-3, p.285-299, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(01\)00396-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(01)00396-x).

KIM, Sang Chai; SHIM, Wang Geun. Properties and performance of Pd based catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 92, n. 3-4, p.429-436, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.001>

KLINGSTEDT, F. et al. Barium Promoted Palladium Catalysts for the Emission Control of Natural Gas Driven Vehicles and Biofuel Combustion Systems. **Journal Of Catalysis**. v. 206, n. 2, p.248-262, mar. 2002. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2001.3505>

KOBAYASHI, T.; YAMADA, T.; KAYANO, K.. Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 30, n. 3-4, p.287-292, mar. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373\(00\)00240-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373(00)00240-x).

KUCHTA, J. M. Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining, and fuel-related industries - a manual. Bulletin 680, U.S. Bureau of Mines, 1985.

LAOTHAWORNKITKUL, J. *et al.*. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, [s.l.], v. 183, n. 1, p.27-51, jul. 2009. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x.

Le PAGE, J. F. *et al.* Characterization of Solid Catalysts. In: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J.. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Germany: Wiley-vch Verlag Gmbh, 1997. p. 582-689.

LIOTTA, L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3-4, p. 403–412, 20 out. 2010.

MATEJOVÁ, L. *et al.* Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 443–444, p. 40–49, 2012.

LORA, E. S. **Prevenção de Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. Brasília, Df: Aneel, 2000.

MANAHAN, Stanley E.. **Environmental Chemistry**. 6. ed., Lewis Publishers, 1994.

MAYS, T.J.. A new classification of pore sizes. **Studies in Surface Science and Catalysis**. p.57-62, 2007. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80009-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80009-7).

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas por Fontes e Remoções por Sumidouros de Gases de Efeito Estufa não Controlados pelo Protocolo de Montreal**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0004/4199.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2016.

MOULIJN, J. .; VAN DIEPEN, A. .; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1, p. 3–16, 2001.

MURLIS, J. Volatile Organic Compounds: The Development of UK Policy. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 8. p. 125-132

OJALA, S. *et al.*. Effect of process parameters on catalytic incineration of solvent emissions. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, v. 2008, 2008.

OJALA, S. *et al.*. Catalysis in VOC abatement. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 16–18, p. 1224–1256, 2011.

PARMAR, G. R.; RAO, N. N. **Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds**. [s.l: s.n.]. v. 39

PASSANT, N.. Source Inventories and Control Strategies for VOCs. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 4. p. 51-64.

PETERSON, Eric J. *et al.* Low-temperature carbon monoxide oxidation catalysed by regenerable atomically dispersed palladium on alumina. **Nature Communications**, v. 5, p.4885-4896, 15 set. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5885>.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, CASA CIVIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe Sobre A Política Nacional do Meio Ambiente, Seus Fins e Mecanismos de Formulação e Aplicação, e Dá Outras Providências**. [Brasília, DF], Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 19 out. 2015

RAS-MALLORQUÍ, M. R.; MARCÉ-RECASENS, R. M.; BORRULL-BALLARÍN, F.. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 72, n. 3, p.941-950, 15 maio 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.12.025.

ROCHETTO, U. L.. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Depro, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sp, 2012.

RUSU, A. O.; DUMITRIU, E. Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation. **Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)**, v. 2, n. 4, p. 273–302, 2003.

SÃO PAULO. FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. . **A Frota de Veículos no Estado de São Paulo**. 2014. Disponível em: <http://www.seade.gov.br/produtos/midia/radar/radar_seade_n4.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2016.

SEDJAME, Henri-joël et al. On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 144, p.233-242, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.022>.

SEINFELD, J. H.. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. Pasadena, California: John Wiley & Sons, 1986.

SEINFELD, J. H.. Urban Air Pollution: State of the Science. **Science**, [s.l.], v. 243, n. 4892, p.745-752, 10 fev. 1989. American Association for the Advancement of Science (AAAS). DOI: 10.1126/science.243.4892.745. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/243/4892/745.short>>. Acesso em: 05 nov. 2015

SIHAIB, Z. et al. Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p.689-700, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.042>.

SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p.3-9, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00612-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00612-4).

THE NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH(NIOSH). **NIOSH 1501**: Hydrocarbons, aromatic. 2003. Disponível em:<<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>>. Acesso em: 15 set.2015.

THE NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) . **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards**. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0619.html>>. Acesso em: 16 out. 2016.

TIDAHY, H.I. et al. Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation. **Catalysis Today**. v. 119, n. 1-4, p.317-320, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.023>.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C.; SILVA, R. R. da. **A atmosfera terrestre**. 2. ed. São Paulo: Moderna, 2004.

UEDA, A. C.; TOMAZ, E.. INVENTÁRIO DE EMISSÃO DE FONTES VEICULARES DA REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS, SÃO PAULO. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 9, p.1496-1500, jun. 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) (USA). **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#3>>. Acesso em: 29 out. 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) (USA). **Climate Change Indicators**: atmospheric concentrations of greenhouse gases. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>>. Acesso em: 11 out. 2016

VAN DER VAART, D. R.; VATAVUK, W. M.; WEHE, A. H. The Cost Estimation of Thermal and Catalytic Incinerators for the Control of VOCs. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 41, n. 4, p. 497–501, 1991.

VATAVUK, W. M. (United States Of America). Environmental Protection Agency (EPA). **VOC Controls**. 2000. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttn/catc1/dir1/cs3-2ch2.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

VOELCKER, J. **1.2 Billion Vehicles On World's Roads Now, 2 Billion By 2035: Report**. 2014. Disponível em: <http://www.greencarreports.com/news/1093560_1-2-billion-vehicles-on-worlds-roads-now-2-billion-by-2035-report>. Acesso em: 18 fev. 2016.

WANG, H. *et al.*. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries. **Chinese Science Bulletin**, [s.l.], v. 58, n. 7, p.724-730, 26 fev. 2013. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11434-012-5345-2.

WEIMER, J. J.. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: WEIMER, J. J.. **Characterization Of Materials**. 2nd. USA, John Wiley & Sons: 2012. Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/0471266965.com105.pub2>

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Ambient (outdoor) air quality and health**. 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 03 nov. 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Preventing Disease Through Healthy Environments**: action is needed on chemicals of major public health concern. 2010. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf?ua=1>. Acesso em: 13 out. 2016.

APÊNDICE A

Fluxograma do processo experimental.

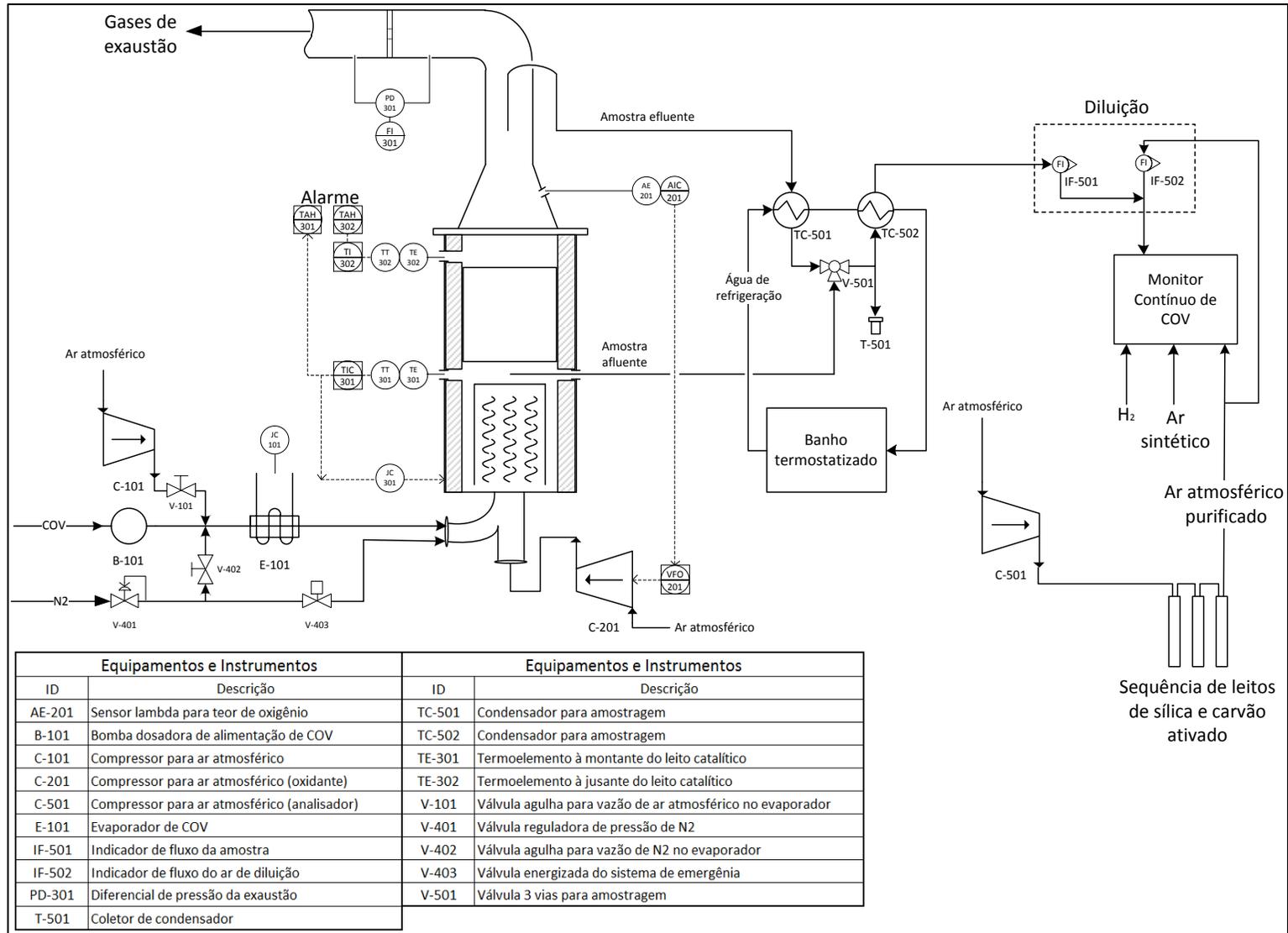


Figura A.0.1: Fluxograma completo do processo experimental.

APÊNDICE B

Tabelas de dados experimentais obtidos, parâmetros calculados para determinação da vazão utilizando a placa de orifício, cálculos de eficiência energética do sistema.

Tabela B.1: Dados experimentais obtidos (continua).

Ponto	C_0 (ppmv)	C_f (ppmv)	X (%)	T_M (°C)	T_J (°C)	$T_{média}$ (°C)	q_v (m ³ /h)	τ (s)
800 ppmv, 270 °C								
1	835	4,76	99,43	275,5	281,0	278,3	40,05	0,167
2	829	3,60	99,57	266,6	289,0	277,8	42,64	0,157
3	781	4,05	99,48	267,6	291,7	279,7	47,35	0,141
4	835	4,67	99,44	272,6	291,4	282,0	51,34	0,130
5	797	4,42	99,45	278,0	319,5	298,8	54,77	0,122
6	826	5,86	99,29	274,0	311,0	292,5	55,24	0,121
7	849	63,79	92,49	277,6	315,0	296,3	57,62	0,116
8	821	250,30	69,52	276,0	320,0	298,0	60,18	0,111
800 ppmv, 300 °C								
9	799	5,65	99,29	304,7	317,0	310,9	41,48	0,161
10	833	4,58	99,45	297,9	314,9	306,4	42,68	0,156
11	781	4,50	99,42	308,0	316,0	312,0	48,11	0,139
12	833	4,33	99,48	304,0	311,0	307,5	51,40	0,130
13	810	3,51	99,57	305,9	324,0	315,0	54,62	0,122
14	843	3,97	99,53	295,5	320,0	307,8	56,61	0,118
15	831	3,77	99,55	307,0	329,0	318,0	60,11	0,111
16	825	3,91	99,53	306,0	330,0	318,0	62,14	0,107
17	807	6,34	99,21	301,4	336,4	318,9	64,30	0,104
18	820	48,00	94,15	305,0	336,5	320,8	68,58	0,097
19	785	196,71	74,94	301,9	319,0	310,5	71,95	0,093
800 ppmv, 330 °C								
20	787	6,33	99,20	336,0	342,5	339,3	60,15	0,111
21	791	5,59	99,29	329,7	347,5	338,6	66,70	0,100
22	826	4,20	99,49	338,0	355,0	346,5	70,50	0,095
23	813	7,07	99,13	338,0	346,0	342,0	72,36	0,092
24	845	8,40	99,01	333,0	357,5	345,3	73,04	0,091
25	823	54,40	93,39	330,0	356,0	343,0	78,39	0,085
26	818	94,99	88,39	328,7	359,0	343,9	80,06	0,083
800 ppmv, 360 °C								
27	780	5,53	99,29	357,0	372,0	364,5	74,26	0,090
28	858	5,57	99,35	364,0	376,0	370,0	79,82	0,084
29	835	7,51	99,10	359,0	372,0	365,5	82,17	0,081
30	827	6,77	99,18	366,0	374,0	370,0	83,90	0,080
31	807	18,64	97,69	362,0	368,0	365,0	85,49	0,078
32	816	22,71	97,22	361,4	371,0	366,2	86,77	0,077
33	814	73,71	90,94	361,4	371,0	366,2	88,10	0,076

Tabela B.1: Dados experimentais obtidos (continuação).

Ponto	C ₀ (ppmv)	C _f (ppmv)	X (%)	T _M (°C)	T _J (°C)	T _{média} (°C)	q _v (m ³ /h)	τ (s)
1600 ppmv, 270 °C								
34	1632	5,54	99,66	273,0	358,0	315,5	52,90	0,126
35	1627	5,10	99,69	274,0	361,0	317,5	57,40	0,116
36	1631	12,94	99,21	273,0	365,0	319,0	67,87	0,098
37	1580	41,66	97,36	269,0	368,0	323,5	71,97	0,093
38	1604	251,00	84,36	271,0	373,0	322,0	75,80	0,088
39	1585	312,55	80,28	269,0	374,0	321,5	80,56	0,083
1600 ppmv, 300 °C								
40	1635	6,80	99,58	302,0	380,0	341,0	75,28	0,089
41	1618	8,62	99,47	302,0	387,0	344,5	78,09	0,085
42	1628	15,11	99,07	301,0	386,0	343,5	81,09	0,082
43	1584	20,29	98,72	300,0	391,0	345,5	83,23	0,080
44	1619	186,86	88,46	299,0	393,5	346,3	86,51	0,077
45	1627	193,01	88,14	301,0	399,0	350,0	89,85	0,074
1600 ppmv, 330 °C								
46	1619	6,39	99,61	331,0	385,0	358,0	73,87	0,090
47	1601	5,14	99,68	329,0	396,0	362,5	80,89	0,083
48	1604	8,81	99,45	331,0	409,0	370,0	87,54	0,076
49	1590	18,10	98,86	332,0	417,0	374,5	93,21	0,072
50	1599	168,83	89,44	330,0	424,0	377,0	101,44	0,066
51	1583	312,61	80,25	330,0	442,0	386,0	113,58	0,059
1600 ppmv, 360 °C								
52	1609	3,76	99,77	362,0	465,0	413,5	102,95	0,065
53	1570	4,47	99,72	359,0	482,0	420,5	114,92	0,058
54	1618	13,16	99,19	362,0	535,0	448,5	164,84	0,040
2400 ppmv, 270 °C								
55	2402	4,04	99,83	271,0	449,0	360,0	73,64	0,091
56	2380	4,62	99,81	268,0	457,0	362,5	76,92	0,087
57	2410	9,50	99,61	269,0	462,0	365,5	81,96	0,081
58	2370	28,67	98,79	271,0	478,0	374,5	90,33	0,074
59	2382	286,70	87,97	269,0	489,0	379,0	97,56	0,068
60	2382	660,19	72,29	268,0	487,0	377,5	108,19	0,062
2400 ppmv, 300 °C								
61	2386	8,74	99,63	301,0	474,0	387,5	80,54	0,083
62	2420	9,31	99,62	301,0	480,0	390,5	83,93	0,080
63	2440	7,92	99,68	298,0	502,0	400,0	93,13	0,072
64	2400	29,37	98,78	299,0	512,0	405,5	100,69	0,066
65	2430	242,23	90,03	300,0	516,0	408,0	111,19	0,060
66	2420	495,10	79,54	300,0	542,0	421,0	123,40	0,054

Tabela B.1: Dados experimentais obtidos (conclusão).

Ponto	C_0 (ppmv)	C_f (ppmv)	X (%)	T_M (°C)	T_J (°C)	$T_{média}$ (°C)	q_v (m ³ /h)	τ (s)
2400 ppmv, 330 °C								
67	2420	4,93	99,80	330,0	504,0	417,0	97,82	0,068
68	2430	15,13	99,38	328,0	526,0	377,0	104,87	0,064
69	2410	5,65	99,77	329,4	556,0	442,7	128,46	0,052
70	2400	7,78	99,68	329,0	558,0	443,5	144,92	0,046
2400 ppmv, 360 °C								
71	2430	7,12	99,71	362,0	565,0	463,5	127,65	0,052
72	2420	7,95	99,67	357,6	576,4	467,0	138,58	0,048
330 °C, de 0,095 s a 0,108 s								
73	461	363,74	21,08	330,0	327,0	328,5	83,39	0,080
74	656	212,00	67,70	331,0	334,0	332,5	82,57	0,081
75	917	34,29	96,26	332,0	347,0	339,5	78,99	0,085
76	1340	23,75	98,23	330,0	388,0	359,0	74,99	0,089
77	1658	7,84	99,53	330,0	407,0	368,5	70,85	0,094
78	2203	15,00	99,32	329,0	450,0	389,5	66,80	0,100
79	2580	4,29	99,83	330,5	507,6	419,1	64,99	0,103
80	3019	8,23	99,73	330,0	528,0	429,0	63,53	0,105
81	3400	24,69	99,27	330,0	554,4	442,2	61,56	0,108

Tabela B.2: Dados e parâmetros para determinação da vazão de gases utilizando a placa de orifício (continua).

Ponto	Δh (m)	T_{placa} (°C)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v (10 ⁻⁵ m ² /s)	$C_{p,ar}$ (kJ/kmol.K)	$C_{v,ar}$ (kJ/kmol.K)	k	ϵ	Re	Cd	q_m estimada (kg/s)	q_v (m ³ /s)	v (m/s)	q_m real (kg/h)
800 ppmv, 270 °C														
1	0,04	211	0,7328	3,14	29,96	21,65	1,4	0,9948	5077	0,6101	0,0066	0,0090	2,216	23,80
2	0,047	212	0,7313	3,15	29,97	21,65	1,4	0,9948	5484	0,6096	0,0072	0,0098	2,403	25,75
3	0,058	213	0,7298	3,17	29,97	21,66	1,4	0,9948	6069	0,6089	0,0079	0,0109	2,669	28,55
4	0,068	220	0,7195	3,25	30,01	21,70	1,4	0,9948	6443	0,6085	0,0085	0,0118	2,908	30,67
5	0,076	220	0,7195	3,25	30,01	21,70	1,4	0,9948	6807	0,6081	0,0090	0,0125	3,073	32,40
6	0,08	230	0,7053	3,37	30,06	21,75	1,4	0,9948	6802	0,6081	0,0091	0,0130	3,184	32,92
7	0,086	230	0,7053	3,37	30,06	21,75	1,4	0,9948	7049	0,6078	0,0095	0,0134	3,300	34,12
8	0,095	233	0,7011	3,41	30,08	21,77	1,4	0,9948	7348	0,6076	0,0099	0,0142	3,477	35,73
800 ppmv, 300 °C														
0	0,04	228	0,7081	3,35	30,05	21,74	1,4	0,9948	4853	0,6104	0,0065	0,0092	2,256	23,41
10	0,044	235	0,6984	3,43	30,09	21,78	1,4	0,9948	4996	0,6102	0,0068	0,0097	2,381	24,38
11	0,054	234	0,6997	3,42	30,09	21,77	1,4	0,9948	5542	0,6095	0,0075	0,0107	2,632	27,00
12	0,062	229	0,7067	3,36	30,06	21,74	1,4	0,9948	6011	0,6089	0,0081	0,0114	2,804	29,05
13	0,071	239	0,6930	3,48	30,11	21,80	1,4	0,9948	6265	0,6086	0,0085	0,0123	3,029	30,77
14	0,079	238	0,6943	3,47	30,11	21,79	1,4	0,9948	6622	0,6083	0,0090	0,0130	3,190	32,46
15	0,087	246	0,6837	3,57	30,15	21,84	1,4	0,9948	6808	0,6081	0,0094	0,0137	3,372	33,80
16	0,093	244	0,6863	3,54	30,14	21,82	1,4	0,9948	7072	0,6078	0,0097	0,0142	3,479	34,99
17	0,103	253	0,6746	3,65	30,19	21,87	1,4	0,9948	7274	0,6076	0,0101	0,0150	3,691	36,50
18	0,115	249	0,6798	3,60	30,17	21,85	1,4	0,9948	7758	0,6072	0,0107	0,0158	3,883	38,69
19	0,124	232	0,7025	3,40	30,07	21,76	1,4	0,9948	8405	0,6067	0,0113	0,0161	3,963	40,81

Tabela B.2: Dados e parâmetros para determinação da vazão de gases utilizando a placa de orifício (continuação).

Ponto	Δh (m)	T_{placa} (°C)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v (10 ⁻⁵ m ² /s)	$C_{p,ar}$ (kJ/kmol.K)	$C_{v,ar}$ (kJ/kmol.K)	k	ϵ	Re	Cd	q_m estimada (kg/s)	q_v (m ³ /s)	v (m/s)	q_m real (kg/h)
800 ppmv, 330 °C														
20	0,080	253	0,6746	3,65	30,19	21,87	1,4	0,9948	6420	0,6085	0,0089	0,0133	3,257	32,21
21	0,102	260	0,6658	3,74	30,22	21,91	1,4	0,9948	7118	0,6078	0,0100	0,0151	3,698	36,10
22	0,112	265	0,6597	3,80	30,25	21,94	1,4	0,9948	7367	0,6076	0,0105	0,0158	3,892	37,63
23	0,117	260	0,6658	3,74	30,22	21,91	1,4	0,9948	7618	0,6073	0,0107	0,0161	3,958	38,63
24	0,123	268	0,6560	3,84	30,27	21,95	1,4	0,9948	7662	0,6073	0,0109	0,0166	4,088	39,31
25	0,142	263	0,6621	3,78	30,24	21,93	1,4	0,9948	8325	0,6068	0,0118	0,0178	4,369	42,40
26	0,148	260	0,6658	3,74	30,22	21,91	1,4	0,9948	8559	0,6066	0,0121	0,0181	4,447	43,40
800 ppmv, 360 °C														
27	0,117	265	0,6597	3,80	30,25	21,94	1,4	0,9948	7528	0,6074	0,0107	0,0162	3,977	38,46
28	0,136	280	0,6419	3,99	30,33	22,02	1,4	0,9948	7833	0,6072	0,0114	0,0177	4,345	40,88
29	0,146	278	0,6442	3,97	30,32	22,01	1,4	0,9948	8150	0,6069	0,0118	0,0183	4,492	42,42
30	0,150	282	0,6396	4,02	30,34	22,03	1,4	0,9948	8185	0,6069	0,0119	0,0186	4,569	42,84
31	0,155	272	0,6513	3,89	30,29	21,98	1,4	0,9948	8512	0,6066	0,0122	0,0187	4,601	43,92
32	0,160	272	0,6513	3,89	30,29	21,98	1,4	0,9948	8647	0,6066	0,0124	0,0190	4,674	44,62
33	0,165	272	0,6513	3,89	30,29	21,98	1,4	0,9948	8779	0,6065	0,0126	0,0193	4,746	45,31
1600 ppmv, 270 °C														
34	0,082	289	0,6317	4,11	30,38	22,07	1,4	0,9948	5976	0,6090	0,0088	0,0139	3,411	31,58
35	0,095	281	0,6407	4,01	30,34	22,02	1,4	0,9948	6544	0,6083	0,0095	0,0148	3,642	34,20
36	0,135	286	0,6350	4,07	30,37	22,05	1,4	0,9948	7699	0,6073	0,0113	0,0177	4,353	40,52
37	0,158	300	0,6196	4,25	30,44	22,13	1,4	0,9948	8069	0,6070	0,0120	0,0194	4,765	43,28
38	0,170	286	0,6350	4,07	30,37	22,05	1,4	0,9948	8630	0,6066	0,0126	0,0199	4,879	45,42
39	0,194	287	0,6339	4,08	30,37	22,06	1,4	0,9948	9192	0,6062	0,0135	0,0212	5,214	48,45

Tabela B.2: Dados e parâmetros para determinação da vazão de gases utilizando a placa de orifício (continuação).

Ponto	Δh (m)	T_{placa} (°C)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v (10 ⁻⁵ m ² /s)	$C_{p,ar}$ (kJ/kmol.K)	$C_{v,ar}$ (kJ/kmol.K)	k	ϵ	Re	Cd	q_m estimada (kg/s)	q_v (m ³ /s)	v (m/s)	q_m real (kg/h)
1600 ppmv, 300 °C														
40	0,155	305	0,6143	4,32	30,47	22,16	1,4	0,9948	7906	0,6071	0,0119	0,0193	4,741	42,69
41	0,172	323	0,5958	4,56	30,57	22,26	1,4	0,9948	8014	0,6070	0,0123	0,0206	5,070	44,29
42	0,185	319	0,5998	4,50	30,55	22,24	1,4	0,9948	8377	0,6067	0,0128	0,0213	5,239	46,06
43	0,196	320	0,5988	4,52	30,56	22,24	1,4	0,9948	8603	0,6066	0,0132	0,0220	5,395	47,36
44	0,212	318	0,6009	4,49	30,54	22,23	1,4	0,9948	8981	0,6063	0,0137	0,0228	5,599	49,32
45	0,228	320	0,5988	4,52	30,56	22,24	1,4	0,9948	9272	0,6061	0,0142	0,0237	5,815	51,04
1600 ppmv, 330 °C														
46	0,338	332	0,5870	4,68	30,62	22,31	1,4	0,9948	10994	0,6052	0,0171	0,0291	7,140	61,44
47	0,266	325	0,5939	4,58	30,58	22,27	1,4	0,9948	9904	0,6058	0,0152	0,0257	6,303	54,87
48	0,222	323	0,5958	4,56	30,57	22,26	1,4	0,9948	9093	0,6063	0,0140	0,0234	5,753	50,25
49	0,194	316	0,6029	4,46	30,53	22,22	1,4	0,9948	8631	0,6066	0,0131	0,0218	5,349	47,27
50	0,164	307	0,6122	4,34	30,48	22,17	1,4	0,9948	8096	0,6070	0,0122	0,0199	4,884	43,83
51	0,134	300	0,6196	4,25	30,44	22,13	1,4	0,9948	7437	0,6075	0,0111	0,0179	4,392	39,89
1600 ppmv, 360 °C														
52	0,764	445	0,4951	6,28	31,27	22,96	1,4	0,9948	13385	0,6043	0,0235	0,0475	11,671	84,69
53	0,342	385	0,5400	5,41	30,92	22,61	1,4	0,9948	9981	0,6057	0,0165	0,0305	7,495	59,32
54	0,260	357	0,5639	5,02	30,76	22,45	1,4	0,9948	9186	0,6062	0,0147	0,0261	6,400	52,89
2400 ppmv, 270 °C														
55	0,180	356	0,5647	5,00	30,76	22,44	1,4	0,9948	7672	0,6073	0,0123	0,0217	5,330	44,13
56	0,200	360	0,5612	5,06	30,78	22,47	1,4	0,9948	8020	0,6070	0,0129	0,0229	5,634	46,34
57	0,230	370	0,5525	5,20	30,84	22,52	1,4	0,9948	8432	0,6067	0,0137	0,0248	6,086	49,29
58	0,280	375	0,5483	5,27	30,87	22,55	1,4	0,9948	9208	0,6062	0,0150	0,0274	6,735	54,13
59	0,330	376	0,5474	5,28	30,87	22,56	1,4	0,9948	9970	0,6057	0,0163	0,0298	7,312	58,67
60	0,400	363	0,5586	5,10	30,80	22,48	1,4	0,9948	11241	0,6051	0,0181	0,0324	7,961	65,18

Tabela B.2: Dados e parâmetros para determinação da vazão de gases utilizando a placa de orifício (conclusão).

Ponto	Δh (m)	T_{placa} (°C)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v (10 ⁻⁵ m ² /s)	$C_{p,ar}$ (kJ/kmol.K)	$C_{v,ar}$ (kJ/kmol.K)	k	ϵ	Re	Cd	q_m estimada (kg/s)	q_v (m ³ /s)	v (m/s)	q_m real (kg/h)
2400 ppmv, 300 °C														
61	0,200	377	0,5466	5,29	30,88	22,56	1,4	0,9948	7766	0,6072	0,0127	0,0233	5,711	45,75
62	0,220	385	0,5400	5,41	30,92	22,61	1,4	0,9948	8021	0,6070	0,0132	0,0245	6,024	47,68
63	0,280	399	0,5288	5,61	31,00	22,69	1,4	0,9948	8812	0,6064	0,0148	0,0279	6,861	53,18
64	0,330	406	0,5234	5,71	31,04	22,73	1,4	0,9948	9440	0,6060	0,0159	0,0305	7,482	57,40
65	0,400	403	0,5257	5,66	31,03	22,71	1,4	0,9948	10439	0,6055	0,0176	0,0334	8,212	63,27
66	0,500	412	0,5188	5,79	31,08	22,76	1,4	0,9948	11477	0,6050	0,0195	0,0376	9,234	70,22
2400 ppmv, 330 °C														
67	0,280	406	0,5234	5,71	31,04	22,73	1,4	0,9948	8702	0,6065	0,0147	0,0281	6,897	52,91
68	0,330	418	0,5143	5,88	31,11	22,80	1,4	0,9948	9243	0,6062	0,0158	0,0307	7,549	56,91
69	0,520	454	0,4890	6,41	31,32	23,01	1,4	0,9948	10896	0,6053	0,0193	0,0395	9,705	69,55
70	0,672	463	0,4830	6,55	31,38	23,06	1,4	0,9948	12193	0,6047	0,0218	0,0452	11,090	78,51
2400 ppmv, 360 °C														
71	0,470	467	0,4804	6,61	31,40	23,08	1,4	0,9948	10146	0,6056	0,0182	0,0379	9,314	65,59
72	0,570	477	0,4740	6,76	31,46	23,14	1,4	0,9948	10987	0,6052	0,0199	0,0420	10,318	71,70
330 °C, de 0,095 s a 0,108 s														
73	0,150	226	0,7109	3,32	30,04	21,73	1,4	0,9948	9381	0,6061	0,0125	0,0176	4,329	45,10
74	0,150	238	0,6943	3,47	30,11	21,79	1,4	0,9948	9095	0,6063	0,0124	0,0178	4,381	44,59
75	0,143	262	0,6633	3,77	30,24	21,92	1,4	0,9948	8374	0,6067	0,0118	0,0178	4,380	42,59
76	0,136	289	0,6317	4,11	30,38	22,07	1,4	0,9948	7675	0,6073	0,0113	0,0178	4,381	40,56
77	0,128	321	0,5978	4,53	30,56	22,25	1,4	0,9948	6953	0,6079	0,0106	0,0178	4,373	38,32
78	0,120	353	0,5674	4,96	30,74	22,43	1,4	0,9948	6314	0,6086	0,0101	0,0177	4,351	36,19
79	0,117	376	0,5474	5,28	30,87	22,56	1,4	0,9948	5968	0,6090	0,0098	0,0178	4,377	35,12
80	0,116	400	0,5280	5,62	31,01	22,70	1,4	0,9948	5688	0,6093	0,0095	0,0181	4,440	34,37
81	0,112	420	0,5128	5,91	31,12	22,81	1,4	0,9948	5397	0,6097	0,0092	0,0180	4,430	33,30

Tabela B.3: Análise de recuperação de calor no processo (continua).

Ponto	T _M (°C)	T _J (°C)	n _{ar} (10 ⁻⁴ kmol/s)	ΔH _{aquecimento} (kJ/s)	ΔH* _{gerado} (kJ/s)	R
800 ppmv, 270 °C						
1	275,5	281	2,28	1,670	0,038	0,023
2	266,6	289	2,47	1,740	0,168	0,096
3	267,6	291,7	2,74	1,937	0,200	0,103
4	272,6	291,4	2,94	2,125	0,168	0,079
5	278	319,5	3,11	2,296	0,392	0,171
6	274	311	3,16	2,294	0,355	0,155
7	277,6	315	3,27	2,414	0,372	0,154
8	276	320	3,43	2,512	0,459	0,183
800 ppmv, 300 °C						
9	304,7	317	2,24	1,841	0,084	0,046
10	297,9	314,9	2,34	1,869	0,121	0,065
11	308	316	2,59	2,150	0,063	0,029
12	304	311	2,79	2,279	0,059	0,026
13	305,9	324	2,95	2,431	0,163	0,067
14	295,5	320	3,11	2,466	0,233	0,094
15	307	329	3,24	2,681	0,218	0,081
16	306	330	3,36	2,766	0,246	0,089
17	301,4	336,4	3,50	2,836	0,374	0,132
18	305	336,5	3,71	3,046	0,357	0,117
19	301,9	319	3,91	3,176	0,204	0,064
800 ppmv, 330 °C						
20	336	342,5	3,09	2,829	0,062	0,022
21	329,7	347,5	3,46	3,103	0,189	0,061
22	338	355	3,61	3,327	0,188	0,057
23	338	346	3,70	3,415	0,091	0,027
24	333	357,5	3,77	3,418	0,284	0,083
25	330	356	4,07	3,649	0,324	0,089
26	328,7	359	4,16	3,718	0,387	0,104
800 ppmv, 360 °C						
27	357	372	3,69	3,615	0,170	0,047
28	364	376	3,92	3,928	0,145	0,037
29	359	372	4,07	4,012	0,163	0,041
30	366	374	4,11	4,141	0,101	0,024
31	362	368	4,21	4,194	0,078	0,019
32	361,4	371	4,28	4,252	0,127	0,030
33	361,4	371	4,34	4,318	0,129	0,030

Tabela B.3 Análise de recuperação de calor no processo (continuação).

Ponto	T _M (°C)	T _J (°C)	n _{ar} (10 ⁻⁴ kmol/s)	ΔH _{aquecimento} (kJ/s)	ΔH* _{gerado} (kJ/s)	R
1600 ppmv, 270 °C						
34	273	358	3,03	2,192	0,786	0,358
35	274	361	3,28	2,384	0,871	0,366
36	273	365	3,89	2,813	1,092	0,388
37	269	368	4,15	2,954	1,255	0,425
38	271	373	4,35	3,126	1,358	0,434
39	269	374	4,65	3,307	1,491	0,451
1600 ppmv, 300 °C						
40	302	380	4,09	3,324	0,979	0,295
41	302	387	4,25	3,448	1,108	0,321
42	301	386	4,42	3,573	1,152	0,322
43	300	391	4,54	3,660	1,269	0,347
44	299	393,5	4,73	3,797	1,372	0,361
45	301	399	4,89	3,959	1,474	0,372
1600 ppmv, 330 °C						
46	331	385	3,83	3,445	0,636	0,185
47	329	396	4,20	3,759	0,867	0,231
48	331	409	4,53	4,082	1,090	0,267
49	332	417	4,82	4,354	1,264	0,290
50	330	424	5,26	4,722	1,527	0,323
51	330	442	5,89	5,287	2,041	0,386
1600 ppmv, 360 °C						
52	362	465	5,07	5,050	1,624	0,322
53	359	482	5,69	5,611	2,178	0,388
54	362	535	8,12	8,086	4,396	0,544
2400 ppmv, 270 °C						
55	271	449	4,23	3,037	2,318	0,763
56	268	457	4,44	3,150	2,587	0,821
57	269	462	4,73	3,364	2,811	0,836
58	271	478	5,19	3,726	3,316	0,890
59	269	489	5,63	4,005	3,824	0,955
60	268	487	6,25	4,430	4,227	0,954
2400 ppmv, 300 °C						
61	301	474	4,39	3,549	2,348	0,662
62	301	480	4,57	3,698	2,533	0,685
63	298	502	5,10	4,078	3,226	0,791
64	299	512	5,50	4,419	3,639	0,824
65	300	516	6,07	4,890	4,070	0,832
66	300	542	6,73	5,427	5,073	0,935

Tabela B.3 Análise de recuperação de calor no processo (conclusão).

Ponto	T_M (°C)	T_J (°C)	n_{ar} (10^{-4} kmol/s)	$\Delta H_{aquecimento}$ (kJ/s)	ΔH^*_{gerado} (kJ/s)	R
2400 ppmv, 330 °C						
67	330	504	5,07	4,554	2,746	0,603
68	328	526	5,46	4,864	3,368	0,692
69	329,4	556	6,67	5,973	4,724	0,791
70	329	558	7,53	6,734	5,390	0,800
2400 ppmv, 360 °C						
71	362	565	6,29	6,262	4,006	0,640
72	357,6	576,4	6,87	6,752	4,723	0,699
0,95 s, 330 °C						
73	330	327	4,32	3,881	-0,040	-0,010
74	331	334	4,28	3,850	0,039	0,010
75	332	347	4,08	3,690	0,188	0,051
76	330	388	3,89	3,491	0,694	0,199
77	330	407	3,67	3,298	0,872	0,264
78	329	450	3,47	3,104	1,300	0,419
79	330,5	507,6	3,37	3,028	1,856	0,613
80	330	528	3,30	2,957	2,034	0,688
81	330	554,4	3,19	2,866	2,240	0,781